

# Sintesis $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dari Limbah Kerang dengan Metode Solvothermal

Faisal Akbar,<sup>1</sup> Retno Kusumaningrum,<sup>2</sup> Miraj S. Jamil,<sup>2</sup> Alfian Noviyanto\*,<sup>1,2</sup>  
Wahyu B. Widayatno,<sup>3</sup> Agus S. Wismogroho,<sup>3</sup> dan Nurul T. Rochman<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Mesin, Universitas Mercu Buana  
Jl. Meruya Selatan, Kebun Jeruk, Jakarta 11650

<sup>2</sup>Nano Center Indonesia, Jl. Raya PUSPIPTEK, Tangerang Selatan 15314

<sup>3</sup>Pusat Penelitian Fisika, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Kawasan PUSPIPTEK, Tangerang Selatan 15314

## Intisari

Kalsium pirofosfat telah berhasil disintesis dari limbah kerang menggunakan metoda solvothermal dan pemanasan. Limbah kerang yang digunakan adalah kerang hijau dan kerang darah sebagai bahan baku kalsium karbonat. Kalsium oksida didapatkan dengan cara mengkalsinasi kalsium karbonat pada temperatur  $1000^\circ\text{C}$  selama 2 jam dengan kondisi atmosfer biasa. Selanjutnya, CaO dicampur dengan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pada proses solvothermal guna mendapatkan fasa  $\text{CaHPO}_4$ . Kalsium pirofosfat diperoleh dengan cara memanaskan serbuk  $\text{CaHPO}_4$  pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan kondisi atmosfer biasa. Hasil analisis fasa menunjukkan terbentuknya fasa tunggal kalsium pirofosfat tanpa adanya fasa pengotor lainnya untuk limbah kerang darah. Hal yang berbeda untuk limbah kerang hijau, dimana pengotor ditemukan selain fasa kalsium pirofosfat. Ukuran partikel rata-rata untuk kalsium pirofosfat dari limbah kerang hijau adalah  $1,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ , sedangkan kalsium pirofosfat dari limbah kerang darah adalah  $258 \pm 151 \text{ nm}$ .

## Abstract

Synthesize of calcium pyrophosphate (CPP) was made using solvothermal method followed by heat treatment. The source of calcium carbonate was green shells waste and blood clams waste. CaO was obtained by decompose calcium carbonate, which is from the green shells and blood clams, at  $1000^\circ\text{C}$  for 2 hours in air atmosphere. CaO powder was mixed with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  to synthesize  $\text{CaHPO}_4$  using solvothermal method. Single phase of calcium pyrophosphate was obtained from blood clams waste after heat treatment of  $\text{CaHPO}_4$  at  $800^\circ\text{C}$  for 2 hours. However, impurity phases were observed for calcium pyrophosphate from green shells waste. Moreover, the average particle size of calcium pyrophosphate from green shells waste was  $1.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$ , which is bigger compared to  $258 \pm 151 \text{ nm}$  of blood clams waste.

Keywords: blood clams; calcium pyrophosphate; green shells; solvothermal.

\*Corresponding author: a.noviyanto@nano.or.id

<http://dx.doi.org/10.12962/j24604682.v15i3.4707>

2460-4682 ©Departemen Fisika, FSains-ITS

## I. PENDAHULUAN

Tingkat kecelakaan lalu lintas yang sangat marak terjadi belakangan ini menyebabkan melonjaknya kebutuhan material yang dapat memperbaiki ataupun menggantikan kerusakan tulang. Kecelakaan pada umumnya mengakibatkan keretakan pada struktur tulang. Implantasi adalah salah satu cara yang dapat ditempuh untuk mengembalikan fungsi tulang yang rusak. Implantasi tulang pada tubuh manusia dapat menggunakan jenis material sintesis keramik, logam atau polimer [1]. Berbagai bahan berbasis kalsium fosfat saat ini paling marak digunakan sebagai pengganti kerangka tulang dan gigi [2]. Hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA) merupakan salah satu contoh material berbasis kalsium fosfat biokompatibel yang sering dikaji secara luas untuk diaplikasikan pada biomedis

[3, 4]. Trikalsium fosfat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , TCP) yang merupakan komposit dari HA juga sudah dikenal sebagai material alternatif [5].

Selain HA dan TCP, ada terdapat material lain yang cukup potensial yaitu calcium pyrophosphate ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , CPP). Jika dilihat dari rasio Ca/P dari CPP (=1.0) [6] lebih kecil dari TCP (=1.5) [7] dan HA (=1.67) [8], dapat disimpulkan bahwa CPP memiliki potensi biodegradable yang lebih baik. Selain itu keramik CPP juga merupakan material pengganti tulang yang dapat diserap secara biologis. Dilaporkan bahwa tulang baru dapat tumbuh melalui pori-pori CPP. Selain itu implan CPP secara perlahan larut dalam lingkungan *in vivo* dan bertahap digantikan oleh regenerasi tulang baru. Hal ini dapat membuktikan bahwa CPP lebih biokompatibel dari TCP dan HA [9]. Tujuan akhir dari implantasi biomaterial dalam jaringan

rangka adalah mencapai integrasi penuh antara implan sementara dengan tulang baru [10].

Untuk sumber kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) pada pembuatan sistem CPP digunakan dua jenis cangkang kerang yaitu cangkang kerang darah (*Anadara granosa*) dan cangkang kerang hijau (*Perna viridis*). Pemanfaatan limbah cangkang kerang yang kurang maksimal menjadi alasan pemilihan sebagai bahan sintesis. Selama ini pemanfaatan cangkang kerang hanya sebatas hasil kerajinan seperti hiasan dinding atau untuk campuran pakan ternak [11]. Selain itu cangkang kerang sering memiliki kandungan kalsium karbonat yang sangat tinggi dibandingkan cangkang telur, batu gamping, keramik dan bahan lainnya. Tingginya kadar kalsium karbonat dalam cangkang kerang bisa dilihat pada tingkat kekerasannya. Semakin keras cangkang, maka semakin tinggi kadar kalsium karbonatnya [12].

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan fasa tunggal CPP yang bersumber dari limbah kerang dengan menggunakan metode solvothermal. Pemilihan metode solvothermal pada penelitian ini karena proses yang sederhana, biaya pengolahan murah dan dapat dilakukan pada temperatur rendah, selain itu hasil kristalin yang didapat berukuran mikrokristalin dan nanokristalin [13]. Hasil sintesis selanjutnya akan dikarakterisasi dengan menggunakan, x-ray fluorescence (XRF), x-ray diffraction (XRD) dan scanning electron microscope (SEM).

## II. METODOLOGI

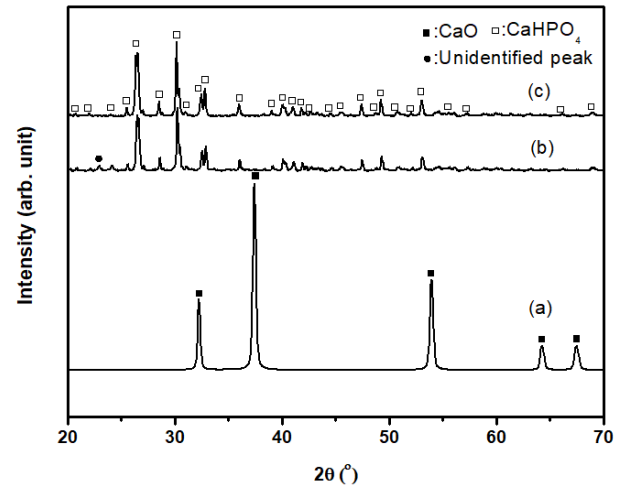
Cangkang kerang terlebih dahulu dicuci menggunakan sikat untuk membuang kotoran yang menempel kemudian dikeringkan selama 24 jam di dalam oven dengan temperatur  $80^\circ\text{C}$ . Hasil cangkang kerang yang sudah steril dihanjurkan sedikit demi sedikit hingga berbentuk serbuk dengan mesin disk mill dan diayak dengan saringan 200 mesh. Selanjutnya cangkang kerang tersebut dikalsinasi menggunakan tungku muffle pada temperatur  $1000^\circ\text{C}$  selama 2 jam untuk mendapatkan kalsium oksida ( $\text{CaO}$ ) dengan mendekomposisi kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).

Serbuk  $\text{CaO}$  dicampur dengan larutan asam fosfat  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (kemurnian 85%) dengan perbandingan Ca dan P adalah 1 banding 1. 15 gram  $\text{CaO}$  dicampur dengan asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sebanyak 18,5 ml yang ditambah aquades hingga massa larutan menjadi 80 ml. Kemudian larutan di strirrer selama 15 menit pada kecepatan 600 rpm dan dimasukkan ke dalam vessel dan dipanaskan pada temperatur  $130^\circ\text{C}$  selama 16 jam. Setelah proses solvothermal selesai, larutan suspensi disaring dan dicuci dengan aseton kemudian dikeringkan pada temperatur  $150^\circ\text{C}$  selama 30 menit. Pada tahap terakhir dilakukan proses furnace selama 2 jam pada temperatur  $800^\circ\text{C}$ .

Unsur yang terdapat pada cangkang kerang dianalisis menggunakan X-ray fluorescence (XRF, SAE 1000A II, Rigaku, Japan). Fasa yang terbentuk setelah kalsinasi dan juga solvothermal dianalisis menggunakan X-ray diffraction (XRD, PANalytical, Netherlands). Mikrostruktur dari serbuk kalsium pirofosfat diobservasi menggunakan scanning electron microscopy (SEM, Quanta, FEI, USA). Ukuran partikel rata-rata serbuk kalsium pirofosfat dianalisis dengan men-

TABEL I: Hasil analisis unsur menggunakan XRF.

Unsur	Kerang	Kerang
	Hijau (%)	Darah (%)
Ca	84	90
Ni	1	1
Cu	1	1
Zn	-	1
Zr	12	6
Lainnya	2	1



Gambar 1: Pola XRD kerang (a) setelah kalsinasi, dan setelah solvothermal (b) kerang hijau dan (c) kerang darah.

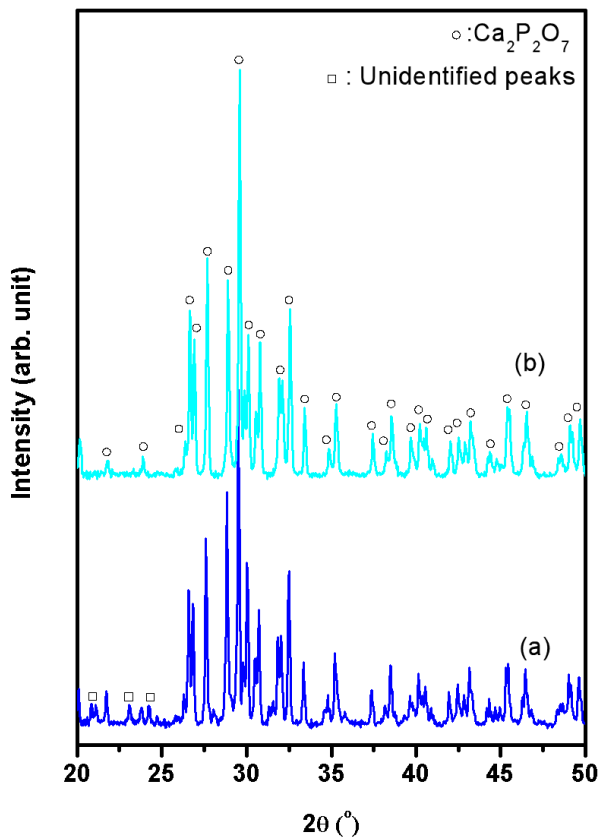
gukur 100 partikel pada gambar SEM dan diolah secara statistik.

## III. HASIL DAN DISKUSI

Proses XRF diperlukan untuk melihat karakteristik unsur yang terkandung dalam serbuk cangkang kerang darah dan kerang hijau. Untuk mendapatkan data yang berimbang maka tiap sampel cangkang kerang diambil sebanyak 50 gram. Semakin tinggi nilai Ca yang terkandung pada sampel cangkang maka akan semakin baik sebagai material sintesis CPP.

Berdasarkan Tabel I diketahui unsur Ca mendominasi pada kedua sampel cangkang, baik pada kerang darah maupun kerang hijau. Tetapi sampel kerang darah memiliki persentase kandungan Ca yang lebih banyak yaitu 90% dibandingkan sampel kerang hijau yaitu 84%. Hal ini mengindikasikan bahwa kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) pada cangkang kerang darah lebih banyak dan lebih baik digunakan sebagai material sintesis CPP.

Fase kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) pada cangkang kerang selanjutnya dirubah menjadi fase kalsium oksida ( $\text{CaO}$ ) dengan proses kalsinasi. Proses kalsinasi dilakukan pada temperatur  $1000^\circ\text{C}$  selama 2 jam untuk melepas  $\text{CO}_2$ . Reaksi (1) dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  secara sempurna terjadi pada tem-



Gambar 2: Pola XRD setelah solvothermal dan pemanasan (a) kerang hijau dan (b) kerang darah.

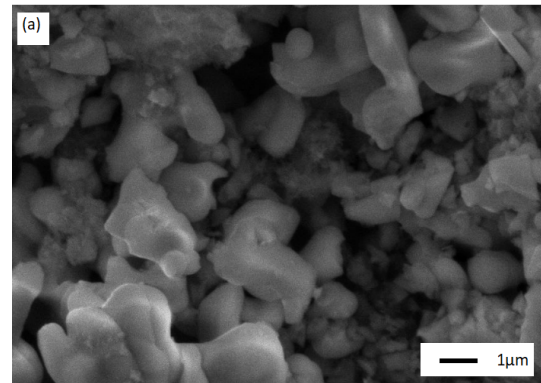
peratur 1000°C [14]. Selain terjadi perubahan berat, serbuk cangkang juga mengalami perubahan warna yaitu dari warna kuning menjadi warna putih pada cangkang kerang darah dan warna hijau toska menjadi warna putih pada cangkang kerang hijau.



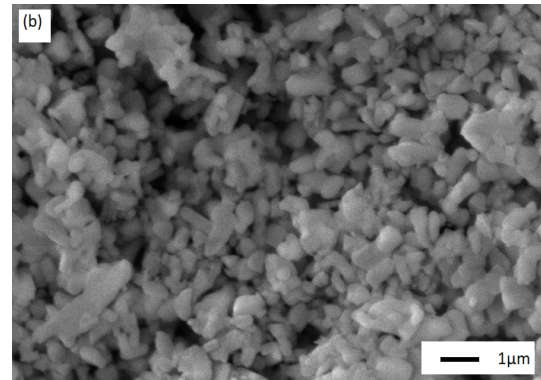
Tahap selanjutnya adalah sintesis  $\text{CaHPO}_4$  menggunakan solvothermal. Fase yang terjadi pada reaksi (2) adalah *calcium hydrogen phosphate* ( $\text{CaHPO}_4$ ) yang bersifat metastabil dan menjadi prekursor untuk pembentukan sintesis CPP.



Pada Gambar 1 terlihat dimana difraksi cangkang kerang setelah kalsinasi (Gambar 1(a)) dan difraksi cangkang kerang hijau setelah proses solvothermal (Gambar 1(b)) serta difraksi kerang darah setelah proses solvothermal (Gambar 1(c)). Pada Gambar 1(a) dapat diambil kesimpulan bahwa proses kalsinasi pada perubahan fasa  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  terjadi secara sempurna karena puncak-puncak pada difraktogram hanya terjadi pada fasa  $\text{CaO}$ . Selain itu hal ini membuktikan bahwa proses dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  akan terjadi secara sempurna pada temperatur 1000°C. Sedangkan pada Gambar 1(b) menjelaskan bahwa pola difraksi pada cangkang kerang setelah proses solvothermal adalah fasa  $\text{CaHPO}_4$ . Akan tetapi pola



(a) kerang hijau

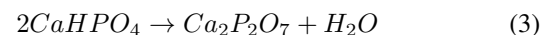


(b) kerang darah

Gambar 3: SEM dari kerang setelah pemanasan.

difraksi pada cangkang kerang hijau (Gambar 1(c)) menunjukkan adanya puncak difraksi selain  $\text{CaHPO}_4$  pada sudut  $2\theta$  adalah 24°. Hal tersebut mendukung hasil pengtesan XRF yaitu persentasi unsur Ca pada cangkang kerang darah lebih besar dari pada cangkang kerang hijau.

Selanjutnya pembentukan sintesis CPP dilakukan dengan proses furnace, yaitu serbuk  $\text{CaHPO}_4$  dipanaskan pada temperatur 800°C selama 2 jam. Pada Reaksi (3) dijelaskan bahwa adanya hasil sampingan berupa air akan tetapi tidak ditemukan adanya fasa kalsium fosfat lainnya pada reaksi ini.



Pada Gambar 2(b) terlihat pola difraksi untuk cangkang kerang darah sudah terbentuk CPP dengan sempurna tanpa adanya pengotor. Sedangkan pada pola difraksi untuk cangkang kerang hijau (Gambar 2(a)) jelas terlihat adanya pengotor selain fasa CPP pada sudut  $2\theta$  adalah 20-25°. Hal ini sesuai dengan hasil difraksi sinar x pada serbuk  $\text{CaHPO}_4$  setelah proses solvothermal. Dengan demikian, fasa tunggal CPP telah berhasil didapatkan dengan metode solvothermal dan diikuti dengan pemanasan pada 800°C untuk limbah kerang darah. Pada umumnya, sintesis kalsium fosfat dari bahan alam atau limbah akan mendapatkan senyawa hidroksiapatit [14], akan tetapi kami berhasil mendapatkan senyawa kalsium fosfat lainnya yaitu CPP.

Gambar 3 menunjukkan mikrostruktur dari sintesis CPP yang berasal dari limbah cangkang kerang darah dan kerang

hijau. Pada Gambar 3(a) bisa dilihat mikrostruktur dari CPP yang berasal dari limbah cangkang kerang hijau memiliki bentuk irregular, selain itu ukuran dari partikelnya ada yang besar dan kecil. Rata-rata ukuran partikelnya adalah  $1,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ . Sedangkan pada Gambar 3(b) bisa dilihat mikrostruktur dari CPP yang berasal dari limbah cangkang kerang darah. Partikel CPP tersebut mempunyai bentuk dan ukuran yang lebih seragam dibandingkan dengan partikel CPP dari kerang hijau. Rata-rata ukuran partikel CPP dari kerang darah adalah  $258 \pm 151 \text{ nm}$ .

#### IV. SIMPULAN

Kalsium pirofosfat ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) telah berhasil disintesis menggunakan metoda solvothermal. Bahan baku yang di-

gunakan pada penelitian ini adalah limbah kerang hijau dan darah. Hasil penelitian menunjukkan fasa tunggal kalsium pirofosfat didapatkan dari limbah kerang darah, sedangkan limbah kerang hijau didapatkan adanya fasa pengotor. Selain itu, ukuran partikel dari kalsium pirofosfat dari limbah kerang darah  $258 \pm 151 \text{ nm}$  lebih kecil dari limbah kerang hijau ( $1,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$ ). Kandungan pengotor pada kerang hijau yang lebih tinggi dari pada kerang darah diduga menjadi faktor yang mempengaruhi pembentukan fasa tunggal dan juga ukuran partikel dari kalsium pirofosfat. Penelitian lebih lanjut masih diperlukan untuk melihat biokompatibilitas dari kalsium pirofosfat yang didapatkan dari limbah kerang.

- 
- [1] Charlena, I.H. Suparto, and D.K. Putri, "Synthesis of Hydroxyapatite from Rice Fields Snail Shell (*Bellamya javanica*) through Wet Method and Pore Modification Using Chitosan", *Procedia Chem.*, vol. 17, pp. 27-35, 2015.
- [2] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, and M. Bohner, "Calcium phosphates in biomedical applications: Materials for the future?", *Mater. Today*, vol. 19, no. 2, pp. 69-87, 2016.
- [3] O. Geuli, N. Metoki, N. Eliaz, and D. Mandler, "Electrochemically Driven Hydroxyapatite Nanoparticles Coating of Medical Implants", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 44, pp. 8003-8010, 2016.
- [4] J.H. Lee, C.J. Hwang, B.W. Song, K.H. Koo, B.S. Chang, and C.K. Lee, "A prospective consecutive study of instrumented posterolateral lumbar fusion using synthetic hydroxyapatite (Bongros-HA) as a bone graft extender", *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 90, no. 3, pp. 804-810, 2009.
- [5] H. Zhou *et al.*, "Synthesis of -TCP and CPP containing biphasic calcium phosphates by a robust technique", *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 11032-11038, 2016.
- [6] T.V. Safronova *et al.*, "Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics", *Inorg. Mater.*, vol. 51, no. 11, pp. 1177-1184, 2015.
- [7] D.W. Kim, J.S. An, and I.S. Cho, "Effects of Mg and Sr co-addition on the densification and biocompatible properties of calcium pyrophosphate", *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 9689-9695, 2018.
- [8] Y. Su, K. Li, L. Zhang, S. Liu, Y. Yuan, and S. He, "Calcium phosphorus bio-coating on carbon/carbon composites: Preparation, shear strength and bioactivity", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 419, pp. 503-511, 2017.
- [9] F.-H. Lin, J.-R. Liaw, M.-H. Hon, and C.-Y. Wang, "The effects of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  addition on the mechanical properties of sintered  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bioceramic", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 2, pp. 110-116, 1995.
- [10] F.-H. Lin, C.-J. Liao, K. S. Chen, J.-S. Sun, and H.-C. Liu, "Degradation behaviour of a new bioceramic:  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  with addition of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ", *Biomaterials*, vol. 18, pp. 915-921, 1997.
- [11] I. Ahmad, "Pemanfaatan Limbah Cangkang Kerang Darah (*Anadara granosa*) sebagai Bahan Abrasif Dalam Pasta Gigi", *J. Galung Trop.*, vol. 6, no. 1, pp. 49-59, 2017.
- [12] P. Ningsih, RIni, N. Wahyuni, and L. Destiarti, "Sintesis hidroksiapatit dari cangkang kerang kepah (*Polymesoda erosa*) dengan variasi waktu pengadukan", *J. Kim. Khatulistiwa*, vol. 3, no. 1, pp. 22-26, 2014.
- [13] S.K.W. Ningsih, "Sintesis Anorganik", UNP Press, Padang, 2016.
- [14] Y. Wibisono *et al.*, "Synthesis and Sinterability of Hydroxyapatite from Fishery by-products", *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 6, pp. 570-575, 2018.