

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Teori Umum

II. 1. 1. Kupang Putih

Kupang putih (*Corbula faba*) merupakan salah satu jenis kerang yang masuk dalam phylum moluska. Jenis kupang ini berbentuk cembung lateral dan mempunyai cangkang dengan dua belahan serta engsel dorsal yang menutup seluruh tubuh. Kupang ini mempunyai bentuk kaki seperti bagian tubuh lainnya, yaitu cembung lateral sehingga disebut pelecypoda kaki kapak.

Dalam tata nama atau sistematika, jenis kupang putih diklasifikasikan sebagai berikut.



Gambar 2.1 Cangkang Kupang (*Corbula Faba*) (sumber : Izzah, 2018)

Phylum	: Mollusca
Class	: Pelecypoda
Ordo	: Vilobransia
Family	: Corbulidae
Genus	: Corbula
Spesies	: Corbula Faba Hinds

Kupang putih termasuk biota pantai, hidup didasar perairan berlumpur atau berpasir dan konsentrasi terbesar terdapat pada muara-muara sungai. Kupang putih memiliki panjang antara 1 cm – 2 cm dan lebarnya 5 mm – 12 mm. Warna kulit



putih buram, makin tua umur kupang tersebut warna kulitnya akan makin buram dan terdapat belang hitam. Jenis kupang putih ini seringkali disebut kupang beras. Gambar 2.1 Cangkang Kupang (*Corbula Faba*) (sumber: Izzah, 2018) Kupang merupakan salah satu hasil perikanan laut yang masuk dalam kelompok kerang-kerangan. Kupang memiliki kandungan gizi yang cukup tinggi, khususnya kandungan protein. Komponen gizi yang terkandung dalam daging kupang meliputi kadar air 72,96%, kadar abu 3,80%, protein 9,05%, lemak 1,50%, dan karbohidrat 1,02% (Prayetno dan Susanto, 2001:15). Seperti cangkang telur, cangkang kupang tersusun dari kalsium karbonat (CaCO_3), cangkang kupang mengandung sekitar 98% kalsium karbonat dan 2% kandungan organik termasuk khitin (Arias, 2002:4).

II.1.1.1 Kandungan Cangkang Kupang

Pada cangkang kerang terdapat kandungan CaCO_3 sebesar 95 – 99% berat. Sehingga sangat baik untuk dijadikan sebagai bahan baku adsorben. Dengan cara kalsinasi, maka akan dihasilkan senyawa pengaktif yaitu CaO . Dengan rumus kimia sebagai berikut :



(Anugrah, 2015)

II.1.2 Fosfor atau Phosphor (P)

Fosfor adalah makro nutrien paling penting kedua yang diperlukan oleh tanaman, di samping nitrogen. Sebagian besar tanah memiliki jumlah fosfor yang besar, tetapi sebagian besar terikat pada konstituen tanah. Tanah dengan fosfor total rendah dapat ditambah dengan pupuk fosfat tetapi tidak mampu menahan fosfat yang ditambahkan. Sekitar 75-90% dari pupuk fosfat kimia yang ditambahkan diendapkan oleh *kompleks metalcation* dan dengan cepat menjadi tetap di tanah dan memiliki dampak jangka panjang pada lingkungan dalam hal eutrofikasi, penipisan kesuburan tanah, dan jejak karbon.

(Kalayu, 2019)



II.1.3 Kalsium

Kalsium adalah salah satu unsur penting di dalam tubuh. Jumlah kalsium di dalam tubuh berkisar antara 1,5-2% dari berat badan orang dewasa, walaupun pada bayi kalsium hanya sedikit yaitu 25-30 gram. Namun, setelah usia 20 tahun akan terjadi penempatan sekitar 1.200 gram kalsium dalam tubuh. Jumlah ini terdiri dari 99% kalsium yang berada di dalam jaringan keras yaitu pada tulang dan gigi selebihnya tersebar luas di dalam tubuh. Kalsium dapat membentuk tulang dengan bekerja sama dengan fosfor, magnesium, tembaga, mangan, seng, boron, flourida, vitamin A,C,D dan trace element, trace element adalah mineral yang dibutuhkan di dalam tubuh dalam jumlah yang kecil

(Wirakusuma, 2007: 33).

II.1.4 Hidroksiapatit

Hidroksilapatit, atau juga disebut hidroksiapatit (HA), adalah bentuk mineral alami kalsium apatit dengan rumus $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, tetapi biasanya ditulis $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ untuk menunjukkan bahwa sel satuan kristal terdiri dari dua entitas. Hidroksilapatit adalah anggota terakhir hidroksil kelompok apatit kompleks. Ion $-\text{OH}$ dapat digantikan oleh fluorida, klorida atau karbonat, memproduksi fluorapatit atau klorapatit. Ini mengkristal dalam sistem kristal heksagonal. Bubuk hidroksilapatit murni berwarna putih. Namun, apatit alami juga bisa, berwarna coklat, kuning, atau hijau, sebanding dengan perubahan warna dari fluorosis gigi.

Hingga 50% dari berat tulang adalah bentuk modifikasi dari hidroksilapatit (dikenal sebagai mineral tulang). Hidroksiapatit yang kekurangan kalsium berkarbonasi adalah mineral utama yang menyusun email gigi dan dentin. Kristal hidroksilapatit juga ditemukan dalam kalsifikasi kecil (dalam kelenjar pineal dan struktur lainnya) dikenal sebagai *corpora arenacea* atau “pasir otak.” Hidroksilapatit termasuk kategori kelompok Apatit minela Fosfat dengan berat molekul 502,31 gr dengan specific gravity, SG 3,14–3,21 (pengukuran), 3,16 (perhitungan).

(Ansar, 2014)



Kerusakan tulang saat ini merupakan masalah utama dalam bidang orthopedi, baik karena kecelakaan atau osteoporosis. Kemajuan teknologi yang pesat sangat menunjang upaya pengembangan bahan- bahan pengganti struktur jaringan tulang dan gigi yang baik, murah dan tidak menimbulkan efek negatif. Salah satu material yang telah menarik banyak perhatian sebagai bahan pengganti pada kerusakan tulang dan gigi karena kesamaan kristalografik dan kimianya dengan berbagai jaringan kapur pada vertebrata adalah hidroksiapatit (HAp) dengan rumus $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Namun dari segi ekonomi, harga hidroksiapatit sangat mahal dan masih impor. Harga hidoksiapatit sekitar Rp 300.000/gram (Merck, 2016) dan menurut Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT) harga hidroksiapatit impor mencapai Rp 1 juta per gram nya. Hidroksiapatit sintetik, dapat dibuat menggunakan bahan dasar sumber kalsium dari bahan kimia seperti $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 atau dari bahan bentukan alam seperti batu kapur dan bahan bioanorganik seperti tulang, kulit kerang, coral atau kulit telur.

(Agustiyanti, 2018)

II.1.5 Karakteristik Hidroksiapatit

II.1.5.1. Sifat Mekanik

Sifat mekanik dari hidroksiapatit bergantung pada porositas mikro yang tersisa, ukuran butir, adanya pengotor, proses pembuatan dan distribusi kekuatan (Suryadi, 2011). Nilai kekuatan hidroksiapatit berbeda – beda dari tiap peneliti yaitu 917 MPa untuk kekuatan tekan dan 196 Mpa untuk kekuatan tarik (Jarcho et al., 1976), kekuatan tekan 3000 kg/cm² (294 MPa), kekuatan tekuk 1500 kg/cm² (147 MPa), dan kekerasan Vickers 350 kg/mm² (3.43 GPa) (Kato et al., 1979) dan kekuatan tekuk 38 – 250 MPa, kekuatan tekan 120 – 900 MPa, dan kekuatan tarik 38 – 300 Mpa (Suchanek dan Masahiro, 1998). Hidroksiapatit stabil pada suhu dan pH tubuh manusia yaitu suhu 37°C dan pH 7 (Neuman dan Neuman, 1958). Hidroksiapatit memiliki rasio atom Ca/P adalah 1,67 dan densitas 3,19 g/ml (Ferraz et al., 2004). Rasio molar Ca/P berpengaruh terhadap kekuatan dari hidroksiapatit yang disintesis. Semakin besar rasio molar Ca/P maka kekuatan semakin meningkat dan mencapai nilai maksimum disekitar rasio Ca/P ~1,67 (HAp stoikoimetri) dan akan



Laporan Penelitian

SINTESIS HIDROSIAPATIT DARI LIMBAH CANGKANG KUPANG DENGAN METODE PRESIPITASI

menurun ketika rasio molar Ca/P besar dari 1,67 (Pudjiastuti, 2012). Semakin rendah nilai rasio molar Ca/P maka semakin bersifat asam dan semakin mudah larut (Koutsoukos et al., 1980). Tidak semua kelompok senyawa kalsium ortofospat bisa diaplikasikan pada implantasi di dunia medis. Hanya yang memiliki rasio Ca/P besar dari 1 yang bisa diaplikasikan, rasio Ca/P kecil dari 1 akan mudah larut. Hal ini disebabkan solubilitas tingkat keasamannya yang tinggi sehingga tidak cocok untuk implantasi (Suryadi, 2011). Jenis kalsium ortofosfat dan rasio Ca/P nya dapat dilihat pada Tabel 2.1.1

Mineral	Formula	Ca/P
<i>Monocalcium phosphate monohydrate</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
<i>Monocalcium phosphate anhydrous</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5
<i>Dicalcium phosphate anhydrous</i>	CaHPO_4	1
<i>Dicalcium phosphate dihydrate</i>	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
<i>Octacalcium phosphate (OCP)</i>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
<i>α-Tricalcium phosphate (α-TCP)</i>	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
<i>β-Tricalcium phosphate (β-TCP)</i>	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
<i>Amorphous calcium phosphate (ACP)</i>	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3 - 4,5$; 15-20% H_2O	1 – 2,2
<i>Calcium deficient hydroxyapatite (CDHA)</i>	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	1,5-1,67
<i>Hydroxyapatite (HAp)</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
<i>Fluorapatite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,67



Laporan Penelitian

SINTESIS HIDROSIAPATIT DARI LIMBAH CANGKANG KUPANG DENGAN METODE PRESIPITASI

<i>Oxyapatite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67
<i>Tetracalcium phosphate</i> (TTCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2

Tabel 2.1.1 Jenis Kalsium Ortofosfat dan Rasio Ca/P

II.I.5.2 Sifat Kimia

Sifat kimia penting dari hidroksiapatit adalah *biocompatible*, *bioactive* dan *bioresorbable* (Pudjiastuti, 2012). Sifat *biocompatible* adalah sifat dimana material tersebut tidak menyebabkan reaksi penolakan dari sistem kekebalan tubuh manusia karena dianggap benda asing. *Bioactive material* adalah kemampuan material bereaksi dengan jaringan dan menghasilkan ikatan kimia yang sangat baik (Firman et. Al, 2006). Sedangkan *bioresorbable material* adalah material yang berperan dalam proses dinamis pembentukan dan reabsorpsi yang terjadi di dalam jaringan tulang, dengan demikian material *bioresorbable* digunakan sebagai *scaffolds* atau pengisi (*filler*) yang menyebabkan mereka berinfiltrasi dan bersubstitusi ke dalam jaringan.

(Yahya, 2016)

II.1.6 Macam Hidroksiapatit

Menurut (Prabaningtyas, 2015) hidroksiapatit dapat dibedakan berdasarkan ion yang menggantikan gugus penyusun hidroksiapatit dan berdasarkan ukuran serbuknya. Berikut ini macam-macam-macam hidroksiapatit:

A. Berdasarkan gugus penyusunnya

Salah satu ion yang banyak menggantikan gugus penyusun hidroksiapatit adalah ion karbonat. Terdapat dua mekanisme substitusi gugus karbonat dalam senyawa hidroksiapatit yaitu pada saat proses pemanasan dengan temperatur rendah ion karbonat menggantikan gugus posfat menghasilkan apatit karbonat tipe B sedangkan pada saat proses pemanasan dengan temperatur tinggi ion karbonat menggantikan gugus karboksil menghasilkan apatit tipe A.



B. Berdasarkan Bentuk

Hidroksiapatit dapat digunakan dalam bentuk serbuk maupun bentuk blok untuk menggantikan cacat tulang yang terjadi karena kanker tulang. Berdasarkan penelitian Rocha (2005) hidroksiapatit yang berasal dari pengolahan serbuk memiliki potensi yang besar sebagai pengganti tulang karena sifatnya yang mudah terserap 20 oleh tulang dan dapat diterima oleh tubuh. Terdapat dua macam hidroksiapatit serbuk yaitu hidroksiapatit ukuran mikro dan nano.

Hidroksiapatit dengan ukuran mikro memiliki luas permukaan yang kecil dan memiliki ikatan kristal yang kuat sehingga mudah diserap oleh tubuh, meningkatkan biostabilitas dan kekuatan sedangkan hidroksiapatit dengan struktur nano memiliki kerapatan, kekuatan dan sifat yang bioaktif yang lebih baik

(Prabaningtyas, 2015)

II.1.7 Metode Pembuatan Hidroksiapatit

Metode sintesis hidroksiapatit pada umumnya dapat dilakukan atau dibuat dengan beberapa cara seperti metode presipitasi, sol gel dan hidrotermal.

II.1.7.1 Metode Hidrotermal

Sintesis hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembentukan material (kristal) didalam air panas pada tekanan tinggi, dimana temperatur reaksi dapat dinaikkan diatas titik didih air dan pencapaian tekanan dari saturasi uap air .

(Sitohang, 2016)

II.1.7.2 Metode Sol – Gel

Sol-gel adalah sebuah metode efektif untuk sintesis hidroksiapatit, metode ini dapat memberikan pencampuran pada tingkat kalsium dan fosfor yang mampu meningkatkan sifat kimia dari hidroksiapatit yang dihasilkan. Sejumlah kombinasi prekursor kalsium dan fosfor dipergunakan untuk sintesis hidroksiapatit menggunakan proses sol-gel. Metode sol-gel merupakan suatu proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dan temperatur rendah, dimana dalam



proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair (gel) (Bahri, 2015: 47). Reaksi kimia diperlukan untuk membentuk struktur apatit sangat bergantung pada sifat kimia dari masing-masing prekursor. Prekursor yang biasa digunakan yaitu asam posfat (H_3PO_4), penxid pospat (P_2O_5) dan trietil pospat. Temperatur yang dibutuhkan untuk membentuk fasa apatit adalah $> 600^\circ C$

(Muliati, 2016)

II.2. Landasan Teori

II.2.1. Metode Presipitasi

Menurut (Purwasasmita,2008) proses presipitasi merupakan reaksi asam-basa yang menghasilkan padatan kristalin (garam hasil reaksi) serta air. Metode presipitasi ini merupakan proses dengan bahan baku yang murah, reaksi kimia relatif sederhana serta ukuran dan homogenitas ukuran partikel yang didapat cenderung baik.

Metode pengendapan atau presipitasi adalah metode yang paling terkenal dan teknik yang banyak dipergunakan untuk sintesis hidroksiapatit (HA). Hal ini karena dengan teknik ini dapat disintesis HA dalam jumlah besar tanpa menggunakan pelarut-pelarut organik dan juga dengan biaya yang tidak begitu mahal [24]. Kalsium hidroksida [$Ca(OH)_2$] dan asam fosfat (H_3PO_4) digunakan sebagai prekursor untuk reaksi tersebut seperti pada persamaan 1. Reaksi sintesis HA dengan prekursor tersebut telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti [3-4, 24, 28]. Hasil sampingan yang dihasilkan oleh reaksi ini hanyalah air dan reaksi tidak melibatkan elemen-elemen asing.



Ukuran, bentuk, dan permukaan dari partikel HA yang diperoleh dengan reaksi ini sangat sensitif terhadap laju penambahan asam fosfat dan temperatur reaksi. Laju penambahan asam fosfat erat hubungannya dengan pH yang diperoleh pada akhir sintesis dan juga pada kestabilan suspensi. Temperatur reaksi menentukan apakah



Laporan Penelitian

SINTESIS HIDROSIAPATIT DARI LIMBAH CANGKANG KUPANG DENGAN METODE PRESIPITASI

kristal HA sintetis adalah monokristalin atau polikristalin. HA yang disintesis pada temperatur rendah ($< 60^{\circ}\text{C}$) adalah monokristalin

II.2.2. Kelebihan Metode presipitasi

Beberapa keuntungan-keuntungan tersebut adalah sebagai berikut ini;

1. Hidroksiapatit yang dapat disintesis relative banyak tanpa menggunakan pelarut organik (dengan biaya yang tidak terlalu besar).
2. Proses yang sederhana dengan hasil yang besar (87%) sehingga cocok untuk produksi skala besar (industri).
3. Tidak adanya elemen kontaminan asing dan hasil sampingannya adalah air.
4. Membutuhkan reagen-reagen yang tidak mahal dan produk CaP dengan komposisi fasa yang bervariasi dapat diperoleh.
5. Meskipun proses ini bergantung pada variable-variable seperti; pH, waktu penuaan (*aging*), temperatur, dan lain-lain, tapi proses ini efektif dan tidak mahal dibandingkan dengan proses sol-gel.

(Suryadi. 2011)

II.2.3. Faktor – Faktor yang Mempengaruhi

1. Prekursor fosfat

Prekursor fosfat akan mempengaruhi komposisi dan kualitas fase kalsium fosfat yang diperoleh pada akhir sintesis. Hasil samping dari produk yang dihasilkan juga berbeda setiap penggunaan prekursor fosfat.

(Safronova. T, 2018)

2. pH

Kontrol pH dalam pengadukan menyebabkan interaksi yang baik antar reagen karena kontrol pH merupakan parameter. Nilai pH harus dikontrol secara efektif, jika tidak pada pH yang lebih rendah dari 7 dapat terjadi pembentukan Calcium Monophosphate dan Dehydrated Calcium yang dapat larut dalam air. Penurunan nilai pH akan menyebabkan pembentukan struktur apatit yang kekurangan Calcium. Derajat pH juga mempengaruhi tingkat kemurnian serta morfologi dari



kristal yang terbentuk. Pembentukan kalsium phosphate khususnya Hidroxyapatite akan terjadi dengan baik pada pH 9-11.

(Suryadi, 2011)

3. Suhu Reaksi

Kenaikan suhu reaksi pada pembuatan kalsium fosfat akan meningkatkan derajat kristalinitas. Suhu yang lebih tinggi diperlukan untuk meningkatkan laju reaksi pembentukan kalsium fosfat, walaupun pengendapan kalsium fosfat juga dapat terjadi pada suhu kamar. Suhu reaksi menentukan apakah kristal kalsium fosfat adalah monokristalin atau polikristalin. Untuk pembentukan kalsium jenis hidroxyapatite suhu terbaik terjadinya reaksi pada 600 – 700C.

(Herawaty, 2014)

4. Waktu Presipitasi

Semakin lama waktu pembentukan kalsium fosfat, fase kalsium fosfat semakin semikristalin. Selain itu, semakin lama waktu presipitasi jumlah produk utama cenderung semakin besar.

(Sinambela, 2012)

5. Suhu Sintering

Besarnya suhu sintering berpengaruh pada persentase derajat kristalinitas yang terbentuk. Derajat kristalinitas merupakan besaran yang menyatakan banyaknya kandungan kristal dalam suatu material. Semakin besar suhu sintering maka semakin besar persentase derajat kristalinitasnya. Pada pembentukan hidroxyapatite digunakan suhu sintering 10000 – 12000C untuk mendapatkan hasil yang baik.

(Selvia, 2012)



6. Waktu Sintering

Semakin lama waktu sintering maka semakin baik kualitas kalsium yang dihasilkan.

(Hardiyanti, 2013)

II.2.4. Analisa X-ray Diffractometer (XRD)

X-ray Diffractometer (XRD) menggunakan prinsip difraksi untuk mengetahui struktur kristal, fasa dan derajat kristalinitas, parameter kisi, kualitas suatu bahan, serta dapat mengetahui jenis unsur dan senyawa yang terkandung dalam material secara kualitatif. Prinsip kerja XRD yaitu ketika sinar-x ditembakkan pada material akan terjadi interaksi antara elektron dalam atom. Beberapa foton hasil tumbukan akan mengalami pembelokan dari arah datang awal ketika foton sinar-x bertumbukan dengan electron. Difraksi sinar x oleh atom-atom yang tersusun didalam kristal akan menghasilkan pola yang berbeda tergantung pada konfigurasi atom-atom pembentuk kristal dan akan diperoleh informasi berupa posisi puncak pada sudut 2θ dari 10 hingga 80 . Pengaturan sudut goniometer atau pendeteksi intensitas sinar pada XRD akan menghasilkan grafik hubungan antara sudut dan intensitas sinar x. Grafik hasil XRD kemudian akan secara otomatis dicocokkan dengan grafik difraksi senyawa standardnya yang dimiliki database Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).



II.3. Hipotesa

Berdasarkan literatur jurnal dan pemikiran, peneliti menyatakan hipotesis dari penelitian ini yaitu, proses pembuatan hidroksiapatit dari limbah cangkang kupang dengan memvariasikan suhu furnace dan konsentrasi pelarut dapat menghasilkan Produk Hidroksiapatit terbaik.