

SINTESIS HIDROKSIAPATIT DARI CANGKANG KERANG KEPAH (*Polymesoda erosa*) DENGAN VARIASI WAKTU PENGADUKAN

Rini Purwo Ningsih^{1*}, Nelly Wahyuni¹, Lia Destiarti¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,
Jln. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi 78124, Pontianak

*Email: rhini0187@yahoo.com

ABSTRAK

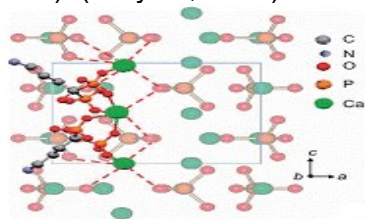
Hidroksiapatit (HAp) merupakan mineral apatit yang telah banyak digunakan sebagai bahan substitusi tulang dan gigi. Penelitian ini bertujuan untuk mengkarakterisasi HAp yang disintesis dari cangkang kerang kepah (*Polymesoda erosa*). Hidroksiapatit disintesis dengan cara mereaksikan serbuk cangkang kerang dengan diamonium hidrogen fosfat dengan metode presipitasi. Sintesis HAp dilakukan dengan dua tahap. Tahap pertama dilakukan dengan dan tanpa penambahan HNO_3 dan tahap kedua dilakukan variasi waktu pengadukan 30, 60 dan 90 menit. Berdasarkan hasil analisis X-ray Diffraction, HAp terkandung pada sampel dengan penambahan HNO_3 , sedangkan waktu 90 menit merupakan waktu maksimum pengadukan dengan persentase HAp 71%.

Kata kunci: hidroksiapatit, cangkang kerang kepah, waktu pengadukan

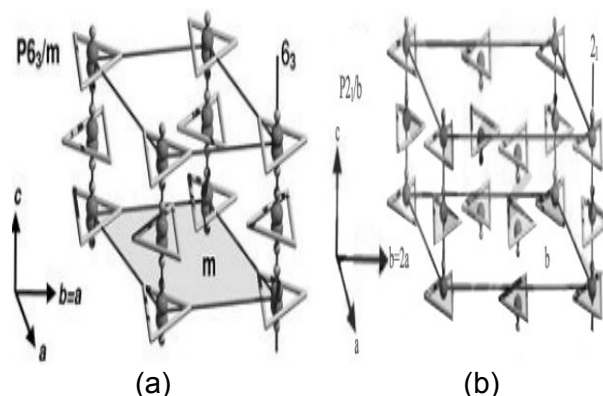
PENDAHULUAN

Tulang merupakan bagian penting dalam tubuh manusia sebagai alat gerak pasif. Kerusakan jaringan tulang oleh berbagai kelainan maupun penyakit dapat menyebabkan kecacatan struktur yang akan menimbulkan gangguan fungsi tubuh. Upaya untuk memperbaiki kecacatan struktur tubuh dilakukan dengan penambahan atau penggantian jaringan (Dahlan, dkk., 2006; Sedyono & Tontowi, 2008). Penambahan atau penggantian jaringan yang telah digunakan saat ini menggunakan hidroksiapatit berbasis kalsium fosfat yang diimplan pada tulang.

Hidroksiapatit (HAp) merupakan senyawa mineral apatit dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ yang dibuat dengan rasio konsentrasi Ca/P 1,67. Pada struktur HAp terdapat dua bagian struktur yaitu heksagonal dan monoklinik. Struktur monoklinik disebabkan karena susunan OH^- membentuk urutan $\text{OH}^-\text{OH}^-\text{OH}^-\text{OH}^-$ yang membuat parameter kisi b menjadi 2 kali a (Gambar 2b). Akan tetapi, struktur heksagonal juga dapat diperoleh pada kondisi stoikiometrik jika susunan OH^- tidak teratur (Gambar 2a) (Suryadi, 2011).



Gambar 1. Struktur HAp (Boanini, *et al.*, 2008)



Gambar 2. (a) Struktur HAp Heksagonal, (b) Struktur HAp monoklinik (Corno, *et al.*, 2006)

Pada pembuatan HAp, diperlukan sumber kalsium yang tinggi seperti cangkang telur (Gergely, *et al.*, 2009), gipsum (Sedyono & Tontowi, 2008) dan kerang darah (Muntamah, 2011; Walendra, 2012) sebagai bahan dasar pembuatan HAp. Bahan-bahan tersebut direaksikan dengan diamonium hidroksi fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Pada penelitian ini, digunakan cangkang *Polymesoda erosa* sebagai bahan dasar sintesis HAp. *Polymesoda erosa* merupakan salah satu jenis moluska dalam kelas bivalvia yang banyak dijumpai di hutan mangrove Indo-Pasifik Barat (Morton, 1976). Penduduk lokal Kalimantan Barat mengenal *Polymesoda erosa* dengan sebutan kerang kepah. Kerang kepah biasanya dikonsumsi oleh masyarakat karena memiliki kandungan nutrisi yang sangat baik pada dagingnya diantaranya yaitu protein yang tinggi dan asam lemak omega-3 (asam linolenat)

(Supriyanti, dkk., 2007). Cangkang kerang sering memiliki kandungan kalsium karbonat di dalamnya sangat tinggi dibandingkan cangkang telur, batu gamping, keramik dan bahan lainnya. Tingginya kadar kalsium karbonat dalam cangkang kerang dapat dilihat pada tingkat kekerasannya. Semakin keras cangkang, maka semakin tinggi kadar kalsium karbonatnya (Khairil, 2012).

Pada penelitian ini digunakan cangkang kerang kepah sebagai sumber dalam pembuatan hidroksiapatit. Proses sintesis hidroksiapatit dilakukan pada suhu 70°C dan pH 12 dengan variasi waktu pengadukan setelah proses presipitasi. Kristal HAp yang dihasilkan selanjutnya diuji dengan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan antara lain alat-alat gelas, ayakan, *hotplate stirrer*, *magnetik stirrer*, mortar dan alu, neraca analitik, oven dan XRD X'pert PRO PAN analytical.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain sampel cangkang kerang kepah yang diambil dari daerah Mempawah Kalimantan Barat, diamonium hidrogen fosfat ((NH₂)₄HPO₄), amoniak (NH₃) dan asam nitrat (HNO₃).

Cara Kerja

Preparasi Cangkang Kerang Kepah

Cangkang kerang kepah dibersihkan dengan cara disikat, dicuci dengan air untuk menghilangkan lumpur dan kemudian dikeringkan. Selanjutnya cangkang kerang dipanaskan dalam tanur pada suhu 1000°C selama 5 jam untuk mengubah fase CaCO₃ menjadi fase CaO (Saryati, 2012). Cangkang kerang kemudian dihaluskan dan diayak.

Sintesis Hidroksiapatit

Sampel serbuk cangkang kerang kepah ditimbang sebanyak 1,2 gram dan dilarutkan dengan 50 mL akuades kemudian diaduk. Larutan serbuk kemudian diendapkan (*precipitation*) dengan 50 mL diamonium hidrogen fosfat (NH₄)₂HPO₄ pada suhu 70°C (Seojoko dan Wahyuni, 2002). Cangkang telur dan (NH₄)₂HPO₄ ditentukan berdasarkan perhitungan stoikiometri sehingga menghasilkan rasio konsentrasi 1,67. Derajat keasaman dikontrol hingga mencapai pH 12 dengan menggunakan amoniak (NH₃). Kemudian pengadukan dilakukan pada saat proses pengendapan hingga selesai. Endapan

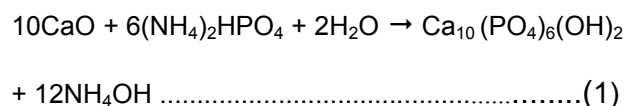
yang terbentuk didiamkan selama 24 jam dan selanjutnya disaring.

Endapan yang telah disaring selanjutnya dipanaskan pada suhu 100°C selama 2 jam. Pada kristal yang telah dipanaskan, dilakukan tanpa dan dengan penambahan 1 mL HNO₃ pekat. Selanjutnya dipanaskan kembali di dalam tanur pada suhu 500°C selama 2 jam (Seojoko dan Wahyuni, 2002). Analisis dilakukan dengan menggunakan *X-ray diffraction (XRD)*.

Proses awal hingga presipitasi dilakukan kembali dengan bervariasi waktu pengadukan selama 30, 60 dan 90 menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

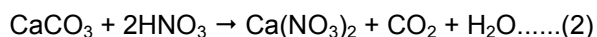
Hidroksiapatit (HAp) disintesis dengan menggunakan metode basah yang menggunakan reaksi cairan dari larutan menjadi padatan. Sumber kalsium diperoleh dari cangkang kerang yang telah dikalsinasi membentuk CaO direaksikan dengan diamonium hidrogen fosfat sebagai sumber fosfor.



menghasilkan produk berupa endapan. Endapan tersebut kemudian dikeringkan. Pada penelitian ini, endapan yang telah kering diberi perlakuan dengan dan tanpa penambahan asam nitrat (HNO₃).

Sintesis Hidroksiapatit dengan dan Tanpa Penambahan HNO₃

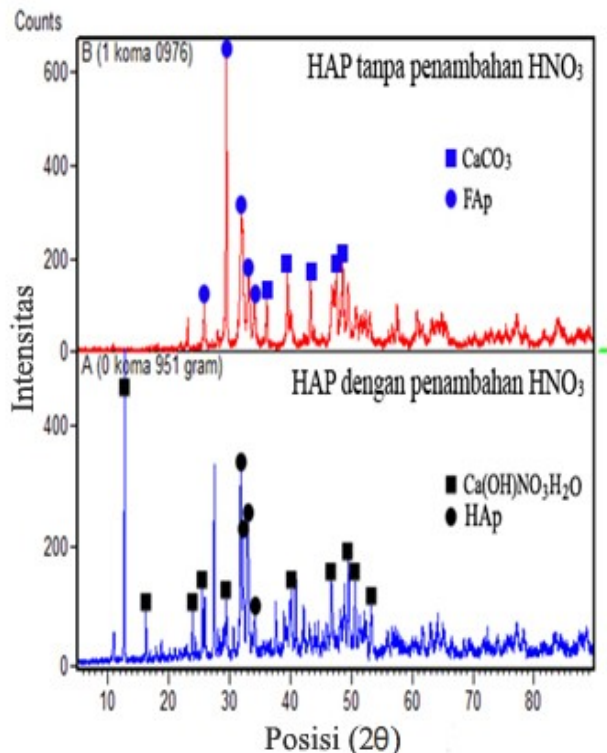
Pada saat penambahan asam nitrat (HNO₃) pada sampel, menunjukkan adanya pelepasan gas CO₂ akibat reaksi yang ditimbulkan antara kalsium CaCO₃ pada sampel dengan HNO₃.



Pada reaksi 2 menunjukkan adanya hasil reaksi berupa CO₂. Menurut Stumm dan Morgan (1981) mengemukakan bahwa CO₂ dalam air ada dalam bentuk CO₂ terlarut, asam karbonat, anion bikarbonat maupun anion karbonat. Spesies-spesies tersebut di dalam air akan mengikuti persamaan kesetimbangan reaksi sebagai berikut (Roto dan Nindyasari, 2009)



Anion karbonat (CO_3^{2-}) merupakan salah satu faktor penghambat dalam pembentukan HAp, namun dapat dihilangkan dengan proses kalsinasi (Roto dan Nindiyasari, 2009). Hasil analisis dari endapan dengan dan tanpa penambahan HNO_3 tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Pola difraksi sintesis HAp dengan dan tanpa penambahan HNO_3

Berdasarkan difraktogram, HAp ditunjukkan pada kristal dengan penambahan HNO_3 . Hasil analisis tidak hanya menunjukkan adanya kristal HAp, tetapi juga menghasilkan kalsium hidroksida nitrat hidrat $\text{Ca}(\text{OH})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$. Hal ini menunjukkan bahwa adanya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang terkandung dalam kristal yang bereaksi dengan HNO_3 sehingga menghasilkan $\text{Ca}(\text{OH})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$.

Pada hasil analisis pada sampel yang tidak ditambahkan HNO_3 menunjukkan adanya kalsit (CaCO_3) dan fluoroapatit. Hal ini menunjukkan bahwa adanya kalsit pada sampel kristal menghambat terbentuknya kristal hidroksiapatit karena adanya gugus karbonat pada kalsit merupakan salah satu faktor penghambat utama dalam pembentukan hidroksiapatit (Roto dan Nindiyasari, 2009). Adanya kalsit di dalam sampel disebabkan di dalam sampel masih terkandung CaO yang dapat mengikat CO_2 dari udara (Marist, 2011).

Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat beberapa pola difraksi hasil sintesis HAp dengan dan tanpa penambahan HNO_3 yang menunjukkan karakteristik kristal HAp (Tabel 1)

Tabel 1. Pola Difraksi Hasil Sintesis Jenis Perlakuan

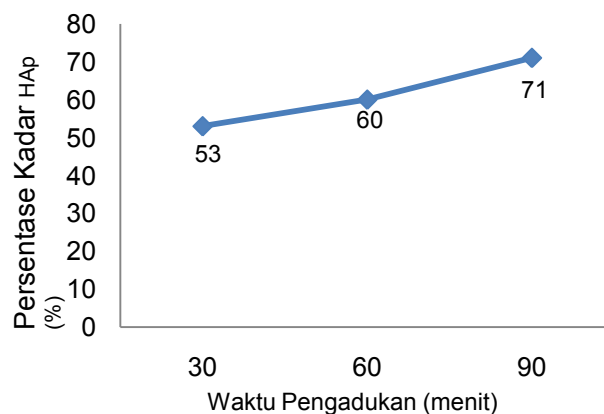
Dengan HNO_3	Tanpa HNO_3
25.89°	-
31.77°	31.90°
31.83°	-
32.20°	32.11°
32.94°	-

Mengacu pada data *Joint Cristal Powder Diffraction Standard* (JCPDS 9-0432) dalam Park dan Kim (2008), hidroksiapatit memiliki puncak difraksi pada nilai $2\theta = 25,9; 29,0; 31,8; 32,2; 32,9; 34,0; 39,8; 46,7; 49,5; 50,5; \text{ dan } 53,1$. Menurut Walendra (2012), fase HAp ditunjukkan oleh puncak-puncak dengan intensitas tertinggi yaitu pada sudut $2\theta = 25,88^\circ, 31,78^\circ \text{ dan } 32,94^\circ$. Pada Tabel 1, fase hidroksiapatit ditunjukkan oleh puncak-puncak dengan intensitas yang cukup tinggi yaitu pada sudut $2\theta = 31,77^\circ, 31,83^\circ \text{ dan } 32,94^\circ$. Nilai 2θ pada kristal tanpa penambahan HNO_3 , tidak memenuhi nilai standar sehingga dapat disimpulkan bahwa tidak adanya komponen hidroksiapatit di dalam sampel tersebut.

Berdasarkan data analisis yang telah dijelaskan dapat disimpulkan bahwa kristal dengan penambahan HNO_3 menghasilkan kristal HAp. Akan tetapi, kristal tanpa penambahan HNO_3 tidak menghasilkan HAp tetapi menghasilkan fluoroapatit.

Sintesis Hidroksiapatit dengan Variasi Waktu Pengadukan

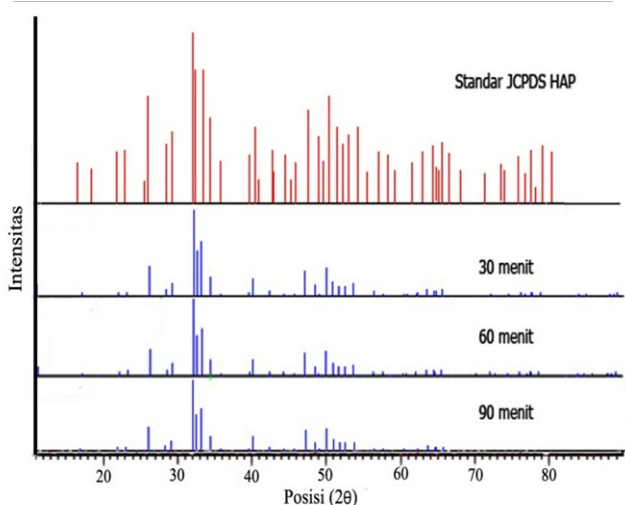
Pada tahap ini dilakukan sintesis hidroksiapatit dengan variasi waktu yaitu 30, 60 dan 90 menit dan masing-masing kristal yang dihasilkan ditambahkan HNO_3 sebelum dipanaskan pada suhu 500°C .



Gambar 4. Persentase kadar HAp berdasarkan hasil analisis XRD

Berdasarkan gambar 4, menunjukkan bahwa lama waktu pengadukan 90 menit memiliki nilai persentase maksimum sebesar 71% sedangkan lama pengadukan 30 dan 60 menit menghasilkan hidroksiapatit masing-masing sebesar 53% dan 60%. Hal ini menunjukkan bahwa lamanya waktu pengadukan berpengaruh pada besarnya persentase hidroksiapatit yang dihasilkan.

Pola difraksi hidroksiapatit untuk waktu pengadukan 30, 60 dan 90 menit menempati posisi nilai 2θ yang sama dan memiliki intensitas puncak tertinggi (Gambar 5). Menurut Saryati, dkk. (2012), fasa HAp dicirikan pada intensitas tertinggi pada nilai 2θ sebesar $31,773^\circ$, $32,196^\circ$, $32,902^\circ$ dan $34,048^\circ$. Nilai 2θ masing-masing waktu pengadukan dapat dilihat pada Tabel 3.



Gambar 5. Difraktogram HAp

Tabel 3. Nilai 2θ Hasil Analisis

Nilai 2θ		
30 menit	60 menit	90 menit
$31,79^\circ$	$31,79^\circ$	$31,78^\circ$
$32,18^\circ$	$32,17^\circ$	$32,21^\circ$
$32,92^\circ$	$32,90^\circ$	$32,96^\circ$
$34,09^\circ$	$34,08^\circ$	$34,12^\circ$

Selain nilai nilai 2θ , keberadaan HAp juga dicirikan dengan adanya orientasi bidang kristal (hkl) dan jarak antar kisi kristal yang ditunjukkan pada Tabel 3a, 3b dan 3c.

Tabel 3a. Nilai d -spacing dan hkl Kristal (30 menit)

Nilai 2θ Hasil analisis	h k l	Nilai d -spacing (Å)
$31,79^\circ$	2 1 1	2,81
$32,18^\circ$	1 1 2	2,78
$32,92^\circ$	3 0 0	2,72
$34,09^\circ$	2 0 2	2,63

Tabel 3b. Nilai d -spacing dan hkl Kristal (60 menit)

Nilai 2θ Hasil analisis	h k l	Nilai d -spacing (Å)
$31,79^\circ$	2 1 1	2,81
$32,17^\circ$	1 1 2	2,78
$32,90^\circ$	3 0 0	2,72
$34,08^\circ$	2 0 2	2,63

Tabel 3c. Nilai d -spacing dan hkl Kristal (90 menit)

Nilai 2θ Hasil analisis	h k l	Nilai d -spacing (Å)
$31,78^\circ$	2 2 1	2,81
$32,21^\circ$	-1 4 2	2,78
$32,96^\circ$	3 0 0	2,72
$34,12^\circ$	0 4 2	2,62

Secara kuantitatif, keberadaan HAp dalam sampel dapat dicirikan dengan nilai d -spacing dan orientasi bidang kristal (hkl). Nilai d -spacing merupakan jarak antara dua bidang kisi, sedangkan nilai hkl merupakan orientasi bidang pada kristal. Pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa nilai d -spacing dari ketiga variasi waktu pengadukan menunjukkan nilai yang sama, akan tetapi salah satu dari ketiga variasi waktu menunjukkan nilai hkl yang berbeda yaitu 90 menit sehingga berpengaruh pada struktur kristal.

Struktur kristal pada HAp dibedakan menjadi dua yaitu heksagonal dan monoklinik (Rachmania, 2012; Suryadi, 2011). Namun pada umumnya, HAp yang disintesis memiliki struktur heksagonal. Menurut Aoki (1991) kristal HAp memiliki struktur heksagonal dengan dimensi sel $a = b = 9,423\text{Å}$ dan $c = 6,875\text{Å}$. Berdasarkan hasil analisis, menunjukkan bahwa pada waktu pengadukan 30 dan 60 menit, kristal memiliki struktur heksagonal dengan dimensi sel yang sama yaitu $a = b = 9,4240\text{Å}$ dan $c = 6,8790\text{Å}$. Akan tetapi, struktur kristal monoklinik dengan dimensi sel $a = 9,4214\text{Å}$, $b = 18,8428\text{Å}$ dan $c = 6,8814\text{Å}$ ditunjukkan pada waktu pengadukan 90 menit. Terbentuknya struktur monoklinik disebabkan karena susunan OH^- membentuk urutan $\text{OH}^-\text{OH}^-\text{OH}^-\text{OH}^-$ sehingga parameter kisi b menjadi 2 kali a ., sedangkan struktur heksagonal terbentuk di sebabkan karena susunan OH^- tidak teratur dengan kondisi stoikiometrik. Struktur monoklinik merupakan struktur yang paling teratur dan memiliki kondisi yang sangat stoikiometrik (Suryadi, 2011).

Secara kualitatif, daerah kristalin hidroksiapatit dapat dilihat pada tingginya intensitas dan lebar setengah puncak pada pola difraksi. Semakin tinggi intensitas puncak,

semakin sempit lebar setengah puncak maka semakin tinggi kiralinitas hidroksiapatit (Purnama, 2006). Daerah kristalin hidroksiapatit pada waktu pengadukan 30, 60 dan 90 menit berturut-turut menempati nilai $2\theta = 31,7944^\circ$; $34,0862^\circ$ dan $34,1261^\circ$. Sedangkan daerah amorf hidroksiapatit masing-masing menempati nilai $2\theta = 34,0991^\circ$; $32,9037^\circ$ dan $32,2171^\circ$. Berdasarkan hasil analisis, keberadaan HAp ditunjukkan pada nilai 2θ yang memenuhi nilai standar dan struktur struktur yang berbentuk heksagonal dan monoklinik.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa sintesis dengan penambahan HNO_3 menghasilkan kristal hidroksiapatit. Persentase kadar HAp tertinggi yaitu 71% diperoleh melalui proses pengadukan 90 menit. Pengadukan 90 menit juga merupakan waktu pengadukan maksimum pada proses sintesis HAp monoklinik.

DAFTAR PUSTAKA

- Dahlan K, Sari YW, Soejoko DS., 2006, Karakterisasi Gugus Fosfat dan Karbonat dalam Tulang Tikus dengan Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy, *J. Sains. Material Indonesia* : 221-224.
- Gergely, G.; Weber, F.; Lukacs, I.; Toth, A.L.; Horvarth, Z.E.; Mihaly, J. And Balazsi, C., 2009, Preparation and Characterization of Hidroxyapatite from Eggshell, 36: 803-806.
- Khairil, 2012, Kerang (*Anadara sp*) Phylum Mollusca <http://biologi-khairil.blogspot.com/2012/03/kerang-anadara-sp-phylum-mollusca.html>, diakses tanggal 15 Juli 2013
- Kehoe S., 2008, *Optimisation of Hidroksiapatit (HAp) for Orthopaedic Application via the Chemical Precipitation Technique*, School of Mechanical and Manufacturing Engineering Dublin City University, (Thesis).
- Marist, Al, 2011, *Pelapisan Komposit Hidroksiapatit-Kitosan pada Logam Stainless Steel 316 untuk Meningkatkan Ketahanan Korosi*, Institut Pertanian Bogor, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Bogor, (Skripsi).
- Morton, B., 1976, *The biology and Funtional ot The Souteast Asian Mangrove Bivalve Polymesoda (Geloina) erosa (Solander, 1976) Bivalve: Corculidae*, From Indo-Pasific Mangrove Asian Marine Biology 1: 77 -86.
- Muntamah, 2011, *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (Anadara granosa, sp)*, Institut Pertanian Bogor, Bogor, (Skripsi).
- Saryati, Sulistiyoso G.S., Ari H., Supardi, Puji U., dan Bambang S., 2012, *Hidroksiapatit Berpori dari Kulit Kerang*, Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN, Tangerang Selatan.
- Sedyono, J., dan Tontowi A.E., 2008, *Proses Sintesis dan Karakterisasi FTIR Hidroksiapatit dari Gypsum Alam*, Universitas Gajah Mada, Teknik Mesin dan Industri, Yogyakarta, (Skripsi).
- Seojoko D.S., dan Wahyuni S., 2002, *Spektroskopi Inframerah Senyawa Kalsium Fosfat Hasil Presipitasi*, *J.Makara. Sains.*, 6:3.
- Supriyantini E., Widowati I., dan Ambriyanto, 2007, *Kandungan Asam Lemak Omega-3 (Asam Linolenat) pada kerang Totok Polymesoda erosa yang Diberi Pakan Tetraselmis chuii dan Skeletonema costatum*, *J. Ilmu Kelautan* 12(2) : 97-104.
- Suryadi, 2011, *Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Basah*, Universitas Indonesia, Fakultas Teknik, Depok, (Tesis).
- Stumm, W., dan Morgan, J.J., 1981, *Aquatik Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Water*, Third Edition, John Willey & Sons. Inc., New York,
- Walendra, Y., 2012, *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Berpori dari Cangkang Kerang darah dengan Porogen lilin Lebah*, Institut Pertanian Bogor, Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Bogor, (Skripsi).