

KAJIAN HYDROXYAPATITE DARI CANGKANG KUPANG PUTIH DAN ASAM FOSFAT

Nira Safiera Andyana, Ayu Rizka Amalia, Ketut Sumada*

Program Studi Teknik Kimia, Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Jawa Timur
Jalan Raya Rungkut Madya, Gunung Anyar, Surabaya 60294, Indonesia
* Penulis Korespondensi: E-mail: sumadaketut@gmail.com

Abstrak

Hydroxyapatite merupakan mineral utama yang dapat ditemukan didalam tulang dan gigi manusia. Biomaterial anorganik yang paling banyak digunakan dalam aplikasi biomedis. Kalsium fosfat yang mengandung hidroksida yang termasuk anggota dari kelompok mineral tulang dengan rasio Ca/P sebesar 1,67 dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ yang memiliki sifat biokompatibilitas dan bioaktifitas yang baik terhadap tubuh. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh rasio berat $CaCO_3$ dan derajat keasaman (pH) serta komposisi produk mealui analisa XRD. Sintesis Hydroxyapatite dilakukan dengan metode presipitasi dengan variabel variasi berat cangkang kupang 10 gram, 15 gram, 20 gram, 25 gram dan 30 gram setiap variasi berat di presipitasi dengan pH yang berbeda 8,9,10,11,12. Uji XRD dilakukan untuk mengetahui komposisi hydroxyapatite. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sample terbaik yaitu hydroxyapatite pada variasi berat 10gram pH 10 dengan komposisi hydroxyapatite 74%.

Kata kunci: cangkang kupang; hydroxyapatite; komposisi hydroxyapatite

Abstract

Hydroxyapatite is a major mineral that can be found in human bones and teeth. Inorganic biomaterials are most widely used in biomedical applications. Calcium phosphate containing hydroxide which includes a member of the bone Mineral group with a Ca/P ratio of 1.67 with the chemical formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ which has a biocompatibility properties and a good bio-activity to the body. The purpose of this study is to determine the influence of $CaCO_3$ weight ratio and acidity (pH) as well as the composition of XRD analytical products. Hydroxyapatite synthesis is done by a method of precipitation with variable weight variation Kupang shells 10 grams, 15 grams, 20 grams, 25 grams and 30 grams of each weight variation in precipitation with a different pH 8, 9, 10, 11, 12. XRD test is done to know the composition of hydroxyapatite. The results showed that the best sample is hydroxyapatite on a weight variation 10 grams pH 10 with a hydroxyapatite composition of 74%.

Key words: Start your keywords here. Maximum 10 words, each keyword is separated by (;)

PENDAHULUAN

Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, merupakan mineral utama yang dapat ditemukan dalam tulang dan gigi. Sintesis Hydroxyapatite (HAp) dapat dilakukan menggunakan bahan kimia murni, yang berasal dari bahan alam seperti batu kapur. Selain itu juga dapat disintesis dari biomaterial seperti kulit kerang, terumbu karang, tulang, kulit telur yang mengandung kalsium[1]. Hydroxyapatite (HAp) dapat disintesis dengan metode basah dan metode kering. Metode basah terdiri dari tiga metode, yaitu metode presipitasi, hidrotermal, dan hidrolisis. Metode basah atau

presipitasi sering digunakan untuk sintesis HAp karena lebih ekonomis dan prosesnya sederhana.

Salah satu limbah yang banyak dihasilkan pada provinsi Jawa Timur, kabupaten Sidoarjo adalah limbah cangkang kupang putih. Menurut data pada infokon-jatim 2007 wilayah Sidoarjo menghasilkan limbah kupang putih sebesar 10 ton perhari. Kupang putih (*Corbula faba Hinds*) merupakan salah satu jenis kerang yang termasuk dalam phylum mollusca. Kupang putih berbentuk cembung lateral dan mempunyai cangkang dengan dua belahan serta engsel dorsal yang menutup daerah seluruh tubuh. Kupang putih (*Corbula faba Hinds*) mempunyai bentuk kaki

seperti bagian tubuh lainnya, yaitu cembung lateral sehingga disebut pelecypoda kaki kapak. Kupang putih (*Corbula faba Hinds*) sering juga disebut kupang beras. Kupang putih di klasifikasikan sebagai berikut:

1. Fillum : Mollusca
2. Kelas : Pelecypoda
3. Ordo : Vilobransia
4. Famili : Corbulidae
5. Genus : Corbula
6. Spesies : *Corbula faba Hinds* [2]

Cangkrang kupang putih merupakan salah satu bahan biomaterial yang digunakan sebagai suatu sistem pada jaringan, organ, atau fungsi tubuh serta sebagai implantasi tulang yang diharapkan dapat berinteraksi dengan jaringan tanpa adanya reaksi balik atau penolakan oleh tubuh manusia atau bersifat biokompatibel.

Biomaterial adalah material yang dibuat oleh manusia dengan memanfaatkan bahan-bahan alami yang berfungsi untuk mengganti atau memperbaiki bentuk jaringan ataupun fungsi organ yang rusak. Syarat biomaterial yaitu bersifat biokompatibel dengan tubuh manusia, artinya material tersebut dapat diterima oleh tubuh dan biofungsional, artinya sesuai dengan fungsi organ yang diganti. Selain itu material juga tidak boleh melepaskan ion – ion yang bersifat karsinogen bagi sel dan tubuh manusia. Berdasarkan kedua syarat tersebut, maka dilakukan upaya untuk mendapatkan biomaterial yang tepat sebagai solusi masalah kerusakan tulang, karena tulang merupakan jaringan penyokong fungsi tubuh [3].

Saat ini Penelitian biomaterial didorong karena meningkatnya permintaan rekonstruksi bahan untuk penggantian jaringan keras seperti tulang dan gigi. Banyak peneliti telah mencoba untuk mensintesis HAp melalui berbagai metode. Salah satunya adalah metode pretisipasi basah [4]. Aplikasi pada biomaterial biasanya digunakan dalam dunia kedokteran untuk berbagai aplikasi di seluruh tubuh. Contohnya termasuk penyembuhan cacat tulang, pengobatan fraktur, penggantian sendi total, pembesaran tulang, ortopedi, rekonstruksi cranio-maxillofacial, operasi tulang belakang, otolaryngology, opHthalmology dan perangkat perkutan, serta tambalan gigi dan periodontal perawatan [5].

Hydroxyapatite (HAp) suatu biomaterial memiliki sifat biokompatibilitas dan bioaktifitas

yang baik terhadap tubuh. Selain itu, secara kristalografi dan sifat kimianya, HAp mendekati struktur yang dimiliki oleh tulang dan gigi dan dapat terikat secara langsung dengan jaringan sehingga dapat merangsang tumbuhnya jaringan. HAp termasuk ke dalam jenis biokeramik. Dalam dunia medis, bahan keramik dibagi menjadi dua golongan yaitu keramik bioinert dan keramik bioaktif. Keramik bioinert merupakan keramik yang tidak berpengaruh dan berinteraksi dengan jaringan tubuh, misalnya alumina, sedangkan keramik bioaktif merupakan keramik yang dapat berikatan dengan jaringan tulang yang hidup seperti HAp dan kalsium fosfat.

Tabel 1. Karakteristik Hydroxyapatite

Komposisi kimia	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Rasio Ca/P	1,67
Sistem kristal	Hexagonal
Modulus young Gpa	80 - 110
Modulus elastisitas Gpa	114
Kekuatan tekan	400 - 900
Kekuatan lentur	115 - 200
Densitas (g/cm^3)	3,16
Kepadatan relatif (%)	95 - 99,5
Ketangguhan patah ($\text{Mpa}\cdot\text{Mm}^{1/2}$)	0,7 - 1,2
Kekerasan (HV)	600
Suhu dekomposisi ($^{\circ}\text{C}$)	>1000
Titik lebur ($^{\circ}\text{C}$)	1614
Konduktivitas thermal ($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	0,013
Biokompatibilitas	Tinggi
Bioaktif	Tinggi
Biodegradasi	Rendah
Kompatibilitas seluler	Tinggi
Osteokonduktivitas	Tinggi

Metode sintesis Hydroxyapatite dapat dilakukan dalam beberapa metode, yaitu :

1. Metode basah, menggunakan reaksi cairan (dari larutan menjadi padatan). Pada metode ini dilakukan melalui proses pretisipasi

(pengendapan). Metode ini banyak dipergunakan untuk sintesa (HAp) karena prosesnya yang sederhana. Keuntungan dari metode basah yakni menghasilkan serbuk Hydroxyapatite (HAp) dengan sedikit kristal atau amorf [6].

2. Metode kering, menggunakan reaksi padat (dari padatan menjadi padatan). Keuntungan dari metode kering ini adalah Menghasilkan serbuk Hydroxyapatite (HAp) dengan butir halus dan Mempunyai derajat kristalinitas tinggi
3. Metode fluks, menggunakan reaksi peleburan garam (dari pelelehan menjadi padatan), menghasilkan Hydroxyapatite (HAp) kristal tunggal yang mengandung unsur lain seperti boron apatit, fluorapatit, dan kloroapatit.
4. Metode alkoksida, menggunakan reaksi hidrolisa (dari larutan menjadi padatan) dan biasanya digunakan untuk membuat lapisan tipis (thin film) dan Hydroxyapatite (HAp) yang dihasilkan mempunyai derajat kristalinitas tinggi [7].
5. Metode hidrotermal, proses hidrotermal adalah proses yang menggunakan reaksi-reaksi fasa tunggal yang memanfaatkan tekanan uap air dan tekanan dalam sintesis suatu material.
6. Metode sol-gel, metode ini efektif untuk sintesis HAp fasa- nano. Metode ini menawarkan suatu pencampuran pada tingkat molekul dari kalsium dan fosfor, yang mampu meningkatkan sifat kimia dari HAp yang dihasilkan [8].

Menurut data impor Hydroxyapatite (HAp) yang dikelompokkan dalam kategori Apatite dari BPS, dari tahun 2009 hingga 2012 menunjukkan kenaikan yang signifikan, pada tahun 2009 tercatat data impor kelompok Apatite sebesar 5 kg per tahun, pada tahun 2010 tercatat sebesar 58,5 ton/tahun, pada tahun 2011 tercatat sebesar 80 ton per tahun, sedangkan pada tahun 2012 mengalami kenaikan yang signifikan yaitu sebesar 1330 ton per tahun. Dari data tersebut dapat disimpulkan jika pertumbuhan kebutuhan kelompok Apatite yang mewakili Hydroxyapatite (HAp) lebih dari 35% per tahun [9]. Hipotesa pada penelitian yang digunakan pada pembentitan hydroxyapatite dengan mengatur berat umpan dan derajat keasaman (pH) maka akan didapat produk hydroxyapatite yang bervariasi. Untuk

menanggulangi ataupun mengurangi limbah dilakukan pemanfaatan limbah cangkang kupang putih sebagai bahan dasar pembuatan Hydroxyapatite karena cangkang kupang putih banyak mengandung calcium carbonate (CaCO_3). Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk mengetahui pengaruh rasio berat CaCO_3 terhadap kualitas produk Hydroxyapatite, pengaruh derajat keasaman (pH) reaksi terhadap produk Hydroxyapatite yang dihasilkan dan mengetahui komposisi produk melalui analisa XRD.

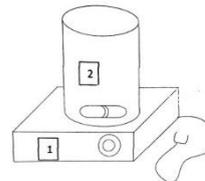
METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah cangkang kupang putih, Asam fosfat 85% dan Natrium hidroksida 4N.

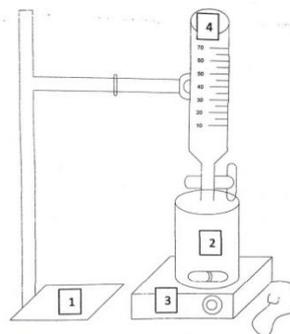
Alat

Rangkaian	Alat	Proses	Pembuatan
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$			



Gambar 1 Rangkaian alat proses pembuatan hidroxiapatit

Keterangan : (1) Magnetic Stirer (2) Beaker glass Rangkaian Alat Proses Presipitasi



Gambar 2 Alat Proses Presipitasi

Keterangan : (1) Statif dan klem (2) Beaker glass (3) Magnetic stirrer (4) Buret

Prosedur

Pembuatan Hydroxyapatite

Pembuatan Hydroxyapatite dibagi dalam 4 tahap. Tahap pertama merupakan persiapan

bahan baku. Limbah cangkang kupang putih dicuci bersih lalu dikeringkan, kemudian cangkang kupang dihaluskan hingga terbentuk serbuk dan discreening. Serbuk cangkang kupang putih yang didapat dianalisa XRF untuk mengetahui komposisi yang terkandung didalamnya. Tahap kedua merupakan pembentukan Hydroxyapatite dan pengendapan. Cangkang kupang serbuk yang direaksikan dengan asam fosfat 85%, kemudian terbentuk Hydroxyapatite dalam fase cair, lalu di filtrasi. Filtrat yang didapat ditambahkan natrium hidroksida sebagai pengatur pH dan diaduk menggunakan magnetic stirrer. Larutan yang didapatkan difiltrasi untuk mendapatkan residu. Tahap ketiga adalah proses furnace. Residu yang didapatkan di sintering dengan suhu 600° selama 5 jam. Tahap terakhir adalah analisa. Produk Hydroxyapatite dianalisa dengan X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui puncak puncak dan intensitas serta derajat kristalin dari produk Hydroxyapatite

HASIL DAN PEMBAHASAN

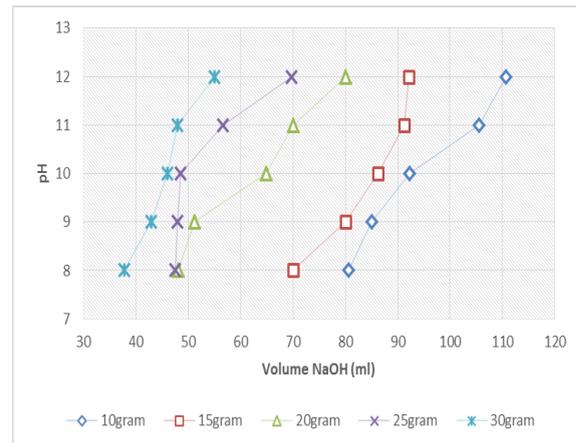
Hasil analisa cangkang kupang putih seperti ditampilkan pada tabel 2 berikut ini. Tabel 2 komposisi cangkang putih berdasarjari analisa XRF

Compound	Komposisi Cangkang Kupang				
	conc	unit	Compound	conc	unit
S	0,2	%	SO ₃	0,41	%
Ca	97,25	%	CaO	97,4	%
Ti	0,1	%	TiO ₂	0,12	%
Mn	0,081	%	MnO	0,069	%
Fe	1,04	%	Fe ₂ O ₃	0,983	%
Cu	0,039	%	CuO	0,032	%
Sr	1,1	%	SrO	0,83	%
Lu	0,22	%	Lu ₂ O ₃	0,16	%

Bahan baku cangkang kupang putih dianalisis komposisinya dengan menggunakan XRF (X-Ray Fluorescence) merupakan analisa non destruktif yang digunakan untuk identifikasi penentuan elemen yang terdapat pada padatan maupun cairan yang bertujuan untuk mengidentifikasi konsentrasi zat yang terkandung didalam cangkang kupang putih tersebut. Secara umum, XRF spektrometer mengukur panjang gelombang komponen material secara individu dari emisi fluoresensi

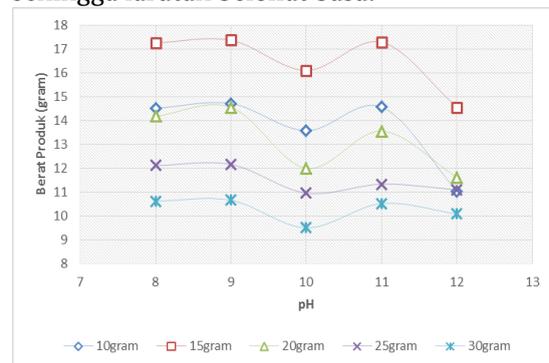
yang dihasilkan sampel saat diradiasi dengan sinar-X.

Berdasarkan hasil analisis diatas, kandungan kalsium (Ca) sangat tinggi yaitu 97,25 %. Hal ini menunjukkan bahwa cangkang kupang putih dapat dijadikan sebagai bahan baku dalam sintesis hydroxyapatite . komposisi ca pada cangkang kupang putih cukup tinggi dibandingkan dengan bahan baku lainnya.



Gambar 3 Pengaruh penambahan NaOH terhadap pH

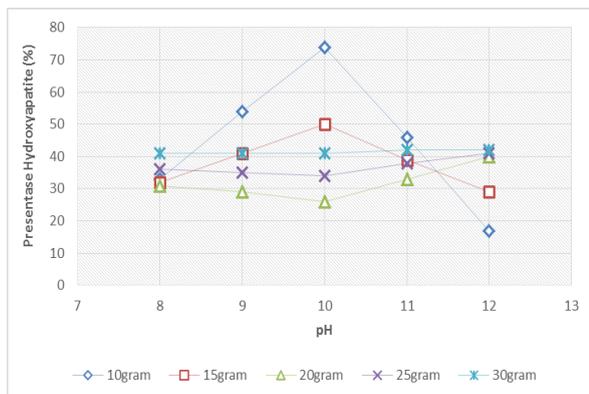
Dapat disimpulkan bahwa penambahan NaOH berpengaruh terhadap kenaikan tiap pH. Dimana pH awal larutan kalsium fosfat sebelum penambahan NaOH sebesar 2. Semakin banyak penambahan volume NaOH maka pH larutan yang dihasilkan semakin besar. Hal tersebut disebabkan oleh gugus OH- yang terdapat dalam NaOH terionisasi sempurna dalam larutan sehingga larutan bersifat basa.



Gambar 4 Pengaruh berat produk terhadap pH

Dapat disimpulkan bahwa berat produk yang dihasilkan pada masing-masing pH berbeda-beda. Semakin besar pH maka jumlah produk yang dihasilkan mengalami sedikit penurunan,

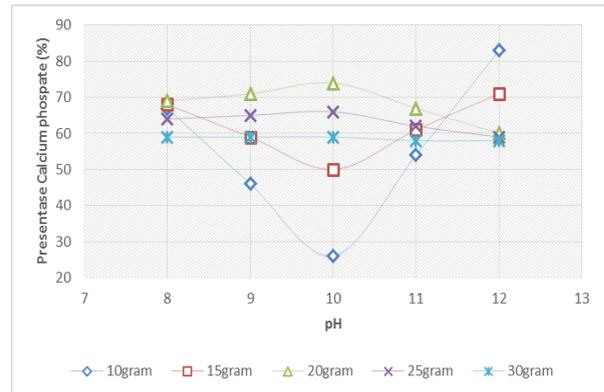
namun penurunannya tidak signifikan. Hal tersebut disebabkan karena kelarutan ion Ca pada pH 12 lebih besar dibandingkan dengan ion Ca pada pH 8 sehingga jumlah produk yang dihasilkan sedikit. Data kelarutan tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh [10]. Jumlah kalsium karbonat yang memberikan jumlah produk terbanyak adalah 15 gram. Apabila jumlah kalsium karbonat di tambah maka jumlah produknya tidak bertambah. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kelarutan CaCO_3 dengan berat 15 gram sudah optimum. Hal tersebut dibuktikan dengan penambahan CaCO_3 endapan yang tersisa semakin besar. Jumlah produk yang semakin banyak tidak menentukan komposisi hydroxyapatite yang terkandung.



Gambar 5. Pengaruh pH terhadap konsentrasi Hydroxyapatite dalam produk

Derajat keasaman (pH) mempengaruhi presentase produk hydroxyapatite, sedangkan jumlah padatan yang didapat tidak mempengaruhi presentase hydroxyapatite. Semakin banyak Kalsium (Ca) yang ditambahkan maka semakin besar calcium phosphate yang terbentuk. Presentase hydroxyapatite yang tertinggi terdapat pada pH 10 berat 10 gram dengan presentase hydroxyapatite sebesar 74%. Menurut penelitian [11].

Hydroxyapatite murni dapat disintesis pada pH 10, dimana pada pH 9 akan terbentuk campuran β -TCP dan Hydroxyapatite. Pada pH 8 kebanyakan yang terbentuk adalah $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Pengaruh pH dengan Presentase Calcium Phosphate dalam produk seperti terlihat pada gambar 6.



Gambar 6 Pengaruh pH dengan Presentase Calcium Phosphate dalam produk

Berdasarkan analisa XRD dapat diketahui bahwa rata-rata pada setiap variabel menunjukkan hasil presentase calcium phosphate mengalami tren yang fluktuatif. Hasil terendah terletak pada pH 10 berat 10 gram. Semakin besar penambahan CaCO_3 maka jumlah calcium phosphate dalam produk juga semakin besar.

SIMPULAN

Dari hasil pengujian dapat diambil kesimpulan bahwa semakin berat umpan yang ditambahkan maka hydroxyapatite yang didapatkan semakin kecil. Semakin besar pH maka hydroxyapatite yang didapatkan semakin kecil. Struktur kristal dari produk hydroxyapatite yaitu hexagonal. Berdasarkan hasil analisis XRF cangkang kupang putih mengandung 97,25% kalsium (Ca) sehingga cangkang kupang putih dapat digunakan sebagai bahan baku yang baik dalam sintesis hydroxyapatite. Seluruh Produk yang dihasilkan adalah Biphase Calcium Phosphate yang terdiri dari hydroxyapatite dan calcium phosphate dari range pH 8-12. Produk hydroxyapatite terbaik terjadi pada berat 10gram pH 10 dengan komposisi hydroxyapatite 74%

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. Tua dan A. Amri, "Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Darah dengan Proses Hidrotermal Variasi Suhu dan PH." Riau University.
- [2] Y. Eltari, "Pengaruh konsentrasi dan lama perendaman dalam larutan jeruk nipis

- (Citrus aurantifolia swingle) terhadap penurunan kandungan logam berat merkuri (Hg), cadmium (cd) dan timbal (pb) pada kupang putih (Corbula faba hinds).” Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim, 2013.
- [3] A. Indriani, “Upaya meningkatkan kuat tekan komposit HA-Kitosan sebagai kandidat aplikasi implan tulang kortikal.” UNIVERSITAS AIRLANGGA, 2013.
- [4] H. Khandelwal dan S. Prakash, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by eggshell,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 4, no. 2, hal. 119–126, 2016.
- [5] M. Canillas, P. Pena, H. Antonio, dan M. A. Rodríguez, “Calcium phosphates for biomedical applications,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 56, no. 3, hal. 91–112, 2017.
- [6] Muntamah, “Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa, sp),” *Tesis Inst. Pertan. Bogor*, 2011.
- [7] L. Herawaty, E. Rohaeti, dan S. G. Sukaryo, “Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticle from Tutut (Bellamyia javanica) Shells by using Precipitation Method for Artificial Bone Engineering,” in *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 896, hal. 284–287.
- [8] S. Suryadi, “Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah.” Tesis, Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik ..., 2011.
- [9] A. I. AKBAR, “PRARANCANGAN PABRIK HYDROXYAPATITE DARI KALSIMUM KARBONAT DAN ASAM FOSFAT KAPASITAS 10.000 TON/TAHUN.” Universitas Gadjah Mada, 2015.
- [10] L. C. CHOW, “Next generation calcium phosphate-based biomaterials,” *Dent. Mater. J.*, vol. 28, no. 1, hal. 1–10, 2009.
- [11] L. Wang dan G. H. Nancollas, “Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 11, hal. 4628–4669, 2008.