



Sintesis Nanohidroksiapatit Berbahan Cangkang Keong Sawah (*Pila ampullacea*) dengan Variasi Konsentrasi H_3PO_4 Menggunakan Metode *Ultrasound Assisted Precipitation*

Achmad Dwitama Karisma^{1*}, Oktavianus Nugroho Kriswanto¹, dan Renda Rachmaningtrias¹

¹Program Studi Teknologi Rekayasa Kimia Industri, FV, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, 60111, Indonesia

*E-mail: dwitama@its.ac.id

Abstract

Nanohydroxyapatite with the molecular formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ is a calcium phosphate compound that is most widely used in biomedical applications such as bone and dental implants due to its high biocompatibility. The synthesis of nanohydroxyapatite can be carried out using $CaCO_3$ rich materials such rice field snail shell (*Pila ampullacea*) with a composition of 93.4% $CaCO_3$. The nanohydroxyapatite synthesis method used is *Ultrasound Assisted Precipitation*. Calcium obtained from the natural material of rice field snail shell (*Pila ampullacea*) was reacted with H_3PO_4 precursor at variable 0.3; 0.5; 0.8; 1; 1.3 M until a precipitate of nanohydroxyapatite particles was formed. To determine the effect of H_3PO_4 concentration, analysis was conducted on the characteristics of the synthesized nanohydroxyapatite. The SEM-EDX analysis revealed a Ca/P ratio of 1.59-1.72 with spherical particle morphology. The FTIR analysis indicated the presence of hydroxyapatite in the sample through the P-O and O-H functional groups.

Keywords: Biomaterial; Nanohydroxyapatite; Rice Field Snail Shell; *Ultrasound Assisted Precipitation*

Pendahuluan

Hidroksiapatit merupakan senyawa mineral dari kelompok mineral apatit dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Struktur kristal hidroksiapatit dapat berupa monoklinik atau heksagonal. Hidroksiapatit memiliki rasio Ca/P 1,67 (Mozartha, 2015). Hidroksiapatit (HAp) memiliki kemiripan dengan komponen mineral anorganik tulang dan gigi karena sekitar 65% mineral anorganik tulang tersusun atas HAp.

Hidroksiapatit dalam skala nanometer atau bisa disebut dengan nanohidroksiapatit mempunyai sifat bioaktivitas yang lebih baik daripada hidroksiapatit, karena memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan hidroksiapatit dengan ukuran partikel yang lebih besar. Selain itu ukuran nano pada hidroksiapatit dapat meningkatkan mineralisasi seluler secara in vivo dan dapat diserap lebih kuat ke dalam lapisan enamel. Hidroksiapatit berskala nano memiliki potensi untuk merevolusi teknik implantasi jaringan keras, khususnya perbaikan tulang dan gigi, serta sistem penghantaran obat (Nur *et al.*, 2013).

Untuk mendapatkan HAp ini, maka sumber yang dapat digunakan adalah material yang memiliki tingkat kalsium yang tinggi (Fadhilah and Jalil, 2016). Saat ini sedang dikembangkan pembuatan HAp dari bahan alam yang memiliki kandungan kalsium tinggi seperti tulang ikan, cangkang kerang, cangkang siput dan cangkang telur (Sugeng and Puji Astuti, 2015). Pada penelitian ini digunakan cangkang keong sawah (*Pila ampullacea*) untuk pembuatan HAp karena keberadaannya yang melimpah secara alami. Bagian cangkang merupakan limbah yang meliputi 83-85% dari berat total keong sawah (Dahlan, Asra and Winata, 2020). Sebagian besar komponen penyusun cangkang keong sawah adalah $CaCO_3$, kemudian dikalsinasi akan diperoleh CaO yang merupakan penyusun utama HAp. Sehingga cangkang keong sawah berpotensi sebagai prekursor kalsium dalam sintesis HAp (Siregar *et al.*, 2018).

Sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan berbagai metode salah satunya metode *Ultrasound Assisted Precipitation*. Metode *Ultrasound Assisted Precipitation* memiliki beberapa keunggulan diantaranya menggunakan temperatur reaksi rendah, biaya murah, pengoperasian sintesis sederhana dan kemurnian tinggi (Sadat-Shojai *et al.*, 2013). Metode *Ultrasound Assisted Precipitation* terdiri atas pengadukan magnet dan bantuan gelombang ultrasonik untuk menghasilkan campuran yang homogen. Perlakuan sonikasi dapat digunakan untuk mempercepat proses pelarutan suatu materi dengan prinsip pemecahan reaksi intermolekuler sehingga membentuk partikel berukuran nano (Candani *et al.*, 2018).

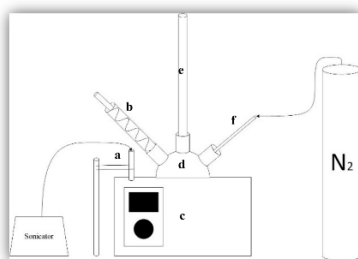
Pada penelitian ini, sumber CaO yang digunakan diperoleh dari limbah cangkang keong sawah (*Pila ampullacea*) sebagai gugus kalsium. Sedangkan pelarut yang digunakan adalah H_3PO_4 sebagai gugus fosfat. Hidroksiapatit



dipengaruhi oleh konsentrasi Ca/P untuk mengetahui kemurnian hasil sintesis. Variasi perbandingan konsentrasi Ca/P yang digunakan pada sintesis hidroksiapatit dengan metode *Ultrasound Assisted Precipitation* dapat mempengaruhi kristalinitas akhir, ukuran kristal dan bentuk. Semakin tinggi perbandingan konsentrasi Ca/P maka semakin tinggi kemurnian produk hidroksiapatit yang dihasilkan (Syafaat and Yusuf, 2019). Hasil sintesis nHAp dikarakterisasi dengan uji FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan SEM-EDX untuk mengetahui struktur morfologi serta perbandingan rasio Ca/P hidroksiapatit.

Metode Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu *aquadest*, limbah cangkang keong sawah dan asam fosfat (H_3PO_4). Alat yang digunakan pada penelitian ini diantaranya *furnace*, kertas saring Whatman 42, erlenmeyer, gelas ukur, kondensor, labu leher tiga, *waterbath*, *sonicator*, statif dan klem *holder*, *hotplate stirrer*, buret, dan corong gelas. Skema alat penelitian yang digunakan ditunjukkan pada gambar sebagai berikut.

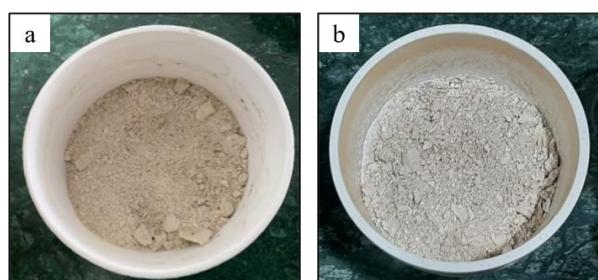


Gambar 1. Skema Peralatan Sintesis Metode *Ultrasound Assisted Precipitation* (a. Sonikator; b. Kondensor; c. Waterbath; d. Labu Leher Tiga; e. Buret; f. Tabung Nitrogen)

Pembuatan nanohidroksiapatit diawali dengan *pretreatment* limbah cangkang keong dengan mencuci cangkang hingga bersih, dikeringkan, serta dihaluskan. Kemudian cangkang yang telah halus dikalsinasi dengan alat *furnace* pada suhu $1000^{\circ}C$ selama 8 jam. Proses ini bertujuan untuk menghilangkan komponen organik, seperti oksigen (O_2), karbonat, hidroksida, dan zat-zat lain yang mencemari sehingga mengakibatkan pengurangan massa, serta mengubah $CaCO_3$ menjadi CaO (Siregar *et al.*, 2018). Hasil kalsinasi berupa CaO akan disintesis menjadi hidroksiapatit dengan mereaksikan dengan H_3PO_4 pada konsentrasi 0,3 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; 1,3 M menggunakan metode *Ultrasound Assisted Precipitation*. Larutan H_3PO_4 diteteskan ke dalam larutan $Ca(OH)_2$ dan diradiasikan dengan gelombang ultrasonik melalui sonikator agar larutan H_3PO_4 dapat homogen dengan larutan $Ca(OH)_2$. Setelah itu larutan diaduk dengan magnetic stirrer selama 30 menit pada suhu $50^{\circ}C$. Endapan yang terbentuk dicuci dan dikeringkan di dalam oven pada suhu $100^{\circ}C$ selama 3 jam. Kemudian endapan disintering pada suhu $800^{\circ}C$ selama 6 jam. Untuk mengetahui hasil hidroksiapatit yang telah disintesis, maka dilakukan karakterisasi morfologi menggunakan SEM-EDX, kristalinitas menggunakan XRD, dan gugus fungsi menggunakan FTIR.

Hasil dan Pembahasan

Gambar 2 menunjukkan hasil tahap pre-treatment pada cangkang keong sawah. Cangkang keong sawah sebelum dikalsinasi memiliki warna kecoklatan, sedangkan setelah dikalsinasi warna berubah menjadi putih tulang. Analisa XRF dilakukan untuk mengetahui kandungan CaO pada cangkang keong sawah sebelum dan sesudah proses kalsinasi pada tahap pre-treatment..

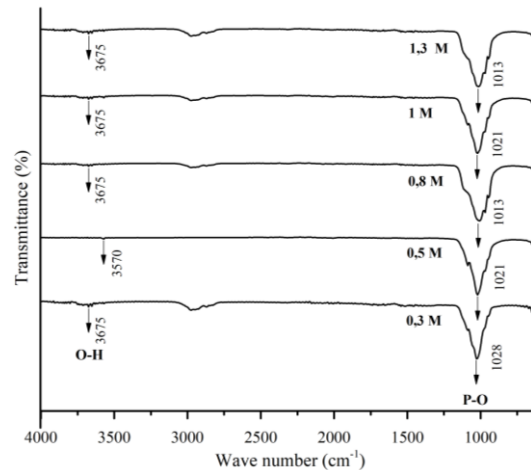


Gambar 2. (a) Cangkang Keong Sawah Sebelum Kalsinasi (b) Cangkang Keong Sawah Setelah Kalsinasi

Hasil analisa XRF yang dilakukan pada cangkang keong sawah setelah dikalsinasi menunjukkan kandungan CaO 99,5%. Perbandingan kadar kalsium dalam cangkang kerang sebesar 44,39% dan cangkang telur sebesar 40,48%, kandungan kalsium dalam cangkang keong sawah lebih tinggi. Kandungan kalsium yang tinggi dalam cangkang keong

sawah menjadikannya bahan baku yang ideal untuk sintesis HA. Oleh karena itu, cangkang keong sawah dapat digunakan sebagai sumber kalsium yang potensial untuk sintesis Hap. (Sugeng and Puji Astuti, 2015).

Sumber fosfat yang digunakan yaitu asam fosfat (H_3PO_4). Asam fosfat dipilih karena hasil samping yang dihasilkan oleh reaksi $Ca(OH)_2$ dan H_3PO_4 dalam sintesis Hap hanyalah air (Gopinath et al., 2015). Penelitian ini menggunakan variasi konsentrasi prekursor asam fosfat sebagai gugus fosfat, karena parameter konsentrasi H_3PO_4 ini dapat mempengaruhi ukuran, bentuk, dan luas permukaan dari partikel hidroksiapatit. Hidroksiapatit yang telah disintesis kemudian dilakukan sintering pada suhu $800^\circ C$ selama 6 jam yang bertujuan untuk memperoleh fasa murni HAp serta meningkatkan derajat kristalinitas dari HAp yang disintesis. HAp yang telah disintesis dan disintering memiliki bentuk serbuk dan berwarna putih.

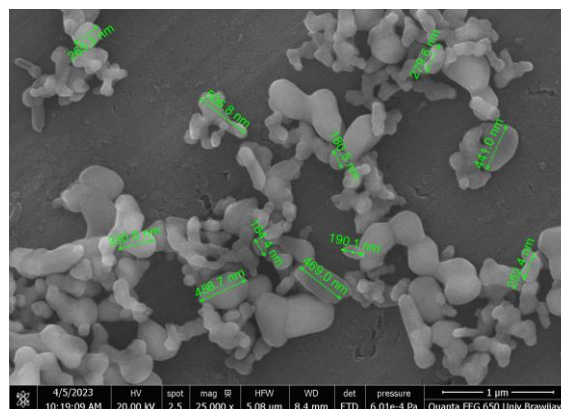


Gambar 4. Hasil Uji FTIR Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Keong Sawah

Analisis gugus fungsional menggunakan instrumen FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dari hidroksiapatit secara kualitatif berdasarkan absorbansinya terhadap sinar inframerah (Afifah and Cahyaningrum, 2020). Spektra FTIR pada grafik menunjukkan adanya gugus fungsi O-H yang ditunjukkan pada gelombang 3675 cm^{-1} untuk konsentrasi 0,3M; 0,8M; 1M; dan 1,3M serta 3570 cm^{-1} pada variabel konsentrasi 0,5M. Kurniawan et al (2019) menjelaskan bahwa puncak yang terdeteksi pada bilangan gelombang $3.400\text{ cm}^{-1} - 3.600\text{ cm}^{-1}$ merupakan indikasi adanya gugus hidroksil.

Grafik hasil uji FTIR juga menunjukkan adanya gugus fungsi P-O yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1028 cm^{-1} pada konsentrasi 3M, 1021 cm^{-1} pada konsentrasi 0,5M dan 1M, serta 1013 cm^{-1} pada konsentrasi 0,8M dan 1,3M. Gugus fungsi fosfat (PO_4^{3-}) muncul pada rentang bilangan gelombang $1000-1150\text{ cm}^{-1}$. Gugus fungsi yang teramati pada FTIR sintesis HAp memiliki pola yang menunjukkan adanya gugus hidroksil dan gugus fosfat yang merupakan karakteristik dari senyawa hidroksiapatit (Kurniawan, Hartini and Cahyanti, 2019).

Berdasarkan hasil perbandingan karakterisasi gugus fungsi hidroksiapatit pada konsentrasi asam fosfat yang berbeda menunjukkan bahwa hidroksiapatit yang disintesis telah terbentuk gugus fungsi OH^- dan PO_4^{3-} , dimana gugus-gugus tersebut merupakan ciri yang dimiliki oleh hidroksiapatit. Besarnya konsentrasi prekursor fosfat yang digunakan pada saat sintesis tidak mempengaruhi secara signifikan terhadap gugus fungsi yang dihasilkan.



Gambar 5. Hasil Uji SEM Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Keong Sawah

Gambar 5 menunjukkan mikrostruktur partikel hidroksiapatit dari cangkang keong sawah. Bentuk hidroksiapatit yang telah disintesis tidak seragam namun cenderung bulat. Ukuran partikel hidroksiapatit yang dihasilkan beragam dalam rentang 184,4 – 506,8 nm. Dengan ukuran partikel tersebut dapat dikatakan hidroksiapatit yang telah disintesis merupakan partikel berukuran nano. Nanopartikel adalah suatu partikel yang memiliki ukuran 10-1000 nm (Anitha and Pandya, 2014).

Tabel 1. Hasil Uji EDX Hidroksiapatit pada Berbagai Konsentrasi Asam Fosfat

Konsentrasi (M)	Rasio Ca/P
0,3	1,60
0,5	1,68
0,8	1,72
1	1,58
1,3	1,67

Hasil uji EDX didapatkan %Atom dari sampel sehingga dapat dihitung besarnya rasio Ca/P. Rasio Ca/P untuk variabel 0,3; 0,5; 0,8; 1; dan 1,3 M secara berturut-turut yaitu 1,6; 1,68; 1,72; 1,58; dan 1,67. Nilai Ca/P yang dihasilkan berada pada rentang 1,58 – 1,72 dimana hal tersebut mendekati dengan rasio Ca/P hidroksiapatit yang sesuai dengan ISO 13175-3 yaitu sebesar 1,67. Pemanfaatan hidroksiapatit dalam tubuh diharuskan memiliki rasio Ca/P 1,67. Menurut Leni dan Hariyani (2021) Hidroksiapatit adalah kalsium fosfat biokeramik yang digunakan sebagai bahan cangkang tulang dengan perbandingan rasio Ca/P 1,67. Hasil Ca/P yang mendekati teoritis ini dikarenakan pada saat sintesis dilakukan, penggunaan prekursor fosfat dan kalsium sesuai dengan stoikiometri hidroksiapatit. Penelitian terdahulu melakukan sintesis hidroksiapatit pada berbagai variabel konsentrasi prekursor fosfat, namun tidak sesuai dengan perhitungan stoikiometri mendapatkan hasil rasio Ca/P yang tidak sesuai dengan teoritis. Hal tersebut dikarenakan adanya kelebihan reaktan (Pham *et al.*, 2013).

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa cangkang keong sawah berpotensi sebagai prekursor material pembentukan hidroksiapatit. Hasil pengujian FTIR didapatkan adanya gugus fungsi OH⁻ dan PO₄³⁻ yang menandakan adanya senyawa apatit. Hasil uji EDX menunjukkan rasio Ca/P Hap mendekati teoritis 1,67. Serta pengujian SEM menunjukkan material Hap berbentuk tidak seragam dan cenderung bulat dengan ukuran partikel berada pada rentang 91,5 – 741,1 nm.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kami sampaikan pada pihak terkait yang telah membantu kelancaran penelitian ini, Hibah riset program inovasi dan hilirisasi penelitian dana HETI ADB - ITS, dan Departemen Teknik Kimia Industri Fakultas Vokasi ITS.

Daftar Pustaka

- Afifah, F. and Cahyaningrum, S. E. Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dari tulang sapi (Bos taurus) menggunakan teknik kalsinasi. *UNESA Journal of Chemistry* 2020; 9 (3): 189–196.
- Anitha, P. and Pandya, H. M. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Nano Hydroxyapatite Via a Novel Sol Gel Method. *Nanotechnology Research and Practice* 2014; 3 (3): 120–126.
- Candani, D. *et al.* A Review Pemanfaatan Teknologi Sonikasi. *INA-Rxiv* 2018; (26): 1–9.
- Dahlan, K., Asra, D. Y. and Winata, B. C. Synthesis of calcium phosphate compound from paddy field snail shells (pila ampullacea) as calcium precursor. *Journal of Physics: Conference Series* 2020; 1485 (1).
- Fadhilah, N. and Jalil, Z. Sintesis Hidroksiapatit yang Berasal dari Tulang Sapi Aceh Synthesis of Natural Hydroxyapatite from Aceh's Bovine Bone 2016; 5 (2): 19–21.
- Kurniawan, A. M., Hartini, S. and Cahyanti, M. N. The effect of Phosphate Concentration on Ca/P Ratio of Hydroxyapatite from Ceramic Industrial Gypsum Waste. *Eksakta: Jurnal Ilmu-Ilmu MIPA* 2019; 19 (1): 46–56.
- Leni, A. and Hariyani, N. A. Hidroksiapatit Sebagai Salah Satu Bahan Yang Paling Umum Digunakan Pada Cangkang Tulang: Tinjauan Pustaka. *B-Dent: Jurnal Kedokteran Gigi Universitas Baiturrahmah* 2021; 8 (2): 172–178.
- Mozartha, M. Hidroksiapatit Dan Aplikasinya Di Bidang Kedokteran Gigi. *Cakradonya Dent J* 2015; 7 (2)(2): 807–868.
- Nur, A. *et al.* Sintesis Hidroksiapatit Berukuran Nano Dengan Metode Elektrokimia Dibantu EDTA. 2013; 11 (4): 199–207.
- Pham, T. T. T. *et al.* Impact of physical and chemical parameters on the hydroxyapatite nanopowder synthesized by chemical precipitation method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2013; 4 (3)
- Sadat-Shojai, M. *et al.* Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*



2013; 9 (8): 7591–7621.

- Siregar, R. F. *et al.* Sintesis Biomaterial Hidroksiapatit Porous dengan Prekursor Cangkang Keong Mas dan Porogen Pati Sukun (*Artocarpus altilis*). *Seminar Nasional Teknik Kimia Ecosmart* 2018; 195–202.
- Sugeng, B. and Puji Astuti, L. Sintesis Hidroksiapatit Dari Cangkang Keong Sawah (*Bellamya javanica*) Dengan Metode Simultan Presipitasi Pengadukan Berganda (Hydroxyapatite Synthesis from Garden Snail (*Bellamya javanica*) Using Precipitation Double Stirring Simultaneous Method). 2015; 10: 284–293.
- Syafaat, F. Y. and Yusuf, Y. Influence of Ca / P Concentration on Hydroxyapatite (HAp) from Asian Moon Scallop Shell (*Amusium Pleuronectes*). 2019; 12 (3): 357–362.

