

SINTESIS HIDROKSIAPATIT MELALUI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) CANGKANG TELUR AYAM RAS DENGAN METODE PRESIPITASI PADA VARIASI KONSENTRASI PELARUT HNO₃ DAN RASIO CA/P

Tiffani Qalbi¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Zuchra Helwani²⁾

¹⁾Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia S1 ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 28293

Email : tiffaniqalbi26@gmail.com

ABSTRACT

Everyday, several thousand tons of eggshell are being generated as bio-waste in Indonesia. The eggshell is contained 94% calcium carbonate (CaCO₃) which can be used as raw material to synthesis hydroxyapatite (HAp). HAp is a bioactive ceramic material with high bioaffinity and can be used as bone and dental implant. In this study, HAp was synthesized by precipitation method, using precipitated calcium carbonate (PCC) from chicken eggshell that has 99% purity. PCC as a calcium source was reacted with diamonium hydrogen phosphate ((NH₄)₂HPO₄) as phosphorus source under concentration of HNO₃ solvent (0,3; 0,4; 0,5 M) and Ca and P ratio varied from reactant (1,57; 1,67; 1,77). The analysis using FTIR showed that the adsorption of PO₄³⁻ and OH ion in each sample indicated that the calcium phosphate compound has been formed. The sharpest peaks obtained on sample at the concentration of 0,4 M HNO₃ solvent with ratio of Ca/P 1,57; a concentration of 0,4 M HNO₃ solvent with ratio of Ca/P 1,67 and a concentration of 0,5 M HNO₃ solvent with ratio of Ca/P 1,77. Based on XRD analysis, the best HAp obtained in concentration of 0,5 M HNO₃ solvent and ratio of Ca/P 1,77 with crystal size 40.38 nm and crystal structure was hexagonal. The analysis by SEM-EDX showed that the morphology of HAp was agglomerates with single particles tends spherical and ratio of Ca/P was 1,5. The surface area of HAp obtained from the BET analysis was 3,606 m²/g and the yield was 58,89%.

Keywords : Hydroxyapatite, precipitation method, PCC chicken egg shell, ratio Ca/P

1. Pendahuluan

Permintaan telur cenderung mengalami peningkatan, karena harga telur relatif terjangkau oleh masyarakat Indonesia dibandingkan dengan sumber protein hewani lainnya. Permintaan akan telur ayam yang meningkat juga didukung dengan meningkatnya produksi telur ayam di Indonesia. Produksi telur ayam ras di Indonesia pada tahun 2014 sebesar 1.244.312 ton dan terjadi peningkatan sebesar 3,65 % menjadi 1.289.716 ton pada tahun 2015. Produksi telur ayam ras di daerah Riau juga mengalami peningkatan. Peningkatan produksi telur ayam ras di Riau pada tahun 2015

mencapai 1,43 % jika dibanding produksi tahun 2014 (Direktorat Jendral Peternakan, 2015).

Limbah yang dihasil dari telur ayam ras adalah cangkang telur yang memiliki berat 11% dari berat total cangkang telur (Wu dkk, 2016). Pemanfaatan cangkang telur ayam ras ini belum maksimal yaitu hanya di bidang kerajinan tangan padahal cangkang telur ayam memiliki kandungan kalsium yang tinggi sebesar 94 % dalam bentuk senyawa kalsium karbonat (Stadelman, 2000). Kandungan kalsium karbonat yang tinggi dalam cangkang telur ayam ras membuat banyak penelitian tentang pemanfaatan cangkang telur ayam

ras salah satunya sintesis hidroksiapatit. Aplikasi ini merupakan salah satu alternatif pemanfaatan cangkang telur ayam ras untuk mengurangi beban lingkungan dan meningkatkan nilai jual.

Hidroksiapatit (HAp) merupakan komponen yang memiliki sifat biokompatibilitas dan bioaktivitas yang baik. Selain itu, secara kristalografi dan sifat kimianya, hidroksiapatit mendekati struktur yang dimiliki oleh tulang dan gigi, dan hidroksiapatit dapat terikat secara langsung dengan jaringan dan merangsang tumbuhnya jaringan. Hal ini menyebabkan hidroksiapatit dapat diaplikasikan dalam bidang biomedis, terutama untuk aplikasi tulang dan gigi. Selain itu hidroksiapatit juga dapat digunakan sebagai media kemasan untuk kromatografi kolom, sensor gas, katalis dan host bahan (*filler*) (Ivankovic dkk, 2010).

Metode sintesis hidroksiapatit diantaranya metode presipitasi, metode sol-gel, metode *mechanochemical* dan metode hidrotermal. Metode presipitasi merupakan metode yang paling terkenal dan banyak digunakan untuk sintesis hidroksiapatit. Metode presipitasi banyak digunakan paling sederhana dan mudah untuk diaplikasikan dibidang industri (Putri, 2012).

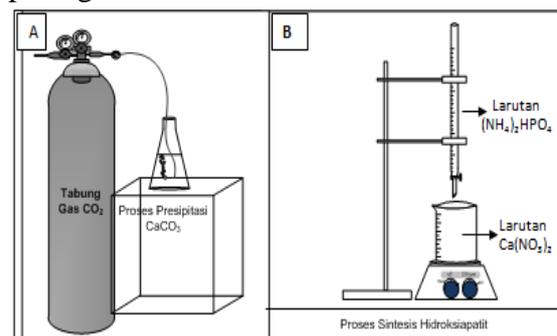
Pada penelitian ini sintesis hidroksiapatit dilakukan melalui pembentukan PCC dari cangkang telur ayam ras dengan metoda presipitasi. Keistimewaan PCC adalah tingkat kemurniannya yang sangat tinggi. Diharapkan metode sintesis melalui pembentukan PCC memberikan hasil yang lebih murni, karena dalam pembentukan hidroksiapatit hampir selalu ditemukan senyawa apatit lain seperti *dicalcium phosphate* (DCP), *dibasic phosphate*, *tricalcium phosphate* (TCP) dan beberapa fase *amorph* dari *calcium phosphate* (Hien dkk, 2010; Hui dkk, 2010).

2. Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan cangkang telur ayam ras sebagai sumber Ca, HNO₃ (merck), NH₄OH 33% (merck), gas CO₂, kertas pH, aquades dan (NH₄)₂HPO₄ (merck).

Alat- alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer 2 liter, gelas piala 500 ml, kertas saring, cawan penguap, *furnace*, oven, *stirrer*, ayakan 100-120 *mesh*, lumpang, timbangan analitik, *hot plate*, buret, klem, statif. Rangkaian Alat Sintesis HAp dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat (A) Proses Presipitasi CaCO₃ pada pembentukan PCC dan (B) Sintesis Hidroksiapatit

Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran cangkang telur ayam ras yang telah dihaluskan 100-120 *mesh*, laju pengadukan 200 rpm, pH 10-11, suhu 30°C, dan waktu *ageing* 24 jam. Sedangkan variabel bebas pada penelitian ini adalah rasio Ca/P reaktan pada 1,57; 1,67; dan 1,77 dan konsentrasi pelarut HNO₃ 0,3; 0,4; dan 0,5 M.

Prosedur Penelitian

Tahap Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC)

Cangkang telur ayam ras yang sudah dihaluskan hingga berukuran ±100 *mesh* dikalsinasi di dalam *furnace* dengan suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO yang didapatkan kemudian dilarutkan dengan HNO₃ 2 M dengan rasio

17 gram CaO dalam 300 ml HNO₃ 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 NH₄OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan mengalirkan gas CO₂ secara perlahan hingga pH filtrat menjadi 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang selanjutnya disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan yang diperoleh 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

Tahap sintesis hidroksiapatit diawali dengan menyiapkan PCC sebagai sumber kalsium dan (NH₄)₂HPO₄ sebagai sumber fosfat dengan memvariasikan rasio mol Ca dan P reaktan yaitu 1,57; 1,67; 1,77. Sebanyak 2 gram serbuk PCC yang disintesis dari cangkang telur ayam ras dilarutkan dalam HNO₃ dengan variasi konsentrasi 0,3; 0,4; 0,5 M dalam gelas piala sebagai larutan A. Sebanyak 2,65 gram (NH₄)₂HPO₄ dilarutkan dalam 360 ml aquadest sebagai larutan B. Proses presipitasi dilakukan dengan cara mengalirkan larutan B yang ditempatkan dalam buret ke larutan A dengan laju alir 6 ml/menit selama 1 jam. Proses presipitasi dijaga pada pH 10-11 menggunakan NH₄OH 33%. Campuran PCC dan (NH₄)₂HPO₄ kemudian diaduk agar terjadi tumbukan antar kedua partikel sehingga reaksi dapat berjalan maksimal menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 200 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, disintering pada suhu 700°C selama 2 jam kemudian didinginkan dalam desikator dan digerus menggunakan mortar untuk selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD, SEM-EDX dan BET.

3. Hasil dan Pembahasan

Serbuk hidroksiapatit (HAp) hasil sintesis dari PCC cangkang telur ayam ras dikarakterisasi menggunakan spektroskopi FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa tersebut. Selain itu juga dilakukan karakterisasi menggunakan XRD untuk identifikasi jenis dan ukuran kristal. SEM-EDX untuk identifikasi morfologi serta BET untuk identifikasi luas permukaan pori serbuk HAp hasil sintesis.

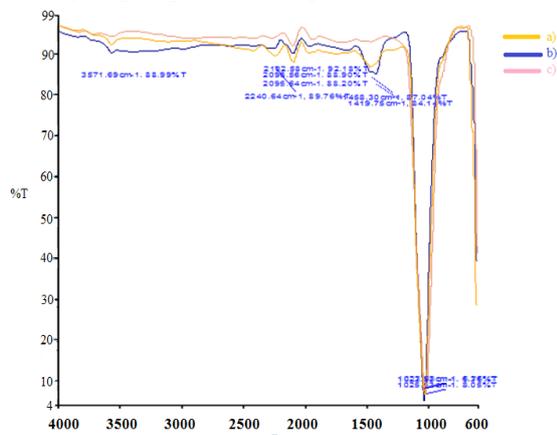
Karakterisasi HAp Menggunakan Spektroskopi FTIR

Analisa FTIR dilakukan pada sampel HAp dengan variasi konsentrasi pelarut HNO₃ 0,3; 0,4; 0,5 M dan ratio mol Ca/P 1,57; 1,67; 1,77. FTIR memanfaatkan energi vibrasi gugus fungsi penyusun senyawa kalsium fosfat, yaitu gugus PO₄, gugus CO₃, dan gugus OH (Walendra, 2012). Serapan Gugus fosfat (PO₄³⁻) berada pada bilangan gelombang 560 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, dan 1100-1000 cm⁻¹, gugus hidroksil (OH) pada bilangan gelombang 630 cm⁻¹ dan 3540 cm⁻¹, gugus H₂O pada bilangan gelombang 3600-2600 cm⁻¹, gugus karbonat (CO₃²⁻) pada bilangan gelombang 880-870 cm⁻¹ dan 1530-1460cm⁻¹, dan gugus hidrogen fosfat (HPO₄²⁻) pada bilangan gelombang 875 cm⁻¹ (Cimdina dan Natalija, 2012)

Pada spektrum FTIR sampel HAp memperlihatkan bahwa adanya serapan gugus fosfat (PO₄³⁻) yang muncul pada bilangan gelombang 1026 cm⁻¹. Selain gugus PO₄³⁻, spektrum sampel HAp juga memperlihatkan adanya gugus lain yaitu CO₃²⁻ pada bilangan gelombang 1700-1400 cm⁻¹. Dari semua spektrum pada sampel HAp tidak ditemukan serapan gugus fungsi amoniak NH₃ pada bilangan

gelombang 3500 cm^{-1} . Hal ini mengindikasikan bahwa telah terbentuk senyawa kalsium fosfat.

Hasil analisa FTIR yang dianggap cocok untuk spektrum FTIR HAp, diperoleh pada sampel HAp hasil sintesis dengan konsentrasi pelarut HNO_3 0,4 M dengan rasio Ca/P 1,57 dan 1,67 serta HAp hasil sintesis dengan konsentrasi pelarut HNO_3 0,5 M dengan rasio Ca/P 1,77 yang dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum FTIR HAp pada kondisi a) konsentrasi HNO_3 0,4 M; rasio Ca/P 1,57 b) konsentrasi HNO_3 0,4 M; rasio Ca/P 1,67 c) konsentrasi HNO_3 0,5 M; rasio Ca/P 1,77

Karakterisasi HAp Menggunakan XRD

Karakterisasi FTIR menunjukkan bahwa terdapat gugus PO_4^{3-} dan OH dalam sampel HAp yang menyatakan bahwa senyawa yang terbentuk merupakan senyawa apatit dimana kondisi yang dianggap paling baik diperoleh pada HAp dengan konsentrasi HNO_3 0,4 M rasio Ca/P 1,57 dan 1,67 serta HAp dengan konsentrasi HNO_3 0,5 rasio Ca/P 1,77. Hasil karakterisasi FTIR ini selanjutnya dianalisis menggunakan peralatan XRD untuk melihat jenis dan struktur kristal.

Difraktogram sampel pada intensitas puncak tertinggi selanjutnya dilakukan pencocokan menggunakan database Match! dan menunjukkan bahwa senyawa yang terdapat dalam sampel adalah HAp namun HAp yang diperoleh

mengandung CO_3^{2-} . Hal ini ditandai dengan hkl yang berbeda pada puncak paling tinggi yaitu 121 seharusnya hkl khas pada HAp yang memiliki puncak tertinggi adalah 211. Adanya gugus CO_3^{2-} yang terikat pada kisi kristal menyebabkan HAp yang didapat tidak murni dan stoikiometrik. Hal ini juga diperkuat dengan ditemukannya serapan gugus CO_3^{2-} pada analisa FTIR. Menurut Afshar dkk (2010) karbonat yang masuk ke dalam kisi kristal akan mempengaruhi nilai rasio Ca/P dari HAp dan juga bidang kristalnya. Ion karbonat yang masuk ke dalam kristal HAp akan menggantikan ion hidroksil (OH) atau fosfat (PO_4^{3-}) dan menghasilkan *carbonated-HAp* (CHA). Selain faktor reaksi pencampuran prekursor yang dilakukan di udara terbuka (adanya kontak dengan CO_2) faktor lain yang menyebabkan ion karbonat bergabung kedalam senyawa apatit adalah laju penambahan asam yang lambat (Salma dkk, 2010). Hal ini disebabkan karena pada saat penambahan prekursor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang dilakukan dengan laju alir 6 ml/menit tidak dijaga. Laju alir berubah-ubah dan cenderung melambat walaupun laju alir yang digunakan telah diatur. Selain itu laju pengadukan yang lambat yaitu 200 rpm juga menjadi faktor ditemukannya ion karbonat dalam hidroksiapatit sintesis.

Ukuran kristal dihitung dari data yang disajikan pada hasil XRD dengan menggunakan persamaan Scherrer dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran Diameter Kristal HAp

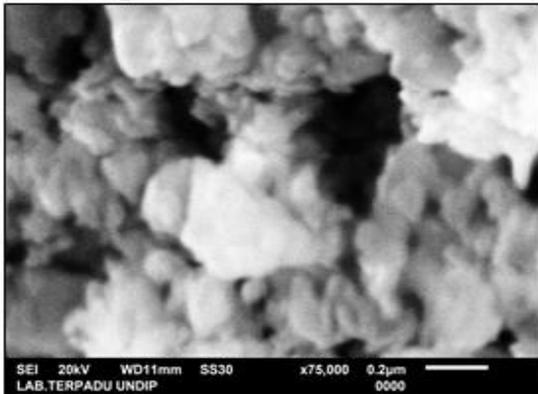
| No. | Variabel | | Ukuran Kristal (nm) |
|-----|--|--------------------|---------------------|
| | Konsentrasi Pelarut HNO_3 (M) | Rasio reaktan Ca/P | |
| 1. | 0,4 M | 1,57 | 35,88 |
| 2. | 0,4 M | 1,67 | 46,13 |
| 3. | 0,5 M | 1,77 | 40,38 |

Dari ketiga sampel, intensitas difraktogram hidroksiapatit pada

konsentrasi HNO₃ 0,5 dan rasio Ca/P 1,77 lebih tinggi dibanding pada konsentrasi HNO₃ 0,4 dengan rasio Ca/P 1,57 dan rasio Ca/P 1,67. Selain itu HAp dengan konsentrasi HNO₃ 0,5 dan rasio Ca/P 1,77 juga banyak memiliki jumlah *peak* yang serupa dengan hidroksiapatit standar pada serapan 2θ jika dibandingkan sampel HAp yang lain.

Karakteristik HAp Menggunakan SEM-EDX

Morfologi HAp hasil sintesis pada Konsentrasi Pelarut HNO₃ 0,5 M dan Rasio Mol Ca/P 1,77 yang terlihat dari foto SEM yang ditunjukkan pada Gambar 3 adalah aglomerat atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang pernah diteliti oleh Hui dkk, (2010), dimana partikel yang diamati mengalami aglomerat. Suryadi (2011) juga mengungkapkan bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk aglomerat dengan rata-rata ukuran partikelnya berada pada rentang 15-50 nm. Pada perbesaran 30000X terlihat bahwa partikel tunggal yang teraglomerasi memiliki morfologi cenderung berbentuk bulat.



Gambar 3. Foto SEM HAp pembesaran 75000x

Rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang di buat dari kulit telur ayam ras melalui jalur PCC pada kondisi konsentrasi Pelarut HNO₃ 0,5 M dan Rasio Mol Ca/P 1,77 adalah 1,5. Rasio mol Ca/P yang diperoleh lebih rendah dari rasio stoikiometrik hidroksiapatit murni yaitu 1,67. Hal ini kemungkinan

karena adanya fasa lain selain HAp yaitu C-HAp yang menyebabkan rasio mol Ca/P tidak sesuai dengan rasio stoikiometrik HAp murni.

Tabel 3. Kandungan Unsur dalam HAp Hasil Sintesis

| Unsur | Komposisi Unsur (wt%) | Rasio Ca/P |
|-------|-----------------------|------------|
| Ca | 30,67 | 1,5 |
| P | 15,82 | |

Karakteristik HAp Menggunakan BET

HAp dengan konsentrasi HNO₃ 0,5 M dan rasio mol Ca/P yang merupakan hasil terbaik selanjutnya ditentukan luas permukaannya dengan menggunakan alat *Surface Area Analyzer*. Metode yang digunakan dalam pengukuran luas permukaan adalah metode BET. Dari hasil pengukuran menggunakan metode BET diperoleh luas permukaan HAp sebesar 3,606 m²/g. Hal ini diduga disebabkan kuatnya partikel teraglomerasi sehingga pengukuran luas permukaan bukan mewakili partikel tunggal tetapi partikel-partikel yang teraglomerasi seperti yang terlihat pada analisa SEM.

4. Kesimpulan

HAp yang di peroleh melalui PCC cangkang telur ayam ras dengan menggunakan metode presipitasi masih mengandung gugus CO₃²⁻. HAp terbaik pada penelitian ini, diperoleh pada kondisi konsentrasi pelarut HNO₃ 0,5 M dan rasio mol Ca/P reaktan 1,77. Pada kondisi ini memiliki ukuran partikel sebesar 40,38 nm, luas permukaan 3,606 m²/g, dan morfologi HAp berbentuk agglomerat.

Daftar Pustaka

- Afshar, A., Ghorbani, M., Ehsani, N., Saeri, M. R. dan Sorrell, C. C. (2010). Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials & Design*, 24 (3), 197-202.
- Cimdina, L. G. dan B. Natalija. (2012). *Research of Calcium Phosphates*

- Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. InTech, Institute of General Chemical Engineering, Riga Technical University, Latvia.
- Direktorat Jendral Peternakan. (2015). *Produksi Telur Ayam Ras Petelur Menurut Provinsi 2011-2015*. 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.
- Ivankovic, H., S. Orlic, D. Kranzelic, dan E. Tkalcec. (2010). Highly porous hydroxyapatite ceramics for engineering applications. *Science and Technology*, 63, 408-413.
- Putri, A.A.M. (2012). *Metode single drop pada pembuatan hidroksiapatit berbasis cangkang telur*. (Skripsi). Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Salma, K., C. L. Berzina dan B. Natalija. (2010). Calcium Phosphate bioceramics prepared from wet chemically precipitated powders. *Processing and Application of Ceramics*, 4, 45-51.
- Stadelman, W. J. (2000). *Eggs and Egg Products*. In. Francis, F.J (ed). Encyclopedia of Food Science and Technology. 2nd ed. John Wiley and Sons. New York. p. 593-599.
- Suryadi. (2011). *Sintesis dan karakterisasi biomaterial hidroksiapatit dengan proses pengendapan kimia basah*. (Tesis). Universitas Indonesia, Jakarta.
- Walendra, Y. (2012). *Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit berpori dari cangkang kerang darah dengan porogen lilin lebah*. (Skripsi). Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Wu, S. H., H. C. Hsu, S. K. Hsu, Y. C. Chang, W. F. Ho. (2016). Synthesis of hydroxyapatite from eggshell powders through ball milling and heat treatment. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4, 85-90.