



## Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dengan Metode Sol-Gel Sebagai Bahan Dasar Adsorben

Tri Windarti<sup>1\*</sup>, Amalia Salsabila Setiadi<sup>1</sup>, Fadila Fibriani<sup>1</sup>, Ibrahim Mul Abdul Azis<sup>1</sup>, Sabila Zulfi Arofah<sup>1</sup>, dan Syaira Adelia Putri<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto S.H, Tembalang, Semarang 50275

\*Corresponding author: [tri.windarti@lecturer.undip.ac.id](mailto:tri.windarti@lecturer.undip.ac.id)

Received: 25 November 2023 / Accepted: 26 Desember 2023

Available online: 31 Desember 2023

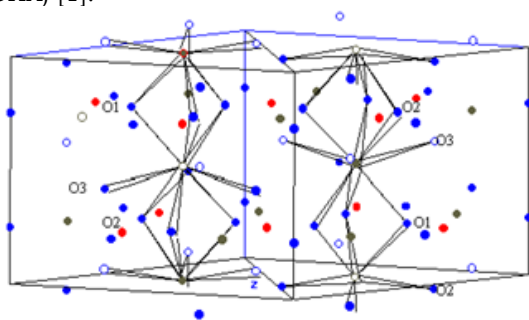
### Abstrak

Adsorben berbasis hidroksiapatit (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) mulai dikembangkan, khususnya untuk menyerap logam berat karena strukturnya memungkinkan terjadinya pertukaran ion. Pada penelitian ini HA disintesis dengan metode sol-gel menggunakan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sebagai prekursor kalsium dan fosfat. Karakterisasi dengan FTIR menunjukkan adanya puncak-puncak vibrasi yang spesifik gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dan hidroksil ( $-\text{OH}$ ) milik HA. Difraktogram XRD menunjukkan hasil sintesis merupakan HA murni dengan kristalinitas tinggi. Analisa morfologi dengan SEM memperlihatkan partikel HA memiliki bentuk tidak beraturan dan ukurannya beragam ( $<1 \mu\text{m}$  sampai  $>10 \mu\text{m}$ ). Ruang antar partikel yang luas menyebabkan HA memiliki peluang untuk digunakan sebagai adsorben.

**Kata Kunci:** Hidroksiapatit, sol-gel, adsorben

### 1. Pendahuluan

Hidroksiapatit [ $\text{HA}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] merupakan kristal apatit yang paling stabil dan memiliki kelarutan paling rendah dibanding senyawa kalsium fosfat lain. HA memiliki rasio molar Ca/P 1,67 dengan densitas teoritis  $3,156 \text{ g/cm}^3$ . Kisi kristal HA berbentuk heksagonal *closed-packed* dengan parameter kisi  $a = 9,418 \text{ \AA}$  dan  $c = 6,881 \text{ \AA}$ . Setiap unit sel memiliki dua jenis atom Ca yaitu Ca (1) dan Ca (2). Perbedaan ini didasarkan pada posisi, dimana Ca (1) berada di pusat triangular sedangkan Ca (2) berada di dinding triangular (Gambar 1). Gugus karbonat dapat menggantikan ion  $\text{OH}^-$  sehingga menghasilkan HA Tipe A atau menggantikan ion  $\text{PO}_4^{3-}$  sehingga menghasilkan HA tipe B. Keduanya disebut juga karbonat hidroksiapatit (CHA) [1].



**Gambar 1.** Struktur unit sel hidroksiapatit ● = atom Ca

● = atom P ○ = atom O ● = atom H (Hanson, 2001)

HA telah dikembangkan sebagai adsorben yang sangat menjanjikan untuk menyerap kontaminan seperti logam berat, pewarna, hidrokarbon serta polutan lain. Kontaminan seperti logam berat dan pewarna telah menjadi sumber utama permasalahan lingkungan. Studi penelitian yang melibatkan penggunaan HA sebagai adsorben untuk pengolahan adsorptif air limbah yang terkontaminasi logam berat dan pewarna telah menjadi semakin populer karena ramah lingkungan, sintesisnya mudah, sifat adsorpsinya yang unik, dll. Berbagai metode tersedia untuk sintesis HAp dan komposisinya dengan beberapa metode ini digunakan dalam kombinasi dengan metode lain untuk mendapatkan adsorben berbasis HA yang lebih efisien [2, 3]. Selain itu HA nanokristalin dengan luas permukaan tinggi yang disintesis dengan metode hidrotermal dari limbah industry gypsum, menunjukkan hasil uji adsorpsi/desorpsi multi-siklus hingga 6 siklus [4].

Berbagai metode sintesis HA telah dikembangkan, seperti reaksi fase padat [5], pengendapan [6], sol-gel [7], hidrotermal [8],

Doi:

mekanokimia [9], elektrokimia [10] dan sintesis dengan gelombang mikro [11]. Metode sol gel merupakan salah satu metode sintesis material anorganik yang banyak dikembangkan. Metode ini dapat menghasilkan partikel berukuran nano dan morfologi yang homogen [12]. Pada penelitian ini HA disintesis dengan metode sol-gel menggunakan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sebagai prekursor kalsium dan fosfat. Pembentukan gel terjadi dalam suasana basa ( $\text{pH} > 9$ ).

## 2. Metode Penelitian

### 2.1. Alat dan Bahan

**Alat:** Instrumen yang digunakan adalah *Fourier Transform-Infrared (FT-IR) spectrophotometer* (Shimadzu Prestige 21), *X-Ray Diffractometer (XRD)* (Shimadzu type XRD-6000) dan *Scanning Electron Microscope (SEM)* (Hitachi type SU3500)

**Bahan:**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck), CTAB (Sigma Aldrich),  $\text{NH}_4\text{OH}$  32% (Merck) dan Aquabidest.

### 2.2. Cara Kerja

#### 2.2.1 Pembuatan Larutan Prekursor Kalsium

Sebanyak 19,719 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan 0,0164 g CTAB dilarutkan dengan akuabidest sampai terbentuk larutan sebanyak 50 ml dengan menggunakan *magnetic stirrer*.

#### 2.2.2 Pembuatan larutan Prekursor Fosfat

Sebanyak 6,804 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dan 0,0164 g CTAB dilarutkan dengan akuabidest sampai terbentuk larutan sebanyak 50 mL dengan menggunakan *magnetic stirrer*.

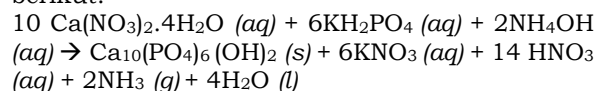
#### 2.2.3 Sintesis HA

Larutan prekursor fosfat ditambahkan ke dalam larutan prekursor kalsium sedikit demi sedikit menggunakan pipet tetes sambil di stirrer dengan kecepatan sedang. Selanjutnya dilakukan penambahan 15 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  32% ke dalam campuran atau hingga pH campuran lebih dari 9. Pengadukan dilanjutkan selama 1 jam hingga terbentuk gel dan gel tersebut didiamkan selama 24 jam. Gel yang terpisah dari larutan kemudian dicuci dengan aquabidest sampai pH netral. Gel dikeringkan dalam oven dengan temperatur  $50^\circ\text{C}$  selama 48 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada temperatur  $600^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Sintesis diulang sampai 4 kali. Hasilnya kemudian dikarakterisasi dengan FTIR, XRD dan SEM.

## 3. Hasil Dan Pembahasan

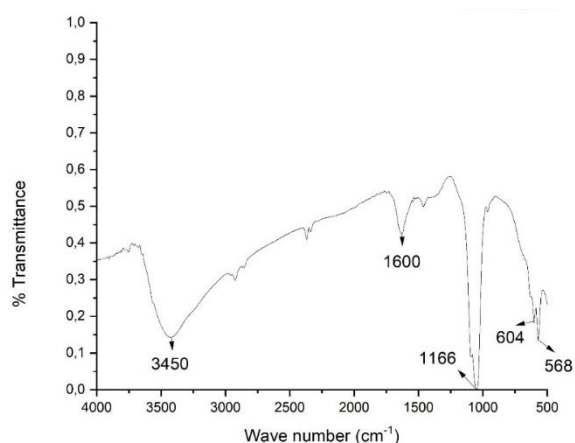
Sintesis HA menghasilkan serbuk berwarna putih. Berat produk HA yang dihasilkan pada 4 kali sintesis dapat dilihat pada Tabel 1. Berat produk berada pada rentang 7,74 – 7,91 g dengan

berat rata-rata sebesar 7,85 g. Reaksi yang terjadi selama proses sintesis diperkirakan sebagai berikut:



**Tabel 1.** Berat Produk

Sintesis	Berat Produk (g)
I	7,74
II	7,69
III	7,91
IV	7,80
Rata-rata	7,785



**Gambar 2.** Hasil Analisis FTIR Hidrokasiapatit

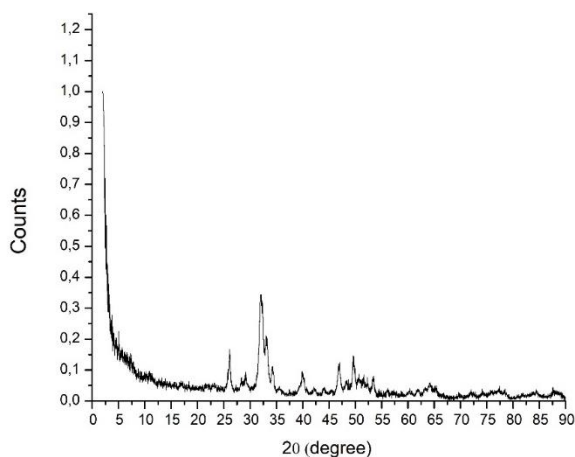
Hasil analisis FTIR dapat dilihat pada **Gambar 2**. Energi vibrasi yang spesifik untuk gugus fosfat muncul sebagai puncak tajam pada bilangan gelombang 1166 dan  $1042 \text{ cm}^{-1}$ , yang merupakan vibrasi  $\nu_3$  *asymmetric stretching* P–O dan vibrasi  $\nu_1$  *symmetric stretching* P–O. Vibrasi *bending* ( $\nu_4$ ) O–P–O terlihat pada bilangan gelombang 604 dan  $568 \text{ cm}^{-1}$  [13] dan vibrasi *bending* ( $\nu_2$ ) O–P–O terlihat pada bilangan gelombang  $470 \text{ cm}^{-1}$  [14]. Puncak lebar di sekitar  $3450 \text{ cm}^{-1}$  selain menunjukkan adanya OH dari HA, juga menandakan adanya air yang terjebak [15]. Hal ini diperkuat dengan munculnya puncak pada  $1600 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan energi vibrasi *bending*  $\text{H}_2\text{O}$  [14].

Doi:

**Tabel 2.** Gugus Fungsi Pada Spektra FTIR

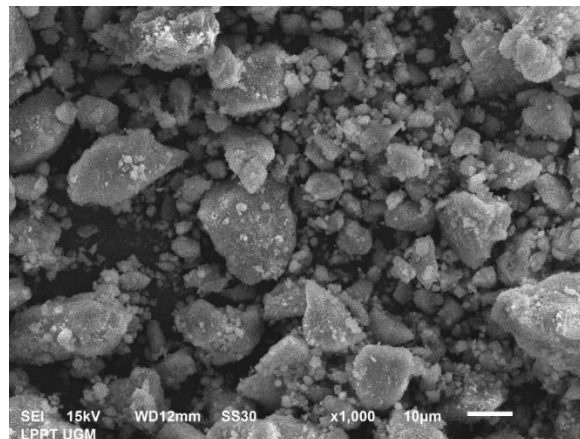
Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsi
3450	-OH
1166	P-O
1042	P-O
1600	H <sub>2</sub> O terjerap
568 dan 604	P-O

Puncak-puncak pada difraktogram HA terlihat tajam (Gambar 3). Pola puncak tersebut mengindikasikan bahwa produk merupakan HA murni dengan bentuk kisi kristal heksagonal. Sesuai dengan data JCPDS card no 090432 milik HA yang mempunyai parameter kisi  $a = b = 9,418 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,884 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$  dan volume kisi =  $1586 \text{ \AA}^3$ . Puncak-puncak spesifik milik HA muncul pada  $2\theta$  sekitar 25, 31, 32, 33, 34, 40, 47 and  $49^\circ$ , yang masing-masing mengindikasikan adanya bidang kristal (002), (211), (112), (300), (202), (212), (222), dan (213). Puncak-puncak yang tajam menunjukkan bahwa HA memiliki derajat kristalinitas yang tinggi.

**Gambar 3.** Hasil XRD Hidroksiapatit

Hasil analisis SEM (Gambar 4) pada perbesaran 1000x memperlihatkan permukaan hidroksiapatit yang terdiri dari partikel-partikel kecil dan besar. Partikel kecil dengan bentuk tidak beraturan dan ukuran kurang dari 1  $\mu\text{m}$  menunjukkan bahwa partikel tersebut beraglomerasi menjadi partikel besar dengan ukuran lebih dari 10  $\mu\text{m}$ . Aglomerasi HA tidak dapat dihindari karena HA memiliki potensial zeta  $-1,62 \pm 0,03 \text{ mV}$  yang mengindikasikan bahwa partikel HA memiliki kecenderungan untuk beraglomerasi di dalam media air (Windarti *et al.*, 2021). Namun demikian, ukuran partikel yang

tidak seragam dan bentuk partikel yang tidak beraturan justru menciptakan ruang antar partikel yang dapat berperilaku seperti pori sehingga luas permukaan HA menjadi besar. Luas permukaan yang besar mendukung pada aplikasi HA hasil sintesis untuk dimanfaatkan sebagai adsorben.

**Gambar 4.** Hasil SEM Hidroksiapatit dengan Perbesaran 1000x

#### 4. Kesimpulan

Telah diperoleh hidroksiapatit dari sintesis menggunakan metode sol-gel dengan berat rata-rata 7,78 gram. Produk sintesis merupakan HA murni dengan kristalinitas tinggi, memiliki partikel dengan bentuk tidak beraturan, ukuran partikel yang beragam (<1  $\mu\text{m}$  - >10  $\mu\text{m}$ ), dan ruang yang luas diantara partikel-partikelnya. Dengan demikian HA hasil sintesis memiliki peluang untuk digunakan sebagai adsorben.

#### Daftar Pustaka

- [1] Ma, Guobin, Xiang Yang Liu, Hydroxyapatite: hexagonal or monoclinic?, *Crystal Growth and Design*, 9, 7, (2009), 2991-2994
- [2] Amenaghawon, Andrew N, Chinedu L Anyalewechi, Handoko Darmokoesoemo, Heri Septya Kusuma, Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes, *Journal of Environmental Management*, 302, (2022), 113989
- [3] Dong, Lijing, Zhiliang Zhu, Yanling Qiu, Jianfu Zhao, Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 165, 3, (2010), 827-834
- [4] Bensalah, Hiba, Saad Alami Younssi, Mohamed Ouammou, Aleksander Gurlo, Maged F Bekheet, Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies, *Journal of environmental chemical engineering*, 8, 3, (2020), 103807
- [5] Rao, R Ramachandra, HN Roopa, TS Kannan, Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP- $\beta$ -TCP composite ceramic

Doi:

- powders, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, (1997), 511-518
- [6] Xiao, Feng, Jiandong Ye, Yingjun Wang, Pinggen Rao, Deagglomeration of HA during the precipitation synthesis, *Journal of materials science*, 40, (2005), 5439-5442
- [7] Kim, Il-Seok, Prashant N Kumta, Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder, *materials science and Engineering: B*, 111, 2-3, (2004), 232-236
- [8] Ioku, K, G Kawachi, S Sasaki, H Fujimori, S Goto, Hydrothermal preparation of tailored hydroxyapatite, *Journal of Materials Science*, 41, (2006), 1341-1344
- [9] Yeong, KCB, J Wang, SC Ng, Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO<sub>4</sub>, *Biomaterials*, 22, 20, (2001), 2705-2712
- [10] Montero, ML, A Sáenz, JG Rodriguez, J Arenas, VM Castaño, Electrochemical synthesis of nanosized hydroxyapatite, *Journal of materials science*, 41, 7, (2006), 2141-2144
- [11] Cao, Jie Ming, Jie Feng, Shao Gao Deng, Xin Chang, Jun Wang, Jin Song Liu, Peng Lu, Hong Xia Lu, Ming Bo Zheng, Fang Zhang, Microwave-assisted solid-state synthesis of hydroxyapatite nanorods at room temperature, *Journal of materials science*, 40, 23, (2005), 6311-6313
- [12] Rajamannan, B, S Mugundan, G Viruthagiri, P Praveen, N Shanmugam, Linear and nonlinear optical studies of bare and copper doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol gel technique, *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 118, (2014), 651-656
- [13] Zhu, Genxing, Ruibo Zhao, Yaling Li, Ruikang Tang, Multifunctional Gd, Ce, Tb co-doped  $\beta$ -tricalcium phosphate porous nanospheres for sustained drug release and bioimaging, *Journal of Materials Chemistry B*, 4, 22, (2016), 3903-3910
- [14] Nandha Kumar, Ponnusamy, Sandeep Kumar Mishra, Sanjeevi Kannan, Structural perceptions and mechanical evaluation of  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/c-CeO<sub>2</sub> composites with preferential occupancy of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup>, *Inorganic Chemistry*, 56, 6, (2017), 3600-3611
- [15] Kaur, Kulwinder, KJ Singh, Vikas Anand, Nasarul Islam, Gaurav Bhatia, Namarta Kalia, Jatinder Singh, Lanthanide (= Ce, Pr, Nd and Tb) ions substitution at calcium sites of hydroxyl apatite nanoparticles as fluorescent bio probes: Experimental and density functional theory study, *Ceramics International*, 43, 13, (2017), 10097-10108