

SINTESIS HIDROKSIAPATIT DARI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) CANGKANG TELUR AYAM RAS MELALUI PROSES PRESIPITASI

Rini Dwi Agustiyanti¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Zuchra Helwani²⁾

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

Laboratorium Dasar Teknik Kimia 2

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

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

E-mail: rinidwiidg@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite is high biactive dan bioafinity ceramic materials. Hydroxyapatite also known osteoconductive, non-toxic, and non-immunogeic. So that there are many application of hydroxyapatite such as catalyst, fertilizer industry and pharmacy product, protein cromatography application, water treatment, bone and teeth repair. In this research, hydroxyapatite synthesised from PCC of chicken's egg shell by using precipitation method with variation of pH (9, 10, and 11) and stirring speed (200, 250, and 300 rpm). Hydroxyapatite that acquired has been analyze by using FTIR, XRD, SEM-EDX, dan BET. From FTIR analysis best hydroxyapatite acquired by synthesis using pH 11 for stirring speed 200 rpm, pH 9 for stirring speed 250 rpm, and pH 11 for stirring speed 300 rpm. From XRD analysis acquired hydroxyapatite with best crystalinity if it comparred with standard hydroxyapatite and smallest crystal size in pH 11 and stirring speed 300 rpm that is 23,07 nm. From SEM-EDX analysis known that acquired hydroxyapatite from synthesis in pH 11 and stirring speed 300 rpm has agglomerate shape with particle size 62,5 nm and molar ratio 1,41. The result of BET analysis show that total surface area of hyroxyapatite was 28,406 m²/g

Keywords: *agglomerate, hydroxyapatite, bioctive, stirring, pH, precipitation*

1. Pendahuluan

Kerusakan tulang saat ini merupakan masalah utama dalam bidang orthopedi, baik karena kecelakaan atau osteoporosis (Kamalanathan dkk, 2014). Kemajuan teknologi yang pesat sangat menunjang upaya pengembangan bahan-bahan pengganti struktur jaringan tulang dan gigi yang baik, murah dan tidak menimbulkan efek negatif. Salah satu material yang telah menarik banyak perhatian sebagai bahan pengganti pada kerusakan tulang dan gigi karena kesamaan kristalografik dan kimianya dengan berbagai jaringan kapur pada vertebrata adalah hidroksiapatit (HAp) dengan rumus $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Namun dari segi ekonomi, harga hidroksiapatit sangat mahal dan masih impor. Harga hidoksiapatit sekitar Rp 300.000/gram (Merck, 2016) dan

menurut Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT) harga hidroksiapatit impor mencapai Rp 1 juta per gram nya.

Hidroksiapatit sintetik, dapat dibuat menggunakan bahan dasar sumber kalsium dari bahan kimia seperti $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 atau dari bahan bentukan alam seperti batu kapur dan bahan bioanorganik seperti tulang, kulit kerang, coral atau kulit telur.

Produksi telur ayam ras di Indonesia mencapai 1.244.312 ton/tahun. Berat cangkang telur ayam ras rata-rata adalah 12% dari berat telurnya sehingga setiap tahunnya akan dihasilkan cangkang telur ayam ras sekitar 149.317 ton. Untuk daerah Riau, produksi telur ayam ras mencapai 1.019 ton/tahun dan limbah cangkang telur ayam ras yang dihasilkan dapat mencapai 122 ton/tahun (Direktorat Jenderal

Peternakan, 2016). Pemanfaatan cangkang telur ayam ras masih belum maksimal, hanya dimanfaatkan untuk bahan kerajinan, untuk membuat tepung karabang, dan campuran pakan ternak (Zakaria, 2013).

Untuk meningkatkan nilai ekonomis dari cangkang telur ayam ras, salah satu usaha yang dapat dilakukan adalah memanfaatkan kandungan kalsium dalam cangkang telur ayam ras sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit. Sriprapha (2011) mensintesis hidroksiapatit dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ pada suhu 30–90 °C serta pH 8–11 selama 2 jam dengan pengadukan tetap dan diperoleh hidroksiapatit terbaik berbentuk *spherical* dengan ukuran 30 nm pada suhu 30 °C dan pH 11.

Pada penelitian ini sintesis hidroksiapatit dilakukan menggunakan bahan dasar sumber kalsium dari cangkang telur ayam ras, melalui pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Keistimewaan PCC adalah tingkat kemurniannya yang sangat tinggi yaitu mencapai 99% (Azis, dkk 2015). Diharapkan metode sintesis melalui pembentukan PCC memberikan hasil yang lebih murni, karena dalam pembentukan hidroksiapatit hampir selalu ditemukan senyawa apatit lain seperti *dicalcium phosphate*, *dibasic phosphate*, *tricalcium phosphate* dan beberapa fase *amorph* dari *calcium phosphate* (Bingol, 2012; Hien, 2010; Hui, 2010). Pada penelitian ini divariasikan pH (9, 10 dan 11) dengan kecepatan pengadukan (200, 250, dan 300 rpm) karena kedua variable ini sangat berpengaruh terhadap karakteristik hidroksiapatit yang dihasilkan (Afshar, 2003). Hasil sintesis dianalisis menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan BET.

2. Metodologi Penelitian

Bahan yang Digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CaO Cangkang Telur

Ayam sebagai sumber Ca, HNO_3 pekat (Merck), Asam Nitrat (Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck), Aquades, NH_4OH (Merck), dan CO_2

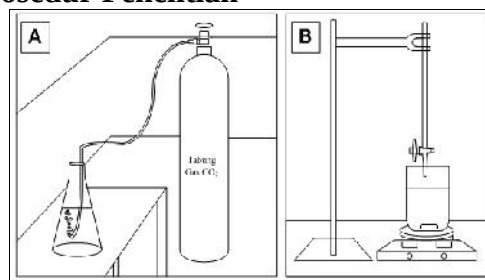
Alat yang Digunakan

Peralatan yang digunakan adalah *furnace*, oven, gelas kimia, erlenmeyer, buret, satif dan klem, labu ukur, cawan penguap, dan *magnetic stirrer*. Peralatan untuk analisis hidroksiapatit berupa FTIR, XRD, SEM-EDX, dan BET.

Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran partikel cangkang telur ayam ras yaitu -100+120 *mesh*, waktu pengadukan 24 jam, dan waktu *aging* 24 jam, rasio Ca/P, dan suhu presipitasi pada suhu ruang. Variabel bebas berupa variasi pH yaitu 9, 10, dan 11 dan kecepatan pengadukan 200, 250, dan 300 rpm.

Prosedur Penelitian



Gambar 1. Rangkaian Alat Proses Presipitasi CaCO_3 (A) dan Sintesis Hidroksiapatit (B)

a. Pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dari CaO Kulit Telur.

Serbuk CaO yang diperoleh, dilarutkan dengan HNO_3 2 M dengan rasio 17 gram CaO/ 300 ml HNO_3 2 M dan diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat dipanaskan pada suhu 60°C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH_4OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat dialiri dengan gas CO_2 secara perlahan hingga pH 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang selanjutnya disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan PCC

disaring, dicuci dengan aquades sampai pH 7, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan.

b. Sintesis Hidroksiapatit dari PCC

Dua gram serbuk PCC dari cangkang telur ayam ras dilarutkan dalam HNO₃ dengan konsentrasi 0,3 M dalam gelas piala. Sebanyak 2,65 gram (NH₄)₂HPO₄ dilarutkan dalam 360 ml aquadest. Larutan (NH₄)₂HPO₄ selanjutnya dialirkan ke dalam larutan PCC dengan laju alir 6 ml/menit selama 1 jam. Proses presipitasi dijaga pada pH 9, 10, dan 11 menggunakan NH₄OH 33%. Campuran kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 200, 250, dan 300 rpm selama 24 jam pada suhu kamar dan dilanjutkan dengan proses *ageing* selama 24 jam.

Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci dengan aquadest sampai pH 7 kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Hidroksiapatit yang telah kering, dikalsinasi pada suhu 500 selama 1 jam. Hidroksiapatit yang diperoleh dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, SEM-EDX, dan BET.

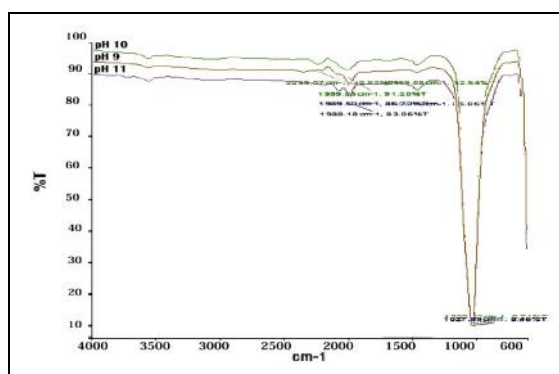
3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi FTIR

Karakterisasi hidroksiapatit dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam sampel hidroksiapatit hasil sintesis. Untuk hidroksiapatit puncak-puncak yang biasa diamati adalah gugus PO₄⁻³, OH⁻, dan CO₃. Pita absorpsi PO₄⁻³ terlihat pada panjang gelombang 1090 cm⁻¹ dan 1030 cm⁻¹. Pita absorpsi OH⁻ dapat juga terlihat dalam spektrum kalsium fosfat, yaitu pada bilangan gelombang sekitar 3576 cm⁻¹ dan 632 cm⁻¹. Pita absorpsi CO₃ (karbonat) terlihat pada bilangan gelombang 1545 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, dan 890 cm⁻¹.

Beberapa pola spektrum FTIR hidroksiapatit hasil sintesis ditampilkan pada Gambar 1. Pola spektrum FTIR

semua senyawa hasil sintesis sangat mirip dan memperlihatkan gugus PO₄⁻³ pada bilangan gelombang 1025-1029 cm⁻¹ dan tidak ditemukan serapan gugus amoniak atau NH₃ pada bilangan gelombang 3500 cm⁻¹. Hal ini menjelaskan bahwa serapan gugus PO₄⁻³ pada bilangan gelombang 1028 cm⁻¹ pada spektrum FTIR ini berasal dari PO₄⁻³ yang telah terikat pada gugus kalsium (senyawa apatit), bukan yang terikat pada senyawa precursor pospat (diammonium pospat, (NH₄)₂HPO₄).



Gambar 2. Pola spektrum FTIR hidroksiapatit hasil sintesis pada pH : 9, 10, 11 dan kecepatan pengadukan 250rpm

Hasil karakterisasi dengan spektrum FTIR, memperlihatkan bahwa senyawa hasil sintesis pada pengadukan 250 rpm dengan pH 9 (R4), dan pengadukan 200 rpm (R3) dan 300 rpm (R9) dengan pH 11 menghasilkan intensitas yang cukup tinggi dan dilanjutkan dengan analisis menggunakan XRD.

Karakterisasi XRD

Pola difraksi sinar X hidroksiapatit hasil sintesis pada kecepatan pengadukan 200 rpm (R3) dan 300 rpm (R9) dengan pH 11 dan standar hidroksiapatit sangat mirip yang ditunjukkan oleh serapan pada sudut 2θ: 25.883°, 31.806°, dan 34.085° yang sangat identik. Intensitas difraktogram hidroksiapatit pada pH 11 dengan kecepatan pengadukan 300 rpm lebih tinggi dibandingkan dengan kedua hidroksiapatit lainnya. Sehingga dapat disimpulkan bahwa hidroksiapatit yang disintesis dari PCC

cangkang telur pada pH 11 dan kecepatan pengadukan 300 rpm memiliki kristalinitas terbaik.

Hasil perhitungan ukuran diameter kristal dengan persamaan Scherer menggunakan data XRD dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran Diameter Kristal

Sampel	Variabel		Ukuran Kristal (nm)
	pH	Kecepatan Pengadukan	
R3	11	200	35,85
R4	9	250	53,72
R9	11	300	23,07

Ukuran kristal paling kecil diperoleh pada pH 11 dengan kecepatan pengadukan 300 rpm. Menaikkan pH sampai pH 11 dan meningkatkan kecepatan pengadukan akan memperkecil ukuran kristal serta meningkatkan kristalinitas (Kehoe, 2008). Semakin besar pH maka mobilitas ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} akan meningkat sehingga meningkatkan interaksi antar molekulnya (Palanivelu, 2014). Pengadukan rendah akan menyebabkan campuran kurang homogen dan lokalisasi pH rendah sehingga menurunkan mobilitas PO_4^{3-} dan meningkatkan konsentrasi PO_4^{3-} . Pada daerah kaya PO_4^{3-} ini hasil presipitasi ini akan mudah larut (Afshar, 2002).

Karakterisasi SEM-EDX

Dari hasil analisis menggunakan SEM terlihat hidroksiapatit hasil sintesis berbentuk aglomerat atau gumpalan. Menurut Cuniffle dkk (2010) hidroksiapatit yang dihasilkan melalui proses presipitasi berbentuk aglomerat atau gumpalan berukuran mikron dan ukuran partikelnya <100 nm.

Berdasarkan analisis SEM-EDX, rasio mol Ca/P yang diperoleh dari sintesis hidroksiapatit pada pH 11 dan kecepatan pengadukan 300 rpm ada 1,41. Hidroksiapatit yang dihasilkan non-stoikiometrik dan diduga terjadi karena pengadukan yang kurang sempurna atau proses ageing yang kurang panjang.

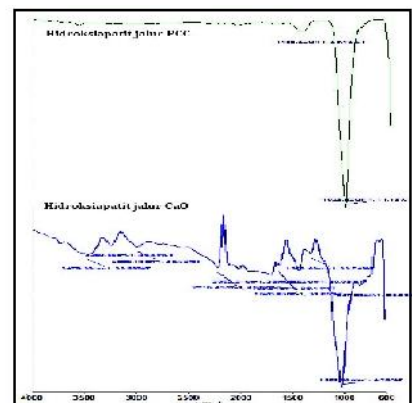
Pengadukan dapat membantu mempercepat terjadinya kesetimbangan (Kehoe, 2008).

Karakterisasi BET

Hasil karakterisasi luas permukaan dengan metoda BET, diperoleh luas permukaan total hidroksiapatit hasil sintesis pada pH 11 dengan kecepatan pengadukan 300 rpm sebesar 28,406 m^2/g . Luas permukaan hidroksiapatit hasil sintesis ini lebih besar dari luas permukaan total hidroksiapatit komersil yang memiliki luas permukaan total sekitar 10-15 m^2/g .

Perbandingan Hidroksiapatit Jalur PCC dan CaO

Pada penelitian ini, dibandingkan karakter hidroksiapatit yang dibuat dari jalur PCC dan menggunakan CaO cangkang telur ayam ras. Spektrum FTIR hasil sintesis dari CaO terlihat kurang murni karena banyak terdapat serapan gugus fungsi yang lain.



Gambar 3. Perbandingan Spektrum FTIR Hidroksiapatit jalur PCC dan CaO

Pola difraksi sinar X hidroksiapatit hasil sintesis melalui jalur CaO dengan pH 11 dan kecepatan pengadukan 300 rpm mirip dengan pola difraksi hidroksiapatit namun memiliki fase kristalin lain yaitu fase CaO. Hidroksiapatit hasil sintesis dari CaO memiliki kemiripan dengan hidroksiapatit standar pada sudut 2θ : 25,9067, 31,7705, dan 46,8434 sementara dengan pola difraksi CaO kemiripan terdapat pada sudut 2θ : 32,9117 dan 64,0680. Hal ini membuktikan bahwa

sintesis hidroksiapatit melalui jalur PCC lebih baik dibandingkan jalur CaO. Pada jalur CaO, terdapat pengotor berupa amoniak, karbonat, dan CaO. Selain itu ukuran kristal hidroksiapatit jalur CaO juga lebih besar dibandingkan dengan ukuran kristal hidroksiapatit jalur PCC.

4. Kesimpulan

Hidroksiapatit telah berhasil disintesis dari *Precipitated Calcium Carbonate* cangkang telur ayam ras dengan menggunakan metode presipitasi. Hidroksiapatit yang dihasilkan memiliki hasil dan pola FTIR, XRD, dan SEM-EDX yang mirip dengan hidroksiapatit standar. Hasil paling baik diperoleh pada sintesis dengan pH 11 dan kecepatan pengadukan 300 rpm. Struktur hidroksiapatit yang diperoleh berbentuk heksagonal dengan ukuran kristal 23,07 nm dan luas total permukaan pori 24,406 m²/g

Daftar Pustaka

- Afshar, A., M. Ghorbani, N. Ehsani, M.R. Saeri, dan C.C. Sorrell. 2003. Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials and Design*. 24: 197-202
- Azis, Y., N. Jamarun., S. Arief dan H. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particels from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Journal of Chemistry*, 31(2).
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal Biomedical Sciences* 4(1). 5059.
- Cunniffe, G.M., F.J. O'Brien, Sonia P., Tanya J.L., Kenneth T.S. dan Glenn R.D. 2010. The synthesis and characterization of nanophase hydroxyapatite using a novel dispersant-aided precipitation method. *Anatomy Articles*. Royal College of Surgeons in Ireland. Irlandia
- Direktorat Jendral Peternakan. 2016. *Produksi Telur Ayam Ras Menurut Provinsi 2010-2014*. Jakarta. Indonesia
- 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*. 48(5): 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 and Engineering*. 9(8): 683-692
- Kamalanathan, P, S. Ramesh, L.T. Bang, A. Niakan, C.Y. Tan, J. Purbolaksono, H. Chandran dan W.D. Teng. 2014. Synthesis and Sintering of Hydroxyapatite Derived from Eggshells as a Calcium Precursor. *Ceramics International*. 40:16349–16359
- Kehoe, S. 2008. Optimization of Hydroxyapatite (HAp) for Orthopaedic Application via the Chemical Precipitation Technique. *Master's Thesis*. School of Mechanical and Manufacturing Engineering. Dublin City University. Irlandia
- Palanivelu, R., A.M. Saral, dan A.R. Kumar. 2014. R. Palanivelu, A. Mary Saral, A. Ruban Kumar. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1-15
- Sriprapha, P., S. Eitssayeam, U. Intatha, T. Tunkasiri dan G. Rujinagul. 2011. Preparation of Hydroxyapatite Nanoparticles with Various Shapes. *Journal of the Microscopy Society of Thailand*. 4 (2): 120-122
- Zakaria. 2013. Pemanfaatan Kulit Telur dan Air Cucian Beras dengan Penambahan CMA pada Media

Tanaman untuk Pertumbuhan
Tanaman Tomat (*Solanum
licopersicum*). *Skripsi Sarjana*.
Universitas Muhammadiyah
Surakarta. Surakarta.