

## BAB 5

### HASIL YANG DICAPAI

#### 5.1 Kalsinasi kulit kerang

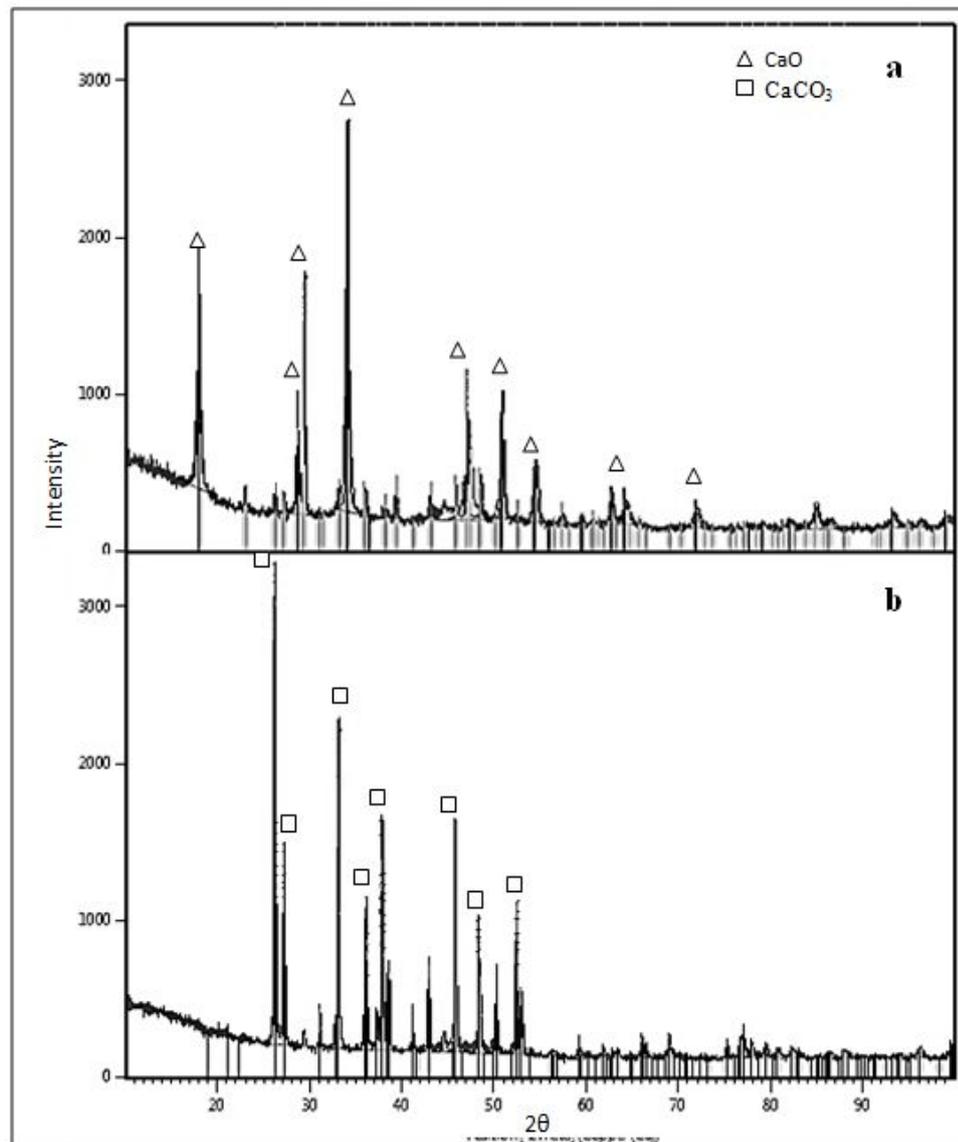
Kulit kerang darah terlebih dahulu dibersihkan, dihaluskan dan dikalsinasi di dalam furnace pada suhu 1000°C selama 24 jam dengan tujuan untuk mengubah kandungan  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$ . Gambar 5.1 merupakan kulit kerang darah yang digunakan dalam penelitian ini.



**Gambar 5.1** Kulit kerang darah yang digunakan

Proses kalsinasi kulit kerang dengan suhu 1000°C selama 24 jam ini dilakukan berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Muntamah [2011] dan memperoleh hasil serupa dimana  $\text{CaCO}_3$  terdekomposisi menjadi  $\text{CaO}$ . Gambar 5.2 adalah hasil analisa XRD kulit kerang halus sebelum dan sesudah kalsinasi dimana terlihat bahwa hampir keseluruhan  $\text{CaCO}_3$  terdekomposisi menjadi  $\text{CaO}$ . Seperti yang terlihat pada reaksi berikut:





**Gambar 5.2** Hasil XRD kulit kerang halus (a) sesudah dan (b) sebelum kalsinasi

Kandungan CaCO<sub>3</sub> yang masih terdapat pada hasil kalsinasi menurut Muntamah [2011] disebabkan oleh kulit kerang memiliki tiga lapisan yaitu periostrakum yang terdiri atas zat tanduk, prismatic yang merupakan lapisan tebal yang terdiri dari kristal-kristal CaCO<sub>3</sub> serta nakreas yang merupakan lapisan terdalam tersusun atas kristal-kristal halus CaCO<sub>3</sub>. Ketiga lapisan tersebut membentuk cangkang yang sangat keras dan kandungan CaCO<sub>3</sub> yang sangat banyak sehingga membutuhkan waktu yang lebih lama lebih dari 24 jam untuk mendekomposisi CaO.

## 5.2 Yield hidroksiapatit yang diperoleh

CaO yang dihasilkan dari proses kalsinasi akan menjadi bahan dasar sintesis hidroksiapatit. Kadar CaO dalam bahan baku yaitu kulit kerang darah yang telah dikalsinasi diukur dengan menggunakan AAS. Persentase CaO yang diperoleh sebesar 76,2% berdasarkan bobot kering. Yield hidroksiapatit untuk berbagai variasi rasio Ca/P yang ditunjukkan pada tabel 5.1.

**Tabel 5.1** Yield hidroksiapatit hasil sintesis pada variabel rasio ca/P

Rasio Ca/P	Yield (%)
0,67	66,80
1,67	68,04
2,67	77,73

Dari data terlihat bahwa semakin besar rasio Ca/P maka yield yang dihasilkan semakin besar, dimana rasio Ca/P 2,67 memperoleh yield sebesar 77,73%. Akan tetapi rasio Ca/P 2,67 belum menjadi kondisi rasio Ca/P optimum dari sintesis hidroksiapatit pada metode ini.

**Tabel 5.2** Yield hidroksiapatit hasil sintesis pada variabel pH awal reaksi

pH awal reaksi	Yield (%)
4	69,17
6	70,35
9	77,73

Tabel 5.2 memperlihatkan pengaruh variabel pH awal reaksi terhadap yield yang dihasilkan. Berdasarkan data yang semakin besar pH awal reaksi maka yield yang dihasilkan semakin besar. Pada pH awal reaksi 9 memperoleh yield sebesar 77,73%. Kenaikan yield pada variasi pH ini dapat disebabkan karena pada pH basa merupakan kondisi yang optimum untuk sintesis hidroksiapatit [Sadat-shojai *et al*, 2012].

**Tabel 5.3** Yield hidroksiapatit hasil sintesis pada variabel suhu reaksi

Suhu (°C)	Yield (%)
70	67,70
80	71,60
90	73,0

Yield hidroksiapatit pada berbagai macam suhu yang diteliti ditunjukkan pada Tabel 5.3 dimana terlihat bahwa *yield* yang dihasilkan dipengaruhi oleh laju reaksi. Semakin meningkatnya suhu reaksi menyebabkan semakin banyak hidroksiapatit yang terbentuk karena semakin tinggi suhu reaksi akan menyebabkan susunan atom dalam sampel semakin teratur sehingga semakin banyak kristal hidroksiapatit yang terbentuk.

**Tabel 5.4** Yield hidroksiapatit pada variasi kecepatan pengadukan

Kecepatan pengadukan (rpm)	Yield (%)
200	66,60
250	69,80
300	73,0

Semakin tinggi kecepatan pengadukan akan menaikkan yield produk yang diperoleh seperti terlihat pada Tabel 5.4. Hal ini disebabkan karena ketika kecepatan pengadukan ditambah akan mempercepat terbentuknya pasta dan akan mengurangi agglomerasi sehingga menyebabkan pembentukan kristal-kristal hidroksiapatit lebih banyak.

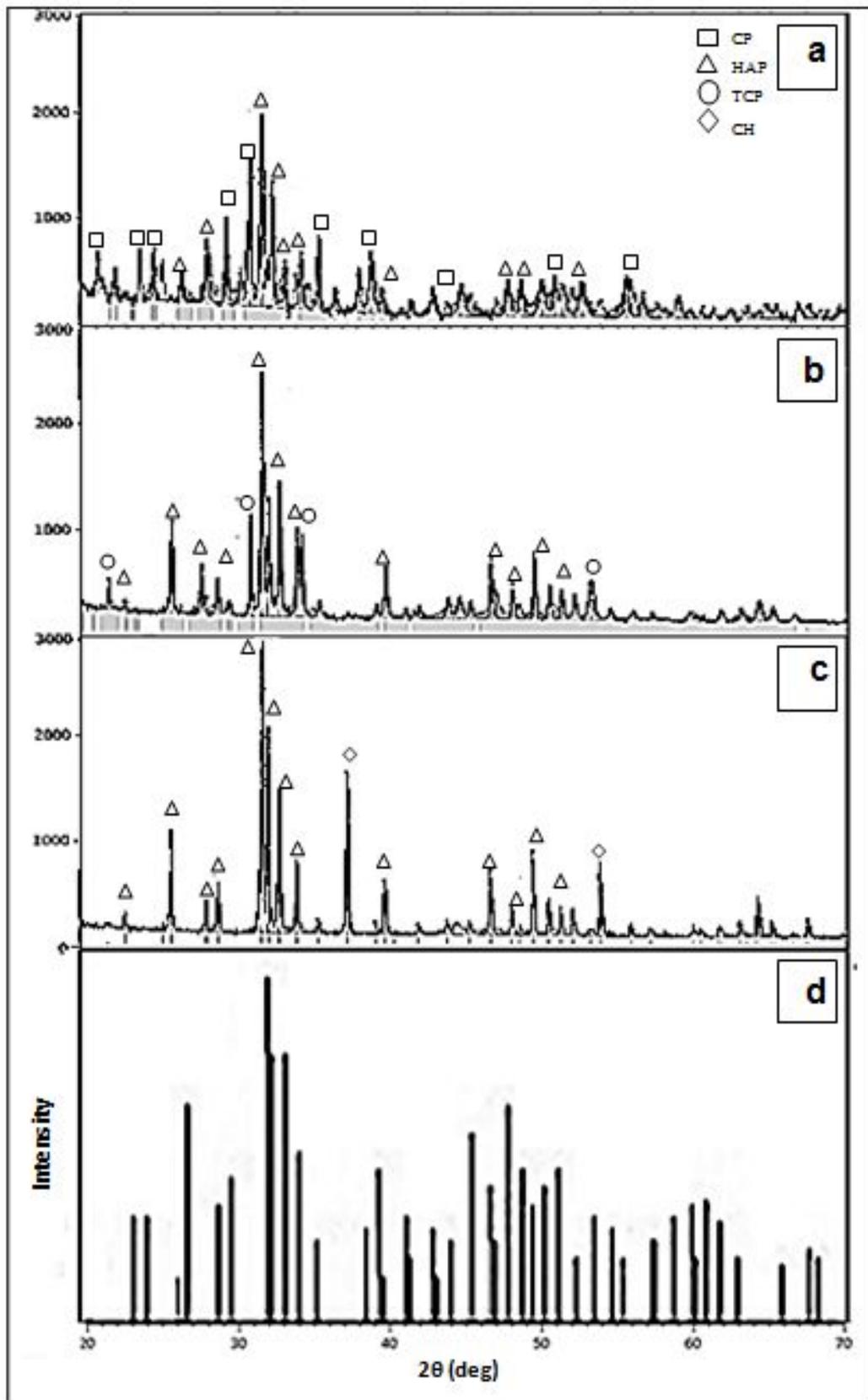
### 5.3 Pengaruh rasio Ca/P terhadap karakteristik HAP

Untuk mempelajari pengaruh dari rasio Ca/P terhadap karakterisasi hidroksiapatit yang dihasilkan, maka dilakukan dengan merujuk kepada data – data hasil analisa XRD, FTIR dan SEM. Dari hasil analisa XRD memperlihatkan terjadi perubahan intensitas dari puncak – puncak pada difraktogram. Seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.3 untuk masing – masing sampel yaitu rasio Ca/P 0,67, rasio Ca/P 1,67 dan rasio Ca/P 2,67 memperlihatkan mayoritas puncak yang hadir dalam bentuk hidroksiapatit.

Puncak hidroksiapatit dari gambar 5.3 memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dengan No. 09-432 yakni (002), (211) dan (300) yang dapat dilihat pada gambar 5.3 d. Pada rasio Ca/P 0,67 yaitu pada  $2\theta$  25,853°, 31,719° dan 32,847° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Pada rasio 1,67 yaitu pada  $2\theta$  25,853°, 31,740°, dan 32,857° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dan pada rasio 2,67 yaitu pada  $2\theta$  25,879°, 31,739°, dan 32,865° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dimana hkl dengan nilai (002), (211), dan (300) merupakan nilai hkl standar pada hidroksiapatit [Arce *et al*, 2004].

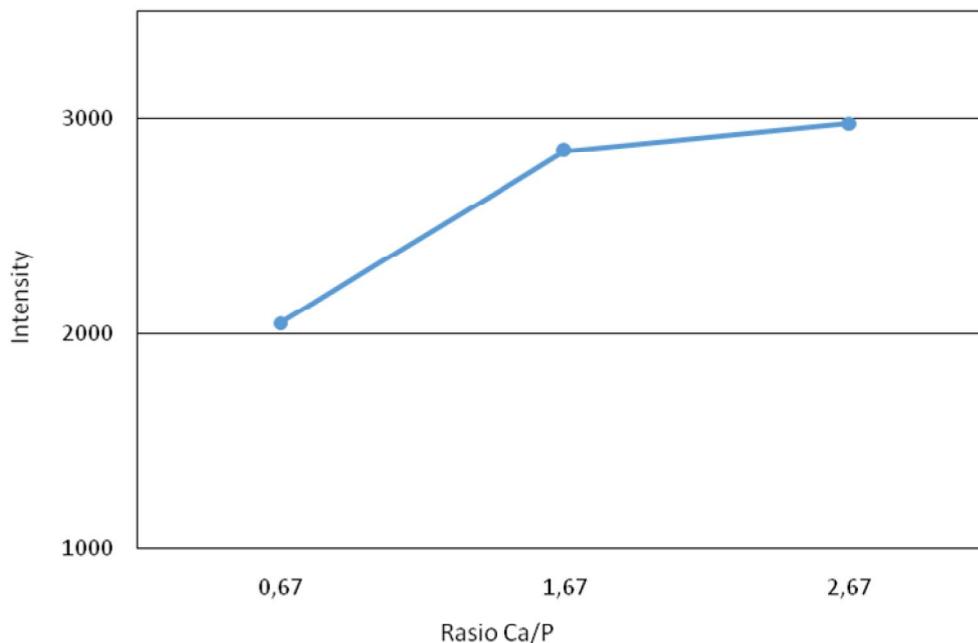
Pada gambar 5.3 a dengan rasio Ca/P 0,67 terlihat puncak selain hidroksiapatit berupa kalsium piropospat (CP). Pada rasio Ca/P 1,67 yang diperlihatkan pada gambar 5.3 b terdapat puncak selain hidroksiapatit berupa trikalsium pospat (TCP). Pada gambar 5.3 c memperlihatkan pengurangan puncak selain hidroksiapatit dan puncak hidroksiapatit yang semakin sempit akibat pengaruh kenaikan rasio Ca/P. Pada gambar 5.3 d memperlihatkan analisa XRD dari hidroksiapatit standar dari data JCPDS dengan No. 09-432.

Dari gambar 5.3 secara keseluruhan memperlihatkan perbedaan puncak yang semakin menyempit dengan semakin besarnya rasio Ca/P dan memperlihatkan pengurangan *noise* serta meningkatnya intensitas puncak hidroksiapatit dengan semakin bertambahnya rasio Ca/P. Hal ini juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang dan Darvell [2011] dimana peningkatan rasio Ca/P berpengaruh terhadap puncak hidroksiapatit yang semakin jelas dan tinggi.



**Gambar 5.3** Grafik hasil analisa XRD hidroksiapatit dengan metode hidrotermal suhu rendah, (a) rasio Ca/P 0,67 (b) rasio Ca/P 1,67 (c) rasio Ca/P 2,67(d) XRD hidroksiapatit JCPDS

Berdasarkan gambar 5.3 a, b dan c memperlihatkan puncak hidroksiapatit pada nilai  $2\theta$   $32^\circ$  dengan hkl (300) seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.4. Dari gambar 5.4 terlihat nilai *intensity* yang semakin meningkat dengan bertambahnya nilai rasio Ca/P pada rasio 0,67 dengan nilai 2050, rasio 1,67 dengan nilai 2850 dan rasio 2,67 dengan nilai 2980.



**Gambar 5.4** Nilai *intensity* hidroksiapatit pada  $2\theta$   $32^\circ$  pada rasio Ca/P 0,67, rasio 1,67 dan 2,67

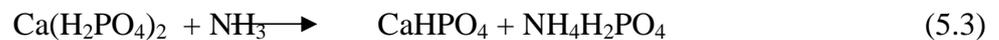
Pada sampel dengan rasio 0,67 komposisi fasa terdapat fasa selain hidroksiapatit, yaitu kalsium pirofosfat (CP). Dimana senyawa kalsium pirofosfat terbentuk akibat kalsium hidroksida yang berasal dari pencampuran CaO dengan air bereaksi dengan *phosphoric acid*, sehingga menghasilkan kalsium dihidrogen fosfat seperti persamaan berikut:



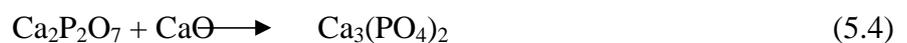
**Tabel 5.5** Fasa yang terkandung pada sampel dari hasil analisa XRD

Sampel	Rasio Ca/P	Fasa yang terkandung
B1	0,67	Hidroksiapatit Kalsiumpirofosfat
B2	1,67	Hidroksiapatit Tri-kalsiumfosfat
B3	2,67	Hidroksiapatit Kalsium hidroksida

Kemudian kalsium dihidrogen fosfat bereaksi dengan amonia sehingga menghasilkan *dicalcium phosphate anhydrous* (DCPA) seperti yang ditunjukkan pada reaksi berikut:



Dimana DCPA yang menyebabkan terbentuknya kalsium pirofosfat. DCPA terdekomposisi menjadi kalsium pirofosfat pada suhu 700 – 900°C, hal ini terjadi juga penelitian yang dilakukan oleh Alqap dan Sopyan [2009]. Pada sampel dengan rasio 1,67 komposisi fasa terdiri dari hidroksiapatit dan trikalsium fosfat. Terbentuknya trikalsium fosfat (TCP) dipengaruhi oleh rasio Ca/P dimana rasio Ca/P trikalsium fosfat lebih kecil dari hidroksiapatit. Selain itu menurut Alqap dan Sopyan [2009] CaO yang masih terdapat pada sampel dapat menyebabkan terbentuknya trikalsium fosfat dan bereaksi dengan kalsium pirofosfat seperti reaksi berikut:



Sedangkan pada sampel dengan rasio Ca/P 2,67 komposisi fasanya terdiri dari hidroksiapatit dan kalsium hidroksida (CH). Dimana kalsium hidroksida berasal dari pencampuran CaO dengan air. Dengan reaksi sebagai berikut:



Berdasarkan kandungan fasa pada tiap sampel dapat disimpulkan semakin berkurang atau kecilnya rasio Ca/P maka semakin banyak senyawa apatit lain yang terbentuk. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang dan Darvell [2011].

Selain itu dari berdasarkan analisa XRD didapatkan diameter kristal dari tiap sampel berdasarkan persamaan Scherrer. Dimana seiring dengan meningkatnya rasio Ca/P, diameter kristal sampel yang bertambah kecil. Maka, pada sampel dengan rasio Ca/P 2,67 memiliki diameter terkecil yaitu 52,32 nm seperti yang diperlihatkan pada tabel 5.6.

**Tabel 5.6** Ukuran diameter kristal pada hidroksiapatit dari variasi rasio Ca/P

Sampel	Rasio	Diameter kristal (nm)
B1	0,67	54,38
B2	1,67	52,37
B3	2,67	52,32

*Lattice* parameter dari hidroksiapatit dengan variasi rasio Ca/P ditunjukkan pada tabel 5.7. *Lattice* atau kisi merupakan parameter dari kristal yang berpengaruh terhadap ukuran partikel. Hidroksiapatit memiliki struktur kristal hexagonal dengan kisi  $a = b$  dan  $c$ . Semakin besar ukuran  $c/a$  parameter *lattice* maka semakin besar ukuran partikel dari sampel [Wang dan Qi, 2005].

Pada tabel 5.7 memperlihatkan ukuran kisi sampel yang berupa hidroksiapatit. Dimana tabel 5.7 memperlihatkan hasil bahwa panjang parameter kisi  $a$  semakin berkurang dengan semakin besarnya rasio Ca/P. Hal ini menurut Amira [2008] disebabkan pada sampel dengan rasio 0,67 dan sampel dengan rasio 1,67 terdapat kandungan senyawa kalsium fosfat lain sehingga memperpanjang parameter dari kisi  $a$ .

**Tabel 5.7** Parameter kisi untuk hidroksiapatit dengan variasi rasio Ca/P

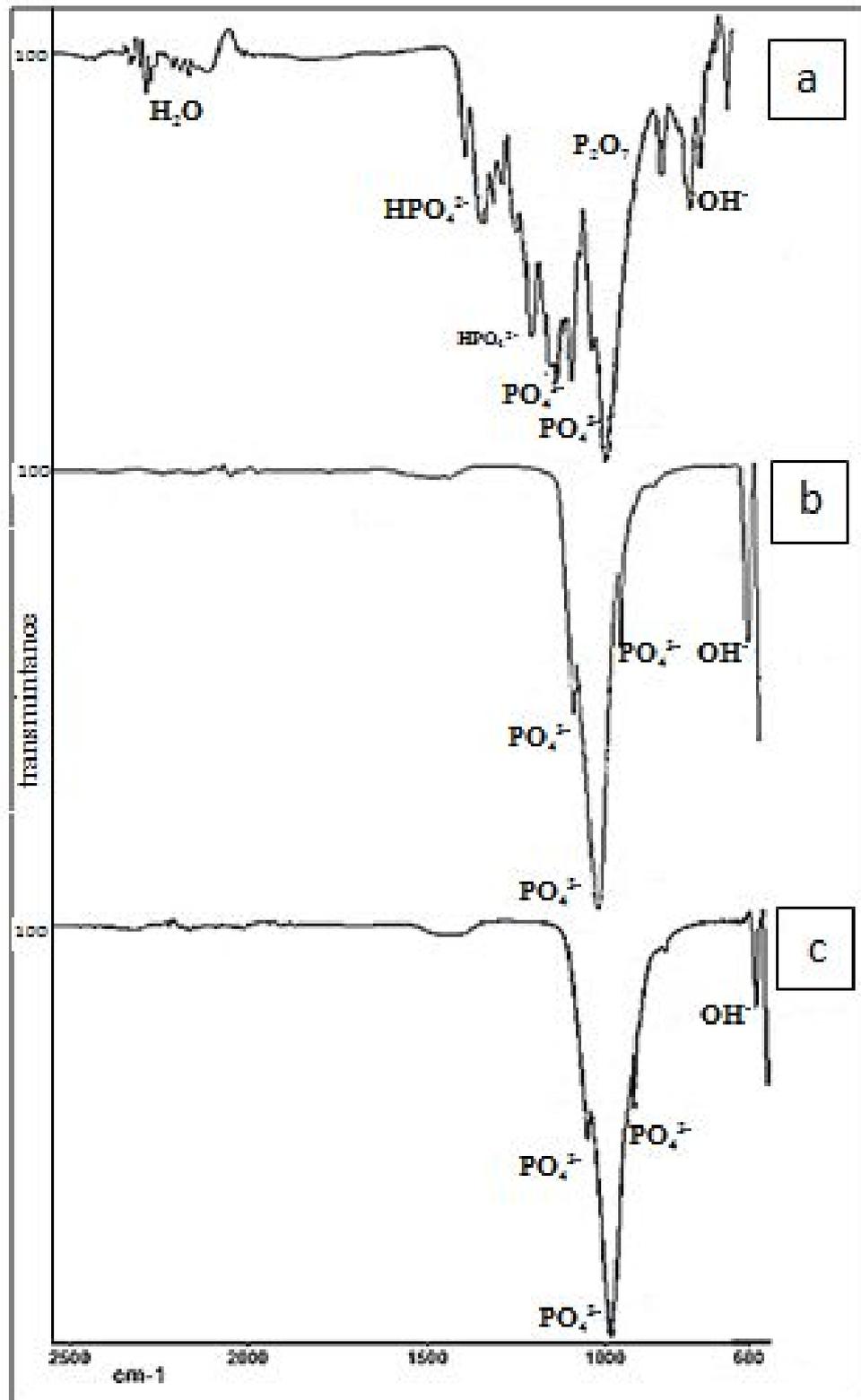
Parameter kisi	a	c	c/a
----------------	---	---	-----

Rasio Ca/P 0,67	9,4260	6,8810	0,7300
Rasio Ca/P 1,67	9,4320	6,8830	0,7297
Rasio Ca/P 2,67	9,4380	6,8830	0,7292

Untuk analisa spektroskopi FTIR juga digunakan pada penelitian ini. FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam bahan. Gugus fungsi yang akan teridentifikasi pada analisa FTIR antara lain  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  dan  $\text{P}_2\text{O}_7$  dalam range 4000 hingga  $600\text{ cm}^{-1}$  seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.4. Menurut Alqap dan Sopyan [2009] gugus  $\text{PO}_4$  muncul pada panjang gelombang 1100 – 1019, 958, 962 dan  $605\text{ cm}^{-1}$  seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.5.

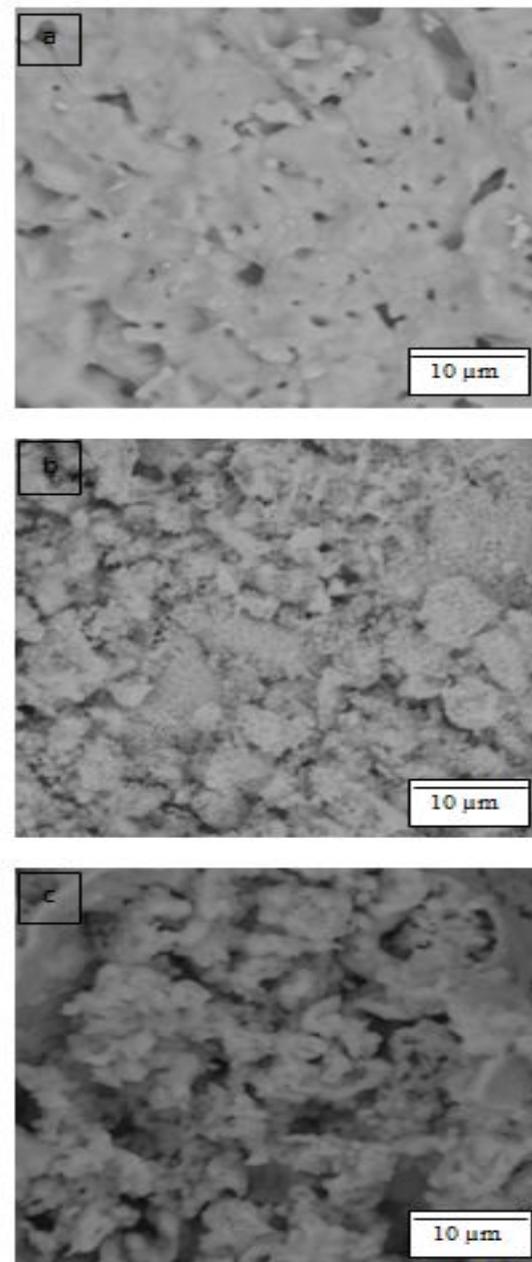
Pada sampel dengan rasio 0,67 gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  muncul pada panjang gelombang 1027, dan  $1067\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 5.5 a. Pada sampel dengan rasio Ca/P 1,67 muncul pada panjang gelombang 962, 1087,  $1023\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 5.5. b, sedangkan pada sampel rasio dengan Ca/P 2,67 2,67 pada panjang gelombang 963, 1024, dan  $1086\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.5 c.

Selain itu, pada gambar 5.5 juga memperlihatkan gugus selain gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  yaitu gugus  $\text{OH}^-$ . Dimana gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang sekitar 3700 – 2500, 630, dan  $667\text{ cm}^{-1}$  [Alqap dan Sopyan, 2009]. Pada sampel dengan rasio 0,67 gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang 683 dan  $612\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 5.5. a. Pada sampel dengan rasio 1,67 muncul pada panjang gelombang 3572, 3642,  $628\text{ cm}^{-1}$  yang terlihat pada gambar 5.5. b, sedangkan pada sampel dengan rasio 2,67 pada panjang gelombang 3643 dan  $630\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.5 c. Kehadiran  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang merupakan gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel [Sadat-shojai, 2009].



**Gambar 5.5** Grafik gugus fungsi hidroksiapatit dengan metode hidrotermal suhu rendah, (a) rasio Ca/P 0,67 (b) rasio Ca/P 1,67 (c) rasio Ca/P 2,67

Pada panjang gelombang 1308 dan 1260  $\text{cm}^{-1}$  yang diperlihatkan pada gambar 5.5 a terdapat gugus  $\text{HPO}_4^{2-}$  yang terkandung pada kristal hidroksiapatit pada sampel dengan rasio 0,67. Gambar 5.5 juga memperlihatkan adanya gugus pada panjang gelombang 788 dan 710  $\text{cm}^{-1}$  dimana berdasarkan Alqap dan Sopyan [2009] pada merupakan gugus fungsi dari  $\text{P}_2\text{O}_7$ . Hal ini membuktikan terdapatnya fasa kalsium pirofosfat pada sampel dengan rasio 0,67 seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD.



**Gambar 5.6** Hidroksiapatit hasil analisa SEM pada (a) rasio Ca/P 0,67 (b) rasio Ca/P 1,67 dan (c) rasio Ca/P 1,77

Selain identifikasi fasa kristal dengan analisis XRD dan analisa gugus fungsi dengan FTIR, sampel juga dikarakterisasi dengan SEM yang digunakan untuk mengetahui morfologi sampel. Hasil foto SEM untuk masing – masing sampel dengan perbesar 7500 kali ditunjukkan pada gambar 5.6. Dari hasil foto SEM tampak morfologi kristal yang berbeda untuk tiap – tiap sampel. Secara keseluruhan pada gambar 5.6 memperlihatkan perbedaan yang jelas dari morfologi sampel, menurut Zhang dan Darvell [2011] hal ini disebabkan karena rasio Ca/P merupakan variabel yang berpengaruh terhadap morfologi sampel hidroksiapatit yang dihasilkan.

Pada sampel dengan rasio 0,67 yang terlihat pada gambar 5.6 a memiliki ukuran permukaan datar (*plate*), menggumpal dan terdapat pori dipermukaannya dibanding sampel lainnya, hal ini disebabkan oleh adanya senyawa pospatlain yang terdapat pada sampelyaitu kalsium piropospat seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD

Hasil foto SEM untuk sampel dengan rasio Ca/P 1,67 ditunjukkan pada gambar 5.6 b. Dari hasil foto SEM tampak morfologi dengan gumpalan yang lebih kecil dan berbentuk bulat tidak beraturan (*irregular*). Hal ini disebabkan oleh adanya senyawa fosfat lain berupa trikalsium fosfat seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD.

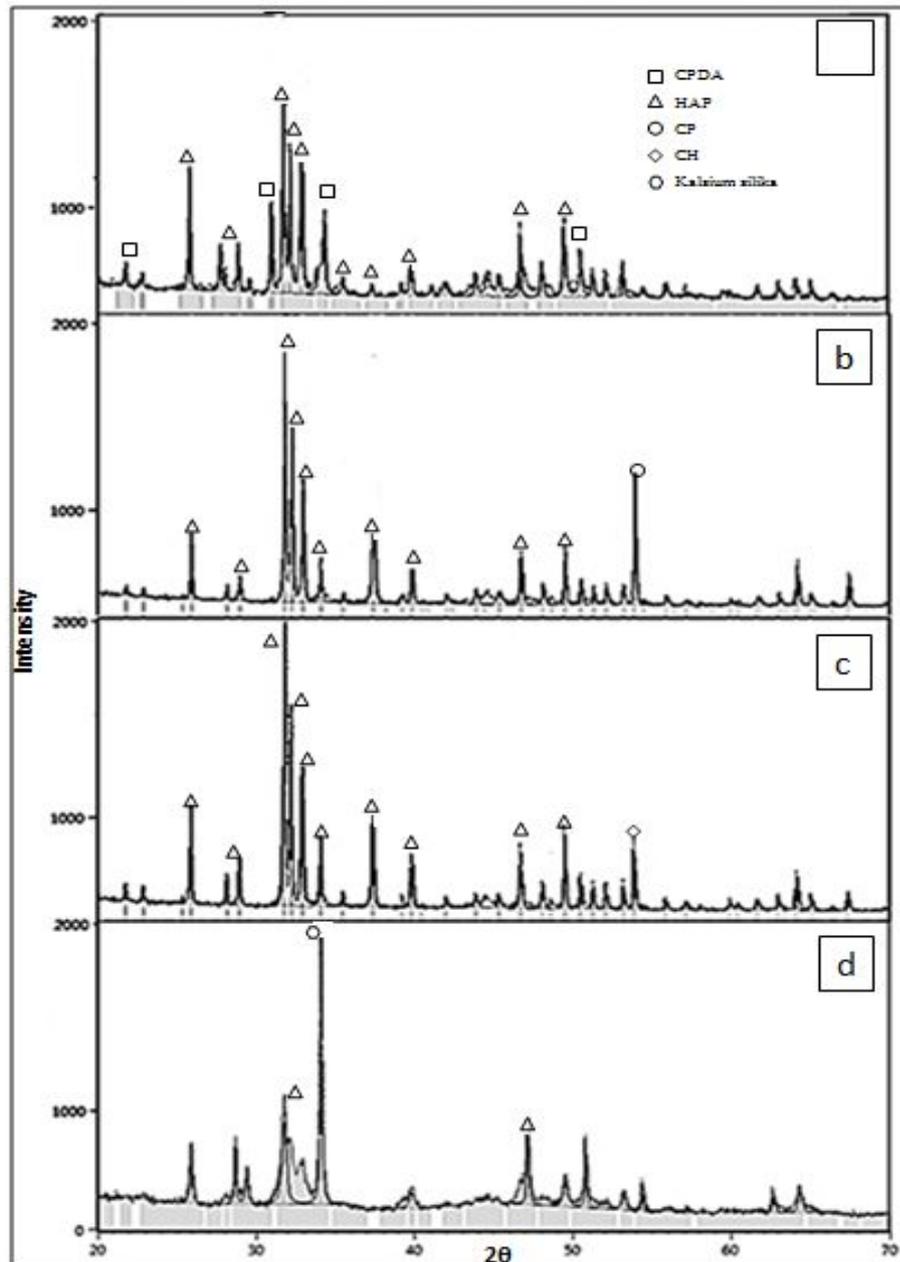
Untuk sampel dengan rasio Ca/P 2,67 ditunjukkan pada gambar 5.6 c. Dari hasil foto SEM tampak morfologi dengan butir berbentuk bulat (*sphere*) yang halus dibandingkan sampel lain, tidak menggumpal dan berbentuk hampir seragam. Sesuai dengan pola difraksi sinar X yang menunjukkan bahwa sintesis dengan rasio Ca/P menghasilkan puncak-puncak hidroksiapatit yang lebih banyak dibandingkan sampel lain.

#### **5.4 Pengaruh pH awal sintesis terhadap karakteristik HAP**

Analisis dari pengaruh pH awal reaksi terhadap sampel hidroksiapatit yang diperoleh juga dilakukan dengan merujuk kepada data – data yang diperoleh dari hasil pengujian XRD, FTIR dan SEM. Pengujian XRD memperlihatkan puncak – puncak grafik yang memperlihatkan kandungan fasa pada sampel. Dari analisa yang dilakukan diketahui bahwa terjadi perubahan intensitas dari puncak – puncak pada difraktogram. Grafik hasil uji XRD untuk sampel masing – masing memperlihatkan mayoritas puncak yang hadir dalam bentuk hidroksiapatit.

Berdasarkan gambar 5.7 dapat dilihat puncak hidroksiapatit dengan pH awal reaksi 4 yaitu pada  $2\theta$  25,875°, 31,770° dan 32,905° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Pada pH awal reaksi 6 yaitu pada  $2\theta$  25,879°, 31,739°, dan 32,865° dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dan pH awal reaksi 9 yaitu pada  $2\theta$  25,879°, 31,739°, dan 32,865° dengan hkl :

(002), (211), dan (300). Dimana pada puncak tersebut memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS dengan PDF No. 09-432. Dari grafik XRD yang ditunjukkan pada gambar 5.7 memperlihatkan puncak tertinggi memiliki nilai hkl (300) sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Suchanek *et al* [1995].



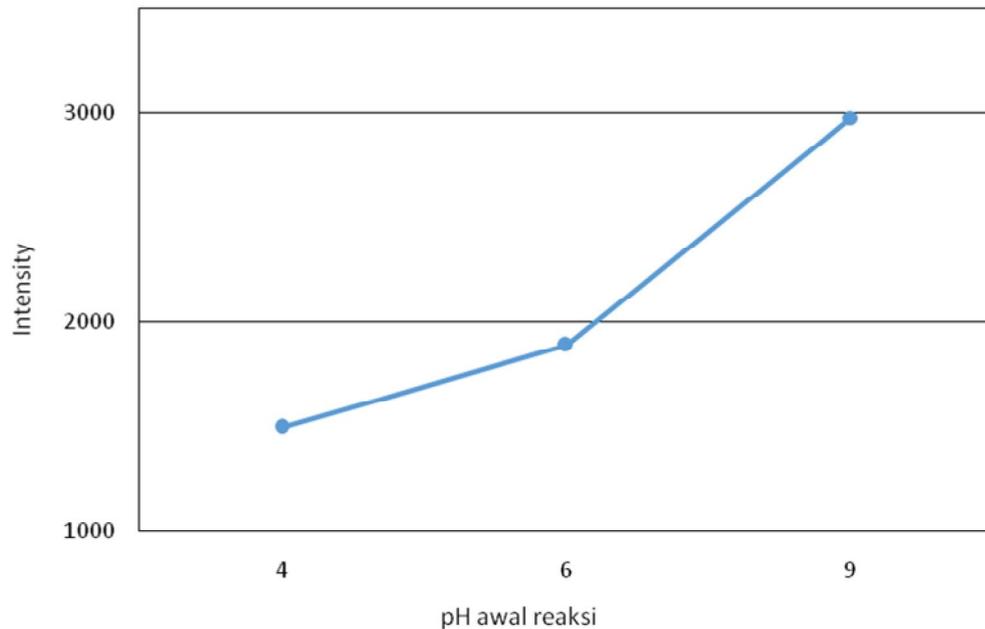
**Gambar 5.7** XRD hidroksiapatit dengan metode hidrotermal pH awal (a) 4 (b) 6 (c) 9 dan (d) 9 setelah pengeringan sebelum dikalsinasi

Pada gambar 5.7 juga memperlihatkan kehadiran puncak selain hidroksiapatit seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.8 dimana pada tabel terlihat komposisi fasa dari tiap – tiap sampel.

**Tabel 5.8** Fasa yang terkandung pada sampel dari hasil analisa XRD

Sampel	pH awal reaksi	Fasa yang terkandung
B4	4	Hidroksiapatit DCPA
B5	6	Hidroksiapatit Kalsium pirofosfat
B6	9	Hidroksiapatit Kalsium hidroksida

Pada gambar 5.7 a dengan pH awal 4 terlihat puncak selain hidroksiapatit berupa *dicalcium phosphate anhydrous* (DCPA). Pada rasio pH awal 6 yang diperlihatkan pada gambar 5.7 b terdapat puncak selain hidroksiapatit berupa Kalsium pirofosfat (CP). Pada gambar 5.7 c memperlihatkan pengurangan puncak selain hidroksiapatit dan puncak hidroksiapatit yang semakin sempit akibat pengaruh kenaikan pH awal. Pada gambar 5.7 d memperlihatkan analisa XRD dari sampel hasil pengeringan sebelum kalsinasi yang terlihat masih melebar, hal ini membuktikan bahwa kalsinasi berfungsi untuk menyempurnakan kristal hidroksiapatit pada sampel. Menurut Suryadi [2011] pelebaran puncak yang disebabkan oleh ukuran kristalin yang masih kecil dan tampak seperti amorf sehingga terjadi pelebaran puncak. Pelebaran puncak ini juga disebabkan oleh adanya kandungan amorf seperti yang terlihat pada gambar 5.7 d berupa kalsium silika.



**Gambar 5.8** Nilai *intensity* hidroksiapatit pada 2θ 32° pH 4, 6 dan 9

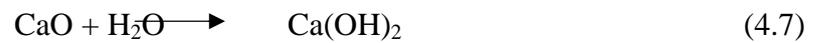
Berdasarkan gambar 5.8 a, b dan c memperlihatkan puncak hidroksiapatit pada nilai 2θ 32° dengan hkl (300) seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.7. Dari gambar 5.8 terlihat nilai *intensity* yang semakin meningkat dengan bertambahnya nilai pH. Pada pH 4 dengan nilai 1500, pH 6 dengan nilai 1890 dan pH 9 dengan nilai 2980.

Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 terdapat senyawa lain berupa DCPA. Menurut Shadat-shojai [2012] DCPA merupakan fasa intermediat ketika sintesis hidroksiapatit dilakukan pada pH rendah atau asam. DCPA dihasilkan dari reaksi antara kalsium dihidrogen posfat dengan amonia yang ada pada saat proses sintesis. Dengan reaksi sebagai berikut:



Selain itu kehadiran DCPA pada sampel dengan pH awal reaksi 4 juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Sadat-shojai *et al* [2012] dan Arce *et al* [2004]. Menurut Arce *et al* [2004] pada pH 4 atau asam hidroksiapatit menjadi tidak stabil sehingga menyebabkan terbentuknya senyawa lain yaitu DCPA. Sedangkan pada sampel dengan pH awal reaksi 5, komposisi fasanya terdiri dari hidroksiapatit dan kalsium pirofosfat, menurut Alqap dan Sopyan [2009] kehadiran kalsium pirofosfat disebabkan oleh terdekomposisinya DCPA pada suhu 700 – 900°C. Sedangkan pada sampel dengan pH

awal reaksi 9 terdiri dari hidroksiapatit dan kalsium hidroksida. Dimana kalsium hidroksida berasal dari pencampuran CaO dengan air. Dengan reaksi sebagai berikut:



Berdasarkan kandungan fasa pada tiap sampel dapat disimpulkan semakin kecilnya atau semakin asamnya pH awal reaksi maka semakin banyak senyawa lain yang terbentuk. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sadat-shojai *et al* [2012] dan Arce *et al* [2004].

Selain itu berdasarkan analisa XRD dapat ditentukan diameter kristal sampel menggunakan persamaan Scherrer. Sehingga didapatkan ukuran diameter kristal pada sampel masing – masing pH awal reaksi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.9.

**Tabel 5.9** Ukuran diameter kristal pada hidroksiapatit dari variasi pH awal reaksi

Sampel	pH awal reaksi	Ukuran diameter (nm)
B4	4	62,98
B5	6	62,92
B6	9	52,32

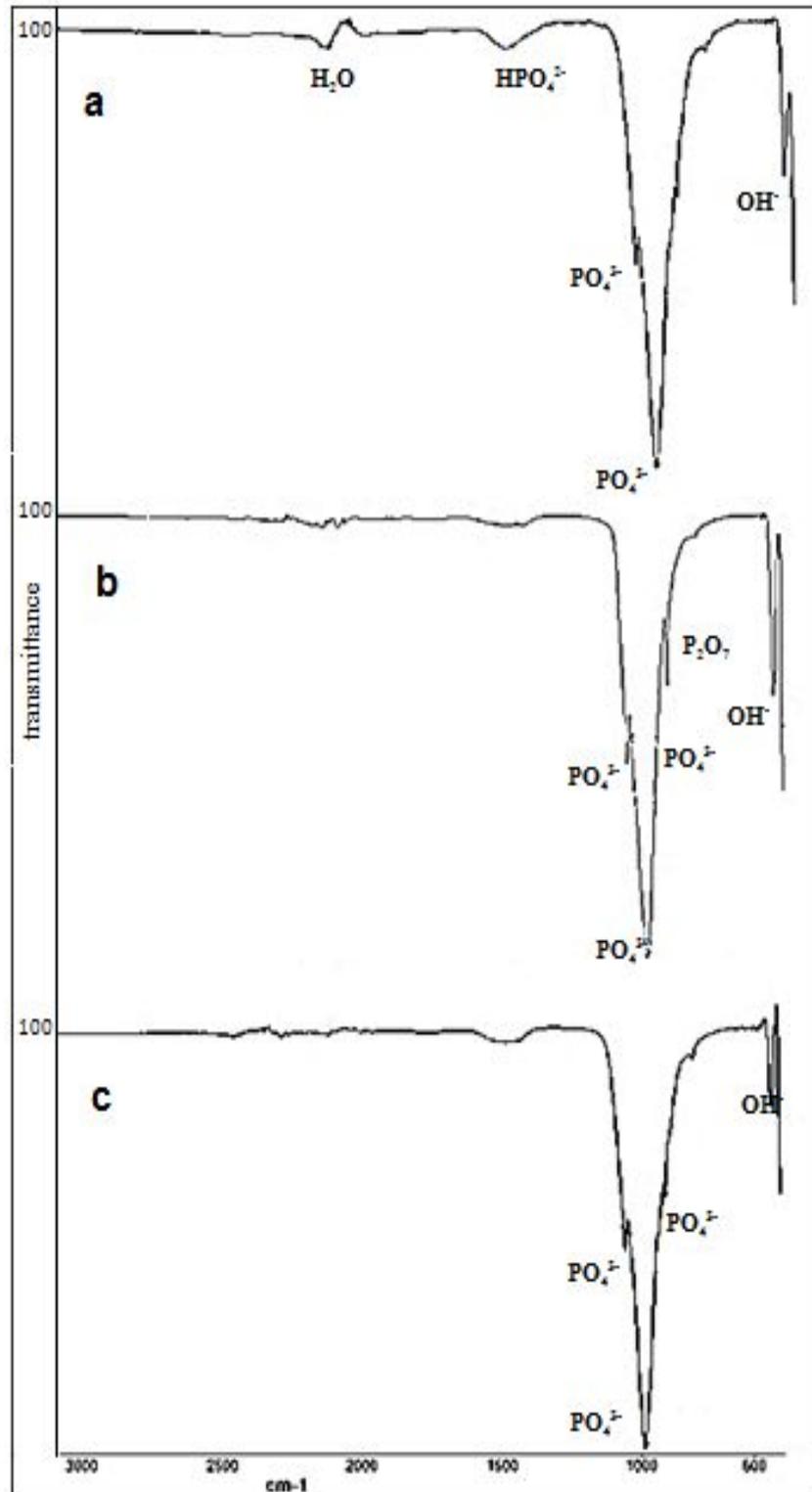
Dari hasil analisa XRD juga memperlihatkan parameter kisi dari hidroksiapaiti dari variasi pH awal reaksi seperti yang ditunjukkan pada tabel 5.10. Dapat terlihat bahwa panjang parameter kisi a yang semakin bertambah dengan semakin besarnya pH, hal ini menurut Amira [2008] disebabkan pada sampel dengan pH awal reaksi 4 dan sampel dengan pH awal reaksi 6 terdapat kandungan senyawa lain yang dapat memperpendek parameter kisi a.

**Tabel 5.10** Parameter kisi untuk hidroksiapatit dengan variasi pH awal reaksi

Parameter kisi	pH awal 4	pH awal 6	pH awal 9
a	9,4180	9,4320	9,4380
c	6,8813	6,8810	6,8830
c/a	0,7306	0,7295	0,7292

Pada analisa FTIR yang berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel memperlihatkan gugus fungsi antara lain  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ , dan  $\text{HPO}_4^{2-}$  dalam range 4000 hingga  $600 \text{ cm}^{-1}$  seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.8. Menurut Alqap dan Sopyan [2009] gugus  $\text{PO}_4$  muncul pada panjang gelombang 1100 – 1019, 958, dan  $605 \text{ cm}^{-1}$ . Selain itu, menurut penelitian yang dilakukan oleh Suryadi [2011] menyebutkan pada panjang gelombang  $962 \text{ cm}^{-1}$  juga memperlihatkan gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.9.

Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 yang diperlihatkan pada gambar 5.9 a gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  muncul pada panjang gelombang 963, 1087, dan  $1025 \text{ cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan pH awal reaksi 6 muncul pada panjang gelombang 962, 1087,  $1024 \text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.9 b, sedangkan pada sampel dengan pH awal reaksi 9 pada panjang gelombang 963, 1024, dan  $1086 \text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.9 c.



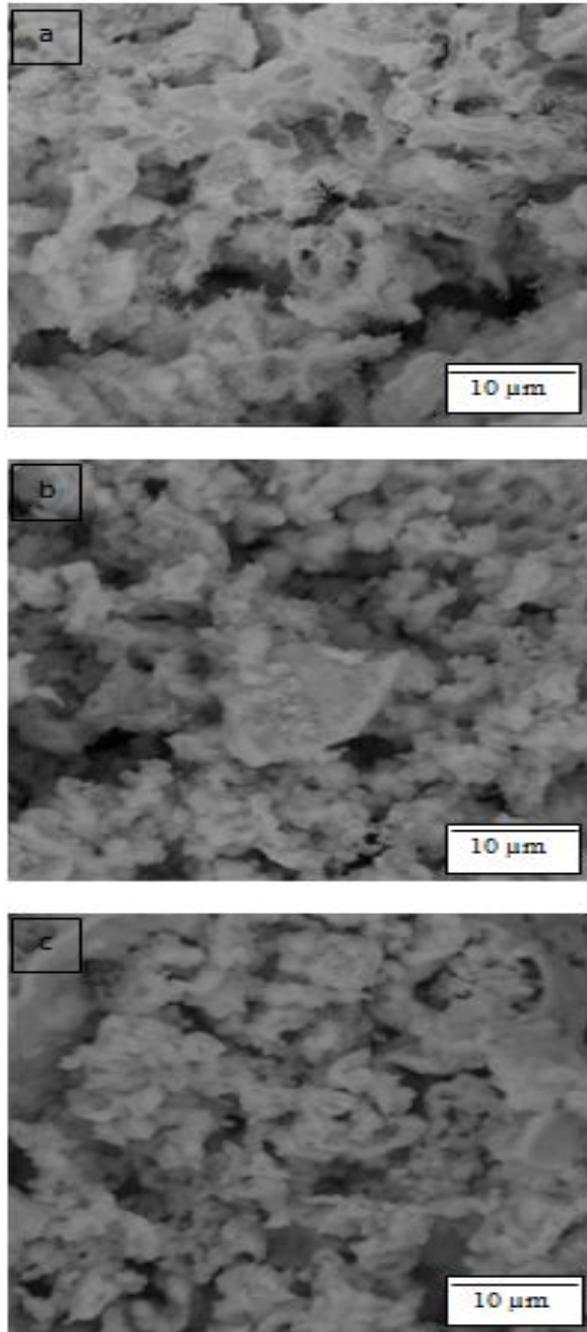
**Gambar 5.9** Grafik gugus fungsi hidroksiapatit hidroksiapatit dengan metode hidrotermal suhu rendah pada pH awal reaksi (a) 4 (b) 6 dan (c) 9.

Pada gambar 5.9 juga memperlihatkan gugus selain gugus PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> yaitu gugus OH<sup>-</sup>. Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 gugus OH<sup>-</sup> muncul pada panjang gelombang 630

dan  $3643\text{ cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan pH awal reaksi 6 muncul pada panjang gelombang  $3643$  dan  $631\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.9 b, sedangkan pada sampel dengan pH awal reaksi 9 pada panjang gelombang  $3643$  dan  $630\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 4.8 c. Kehadiran  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang merupakan gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel [Sadat-shojai, 2009].

Lalu ada gugus  $\text{HPO}_4^{2-}$  yang terdapat pada panjang gelombang  $1348$  pada sampel dengan pH awal reaksi 4 pada gambar 5.9 a dan  $1341\text{ cm}^{-1}$  pada sampel dengan pH awal reaksi 6 pada gambar 5.9 b. Gambar 5.9 b juga memperlihatkan terdectesinya gugus pada panjang gelombang  $798\text{ cm}^{-1}$  dimana berdasarkan penelitian alqap dan sopyan [2009] pada sekitaran panjang gelombang tersebut terdektesisi gugus fungsi yang merupakan gugus dari  $\text{P}_2\text{O}_7$ , hal ini membuktikan terdapatnya fasa kalsium pirofosfat pada sampel dengan pH awal reaksi 6 seperti yang terlihat pada hasil analisa XRD.

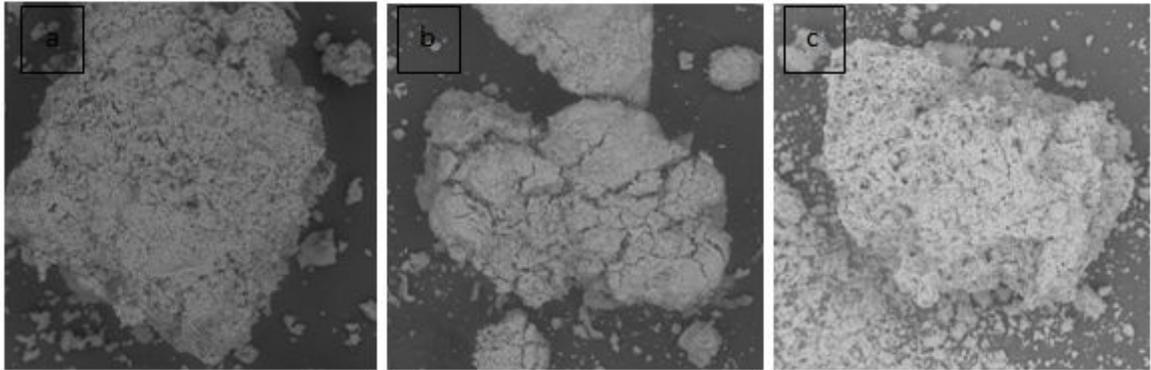
Hasil foto SEM untuk masing – masing sampel dengan perbesar 7500 kali ditunjukkan pada gambar 5.10. Dari hasil foto SEM secara keseluruhan tampak morfologi sampel yang sangat berbeda untuk tiap sampel. Menurut Shadat-shojai [2012] semakin rendah pH maka semakin rumit bentuk morfologi dari sampel. Pada sampel dengan pH awal reaksi 4 yang terlihat pada gambar 5.10 a memiliki bentuk *flake-like*, hal ini disebabkan oleh adanya beberapa senyawa lain berupa CPDA yang terdapat pada sampel seperti yang telah terlihat pada hasil analisa XRD. Hal ini juga serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Shadat-shojai [2012] dimana pada pH 4 sampel yang dihasilkan memiliki morfologi yang sama. Hasil foto SEM juga menunjukkan bahwa reaksi dengan pH 4 belum menghasilkan hidroksiapatit secara baik.



**Gambar 5.10** Hidroksiapatit hasil analisa SEM pada pH awal reaksi (a) 4 (b) 6 dan (c) 9.

Hasil foto SEM untuk sampel dengan pH awal reaksi 6 yang ditunjukkan pada gambar 5.10 b, tampak morfologi sampel yang berbentuk bulat tidak beraturan (*irregular*) dan menggumpal. Hal ini disebabkan karena adanya senyawa kalsium fosfat yang lain berupa kalsium pirofosfat. Untuk sampel dengan pH awal reaksi 9 yang ditunjukkan pada gambar 5.10 c, tampak morfologi sampel berbentuk bulat (*sphere*) dan tidak menggumpal dan terlihat memiliki ukuran yang lebih kecil serta seragam dibandingkan dengan sampel

dengan pH awal reaksi 4 dan 6. Menurut Shadat-shojai [2012] kenaikan pH berbanding terbalik dengan ukuran partikel yang akan semakin menurun atau kecil.



**Gambar 5.11** Hasil SEM perbesaran 1000 kali pada pH awal (a) 4 (b) 6 dan (c) 9

Pada gambar 5.11 a, b dan c memperlihatkan hasil analisa SEM pada perbesaran 1000 kali. Terlihat ukuran partikel sampel pada pH awal reaksi 4 lebih besar dibandingkan pH awal reaksi 6 dan 9, akan tetapi ukuran partikel sampel pada pH awal reaksi 9 lebih besar dari pH awal reaksi 6. Hal ini disebabkan karena ukuran partikel bukan dipengaruhi oleh pH awal reaksi melainkan dipengaruhi oleh saat proses penghancuran sampel hasil kalsinasi menjadi serbuk halus yang dilakukan secara manual sehingga tidak sama kekuatan saat penghancuran satu sampel dengan yang lainnya.

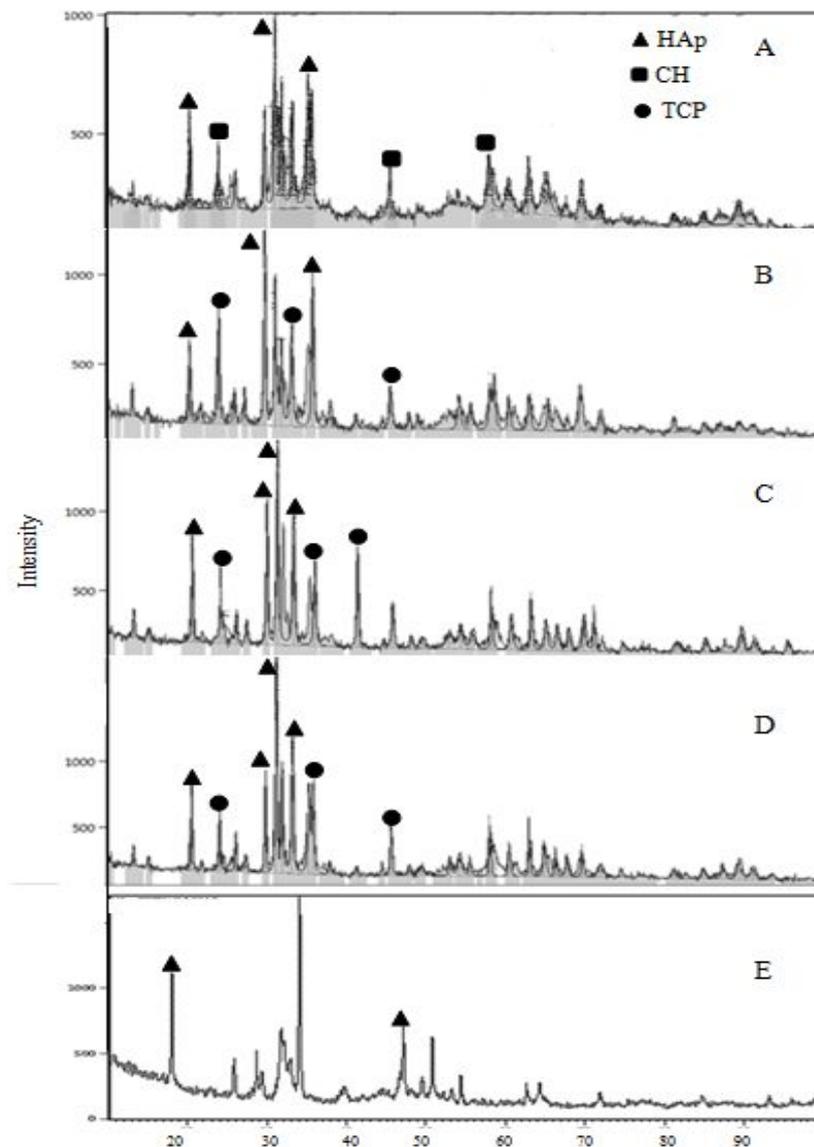
### 5.5 Pengaruh suhu kalsinasi terhadap karakter hidroksiapatit

Grafik hasil analisa XRD seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.12 dimana masing-masing sampel memperlihatkan mayoritas puncak hidroksiapatit. Berdasarkan hasil analisa juga dapat terlihat puncak-puncak selain hidroksiapatit pada sampel dimana pada tiap sampel mengandung fasa seperti yang terlihat pada tabel 5.12 seperti kalsium hidroksida (CH) dan trikalsium fosfat (TCP).

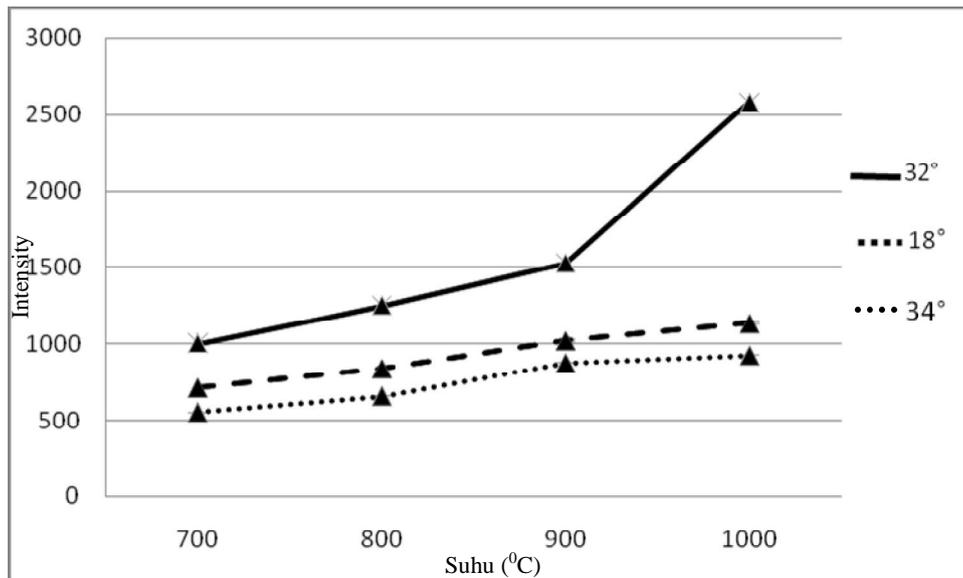
**Tabel 5.12** Fasa yang terkandung pada sampel dari hasil analisa XRD

Sampel	Suhu kalsinasi	Fasa yang terkandung	Bentuk kristal
--------	----------------	----------------------	----------------

A	700°C	Hidroksiapatit Kalsium hidroksida	Monoclinic Hexagonal
B	800°C	Trikalsium fosfat Hidroksiapatit	Rhombohedral Monoclinic
C	900°C	Hidroksiapatit Trikalsium fosfat	Hexagonal Rhombohedral
D	1000°C	Hidroksiapatit Trikalsium fosfat	Hexagonal Rhobohedral



**Gambar 5.12** Grafik hasil analisa XRD hidroksiapatit pada suhu (A) 700°C (B) 800°C (C) 900°C (D) 1000°C waktu tinggal 2 jam dan (E) sebelum kalsinasi



**Gambar 5.13** Nilai *intensity* hidroksiapatit pada  $2\theta$   $32^\circ$  pada suhu  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$

Dari gambar 5.13 terlihat nilai *intensity* yang semakin meningkat dengan bertambahnya nilai suhu kalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  dengan nilai 1000, suhu  $800^\circ\text{C}$  dengan nilai 1250, suhu  $900^\circ\text{C}$  dengan nilai 1525 dan suhu  $1000^\circ\text{C}$  dengan nilai 2580. Puncak-puncak hidroksiapatit untuk sampel A yaitu pada sudut  $2\theta$   $28,905^\circ$ ,  $31,740^\circ$  dan  $32,873^\circ$  dengan hkl : (002), (211), dan (300). Pada sampel B yaitu pada sudut  $2\theta$   $25,853^\circ$ ,  $31,740^\circ$ , dan  $34,031^\circ$  dengan hkl : (002), (211), dan (300). Sedangkan untuk sampel C yaitu pada sudut  $2\theta$   $25,860^\circ$ ,  $31,760^\circ$ , dan  $32,895^\circ$  dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dan sampel D yaitu pada sudut  $2\theta$   $25,879^\circ$ ,  $31,739^\circ$ , dan  $32,865^\circ$  dengan hkl : (002), (211), dan (300). Dimana pada puncak tersebut memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit komersil dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dengan Card No. 09-432. Kemudian gambar E menunjukkan fasa hidroksiapatit sebelum dikalsinasi.

Pada sampel A komposisi fasa yang terbentuk terdiri dari hidroksiapatit dan kalsium hidroksida. Dimana kalsium hidroksida berasal dari pencampuran CaO dengan air. Dengan reaksi sebagai berikut:



Pada sampel B dengan suhu kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  komposisi fasa yang terbentuk terdiri dari trikalsium fosfat dan hidroksiapatit. Terbentuknya trikalsium fosfat pada sampel B

dipengaruhi oleh suhu kalsinasi 800°C, hal ini juga sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Alqab dan Sopyan [2011]. Kemudian pada sampel C dan D komposisi yang terkandung merupakan hidroksiapatit dan trikalsium fosfat, menurut Alqab dan Sopyan [2009] CaO yang masih terdapat pada sampel dapat menyebabkan terbentuknya trikalsium fosfat dan bereaksi dengan kalsium pirofosfat seperti reaksi berikut:

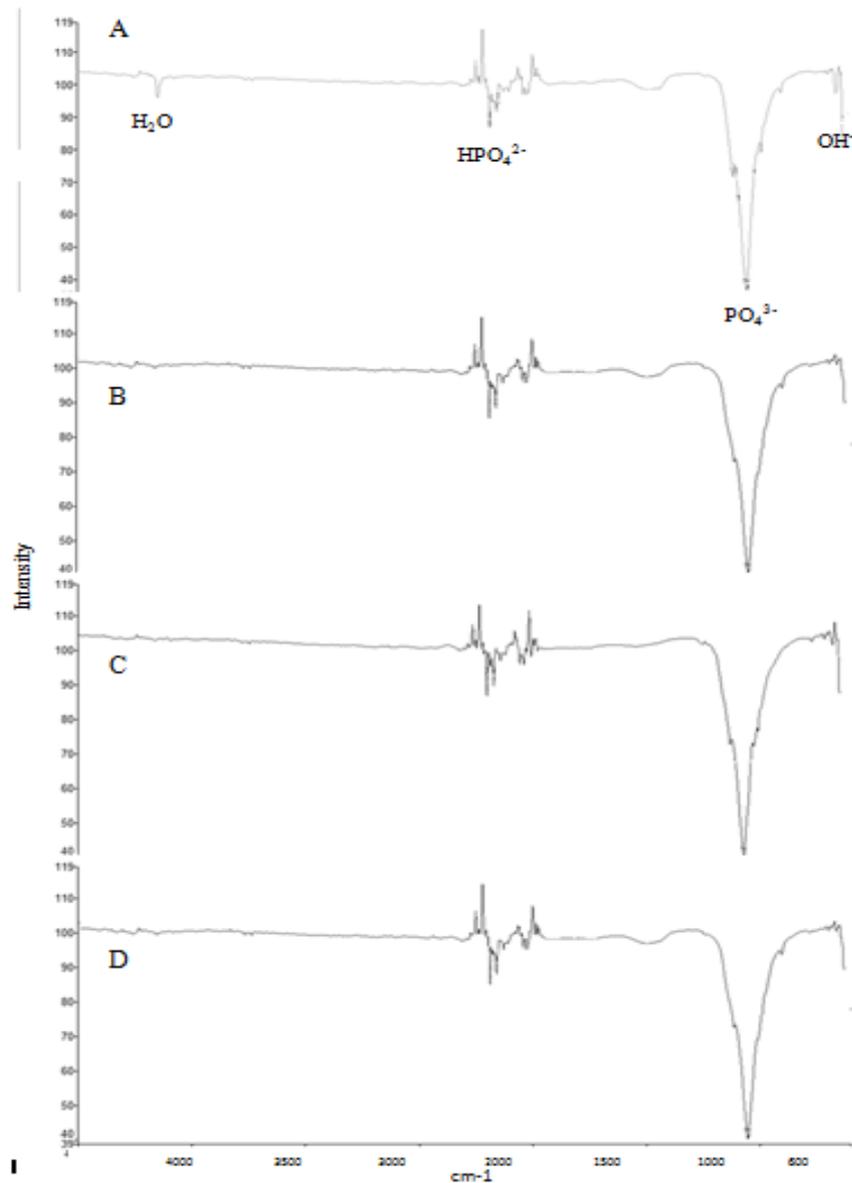


**Tabel 5.13** Ukuran diameter kristal pada hidroksiapatit dengan variasi suhu kalsinasi

Sampel	Suhu kalsinasi (°C)	Diameter Kristal (nm)
A	700	52,87
B	800	52,17
C	900	51,32
D	1000	50,09

Dari data base hasil analisa XRD didapatkan diameter kristal tiap-tiap sampel berdasarkan persamaan *Scherrer*, dimana diameter kristal sampel semakin kecil seiring dengan naiknya suhu kalsinasi yang terlihat pada tabel 5.2.

Analisa spektroskopi FTIR juga digunakan pada penelitian ini. FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel. Gugus fungsi yang akan teridentifikasi pada analisa FTIR antara lain  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dalam range 4000 hingga 600  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang ditunjukkan pada gambar 5.14.

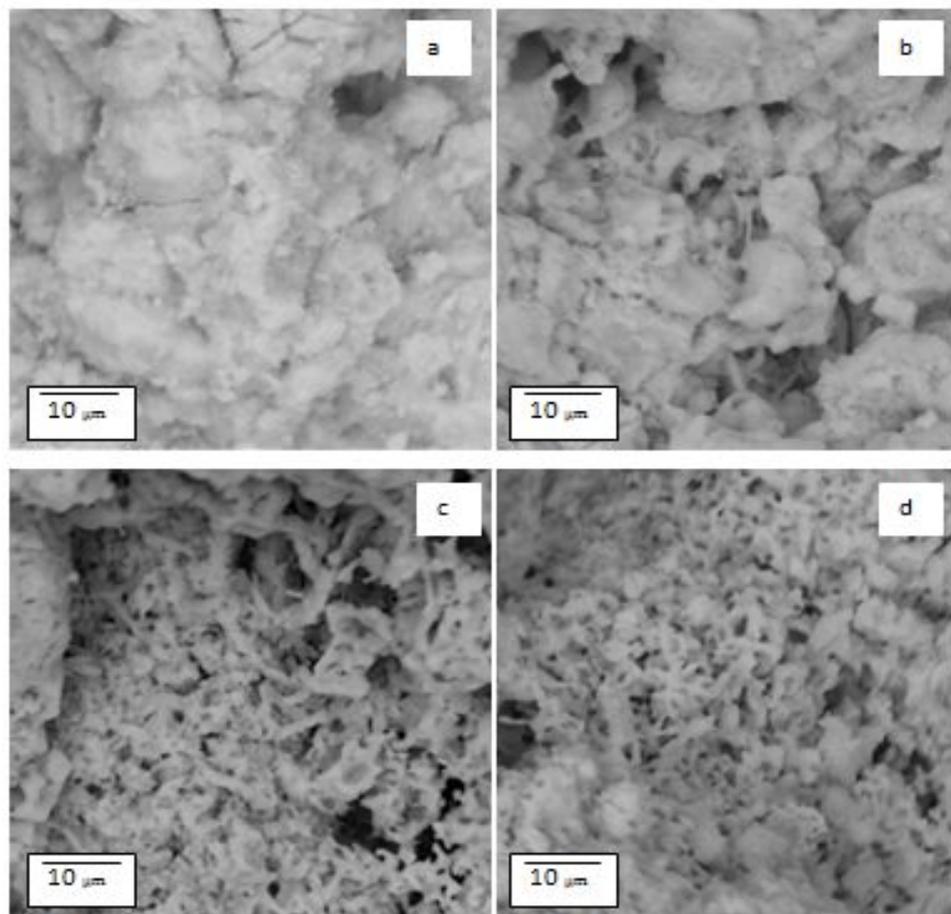


**Gambar 5.14** Grafik gugus fungsi hidroksiapatit dengan variasi suhu kalsinasi (A) 700°C (B) 800°C (C) 900°C (D) 1000°C

Menurut Alqap dan Sopyan [2009] gugus pita  $\text{PO}_4$  muncul pada panjang gelombang 1100 – 1019, 958, dan 605  $\text{cm}^{-1}$  selain itu, menurut penelitian yang dilakukan oleh Suryadi [2011] menyebutkan pada panjang gelombang 962  $\text{cm}^{-1}$  juga memperlihatkan gugus pita  $\text{PO}_4^{3-}$  seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.14. Pada sampel dengan suhu 700°C gugus fungsi  $\text{PO}_4^{3-}$  muncul pada panjang gelombang 1026  $\text{cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan suhu 800°C muncul pada panjang gelombang 1025  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan pada sampel suhu 900°C dan 1000°C pada panjang gelombang 1025  $\text{cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.14. Selain itu, pada gambar 5.14 juga memperlihatkan gugus  $\text{OH}^-$ . Dimana gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang 3700 – 2500, 630, dan 667  $\text{cm}^{-1}$  [Alqap dan Sopyan, 2009]. Pada

sampel dengan suhu 700°C gugus OH<sup>-</sup> muncul pada panjang gelombang 625 cm<sup>-1</sup>. Pada sampel dengan suhu 800°C muncul pada panjang gelombang 725 cm<sup>-1</sup>, sedangkan pada sampel dengan suhu 900°C dan 1000°C pada panjang gelombang 630 dan 627 cm<sup>-1</sup>. Kehadiran PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dan OH<sup>-</sup> yang merupakan gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel [Sadat-shojai, 2009]. Pada panjang gelombang 2212 dan 1958 cm<sup>-1</sup> memperlihatkan gugus fungsi HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> yang terkandung dalam kristal hidroksiapatit pada sampel dengan suhu 700°C.

Selain identifikasi fasa kristal dengan analisis XRD dan analisa gugus fungsi dengan FTIR, sampel juga dikarakterisasi dengan SEM yang digunakan untuk mengetahui morfologi sampel. Hasil foto SEM untuk masing – masing sampel dengan perbesar 7500 kali ditunjukkan pada gambar 5.15. Dari hasil foto SEM tampak morfologi kristal yang berbeda untuk tiap – tiap sampel.

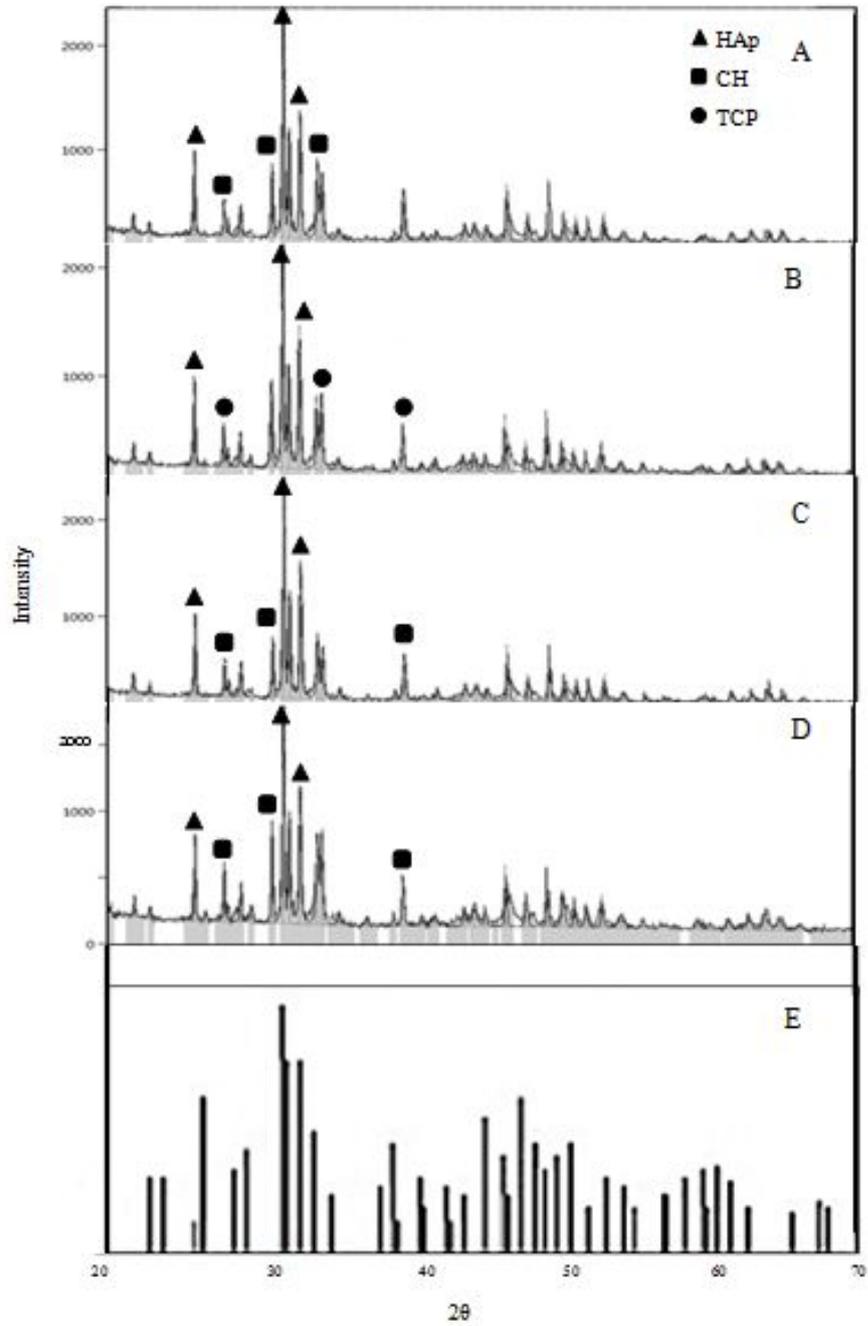


**Gambar 5.15** Hasil analisa SEM sampel hidroksiapatit pada suhu (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C

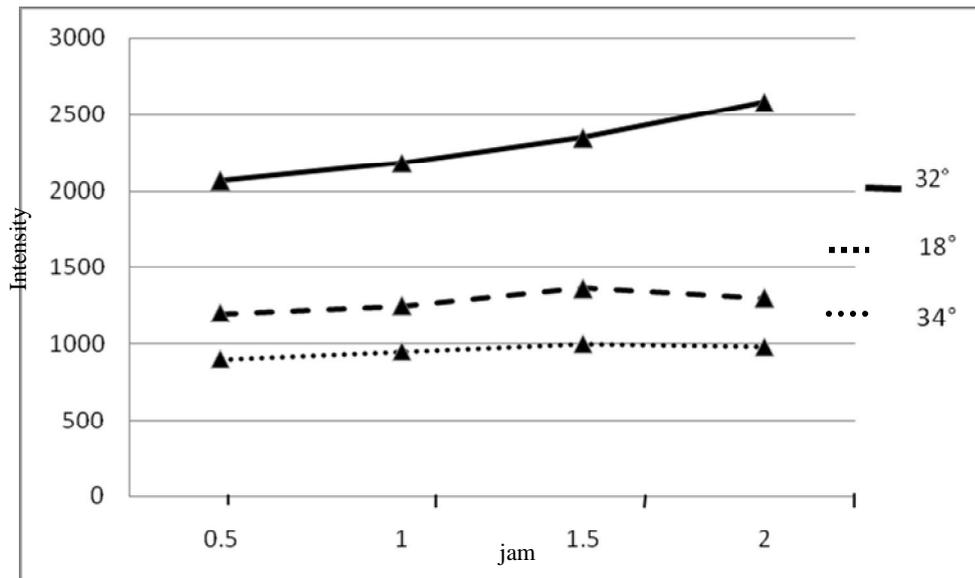
Pada gambar 5.15 menunjukkan perbedaan morfologi pada tiap sampel. Ini dipengaruhi oleh berbagai variasi suhu kalsinasi yang dilakukan. Sampel 5.15 a memiliki ukuran morfologi yang cukup besar, menggumpal dan tidak memiliki pori pada permukaannya. Hal ini disebabkan karena adanya senyawa kalsium hidroksida pada sampel. Sampel 5.15 b untuk sampel pada suhu 800°C hasil foto SEM menunjukkan gumpalan yang masih besar tetapi mulai memiliki pori pada permukaan morfologi sampel. Hal ini terjadi karena adanya senyawa posfat lain berupa trikalsium posfat. Sampel 5.15 c untuk sampel pada suhu 900°C hasil foto SEM menunjukkan butiran yang halus dan lebih seragam dibandingkan sampel sebelumnya, tidak terjadi lagi gumpalan pada morfologi dan hampir berbentuk pori yang sama. Sedangkan untuk hasil foto SEM sampel 5.15 d pada suhu 1000°C menunjukkan morfologi yang sangat seragam dari sebelumnya dan butiran yang lebih halus. Pada gambar terlihat juga bentuk pori yang lebih kecil dan teratur. Terkait pada pola XRD sebelumnya bahwa suhu kalsinasi meningkatkan hasil puncak-puncak hidroksiapatit yang seragam, butiran yang halus dan bentuk pori yang semakin kecil.

## **5.6 Pengaruh waktu tinggal kalsinasi terhadap hidroksiapatit**

Analisa pengaruh waktu tinggal kalsinasi diperoleh dari data-data hasil pengujian XRD, FTIR dan SEM. Pengujian XRD menunjukkan puncak-puncak pada grafik yang memperlihatkan kandungan beberapa fasa. Selain itu perubahan intensitas yang terjadi dapat diketahui dari puncak-puncak difraktogram hasil analisa FTIR. Seluruh sampel hasil pengujian menunjukkan mayoritas puncak fasa hidroksiapatit. Pengaruh waktu tinggal kalsinasi memperlihatkan perbedaan puncak hidroksiapatit dan kandungan fasa yang terdapat di dalamnya. Grafik dari hasil analisa XRD pada berbagai variasi waktu tinggal dapat dilihat pada gambar 5.16.



**Gambar 5.16** Grafik hasil analisa XRD hidroksiapatit pada suhu 1000°C waktu tinggal selama (A) 0,5 jam (B) 1 jam (C) 1,5 jam (D) 2 jam (E) HAp JCPDS



**Gambar 5.17** Nilai *intensity* hidroksiapatit pada  $2\theta$   $32^\circ$  pada suhu  $1000^\circ\text{C}$  dengan waktu tinggal selama 0,5-2 jam

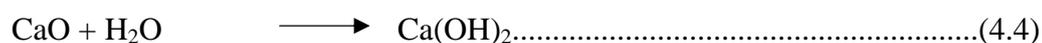
Dari gambar 5.17 terlihat nilai *intensity* yang semakin meningkat dengan bertambahnya nilai waktu tinggal kalsinasi pada suhu  $1000^\circ\text{C}$  selama 0,5 jam dengan nilai 2062, 1 jam dengan nilai 2178, 1,5 jam dengan nilai 2345 dan waktu tinggal selama 2 jam dengan nilai 2580. Puncak-puncak hidroksiapatit untuk sampel A yaitu pada sudut  $2\theta$   $31,7391^\circ$ ,  $32,185^\circ$  dan  $32,865^\circ$  dengan hkl : (211), (112), dan (300). Pada sampel B yaitu pada sudut  $2\theta$   $31,756^\circ$ ,  $32,173^\circ$ , dan  $32,890^\circ$  dengan hkl : (211), (112), dan (300). Sedangkan untuk sampel C yaitu pada sudut  $2\theta$   $31,739^\circ$ ,  $32,185^\circ$ , dan  $32,865^\circ$  dengan hkl : (211), (112), dan (300). Dan sampel D yaitu pada sudut  $2\theta$   $31,739^\circ$ ,  $32,185^\circ$ , dan  $32,865^\circ$  dengan hkl : (211), (112), dan (300). Dimana pada puncak tersebut memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit komersil dari data JCPDS dengan Card No. 09-432 yang dapat dilihat pada lampiran C.

Dari data grafik XRD pada gambar 5.7 menunjukkan puncak tertinggi memiliki nilai hkl (300) yaitu hidroksiapatit. Selain itu pada gambar 5.16 menunjukkan fasa lain yang terdapat dalam sampel dimana komposisi fasa tiap sampel tersebut dapat dilihat pada tabel 5.14.

**Tabel 5.14** Fasa yang terkandung pada sampel dari hasil analisa XRD

Sampel	Waktu tinggal kalsinasi	Fasa yang terkandung	Bentuk kristal
A	0,5 jam	Hidroksiapatit Kalsium hidroksida	Hexagonal Hexagonal
B	1 jam	Hidroksiapatit Tri-kalsium fosfat	Hexagonal Rhombohedral
C	1,5 jam	Hidroksiapatit Tri-kalsium fosfat	Hexagonal Rhombohedral
D	2 jam	Hidroksiapatit Tri-kalsium fosfat	Hexagonal Rhombohedral

Pada sampel A komposisi fasa yang terbentuk terdiri dari hidroksiapatit dan kalsium hidroksida. Dimana kalsium hidroksida berasal dari pencampuran CaO dengan air. Dengan reaksi sebagai berikut:



Pada sampel B dengan waktu tinggal kalsinasi 1 jam komposisi fasa yang terbentuk terdiri dari hidroksiapatit dan trikalsium fosfat. Terbentuknya trikalsium fosfat pada sampel B dipengaruhi oleh waktu tinggal kalsinasi 1 jam. Kemudian pada sampel C dan D komposisi yang terkandung merupakan hidroksiapatit dan trikalsium fosfat, menurut Alqap dan Sopyan [2009] CaO yang masih terdapat pada sampel dapat menyebabkan terbentuknya trikalsium fosfat dan bereaksi dengan kalsium pirofosfat seperti reaksi berikut:



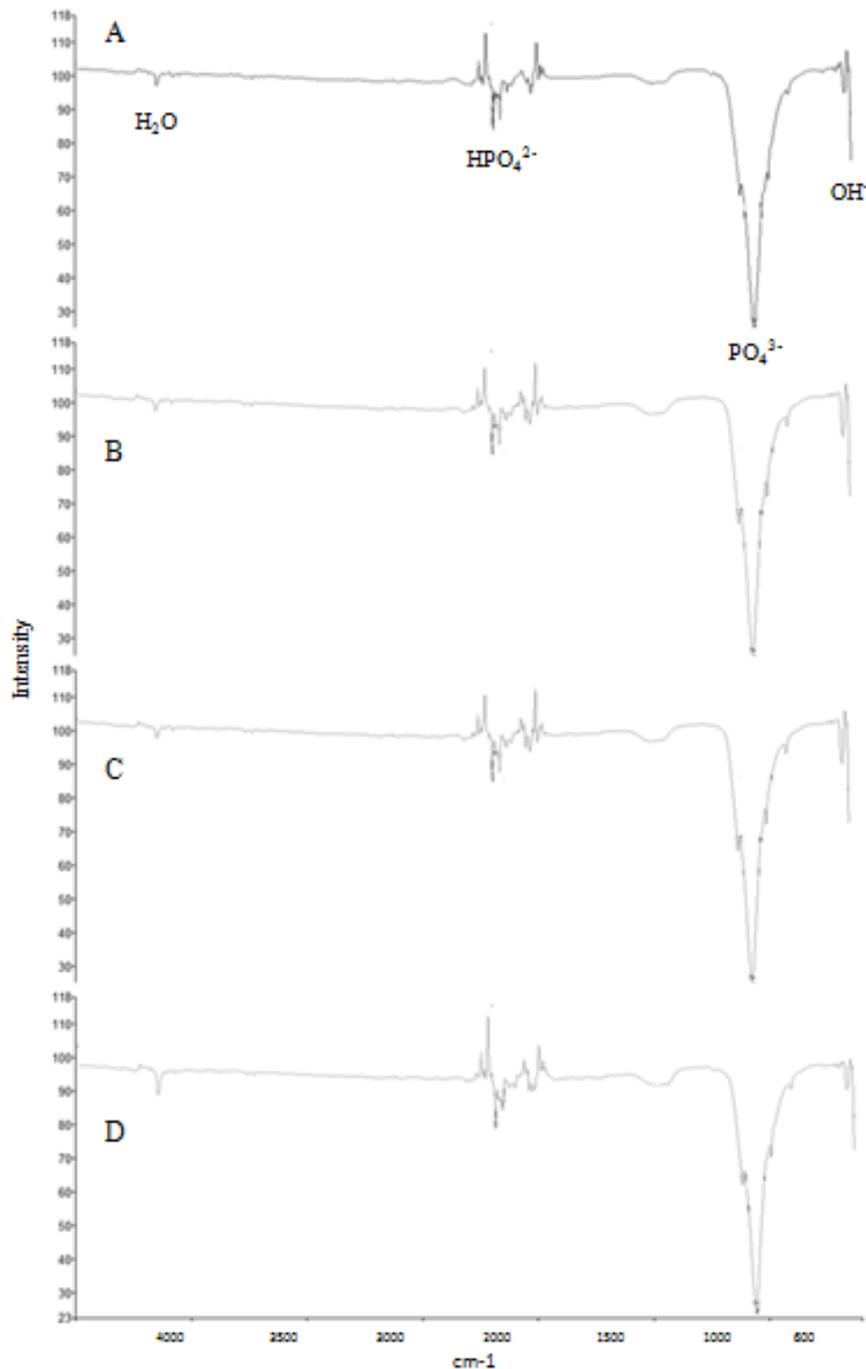
**Tabel 5.15** Ukuran diameter kristal pada hidroksiapatit dengan variasi suhu kalsinasi

Sampel	Waktu tinggal kalsinasi (jam)	Diameter kristal (nm)
A	0,5	62,67
B	1	62,17
C	1,5	61,23
D	2	50,09

Dari data base hasil analisa XRD didapatkan diameter kristal tiap-tiap sampel berdasarkan persamaan *Scherrer*, dimana diameter kristal sampel semakin kecil seiring dengan besarnya suhu kalsinasi yang terlihat pada tabel 5.15.

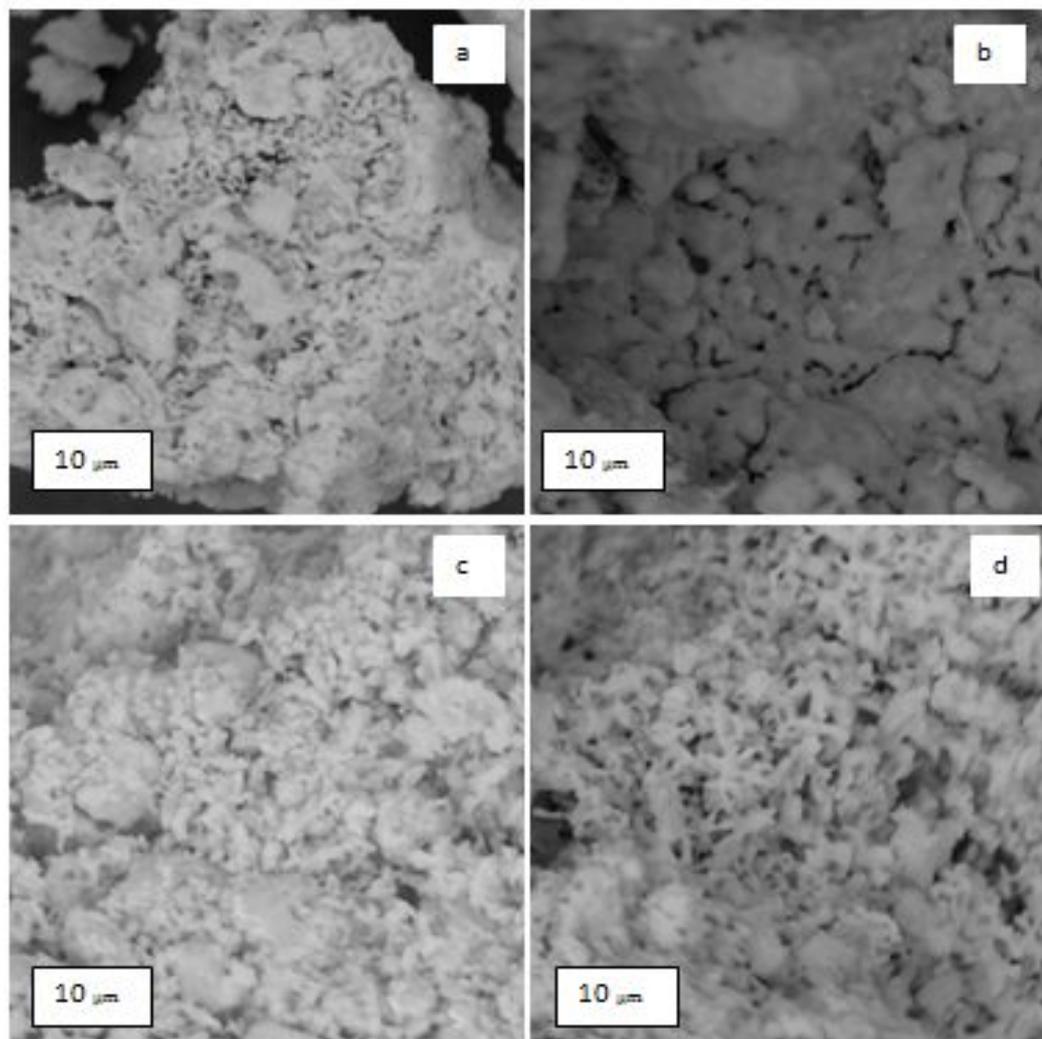
Analisa spektroskopi FTIR juga digunakan pada penelitian ini. FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel. Gugus fungsi yang akan teridentifikasi pada analisa FTIR antara lain  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dalam range 4000 hingga  $600\text{ cm}^{-1}$  seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.5. Menurut Alqap dan Sopyan [2009] gugus pita  $\text{PO}_4$  muncul pada panjang gelombang 1100 – 1019, 958, dan  $605\text{ cm}^{-1}$  selain itu, menurut penelitian yang dilakukan oleh Suryadi [2011] menyebutkan pada panjang gelombang  $962\text{ cm}^{-1}$  juga memperlihatkan gugus pita  $\text{PO}_4^{3-}$  seperti yang diperlihatkan pada gambar 5.18.

Pada sampel dengan waktu tinggal 0,5 jam gugus fungsi  $\text{PO}_4^{3-}$  muncul pada panjang gelombang  $1024\text{ cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan waktu tinggal 1 jam muncul pada panjang gelombang  $1024\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan pada sampel waktu tinggal 1,5 jam dan 2 jam pada panjang gelombang  $1025\text{ cm}^{-1}$  seperti yang terlihat pada gambar 5.18. Selain itu, pada gambar 5.18 juga memperlihatkan gugus  $\text{OH}^-$ . Dimana gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang 3700 – 2500, 630, dan  $667\text{ cm}^{-1}$  [Alqap dan Sopyan, 2009]. Pada sampel dengan waktu tinggal 0,5 jam gugus  $\text{OH}^-$  muncul pada panjang gelombang  $630\text{ cm}^{-1}$ . Pada sampel dengan waktu tinggal 1 jam muncul pada panjang gelombang  $630\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan pada sampel dengan waktu tinggal 1,5 jam dan 2 jam pada panjang gelombang 630 dan  $627\text{ cm}^{-1}$ . Kehadiran  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang merupakan gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel [Sadat-shojai, 2009]. Pada panjang gelombang 2212 dan  $2181\text{ cm}^{-1}$  memperlihatkan gugus fungsi  $\text{HPO}_4^{2-}$  yang terkandung dalam kristal hidroksiapatit pada sampel dengan waktu tinggal 0,5 jam.



**Gambar 5.18** Grafik gugus fungsi hidroksiapatit pada suhu kalsinasi 1000°C dengan variasi waktu tinggal selama (A) 0,5 jam (B) 1 jam (C) 1,5 jam (D) 2 jam

Selain identifikasi fasa kristal dengan analisis XRD dan analisa gugus fungsi dengan FTIR, sampel juga dikarakterisasi dengan SEM yang digunakan untuk mengetahui morfologi sampel. Hasil foto SEM untuk masing – masing sampel dengan perbesar 7500 kali ditunjukkan pada gambar 5.19. Dari hasil foto SEM tampak morfologi kristal yang berbeda untuk tiap – tiap sampel.



**Gambar 5.19** Hasil analisa SEM sampel hidroksiapatit pada suhu 1000°C dengan variasi waktu tinggal selama (a) 0,5 jam (b) 1 jam (c) 1,5 jam (d) 2 jam

Pada gambar 5.19 menunjukkan perbedaan morfologi pada tiap sampel. Ini dipengaruhi oleh berbagai variasi waktu tinggal kalsinasi. Sampel 5.19 a memiliki ukuran morfologi yang berukuran kecil, menggumpal dan tidak memiliki pori pada permukaannya. Hal ini disebabkan karena adanya senyawa kalsium hidroksida pada sampel. Sampel 5.19 b untuk sampel pada waktu tinggal 1 jam hasil foto SEM menunjukkan gumpalan yang lebih kecil dari sampel sebelumnya tetapi mulai memiliki pori pada permukaan morfologi sampel. Hal ini terjadi karena adanya senyawa posfat lain berupa trikalsium posfat. Sampel 5.19 c untuk sampel pada waktu tinggal 1,5 jam hasil foto SEM menunjukkan butiran yang halus dan lebih seragam dibandingkan sampel sebelumnya, tidak terjadi lagi gumpalan pada morfologi dan hampir berbentuk pori yang sama. Sedangkan untuk

hasil foto SEM sampel 5.19 d pada waktu tinggal 2 jam menunjukkan morfologi yang sangat seragam dan butiran yang lebih halus. Pada gambar terlihat juga bentuk pori yang lebih kecil dan teratur. Terkait pada pola XRD sebelumnya bahwa waktu tinggal kalsinasi yang lebih lama meningkatkan hasil puncak-puncak hidroksiapatit yang seragam, butiran yang halus dan bentuk pori yang semakin kecil.

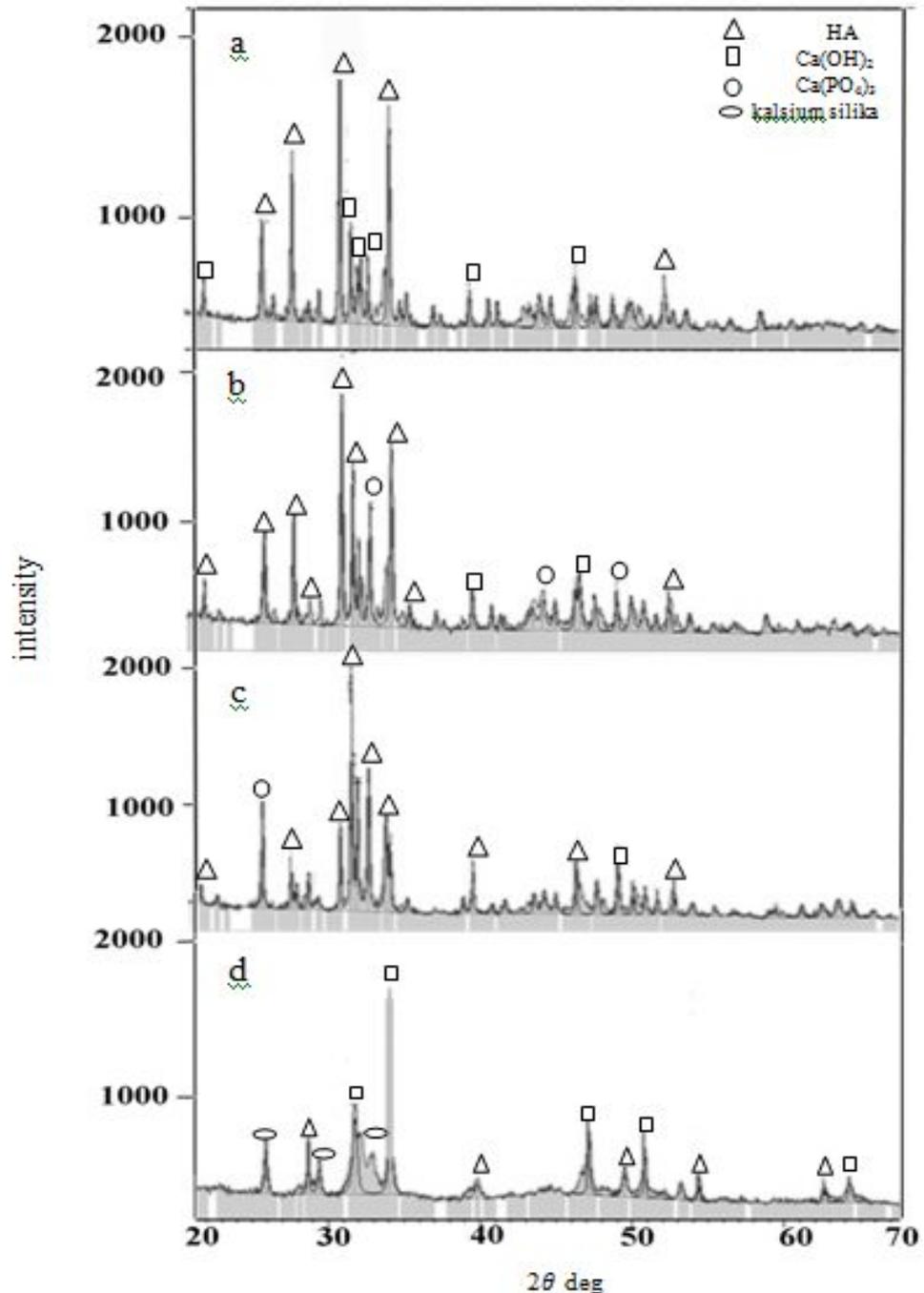
**Tabel 5.16** Komposisi konsentrasi senyawa hidroksiapatit

<b>Senyawa</b>	<b>Konsentrasi senyawa</b>
Hidroksiapatit (HAp)	92%
CaO	3%
CaCO <sub>3</sub>	1%
Ca(OH) <sub>2</sub>	1%
Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3%

Tabel 5.16 merupakan komposisi konsentrasi dari tiap senyawa yang ada pada salah satu sampel hidroksiapatit pada variasi suhu kalsinasi 900°C dengan waktu tinggal selama 2 jam. Pada tabel menunjukkan komposisi hidroksiapatit dan senyawa lainnya yang terkandung.

### **5.7 Pengaruh suhu reaksi terhadap hidroksiapatit**

Gambar 5.20 menunjukkan difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi suhu reaksi 70°C, 80°C dan 90°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm.



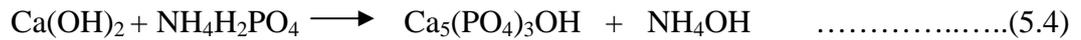
**Gambar 5.20** Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi suhu reaksi (a) 70°C, (b) 80°C, (c) 90°C dan (d) sebelum kalsinasi pada kecepatan pengadukan 300 rpm

Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit (Gambar 5.20 a,b,c dan d) menunjukkan bahwa reaksi hidrotermal ammonium hidrogen fosfat dan kalsium yang berasal dari kulit kerang darah menghasilkan intensitas yang dimiliki secara bersama oleh beberapa fasa senyawa kalsium fosfat. Fasa yang muncul selain hidroksiapatit adalah apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). kalsium hidroksida

terbentuk karena pada saat proses reaksi sebagian CaO bereaksi dengan air yang digunakan sebagai pelarut seperti yang terlihat pada reaksi 4.3 sebagai berikut.



Hidroksiapatit juga bisa terbentuk dengan menggunakan bahan baku Ca(OH)<sub>2</sub> yang direaksikan dengan NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, seperti yang terlihat pada reaksi 4.4 sebagai berikut.



Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu 70°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm pada Gambar 5.20 (a), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,03°, 27,77°, 34,3°, 31,75°, 25,73°. Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang cukup sebesar 40%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida). Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu 80°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm pada Gambar 5.20 (b), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31°, 34,33°, 31,76°, 27,78°, 25,82°. Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang meningkat sebesar 55%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu 90°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm pada Gambar 5.20 (c), teramati puncak-puncak yang mulai menyempit, menandakan kristalinitas dari sampel mulai naik. Puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,75°, 32,88°, 32,16°, 25,85°, 34,03°. Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang semakin meningkat sebesar 80%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). Difraktogram hasil sintesis hidroksiapatit sebelum kalsinasi dengan kecepatan pengadukan 300 rpm dan suhu 90°C pada Gambar 5.20 (d), menghasilkan puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ: 34°, 47°, 31,7°, 50,75°, dan 32,18°. Fasa tertinggi yang muncul yaitu apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida). Fasa yang muncul selain kalsium hidroksida adalah hidroksiapatit dan kalsium silika. Hasil sintesis sebelum kalsinasi dengan kecepatan pengadukan 300 rpm dan suhu 90°C belum menghasilkan hidroksiapatit yang sesuai

dengan data JCPDS hidroksiapatit yaitu No. 09-0432 dan pola difraksi dari hidroksiapatit komersial. Hasil perhitungan ukuran diameter kristal dengan persamaan *Scherer* dapat dilihat pada Tabel 5.17.

**Tabel 5.17** Ukuran diameter kristal pada sampel dihitung dengan persamaan *Scherer*

Suhu (°C)	Diameter kristal (nm)
70	63,43
80	52,85
90	52,48

Hasil analisa pada Tabel 5.17 dapat dilihat bahwa semakin meningkatnya suhu reaksi, ukuran diameter kristal yang diperoleh semakin kecil. Semakin tinggi suhu reaksi akan menyebabkan susunan atom dalam sampel semakin teratur sehingga semakin banyak kristal yang terbentuk. Derajat kristalinitas merupakan besaran yang menyatakan banyaknya kandungan kristal dalam suatu material dengan membandingkan luasan kurva kristal dengan luasan kristal. Hasil perhitungan kisi parameter dapat dilihat pada Tabel 5.18 sebagai berikut.

**Tabel 5.18** Kisi parameter pada sampel pada pengaruh suhu

Suhu (°C)	a	c	c/a
70	9,4257	6,8853	0,7305
80	9,4214	6,8814	0,7304
90	9,4260	6,8870	0,7306

Perhitungan kisi parameter pada fase HA terhadap pengaruh suhu (70°C, 80°C, 90°C) yang dikalsinasi pada suhu 900°C dapat dilihat pada Tabel 5.18. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa kisi parameter *a* menurun pada suhu 80°C.

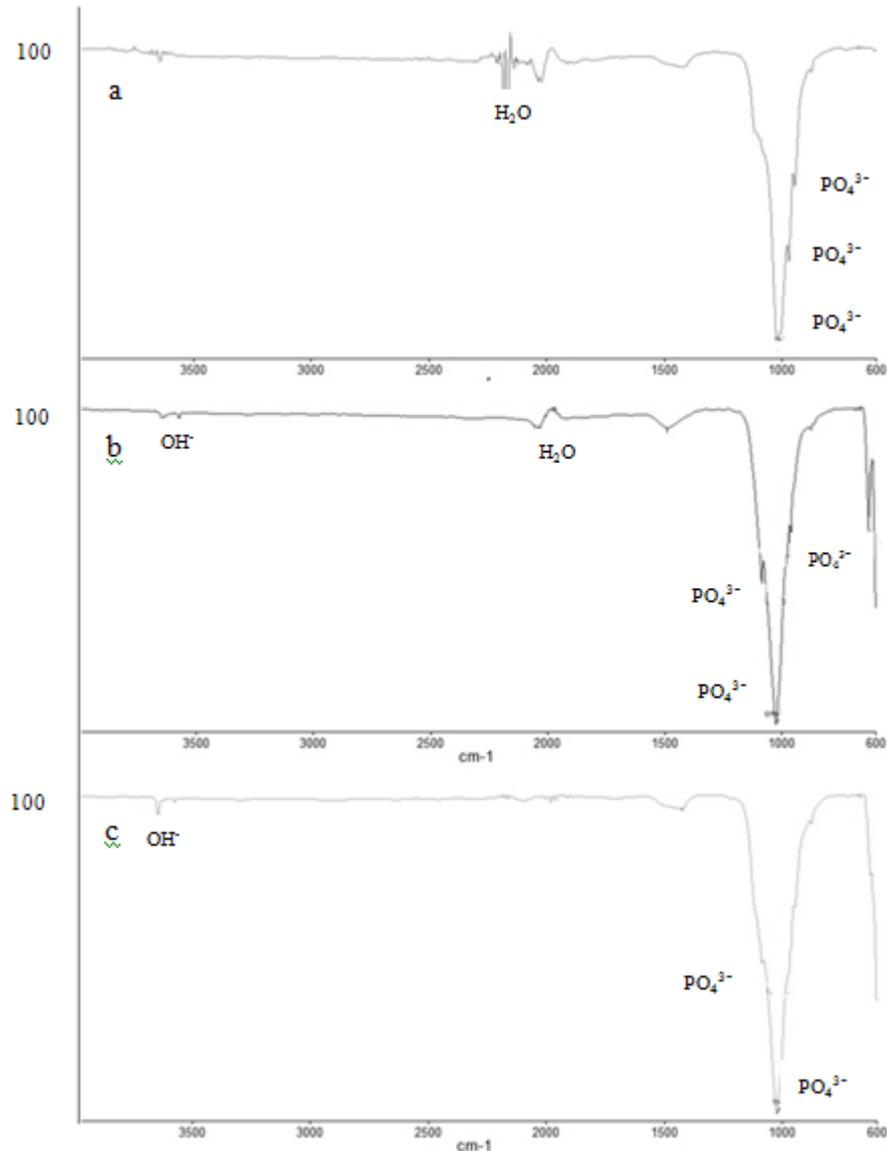
Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu rendah 90°C dibandingkan dengan difraktogram hidroksiapatit dengan suhu tinggi 180°C [Hien, 2010] pada kecepatan pengadukan 300 rpm dapat dilihat pada Gambar 5.20 sebagai berikut. Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu 90°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm pada

Gambar 5.20 (a), teramati puncak-puncak yang mulai menyempit, menandakan kristanilitas dari sampel mulai naik. Puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta : 31,75^\circ, 32,88^\circ$ . Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu  $180^\circ\text{C}$  pada Gambar 5.20 (b), teramati puncak-puncak yang mulai menyempit. Puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta : 31.77^\circ$  and  $32.20^\circ$ . Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat).

Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan suhu rendah  $90^\circ\text{C}$  menghasilkan kristal dengan ukuran 52,48 nanometer sedangkan difraktogram hidroksiapatit dengan suhu tinggi  $180^\circ\text{C}$  menghasilkan kristal dengan ukuran 200 nm [Hien, 2010]. Metode hidrotermal merupakan metode yang paling tepat untuk mendapatkan sampel dengan kualitas baik, kemurnian tinggi, seragam, kristalinitas tinggi, dan reaktivitasnya sangat tinggi. Tetapi untuk mengurangi *cost*, energi dan kecelakaan kerja lebih baik menggunakan suhu rendah dengan konsep pelarutan yang memerlukan energi rendah.

Gambar 5.21 menunjukkan spektrum FTIR hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi suhu reaksi  $70^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}$  dan  $90^\circ\text{C}$  pada kecepatan pengadukan 300 rpm. Hasil pengukuran hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal yang disintesis dengan kecepatan pengadukan 300 rpm pada suhu reaksi  $70^\circ\text{C}$  menggunakan analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.21 (a). Gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vibrasi asimetri *stretching* hasil kalsinasi terdeteksi pada bilangan gelombang  $1019\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan bahwa terbentuk kristal pada hasil kalsinasi. Pita fosfat pada spektrum hidroksiapatit komersial hadir sebagai pita kecil pada bilangan gelombang  $878\text{ cm}^{-1}$  dan  $961\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{H}_2\text{O}$  disekitar  $2021\text{ cm}^{-1}$ ,  $2167\text{ cm}^{-1}$  dan  $2182\text{ cm}^{-1}$ . adanya kenaikan intensitas pada pita  $2250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan pita dari  $\text{H}_2\text{O}$  dipermukaan dikarenakan sampel HA menyerap air dipermukaannya. Hal ini dikarenakan teknik penyimpanan sampel yang kurang baik yakni tidak menyertakan *silica gel* pada waktu penyimpanannya atau mungkin juga dikarenakan HA yang dihasilkan dari proses kalsinasi menjadi lebih higroskopis karena suhu kalsinasi yang makin tinggi. Hasil pengukuran hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal yang disintesis dengan kecepatan pengadukan 300 rpm pada suhu  $80^\circ\text{C}$  menggunakan analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.21 (b). Gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vibrasi asimetri *stretching* hasil kalsinasi terdeteksi pada bilangan gelombang  $1025\text{ cm}^{-1}$  dan  $1087\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan bahwa

terbentuk kristal pada hasil kalsinasi. Pita fosfat pada spektrum hidroksiapatit komersial hadir sebagai pita kecil pada bilangan gelombang  $963\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{OH}^-$  disekitar  $3643\text{ cm}^{-1}$  dan  $630\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini dapat terjadi karena serbuk HA bersifat higroskopis sehingga memungkinkan terjadinya hidrasi dari udara. Gugus OH pada region  $3643\text{ cm}^{-1}$  ini disebut air absorpsi, sedangkan gugus OH yang terdeteksi disekitar bilangan gelombang  $630\text{ cm}^{-1}$  merupakan ilustrasi dari air absorpsi. Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{H}_2\text{O}$  disekitar  $2036\text{ cm}^{-1}$ . Hasil pengukuran hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal yang disintesis dengan kecepatan pengadukan  $300\text{ rpm}$  pada suhu  $90^\circ\text{C}$  menggunakan analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.21 (c). Gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vibrasi asimetri *stretching* hasil kalsinasi terdeteksi pada bilangan gelombang  $1024\text{ cm}^{-1}$  dan  $1085\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan bahwa terbentuk kristal pada hasil kalsinasi. Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{OH}^-$  disekitar  $3642\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini dapat terjadi karena serbuk HA bersifat higroskopis sehingga memungkinkan terjadinya hidrasi dari udara. Gugus OH pada region  $3642\text{ cm}^{-1}$  ini disebut air absorpsi.



**Gambar 5.21** Spektrum FTIR hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi suhu (a) 70 °C, (b) 80 °C dan (c) 90 °C dengan kecepatan pengadukan 300 rpm

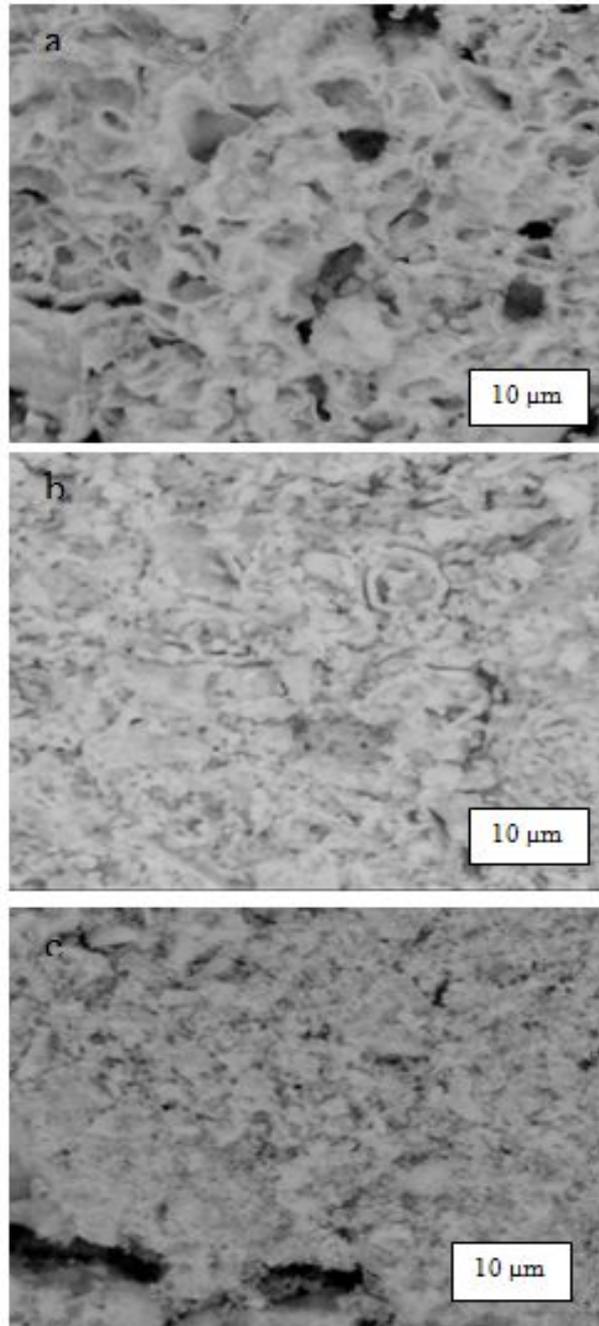
Identifikasi fasa kristal dengan analisis difraksi sinar-X (XRD), juga dikarakterisasi dengan SEM (*scanning electron microscopy*). Dari hasil foto SEM tampak morfologi kristal beberapa senyawa apatit yang berkumpul sehingga tampak lebih besar dengan butir yang halus dan seragam [V'azquez, 2005]. Sampel dengan suhu pemanasan lebih tinggi menghasilkan kristal dengan kemurnian yang lebih tinggi dibandingkan sampel dengan suhu pemanasan yang lebih rendah. Karena dengan suhu pemanasan yang tinggi akan membuat proses *coarsening* (pertumbuhan) partikel semakin baik [Wang, 2011]. Berdasarkan analisa XRD, struktur kristalin pada sampel dapat dilihat pada Tabel 5.19 berikut.

**Tabel 5.19** Struktur kristalin sampel hidroksiapatit dengan variasi suhu reaksi 70°C, 80°C dan 90°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm

Suhu (°C)	Komposisi	Struktur kristalin
70	Calcium Phosphate Hidroxide Calsium Phospate	Monoclinic Rhombohedral
80	Calcium Phosphate Hidroxide Calcium Phosphate Calcium Hydroxide	Hexagonal Rhombohedral Monoclinic
90	Calcium Phosphate Hidroxide Calcium Phosphate Calcium Hydroxide	Hexagonal Rhombohedral Monoclinic

Struktur kristalin yang dihasilkan pada analisa XRD adalah struktur *monoclinic* dan *hexagonal*. Hasil foto SEM untuk hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi suhu reaksi 70°C, 80°C dan 90°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm ditunjukkan pada Gambar 5.22.

Hasil observasi sampel dengan SEM dapat dilihat pada Gambar 5.22. Perbesaran yang digunakan adalah 7500x. Partikel pada sampel A1 membentuk agglomerat dan tampak seperti kelompok partikel berukuran besar, sedangkan pada sampel A3 partikel yang dihasilkan berbentuk granular dan tampak seperti kelompok partikel kecil yang rapat. Ukuran butir pada sampel A3 terlihat lebih kecil dibandingkan dengan sampel A1 dan A2. Hal ini diperkuat dengan hasil perhitungan ukuran kristal dari hasil pola XRD. Butir didefinisikan sebagai kristal individu. Ukuran kristal sampel A3 menghasilkan kristal yang sangat kecil berukuran nano yaitu ~52,48 nm sedangkan A1 dan A2 ~63,43 nm dan ~52,85 nm (berdasarkan perhitungan dengan persamaan *Scherrer*). Kenaikan suhu mengakibatkan meningkatnya energi getaran termal, yang kemudian mempercepat difusi atom melalui batas butir, dari butiran yang kecil menuju yang lebih besar. Dari Gambar 5.22 dapat dilihat bahwa jarak antar partikel yang mulanya sangat rapat menunjukkan kerenggangannya ketika suhu pemanasan semakin rendah.



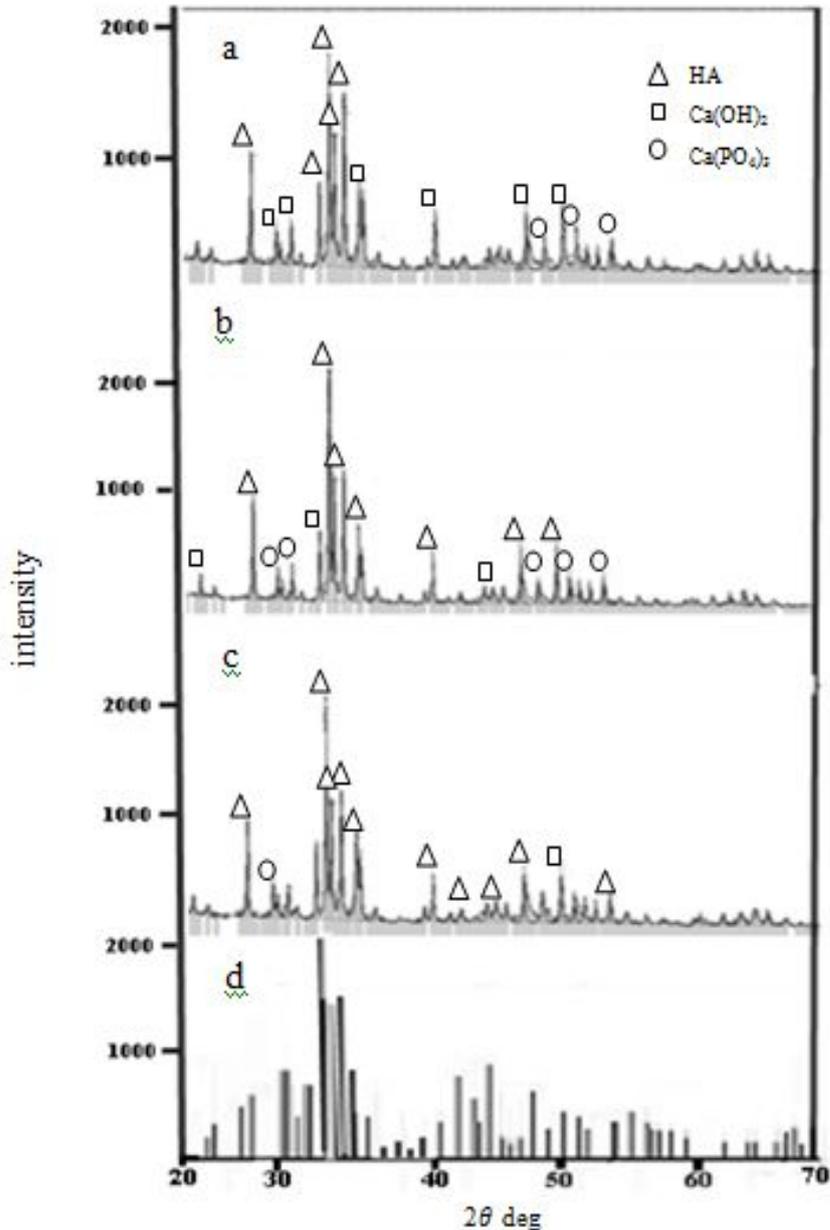
**Gambar 5.22** Hasil SEM sintesis hidroksiapatit dengan metode hidrotermal (a) sampel A1 dengan suhu 70°C (b) sampel A2 dengan suhu 80°C (c) sampel A3 dengan suhu 90°C pada kecepatan pengadukan 300 rpm.

Akan tetapi pengaruh ini tidak dapat dijelaskan lebih banyak karena partikel-partikel HA yang diperoleh cenderung membentuk agglomerat. Hasil pengamatan memperlihatkan partikel HA yang disintesis mengalami sedikit kendala karena partikel-partikel tersebut mengalami aglomerasi sehingga menyulitkan untuk benar-benar mengetahui morfologi

dari partikel tunggal HA. Ini merupakan kelemahan dari penggunaan metode hidrotermal. Ukuran diameter partikel dari HA sampel A1,A2 dan A3 yaitu 10  $\mu\text{m}$ .

### 5.8 Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap kalsinasi hidroksiapatit

Gambar 5.23 menunjukkan Difraktogram hasil kalsinasi menggunakan metode hidrotermal dengan variasi kecepatan pengadukan 200 rpm, 250 rpm dan 300 rpm pada suhu reaksi 90°C.



**Gambar 5.23** Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi kecepatan pengadukan (a) 200 rpm, (b) 250 rpm, (c) 300 rpm pada suhu reaksi 90°C (d) hidroksiapatit yang sesuai dengan JCPDS No. 09-432

Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit Gambar 5.23 (a,b dan c) menunjukkan bahwa Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan kecepatan pengadukan 200 rpm pada suhu reaksi 90°C yang ditunjukkan Gambar 5.23 (a), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta$  : 31,74°, 32,87, 32,15°, 25,83°, 31°. Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang cukup sebesar 67%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan kecepatan pengadukan 250 rpm pada suhu reaksi 90°C yang ditunjukkan Gambar 5.23 (b), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta$  : 31,77°, 32,91°, 32,18° , 25,87°, 34,05° . Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang meningkat sebesar 75%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit karbonat tipe A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). Difraktogram hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan kecepatan pengadukan 300 rpm pada suhu reaksi 90°C yang ditunjukkan Gambar 5.23 (c), teramati puncak-puncak yang mulai menyempit, menandakan kristalinitas dari sampel mulai naik. Puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta$  : 31,75°, 32,88°, 32,16° , 25,85°, 34,03°. Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang semakin meningkat sebesar 80%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki oleh apatit tipe karbonat A (kalsium hidroksida) dan apatit karbonat tipe B (kalsium fosfat). Hasil kalsinasi dengan metode hidrotermal dengan bahan dasar CaO dari kulit kerang darah telah menghasilkan hidroksiapatit yang sesuai dengan data JCPDS hidroksiapatit yaitu No. 09-0432 dan pola difraksi dari hidroksiapatit komersial pada Gambar 5.23 (d). Hasil perhitungan ukuran diameter kristal dapat dilihat pada Tabel 4.5 sebagai berikut.

**Tabel 5.20** Ukuran diameter kristal pada hidroksiapatit dari variasi kecepatan pengadukan dihitung dengan persamaan *Scherer*

Sampel	Kecepatan Pengadukan (rpm)	Ukuran diameter (nm)
1	200	62,92
2	250	52,59
3	300	52,48

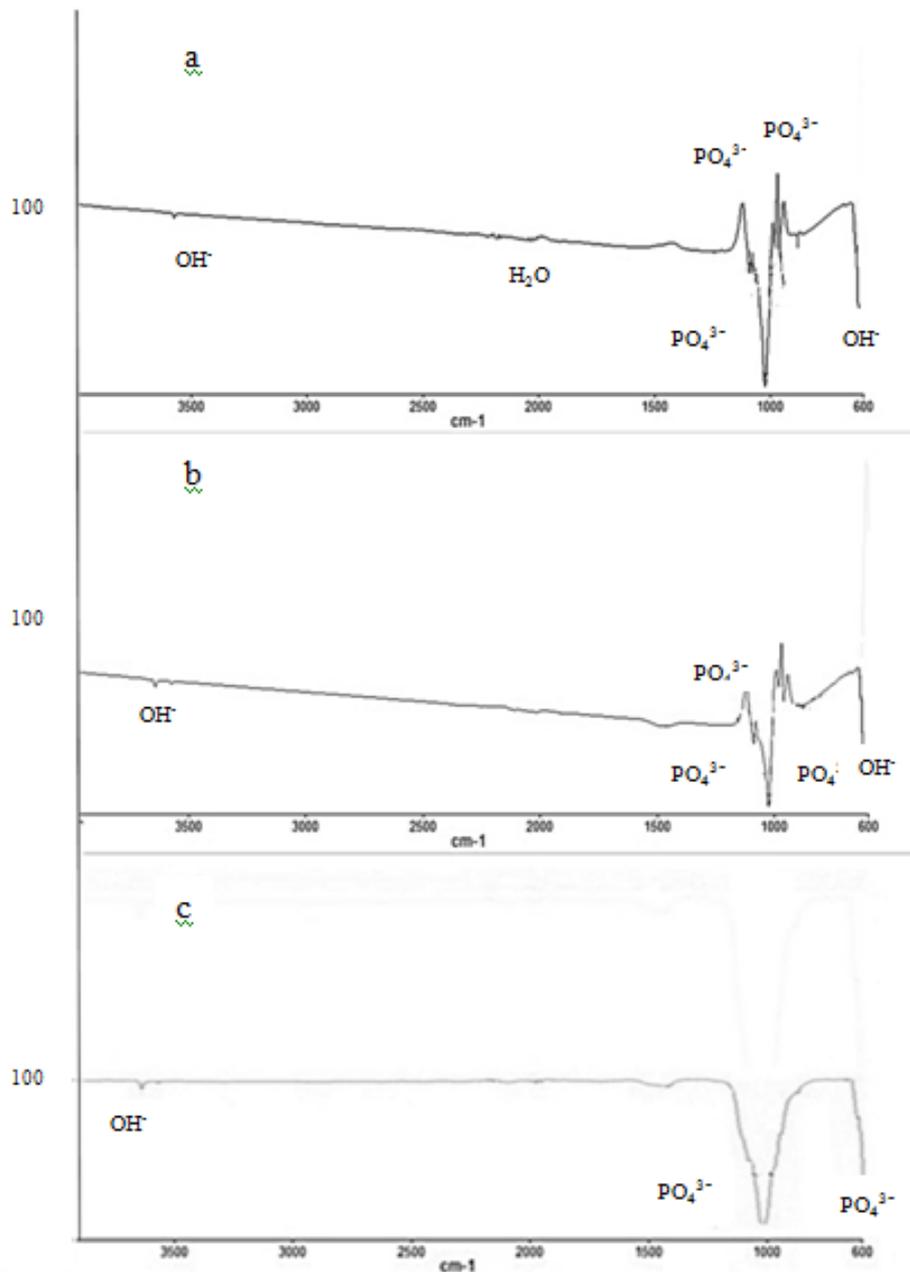
Hasil analisa dapat dilihat bahwa ukuran diameter kristal meningkat sebanding dengan kenaikan kecepatan pengadukan. Semakin besar kecepatan pengadukan, maka ukuran partikel (nm) akan semakin kecil yang terbentuk seperti yang terlihat pada Gambar 5.23. Difraktogram hasil kalsinasi dengan metode hidrotermal (Gambar 4.4 dan 5.23) memperlihatkan bahwa beberapa puncak XRD sampel sesuai dengan data JCPDS hidroksiapatit yaitu No. 09-0432 dan pola difraksi dari hidroksiapatit komersial. Hasil perhitungan kisi parameter dapat dilihat pada Tabel 5.21 sebagai berikut.

**Tabel 5.21** Kisi parameter pada sampel pada pengaruh kecepatan pengadukan

Kecepatan pengadukan (rpm)	a	c	c/a
200	9,4249	6,8838	0,733
250	9,4214	6,8814	0,734
300	9,4260	6,8870	0,736

Perhitungan kisi parameter pada fase HA terhadap pengaruh kecepatan pengadukan (200 rpm, 250 rpm dan 300 rpm) yang dikalsinasi pada suhu 900°C dapat dilihat pada Tabel 5.21. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa kisi parameter *a* menurun pada kecepatan pengadukan 250 rpm.

Spektrum FTIR hasil kalsinasi menggunakan metode hidrotermal dengan suhu reaksi 90°C pada kecepatan pengadukan 200 rpm, 250 rpm dan 300 rpm (Gambar 5.24) memperlihatkan bahwa setelah membandingkan hasil pengujian FTIR dengan referensi yang membahas mengenai spektrum dari grafik FTIR untuk hidroksiapatit (HA) diperoleh beberapa spektrum yang cocok dan menunjukkan adanya gugus dari  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  pada HA yang disintesis.



**Gambar 5.24** Spektrum FTIR hasil kalsinasi hidroksiapatit dengan variasi kecepatan pengadukan (a) 200 rpm, (b) 250 rpm dan (c) 300 rpm pada suhu reaksi 90°C.

Hasil pengukuran hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal yang disintesis dengan kecepatan pengadukan 200 rpm pada suhu 90°C menggunakan analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.24 (a). Gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vibrasi asimetri *stretching* hasil kalsinasi terdeteksi pada bilangan gelombang  $1025 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1241 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan

bahwa terbentuk kristal pada hasil kalsinasi. Pita fosfat pada spektrum hidroksiapatit komersial hadir sebagai pita kecil pada bilangan gelombang  $880\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{OH}^-$  disekitar  $3641\text{ cm}^{-1}$  dan  $636\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini dapat terjadi karena serbuk HA bersifat higroskopis sehingga memungkinkan terjadinya hidrasi dari udara. Gugus OH pada region  $3641\text{ cm}^{-1}$  ini disebut air absorpsi, sedangkan gugus OH yang terdeteksi disekitar bilangan gelombang  $636\text{ cm}^{-1}$  merupakan ilustrasi dari air absorpsi. Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{H}_2\text{O}$  disekitar  $2032\text{ cm}^{-1}$ . Hasil pengukuran hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal yang disintesis dengan kecepatan pengadukan  $250\text{ rpm}$  pada suhu  $90^\circ\text{C}$  menggunakan analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 4.8 (b). Gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vibrasi asimetri *stretching* hasil kalsinasi terdeteksi pada bilangan gelombang  $1023\text{ cm}^{-1}$  dan  $1087\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan bahwa terbentuk kristal pada hasil kalsinasi. Pita fosfat pada spektrum hidroksiapatit komersial hadir sebagai pita kecil pada bilangan gelombang  $981\text{ cm}^{-1}$  dan  $985\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{OH}^-$  disekitar  $3642\text{ cm}^{-1}$  dan  $631\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini dapat terjadi karena serbuk HA bersifat higroskopis sehingga memungkinkan terjadinya hidrasi dari udara. Gugus OH yang terdeteksi disekitar bilangan gelombang  $631\text{ cm}^{-1}$  merupakan ilustrasi dari air absorpsi, sedangkan gugus OH pada region  $3642\text{ cm}^{-1}$  ini disebut air absorpsi. Hasil pengukuran hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal yang disintesis dengan kecepatan pengadukan  $300\text{ rpm}$  pada suhu  $90^\circ\text{C}$  menggunakan analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.24 (c). Gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vibrasi asimetri *stretching* hasil kalsinasi terdeteksi pada bilangan gelombang  $1024\text{ cm}^{-1}$  dan  $1085\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan bahwa terbentuk kristal pada hasil kalsinasi. Selain itu dalam spektrum hidroksiapatit terlihat pita serapan karakteristik  $\text{OH}^-$  disekitar  $3642\text{ cm}^{-1}$ .

Hal ini dapat terjadi karena serbuk HA bersifat higroskopis sehingga memungkinkan terjadinya hidrasi dari udara. Gugus OH pada region  $3642\text{ cm}^{-1}$  ini disebut air absorpsi.

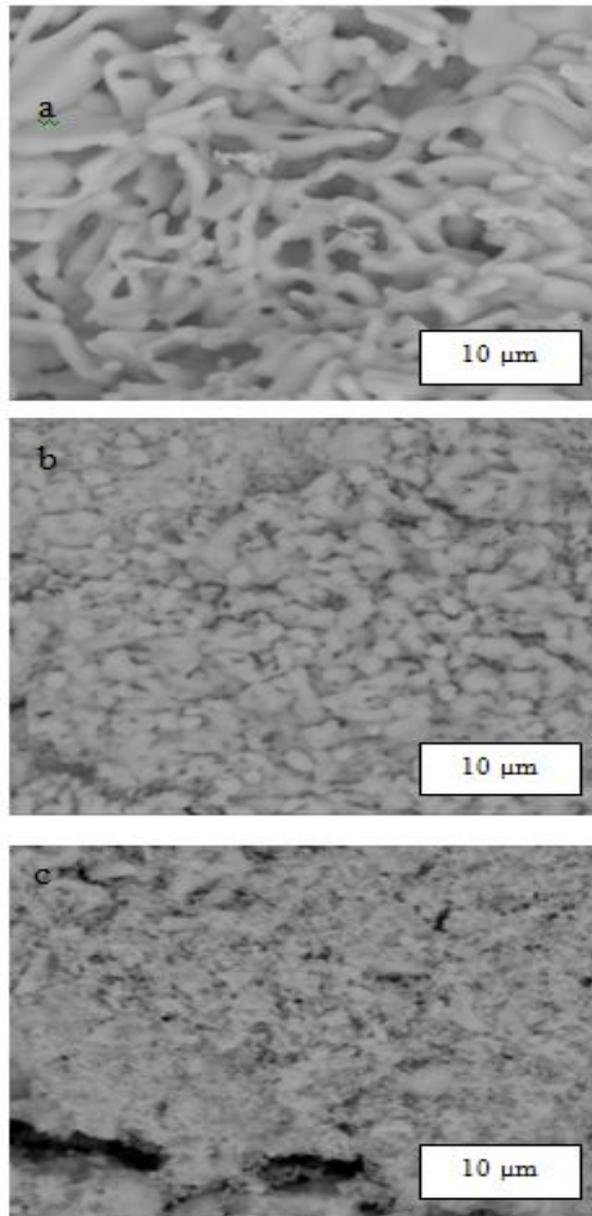
Identifikasi fasa kristal dengan analisis difraksi sinar-X (XRD), juga dikarakterisasi dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Perbedaan kecepatan pengadukan akan mempengaruhi makrostruktur dari hidroksiapatit. Bertambahnya kecepatan pengadukan akan menghasilkan hidroksiapatit dengan kristal yang halus [Salimi dkk, 2012]. Pada Gambar 5.25 terlihat perbedaan ukuran kristal antara kecepatan pengadukan  $200$ ,  $250$  dan  $300\text{ rpm}$ . Laju pengadukan yang kuat juga akan mempengaruhi sintesis HA untuk menghasilkan endapan HA yang homogen. Namun, pengadukan terhadap larutan dalam waktu yang lama juga mengakibatkan terbentuknya kembali kalsium karbonat dalam fasa

kristal [Gomes dkk, 2008]. Berdasarkan analisa XRD, sampel memiliki struktur kristalin *monoclinic* dan *hexagonal* dapat dilihat pada Tabel 5.22 sebagai berikut.

**Tabel 5.22** Struktur kristalin sampel hidroksiapatit dengan variasi kecepatan pengadukan 200, 250 dan 300 rpm pada suhu 90°C

Kecepatan pengadukan (rpm)	Komposisi	Struktur kristalin
200	Calcium Phosphate Calcium Hydroxide Calcium Phosphate Hidroxide	Hexagonal Rhombohedral Monoclinic
250	Calcium Phosphate Hidroxide Calcium Phosphate Calcium Hydroxide	Hexagonal Rhombohedral Monoclinic
300	Calcium Phosphate Hidroxide Calcium Phosphate Calcium Hydroxide	Hexagonal Rhombohedral Monoclinic

Hasil observasi sampel dengan SEM dapat dilihat pada Gambar 5.25. Perbesaran yang digunakan adalah 7500x. Hasil observasi menunjukkan bahwa partikel dengan perbesaran 7500x partikel yang dihasilkan tampak halus. Hasil perhitungan juga memperlihatkan hal yang sama, ukuran kristal sampel B3 menghasilkan kristal berukuran nano yaitu ~52,48 nm sementara sampel B1 dan B2 yaitu ~62,92 nm dan ~52,59 nm (berdasarkan perhitungan dengan persamaan *Scherrer*). Hal ini sesuai dengan ramay dan zhang (2003) dan sopyan dkk (2012) yang melaporkan bahwa kecepatan pengadukan yang besar akan mengurangi agglomerasi sehingga meningkatkan *compressive strength*. Ukuran diameter partikel dari HA sampel a,b dan c yaitu 10 µm.



**Gambar 5.25** Hasil SEM sintesis hidroksiapatit dengan metode hidrotermal suhu rendah pada suhu 90°C dengan kecepatan pengadukan (a) 200 rpm (b) 250 rpm (c) 300 rpm.

Bentuk partikel pada kecepatan pengadukan 200 dan 250 rpm berupa granular-granular yang membentuk suatu agregat dengan ukuran granular tidak merata. Sedangkan pada kecepatan pengadukan 300 rpm menghasilkan struktur halus dengan ukuran granular yang merata. Perbedaan morfologi ditunjukkan oleh HA hasil kalsinasi bentuk partikel yang dihasilkan berupa granular-granular dengan permukaan yang kasar, ukuran dan bentuk tidak merata.