

# IMPREGNASI LOGAM Cu PADA HIDROKSIAPATIT DARI KULIT KERANG DARAH (*Anadara granosa*)

Zultiniar<sup>1</sup>, Yelmida A.<sup>1</sup> dan Nuruzzaman Shiqhi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau,  
Jln H R. Subrantas Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru, 28293, Indonesia

E-mail : zultiniar.yar@yahoo.com

## ABSTRAK

Hidroksiapatit (*HAp*,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) adalah senyawa yang berasal dari kalsium posfat yang termasuk unsur pokok komponen anorganik dari jaringan keras seperti tulang dan gigi. Hidroksiapatit (*Hap*) adalah material yang digunakan sebagai implan tulang, adsorben, dan katalis. Pada studi (penelitian) ini, Hidroksiapatit yang disangga katalis Cu, disiapkan menggunakan metode impregnasi basah. Katalis Cu-HAp disiapkan dengan memvariasikan jumlah Cu yaitu 3, 6 and 12 % b/b. Larutan dikeringkan dengan pengadukan pada kecepatan 350 rpm pada suhu 30 °C selama 24 jam. Sampel yang kering kemudian dioven pada suhu 105 °C selama 1 jam. Katalis yang telah kering, kemudian dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 3 jam. Hasil terbaik yang didapat dari katalis Cu-HAp digunakan sebagai rasio logam Co dan Ni. Hasil impregnasi dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR, *Surface Area Analyzer* (SAA), *X-ray diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy- Electron Dispersive X-ray* (SEM-EDX). Berdasarkan analisis SAA, luas permukaan HAp adalah 17.753 m<sup>2</sup>/g, sedangkan logam HAp yang paling optimal pada rasio Cu-HAp (3%) mencapai 31.138 m<sup>2</sup>/g, yang berarti peningkatan luas permukaan mencapai 75%. Analisa dari difraksi X-ray menunjukkan hasil yang tidak signifikan, berbeda dibandingkan dengan katalis H-Ap. Hasil analisa unsur dengan SEM-EDX menunjukkan bahwa proses impregnasi logam pada hidroksiapatit cukup berhasil. Proses impregnasi dipengaruhi oleh pengadukan, pengeringan, dan proses kalsinasi.

Kata Kunci : *Hidroksiapatit, Impregnasi, Kalsinasi, Katalis, Logam Cu*

## ABSTRACT

*Hydroxyapatite (HAp, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) is a compound of calcium phosphate which is the main constituent of the inorganic component of human hard tissue such as bone and teeth. Hydroxyapatite (HAp) is a material used as a bone implant, adsorbents and catalysts. In this study, hydroxyapatite supported Cu catalyst was prepared using wet impregnation method. A series of Cu-HAp catalysts have been prepared by varying the amount of Cu viz., 3, 6 and 12 % w/w. The solutions were dried with stirring 350 rpm at 30 °C for 24 h. The dried samples were kept in oven maintained at 105 °C for a duration of 1 h. Finally, the dried catalyst were calcined at 500 °C for 3 h. The best results of the catalyst Cu-HAp used as the ratio to the metal Co and Ni. Impregnation results were analyzed using FTIR spectrophotometer, Surface Area Analyzer (SAA), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy-Electron Dispersive X-ray (SEM-EDX). Based on the analysis SAA synthesized HAp surface area was 17.753 m<sup>2</sup>/g, while the metal-HAp most optimal in Cu-HAp (3%) reached 31.138 m<sup>2</sup>/g, meaning that the increase in surface area reaches 75%. Results of analysis by X-ray diffraction, it shows insignificant different compare to HAp catalyst. Results of elemental analysis by SEM-EDX showed that the metal impregnation process on hydroxyapatite was quite successful. The impregnation process is influenced by stirring, drying and calcination process.*

*Keywords : Calcination, Catalyst, Hydroxyapatite, Impregnation, Metal Cu*

## PENDAHULUAN

Impregnasi adalah suatu metoda yang bertujuan untuk mengisi pori-pori penyangga dengan larutan logam aktif melalui adsorpsi logam. Dalam hal ini, penyangga memiliki fungsi sebagai penyedia permukaan yang luas agar lebih mudah menebarkan situs aktif, sehingga permukaan kontakannya lebih luas dan efisien. Bahan penyangga yang sering digunakan sebagai pengemban katalis adalah alumina, silika-alumina, silika, zeolit, magnesia dan Hidroksiapatit (HAp).

Hidroksiapatit (HAp) adalah salah satu senyawa kalsium fosfat merupakan komponen anorganik utama penyusun jaringan keras manusia seperti tulang dan gigi (Wopenka and Pasteris, 2005). HAp memiliki sifat tingkat toksisitasnya yang rendah, luas permukaan yang tinggi, dan materialnya yang stabil secara kimia dan termal. Hidroksiapatit nanopartikel sangat efektif ketika digunakan sebagai katalis atau katalis penyangga pada berbagai logam-logam transisi dengan metode impregnasi. Hal ini telah banyak dilakukan seperti impregnasi logam Ni,  $Ag_3PO_4$  dan vanadium pentoxide pada HAp (Yaakob *et al*, 2010; Buckley *et al*, 2010; Dasireddy, 2012). Dasireddy (2012) telah melakukan impregnasi basah logam vanadium pentoxide pada hidroksiapatit murni dengan variasi kandungan logam vanadium pentoxide terhadap HAp yang digunakan 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%. Berdasarkan analisa *Surface Area Analyzer* (SAA) luas permukaan yang paling besar pada rasio logam Vanadium 2,5% sebesar  $51 \text{ m}^2/\text{g}$ . Oleh sebab itu maka dicoba untuk melakukan impregnasi logam Cu dengan HAp hasil sintesis untuk meningkatkan aktivitas dan luas permukaan material.

## METODE PENELITIAN

### Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang diperlukan adalah Hidroksiapatit hasil sintesis kulit kerang darah yang diperoleh dari Tembilahan, Inderagiri Hulu Riau,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , aquadest dan gas  $N_2$  yang diperoleh dari Laboratorium Teknik Kimia Universitas Riau.

### Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas piala 250 mL yang berfungsi sebagai reaktor impregnasi, *hot plate*, *magnetic stirrer*,

timbangan analitik, gelas ukur 100mL, tabung dan regulator gas  $N_2$  dan oven.

### Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini antara lain ialah kecepatan pengadukan 350 rpm, waktu impregnasi 24 jam, waktu pengeringan 1 jam, temperatur pengeringan  $105^\circ\text{C}$ . Variabel berubah pada penelitian ini adalah variasi pengembanan logam Cu terhadap Hidroksiapatit yaitu 3%, 6%, 12% b/b.

### Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

#### 1. Tahap Impregnasi Logam Cu pada Hidroksiapatit

Sintesis katalis logam-HAp dilakukan mengikuti prosedur Buckley *et al*, 2010. Katalis logam dengan penyangga (*support*) HAp dipreparasi menggunakan metode impregnasi basah. Selanjutnya disiapkan bubur (*slurry*) dari penyangga sebanyak 5 gram dan logam Cu dengan berat logam 3, 6, dan 12% terhadap berat HAp dalam gelas piala 250 mL (volume *slurry*  $\pm 50$  mL). Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan putar 350 rpm selama 24 jam. Pasta yang diperoleh dikeringkan selama 1 jam dalam oven pada suhu  $105^\circ\text{C}$ . Selanjutnya sampel dibiarkan kering di udara selama 24 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi selama 3 jam pada suhu  $500^\circ\text{C}$  (Buckley *et al*, 2010).

#### 2. Tahap Kalsinasi Katalis Cu-HAp

Tahap selanjutnya adalah kalsinasi logam-HAp yang bertujuan untuk memodifikasi katalis sehingga logam yang diembankan terdistribusi merata. Katalis Cu-HAp diaktivasi dengan melakukan proses kalsinasi. Proses ini diawali dengan memasukkan sampel katalis ke dalam *tube* yang sebelumnya telah diisi dengan *porcelainbed* sebagai *heat carrier* dan penyeimbang unggun katalis, diantara *porcelainbed* dengan unggun katalis diselipkan *glasswool*.

*Tube* ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 3 jam sambil dialirkan gas  $N_2$  sebesar  $\pm 400$  ml/menit, hal ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Wu dkk (2000) serta Bahri dkk (2010) dimana kristalinitas dan pembentukan fasa aktif tertinggi pada katalis NiMo/NZA didapatkan pada waktu kalsinasi 3 jam.

#### 3. Karakterisasi Katalis Cu-HAp

Karakterisasi senyawa hasil sintesis dan katalis Cu-Hap dianalisa dengan spektrofotometer FTIR, alat SAA, difraksi sinar-X dan alat SEM-EDX dan BET

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses impregnasi logam Cu terhadap hidroksiapatit yang disintesis menggunakan bahan baku kulit kerang menghasilkan katalis Cu-HAP. Logam yang diimbangkan sebanyak 3, 6 dan 12% dari berat HAp (Yaakob *et al.*, 2010). Kemudian dilanjutkan dengan proses kalsinasi selama 3 jam pada suhu 500 °C (Buckley *et al.*, 2010). Hasil impregnasi dianalisis menggunakan difraksi sinar-X dan analisis SEM-EDX. Luas permukaan katalis dianalisis dengan metoda BET.

*Surface Area Analyzer* (SAA) berfungsi untuk menentukan luas permukaan material, distribusi pori dari material dan isotherm adsorpsi suatu gas pada suatu bahan. Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa luas permukaan katalis Cu-HAp 3, 6 dan 12% secara berurut-turut yaitu 31,233m<sup>2</sup>/g, 31,138 m<sup>2</sup>/g dan 29,014 m<sup>2</sup>/g. Luas permukaan katalis yang paling besar terdapat pada pengembangan logam Cu-HAp (6%) yaitu sebesar 31,233m<sup>2</sup>/g.

Selisih antara luas permukaan katalis Cu-HAp dengan pengembangan Cu 6 dan 3% tidak terlalu besar hanya berkisar 0,095 m<sup>2</sup>/g. Artinya pengembangan logam Cu 3% adalah yang paling optimal, dikarenakan hanya dengan pengembangan sebesar 3% sudah menghasilkan luas permukaan katalis Cu-HAp yang cukup besar sehingga mengurangi jumlah penggunaan logam yang nantinya akan dapat menurunkan *cost*. Dari analisis luas permukaan dan jenis pori yang dimiliki katalis logam-HAp terlihat terjadi peningkatan luas permukaan katalis yang cukup signifikan terhadap hidroksiapatit.

Luas permukaan HAp hasil sintesis 17,753m<sup>2</sup>/g, sementara logam-HAp yang paling optimal pada Cu-HAp (3%) mencapai 31,138 m<sup>2</sup>/g, artinya kenaikan luas permukaan katalis mencapai 75 %. Bila dibandingkan dengan penelitian Dasireddy (2012) yang melakukan impregnasi basah logam vanadium pentoxide pada hidroksiapatit murni dengan variasi kandungan logam vanadium pentoxide terhadap HAp yang digunakan 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, berdasarkan analisa *Surface Area Analyzer* (SAA) luas permukaan terbesar pada rasio logam Vanadium 2,5 % sebesar 51 m<sup>2</sup>/g. Hasil penelitian dari Dasireddy mendapatkan luas permukaan yang lebih besar dibandingkan

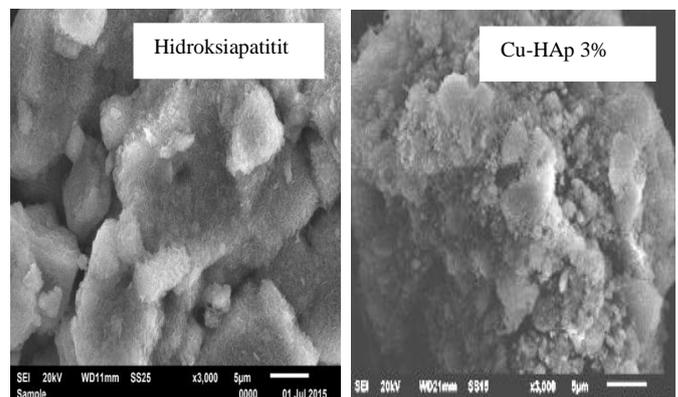
dengan penelitian ini, hal ini disebabkan karena HAp yang digunakan oleh Dasireddy adalah HAp murni sedangkan dalam penelitian ini digunakan HAp hasil sintesis dari limbah berupa kulit kerang darah.

**Tabel 1. Hasil analisis luas permukaan dengan metoda BET untuk HAp dan logam Cu-HAp dari kulit kerang**

No	Senyawa	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	t-plot volume mikropori (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
1	HA (16, 140°C)	17,753	-1,559
2	Cu-HAp (3%)	31,138	2,750

Hasil analisis dengan difraksi sinar-X memperlihatkan sedikit perbedaan pola difraksi antara HAp dengan katalis hasil impregnasi. Hasil yang lebih bagus dan jelas dapat dilihat pada analisa SEM.

Analisis morfologi dan kandungan unsur katalis Cu-HAp dengan SEM-EDX memperlihatkan pola yang berbeda dari hidroksiapatit hasil sintesis. Perbandingan foto SEM hidroksiapatit hasil sintesis pada suhu 140°C selama 20 jam dengan katalis Cu-HAp3% pada pembesaran 3000x ditampilkan pada Gambar 1.



**Gambar 1. Perbandingan foto SEM HAp Hasil sintesis dengan katalis Cu-HAp**

Dari penampilan foto SEM dan data BET terlihat bahwa ukuran butiran katalis logam-HAp jauh lebih kecil. Ukuran partikel yang lebih kecil menyebabkan luas permukaan katalis logam-HAp lebih luas dibandingkan hidroksiapatit. Analisis unsur atau logam yang diimpregnasi pada HAp dilakukan dengan peralatan EDX. Hasil analisis EDX salah satu katalis ditampilkan pada Tabel 2.

**Tabel 2. Kandungan unsur dalam katalis Cu-HAP 3%**

Logo	Element	Mass (%)	EDX Spectrum
	C	17,0	
Cu		5	
-	O	33,2	
HAP		2	
p	P	15,4	
3%		8	
	Ca	31,3	
	Cu	2,12	

Hasil analisis unsur dengan SEM-EDX memperlihatkan bahwa proses impregnasi logam pada hidroksiapatit cukup berhasil, walaupun persentase logam Cu yang terimpreg tidak sempurna. Proses impregnasi dipengaruhi oleh pengadukan, pengeringan dan proses kalsinasi setelah pengeringan. Diduga pada proses kalsinasi yang tidak maksimal, menyebabkan tidak semua logam yang berubah menjadi oksidanya. Sebagai penyangga, HAP telah sangat banyak digunakan pada berbagai reaksi katalitik atau sebagai anti bakterial (Buckley, *et al*, 2010).

**KESIMPULAN**

Berdasarkan analisa SSA (*Surface Area Analyzer*) luas permukaan katalis logam-HAP yang paling terbaik terdapat pada rasio pengembangan logam Cu 3% yaitu sebesar 31,138 m<sup>2</sup>/g. Luas permukaan hidroksiapatit setelah diimpregnasi dengan logam Cu lebih besar daripada luas permukaan hidroksiapatit tanpa impregnasi dengan

peningkatan hampir 75%. Analisis morfologi dan kandungan unsur katalis Cu-HAP dengan SEM-EDX memperlihatkan pola yang berbeda dari hidroksiapatit hasil sintesis.

**DAFTAR PUSTAKA**

Bahri, S., Yuri, S.I., Panca, S.U., dan Muhdarina, 2010, *Sintesis dan Karakterisasi Katalis Bimetal Ni-Mo-zeolit untuk Proses Pencairan Langsung Biomasa menjadi Bio-oil*, Makalah Ilmiah, Seminar Nasional Fakultas Teknik-UR, 29-30 Juni, Pekanbaru.

Buckley, J.J., A.F. Lee, L. Olivi, K.Wilson, 2010, *Hydroxyapatite supported antibacterial Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles*, Journal of Materials Chemistry, 20, 8056–8063.

Dasireddy, V., 2012, *Oxidation and Oxidative Dehydrogenation of n-Octane Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Supported on Hydroxyapatites*, Faculty of Science and Agriculture, University of KwaZulu-Natal, South Africa.

Wopenka, T., B. Jill, D. Pasteris, (2005), *A mineralogical perspective on the apatite in bone*, Materials Science and Engineering C, 25, 131–143.

Wu, An-hsiang, Charle, A., 2000, *Gasoline Upgrade*, United States Patent; US006162352A.

Yaakob, Z., L.Hakim, M.N.S. Kumar, M. Ismail, W.R.Wan Daud, 2010, *Hydroxyapatite supported Nickel catalyst for hydrogen production*, American Journal Of Scientific And Industrial Research, 1, 122-126.