

Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

Kulit Telur Ayam Ras Melalui Metode Hidrotermal

Fadly Sitohang¹⁾, Yelmida Azis²⁾, dan Zultiniar²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Laboratorium Material dan Korosi

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

*Email : fadlysitohang14@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a calcium phosphate compound which is bioactive ceramic material with high bioafinitas and the principal inorganic constituent of bones and teeth. Hydroxyapatite (HAp) materials use as bone implants, adsorbents and catalysts. In this research synthesis of hydroxyapatite can be made by using material which is rich of CaCO_3 like PCC chicken's egg shell with a composition of 99,45% CaCO_3 . PCC chicken's egg shell which has calcium source synthesized to HAp by hydrothermal process with varied times of reaction (14 hours; 16 hours; 18 hours) and reaction temperature (130°C , 150°C , 170°C). HAp synthesized results have been analyzed by using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of FTIR analysis showed the formation of hydroxyapatite in the presence of peaks PO_4^{3-} dan OH. The highest peak obtained at reaction temperature 130°C with reaction time 14 hours and 16 hours. XRD diffraction results in hydroxyapatite got the highest purity obtained at temperature of 130°C at reaction time 14 hours with a hexagonal crystal structures. The results of SEM-EDX analysis showed that the morphology form of HAp was agglomerates or clumping. The molar ratio of Ca / P of hydroxyapatite which is made from chicken's egg shell through the PCC was 1,69..

Keywords : PCC Chicken's Eggs Shell, pH, Temperature, Hydroxyapatite, Hydrothermal Method.

1. PENDAHULUAN

Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat diperoleh dari batu kapur, koral, kulit kerang, bahkan kulit telur yang selama ini hanya dianggap sebagai limbah. Kulit telur dapat dimanfaatkan serta dikembangkan sebagai *raw material* dalam pembuatan HAp karena mengandung 94-97% CaCO_3 (Ahmed dan Ahsan, 2008). Potensi limbah kulit telur ayam di Indonesia cukup besar, menurut data Direktorat Jenderal Peternakan tahun 2014, produksi telur ayam pada tahun 2013 sebesar 1.702.773 ton. Jika berat rata rata telur 60 gram maka kulit telur ayam yang dihasilkan dalam setahun adalah 154.952

ton. Berat itu setara dengan 1.550 ton Magnesium karbonat, 145.665 ton Kalsium karbonat dan 1.550 ton Kalsium fosfat (Dirjen Peternakan dan Kesehatan hewan, 2014).

Senyawa hidroksiapatit (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah senyawa kalsium pospat yang merupakan material keramik bioaktif dengan bioafinitas tinggi. Selama ini hidroksiapatit sintesis diimpor dengan harga yang mahal, sekitar satu juta rupiah per gramnya (BPPT, 2007)

Sintesis HAp dari biomaterial, pada umumnya dilakukan melalui pembentukan CaO hasil kalsinasi CaCO_3 bahan baku (Hien 2010 ; Gergely 2010). Azis

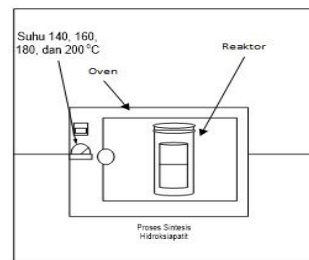
dkk (2014 ; 2015) mensintesis HAp dari biomaterial dengan proses hidrotermal melalui pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari bahan baku terumbu karang dan kulit kerang. Dilaporkan, pembentukan HAp melalui jalur PCC membutuhkan waktu dan suhu reaksi yang lebih rendah (140°C selama 16 jam) tanpa melakukan kalsinasi terhadap produk dibanding melalui pembentukan CaO. PCC adalah produk olahan material yang mengandung CaCO_3 melalui serangkaian reaksi yang menghasilkan endapan CaCO_3 dengan kemurnian tinggi.

Metode sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan beberapa cara seperti metode presipitasi, sol gel, *mechanochemical*, dan hidrotermal. Pembuatan hidroksiapatit pada penelitian ini dilakukan menggunakan metode hidrotermal. Sintesis hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembentukan material (kristal) didalam air panas pada tekanan tinggi, dimana temperatur reaksi dapat dinaikkan diatas titik didih air dan pencapaian tekanan dari saturasi uap air (Manafi, 2009). Kelebihan dari metode ini adalah prosesnya sederhana, murah, dan memberikan perolehan yang tinggi (>90%) (Bingol dkk, 2012; Hui dkk, 2010; Hien dkk, 2010). Selain itu sintesis senyawa hidroksiapatit dengan metode hidrotermal menghasilkan partikel dengan kristalinitas tinggi, kemurnian tinggi dan distribusi partikel yang homogen (Agustinus, 2009).

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan bahan yang digunakan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah erlenmeyer 2 liter, corong, kertas saring, gelas piala, cawan penguap, vessel hidrotermal, furnace, lumpang, timbangan analitik, hot plate, pH universal. Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku berupa kulit telur ayam ras sebagai sumber Ca yang didapatkan dari limbah pabrik pembuatan roti di Pekanbaru, HNO_3 2M, NH_4OH 33%, gas CO_2 , aquades dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99%.

2.2 Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran kulit telur ayam ras yang telah halus 0,125-0,149 mm, pH reaksi 11, dan rasio Ca/P 1,67. Variabel berubah pada penelitian ini adalah waktu reaksi yang digunakan 14, 16 dan 18 jam, dan suhu reaksi 130, 150, dan 170°C .

2.3 Prosedur Penelitian

CaO dilarutkan dengan HNO_3 2M dengan rasio 17 gram CaO/ 300 ml HNO_3 2M dan diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat pada proses penyaringan dipanaskan pada suhu 60°C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH_4OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan menambahkan gas CO_2 secara perlahan hingga pH filtrat menjadi 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang selanjutnya disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan.

Tahap sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan mencampurkan PCC dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan rasio Ca/P 1,67 dan pH 11 menggunakan NH_4OH 33%. Proses pencampuran ini dilakukan didalam vessel hidrotermal dengan variasi waktu reaksi 14, 16, dan 18 jam dan pada variasi suhu operasi 130, 150, 170°C pada oven.

Tahap pemurnian dilakukan untuk memisahkan hidroksiapatit dari sisa reaktan dengan air sehingga hasil yang didapat lebih murni dan dapat dikarakteristik lebih lanjut. Proses pemurnian ini dilakukan dengan menyaring campuran hidroksiapatit dari sisa reaktan dengan kertas saring. Endapan yang didapat dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C dan ditimbang hingga beratnya konstan.

2.4 Penafsiran Data

Data yang diperoleh pada analisa sampel baik menggunakan FTIR, XRD, dan SEM-EDX akan dibandingkan dengan hidroksiapatit standar. Penentuan kondisi terbaik sintesis hidroksiapatit akan dilihat berdasarkan karakteristik hasil yang sesuai dengan karakteristik hidroksiapatit standar melalui FTIR, XRD, dan SEM-EDX.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

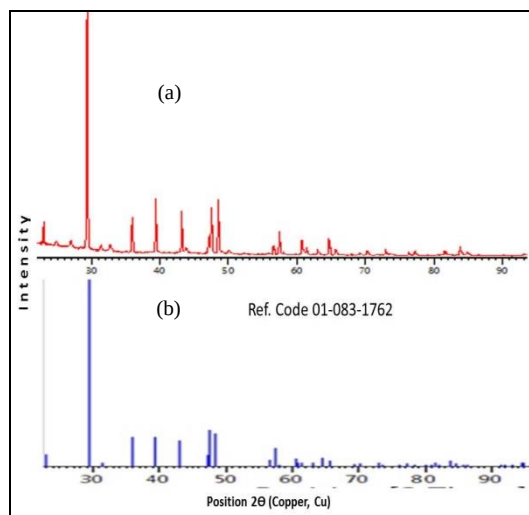
3.1 Karakteristik kulit telur ayam ras dan PCC dari kulit telur ayam ras

Pada penelitian ini hidroksiapatit dibuat dari bahan baku kulit telur ayam ras melalui jalur pembentukan PCC, dimana PCC kulit telur ayam ras sebagai sumber kalsium dalam sintesis hidroksiapatit. Tabel 3.1 merupakan hasil karakteristik menggunakan AAS pada kulit telur ayam ras dan PCC kulit telur ayam ras.

Tabel 3.1 Karakteristik Menggunakan AAS pada Kulit telur ayam ras dan PCC.

Jenis Sampel	Parameter Uji	Nilai (%)
Kulit telur ayam ras	Total Ca	30,6
	Total CaO	42,9
	Total CaCO_3	76,6
PCC	Total CaO	53,5
	Total CaCO_3	95,5

Hasil Karakteristik menggunakan AAS, total CaCO_3 yang diperoleh pada kulit telur ayam ras 76,6% dan total CaCO_3 pada PCC 95,5%. Hal ini membuktikan bahwa bahan PCC memiliki kadar CaCO_3 yang lebih tinggi dibandingkan kulit telur ayam ras. Dari analisis sinar-X, diperoleh senyawa hasil sintesis PCC dengan struktur calsite seperti pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Pola difraksi sinar-X (a)PCC kulit telur ayam ras (b) CaCO_3 (Calcite) standar.

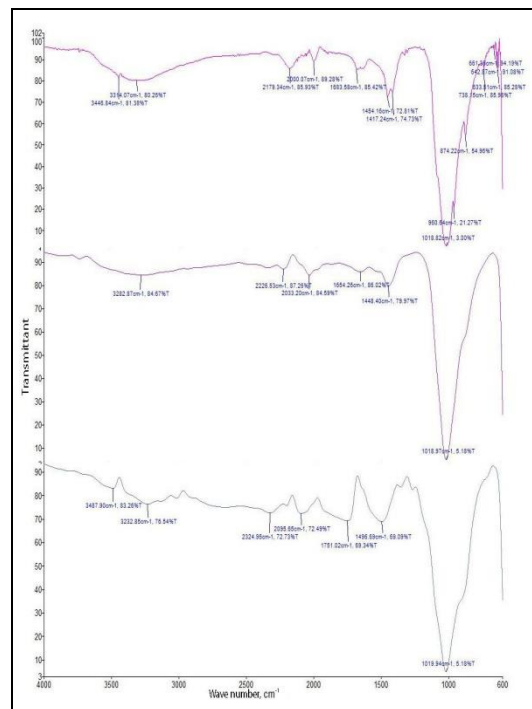
Derajat kristalisasi CaCO_3 dapat dilihat melalui puncak-puncak intensitas yang muncul dari karakterisasi XRD. Kulit telur ayam ras yang sudah dihaluskan pada gambar 3.1(a) memperlihatkan puncak CaCO_3 dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 29,4°, 39,4°, 43,1°, 47,5°, 48,5°. CaCO_3 yang dihasilkan dengan kristalinitas sebesar 78%. Pengukuran

derajat kristanilitas diperoleh langsung dari program karakterisasi XRD. Fasa tertinggi yang muncul pada 2θ sebesar $29,4^\circ$ merupakan kalsium karbonat dengan bentuk kalsit sama dengan yang ditemukan pada PCC. PCC telur ayam ras pada Gambar 3.1(b) memperlihatkan puncak CaCO_3 dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $29,38^\circ$, $39,38^\circ$, $48,48^\circ$. CaCO_3 yang dihasilkan dengan kristalinitas yang meningkat menjadi 82%

3.2 Karakteristik Hidroksiapatit (HAp) menggunakan FTIR

Pada analisis FTIR berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel berupa PO_4^{3-} , OH^- , dan CO_3^{2-} dalam *range* 4000 sampai 600 cm^{-1} . Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk HAp komersial yaitu gugus fosfat (PO_4^{3-}) pada bilangan gelombang 964 cm^{-1} dan $1156\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, gugus hidroksil (OH^-) pada bilangan gelombang 635 cm^{-1} dan $3800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, gugus karbonat (CO_3^{2-}) pada bilangan gelombang 1386 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1997 cm^{-1} , dan 2359 cm^{-1} , dan gugus hidrogen fosfat (HPO_4^{2-}) pada bilangan gelombang 875 cm^{-1} (Cimdina & Natalija, 2012).

Spektrum FTIR HAp yang disintesis pada penelitian ini dilihat pada Gambar 3.3 (dengan variasi suhu reaksi $130\text{--}170^\circ\text{C}$ dan variasi waktu reaksi 14–18 jam). Kehadiran PO_4^{3-} dan OH^- yang merupakan gugus fungsional dari HAp mengindikasikan adanya kandungan HAp pada senyawa hasil sintesis (Sadat-Shojai, 2009).



Gambar 3.2 Spektrum FTIR HAp hasil sintesis, waktu reaksi 14 jam dengan variasi suhu (a) 130°C (b) 150°C dan (c) 170°C .

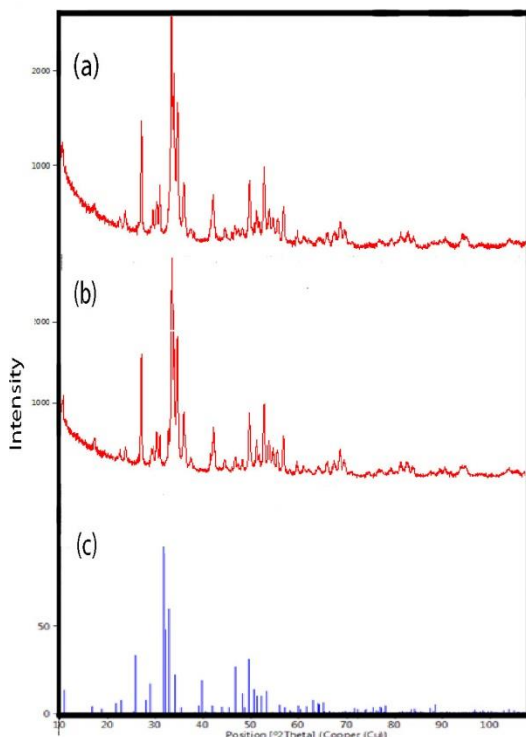
Gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang muncul dengan puncak yang lebih tajam, yang dapat mengindikasikan intensitas absorpsi yang lebih tinggi. Semakin tinggi intensitas absorpsi, semakin banyak kandungan PO_4^{3-} dan OH^- (Walendra, 2012). Stanciu dkk, (2007) menyatakan, semakin tajam puncak gugus PO_4^{3-} mengindikasikan pertumbuhan kristalinitas yang semakin baik, yang artinya HAp yang didapat semakin baik. Hasil analisis FTIR pada Gambar 3.2 menunjukkan bahwa pada waktu reaksi 14 jam dengan suhu reaksi 130°C dalam sintesis HAp memiliki puncak PO_4 dan OH^- yang lebih tajam dibandingkan pada waktu reaksi 14 jam dengan suhu reaksi 150°C dan 170°C .

3.3 Karakteristik HAp dengan menggunakan XRD

Karakteristik FTIR menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang menyatakan telah terbentuk senyawa

HAp dan kondisi terbaik pada suhu 130°C waktu reaksi 14 jam dan suhu 130°C waktu reaksi 16 jam dengan puncak gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang dihasilkan lebih tajam.

Difraktogram sampel hidroksiapatit (Gambar 3.3) menunjukkan puncak hidroksiapatit memiliki pola yang mirip dengan pola karakteristik hasil analisis XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).



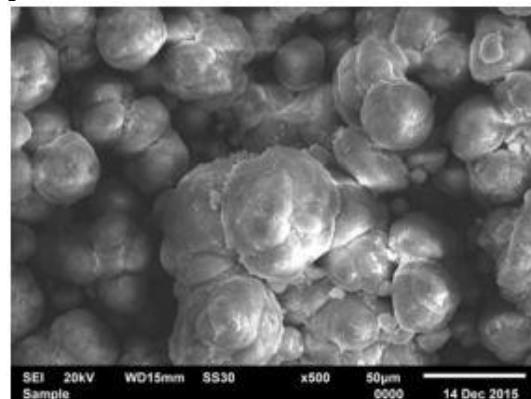
Gambar 3.3 Pola difraksi sinar X HAp hasil sintesis pada variasi (a) 130°C waktu reaksi 14 jam (b) 130°C waktu reaksi 16 jam (c) hidroksiapatit standar JCPDS.

Pola difraksi sinar X hidroksiapatit hasil sintesis dan standar dari Gambar 4.6 sangat mirip. Hal ini ditunjukkan oleh serapan pada sudut 2θ : 25,94°, 31,75°, 32,19°, 32,88°, 49,50° yang sangat identik. Dari difraktogram HAp hasil sintesis ditemukan fase kristalin lainnya berupa PCC. PCC ini merupakan sisa

dari hasil reaksi pembuatan Hidroksiapatit yang tidak habis bereaksi. Intensitas difraktogram hidroksiapatit pada suhu 130°C dan waktu reaksi 14 jam (Gambar 4.6b), lebih tinggi dibanding pada suhu 130°C dan waktu reaksi 16 jam (Gambar 4.6a) sehingga dapat disimpulkan bahwa HAp yang disintesis dari PCC kulit telur pada suhu 130°C dengan waktu reaksi 14 jam yang terbaik.

3.4 Karakteristik HAP dengan menggunakan SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada suhu reaksi 130°C dengan waktu reaksi 14 jam dilakukan analisis menggunakan SEM yang ditampilkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Foto SEM sampel HAP hasil sintesis pada suhu reaksi 130°C dengan waktu reaksi 14 jam pembesaran 500 X.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa morfologi berupa *agglomerat* atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang penelitian Hui dkk, [2010], dimana partikel yang diamati mengalami *agglomerat*. Juga dipertegas oleh Suryadi [2011], bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk *agglomerat* dengan rata-rata ukuran kristalnya berada pada rentang 15-50 nm.

Kandungan unsur dalam hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dapat dianalisis dari data EDX. Hidroksiapatit yang disintesis pada suhu reaksi 130°C dengan waktu reaksi 14 jam. Hasil analisis berupa komposisi unsur (kandungan Ca dan P). Rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang di buat dari limbah kulit telur ayam ras melalui jalur PCC adalah 1,69.

4. KESIMPULAN DAN SARAH

4.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Dari analisis FTIR pada setiap sampel terdapat gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel. Terbentuknya puncak-puncak utama HAp pada data XRD yang sesuai dengan data JCPDS standar telah memperkuat kebenaran terbentuknya HAp.
2. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku kulit telur ayam ras melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan waktu reaksi 14 jam dibandingkan dengan waktu reaksi 16 dan 18 jam
3. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit telur ayam ras melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan suhu reaksi 130°C dibandingkan dengan suhu reaksi 150 dan 170°C
4. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit telur ayam ras melalui jalur PCC diperoleh struktur kristal berbentuk heksagonal dengan ukuran kristal 34,118 nm

4.2 Saran

Sintesis Hidroksiapatit melalui pembentukan PCC dari limbah kulit telur ayam ras dengan proses hidrotermal, memberikan hasil yang cukup bagus. Sumber kalsium untuk sintesis HAp sangat beragam dan melimpah di sekitar

kita. Dari hasil penelitian yang diperoleh, peneliti menyarankan untuk menggunakan sumber kalsium lain seperti batu kapur atau terumbu karang. Proses lain untuk sintesis HAp melalui pembentukan PCC juga dapat menjadi pilihan bagi peneliti selanjutnya seperti proses sol gel atau precipitasi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Agustinus, E. 2009. Sintesis Hidrotermal Atapulgit Berbasis Batuan Gelas Vulkanik (Perlit) Perbedaan Perlakuan Statis dan Dinamis Pengaruhnya Terhadap Kuantitas dan Kualitas Kristal. Puslit Geoteknologi Komplek LIPI: Bandung.
- Ahmed, S., & Ahsan, M. (2008). Synthesis of Ca-hydroxiapatite Bioceramic from Egg Shell and its Characterization. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 43(4), 501-512.
- Azis, Y., N. Jamarun., S. Arief dan H. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Journal of Chemistry*, 31(2).
- Azis, Y., N. Jamarun dan S. Arif. 2014. Sintesis Hidrotermal Bio-Keramik Hidroksiapatit dari Terumbu Karang Sumatera Barat. Prosiding SEMIRATA 2014 Bidang MIPA BKS-PTN Barat: 222.
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal Biomedical Sciences* 4(1). 50-59.
- Cimdina, L.B and N. Borodajenko, 2011, "Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Infrared Spectroscopy Materials*

- Science, Engineering and Technology, Edited by Theophile Theophanides, 123-148.
- Direktorat Jendral Peternakan dan Kesehatan Hewan. 2014. *Produksi Telur Unggas dan Susu Sapi Menurut Provinsi 2011-2013*. Jakarta. Indonesia.
- Gergely, G., F. We'ber, I. Luka'cs, A. L. To'th, Z. E. Horva'th, J. Miha'ly, dan C. Bala'zsi. 2010. Preparation And Characterization of Hydroxyapatite From Eggshell. *Journal of Ceramics International*. Vol 36. 803-806.
- Hien, V. D., D. Q. Huong, dan P. T. N. Bich. 2010. Study of the Formation of Porous Hydroxyapatite Ceramics from Corals via Hydrothermal Process. *Journal of Chemistry*. Vol. 48 (5). P. 591 - 596.
- Hui, P., S. L. Meena, G. Singh , R. D. Agarawal, dan S. Prakash. 2010. Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals and Materials Characterization & Engineering*. Vol. 9. No. 8, pp.683-692.
- Manafi, A. M., dan Joughehdoust, S. 2009. Synthesis of Hydroxyapatite Nanostructure by Hydrothermal Condition for Biomedical Application. *Iranian Journal of Pharmaceutechal Science*. 5(2):89-94.
- Sadat-Shojai, M., M. Atai, dan A. Nodehi. 2011. Design of Experiments (DOE) for the Optimization of Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles. *Journal Braz. Chem. Soc*. Vol. 22. 571-582.
- Suryadi, 2011. *Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah*. Tesis Magister. Fakultas Teknik. Universitas Indonesia. Depok.
- Walendra, Y. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Berpori dari Cangkang Kerang darah dengan Porogen lilin Lebah. Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Bogor.