

Sintesis Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Cangkang Telur Itik Melalui Proses Pengendapan dengan Variasi Rasio Ca/P dan Kecepatan Pengadukan

Toni Arissaputra¹⁾, Yelmida²⁾, Fajril Akbar²⁾

¹⁾Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia S1, ²⁾Dosen Teknik Kimia
Laboratorium Kimia Dasar II

Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru, Panam,
Pekanbaru 28293

Email : toniarissaputra27@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) is the most stable form of calcium phosphate and is widely applied in the medical field because its properties are similar to the components in certain organs of the human body such as bones and teeth. The aims of this study were to synthesize hydroxyapatite from duck egg shell by precipitation method, studied the effect of Ca/P molar ratio and stirring speed on the hydroxyapatite product and compare the result for such variable. Synthesis HAp was done by three steps. First step was calcination duck eggshell to CaO. Second step, made PCC (Precipitated Calcium Carbonate). Third step, synthesis HAp used precipitation method. Variables used were molar ratio Ca/P 1.67;1.77;1.87 and stirring speed 200, 250, 300 rpm. HAp product was analyzed by FTIR, XRD, SEM-EDX and BET. The best HAp product was produced at a Ca / P molar ratio and stirring rate at 1.67 and 300 rpm respectively. HAp crystals are hexagonal with a diameter of 23.086 nm. HAp has high purity without contaminated with any other elements and is in the form of agglomerates. The molar ratio of Ca / P results was obtained at 1.55 and the surface area of the HAp was 55.929 m²/g.

Keywords : Calcium Phosphate, Duck Eggshell, Hydroxyapatite, Precipitation, Synthesis.

1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara dengan jumlah penduduk sekitar 252,2 juta jiwa (BPS, 2014). Padatnya jumlah penduduk ini menyebabkan meningkatnya berbagai jenis kebutuhan hidup yang harus terpenuhi. Kasus patah tulang di Indonesia mengalami peningkatan setiap tahun sejak 2007. Pada 2007 ada 22.815 insiden patah tulang, pada 2008 menjadi 36.947, 2009

menjadi 42.280 dan pada 2010 ada 43.003 kasus (SIRS, 2010). Hal ini menyebabkan meningkatnya kebutuhan akan bahan medis untuk memperbaiki jaringan tulang yang rusak tersebut. Bahan pengganti tulang yang ada saat ini harganya relatif mahal dan tidak terjangkau oleh masyarakat sehingga perlu adanya pengembangan bahan alternatif pengganti tulang yang

harganya terjangkau bagi masyarakat serta aman untuk digunakan.

Salah satu bahan alternatif pengganti tulang adalah dengan menggunakan biomaterial. Biomaterial merupakan material yang disintesis dari bahan alam atau hasil olahan alam baik organik atau anorganik. Syarat yang harus dipenuhi oleh biomaterial sintesis sebagai bahan pengganti tulang adalah dapat diterima tubuh atau biokompatibel dan menguntungkan bagi proses osteokonduksi, osteoinduksi dan osteogenesis tulang guna mendorong formasi pertumbuhan tulang (Wahl dan Czernuszka, 2006). Pada pembentukan tulang, sel-sel tulang keras membentuk senyawa kalsium fosfat dan senyawa kalsium karbonat. Senyawa kalsium fosfat ini yang memberikan sifat keras dalam jaringan tulang. Kristal kalsium fosfat dalam jaringan tulang dikenal sebagai kristal apatit atau senyawa hidroksiapatit (Muntamah, 2011).

Hidroksiapatit merupakan biomaterial ataupun sejenis biokeramik yang banyak digunakan sebagai bahan pengganti tulang karena komposisi kimianya mirip dengan fase mineral tulang manusia (Herliansyah dkk, 2010). Material hidroksiapatit merupakan keramik bioaktif yang memiliki sifat biokompatibilitas dan bioaktifitas yang baik sehingga baik digunakan sebagai implan biomedik maupun membantu proses regenerasi tulang (Yuson dkk, 2007).

Selama ini, bahan pengganti tulang seperti hidroksiapatit sintesis diimpor dengan harga yang mahal, yaitu Rp 1.000.000/gram (BPPT, 2007). Padahal senyawa ini dapat disintesis dari bahan alam yang mudah didapat dan belum termanfaatkan sehingga harganya relatif murah. Penelitian untuk mensintesis senyawa hidroksiapatit dari bahan alam yang harganya lebih terjangkau telah banyak dilakukan. Pembuatan hidroksiapatit ini memerlukan bahan alam yang memiliki kandungan kalsium

yang tinggi seperti tulang manusia, tulang hewan, batu gamping (Farhani, 2014), kerang-kerangan (Azis dkk, 2015; Muntamah, 2011), coral dan pasir coral (Hien dkk, 2010; Bingol dan Durucan, 2012) dan cangkang telur ayam (Yahya, 2016) sebagai bahan dasar pembuatan HAp.

Pemanfaatan cangkang telur itik sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit belum terlalu banyak dikembangkan. Cangkang telur itik banyak dimanfaatkan oleh masyarakat menjadi bahan kerajinan tangan (gambar mozaik, guci kulit telur dan lain-lain), pupuk alami untuk tumbuh-tumbuhan, menjadi bahan campuran masker wajah, dan menjadi bahan campuran pakan ternak. Produksi telur itik, jauh lebih rendah dari produksi telur ayam. Sebagai gambaran, produksi telur ayam di Indonesia pada tahun 2014 mencapai 1 juta ton (Direktorat Jendral Peternakan, 2015).

Produksi telur itik di Indonesia pada tahun 2015 sekitar 278.535 Ton, pada 2016 meningkat mencapai 290.110 Ton. Di Provinsi Riau, produksi telur itik pada tahun 2015 sebanyak 1.594 Ton dan terjadi peningkatan pada tahun 2016 yaitu menjadi 1.658 Ton (Direktorat Jendral Peternakan, 2016). Menurut Wu dkk (2016) berat cangkang telur itik berkisar 11 % dari berat total telur. Bila dikalkulasikan, limbah cangkang telur itik yang berada di provinsi Riau adalah berkisar 182,38 ton pada tahun 2016.

Buasri dkk (2013) melaporkan bahwa kandungan kalsium dalam bentuk CaO dalam cangkang telur itik sekitar 98,925 %. Tingginya kadar kalsium dalam limbah cangkang telur itik, sangat potensial untuk dijadikan sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit (HAp). Pada penelitian ini, penulis akan mensintesis hidroksiapatit melalui pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dari kulit telur itik. 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*, *dibasic phosphate*, *tricalcium phosphate* dan beberapa fase *amorph* dari *calcium phosphate* (Hien dkk, 2010).

Pada sintesis hidroksiapatit akan dilakukan menggunakan salah satu dari metode basah (*wet method*) yaitu metode presipitasi (pengendapan). Metode presipitasi dipilih karena metode ini lebih sederhana dan mudah untuk diaplikasikan di bidang industri, serta menghasilkan partikel dengan ukuran lebih kecil dari 100 nm (Santos dkk, 2004)

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan sebagai prekursor kalsium adalah cangkang telur itik yang didapatkan di daerah sekitar Panam Pekanbaru. Bahan yang digunakan sebagai prekursor fosfor adalah $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Bahan pendukungnya adalah gas CO_2 , NH_4OH , aquades dan HNO_3 .

2.2 Alat

Alat yang digunakan adalah *furnace*, blender, alu dan lumpang, ayakan 100 - 120 mesh, erlenmeyer 2 L, gelas piala 1 L, *magnetic stirrer*, *hot plate-stirrer*, kertas pH, labu ukur 250 ml, pipet volume, termometer, statif dan klem, tabung gas CO_2 , buret 100 ml, cawan porselin 250 ml, timbangan analitik

2.3 Prosedur Penelitian

2.3.1 Kalsinasi Cangkang Telur Itik Menjadi CaO

Pada tahap awal, cangkang telur itik dicuci bersih dari kotoran yang melekat pada cangkang. Kemudian cangkang telur itik dijemur di bawah sinar matahari. Cangkang telur itik

selanjutnya dihaluskan dengan *blender* menjadi bubuk cangkang telur dan diayak dengan ayakan +100 -120 mesh. Tahap berikutnya, bubuk cangkang telur dikalsinasi dengan suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam dengan *furnace*.

2.3.2 Pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC)

Pembuatan PCC dilakukan dengan metode karbonasi yang telah dimodifikasi (Jamarun dkk, 2007). Sebanyak 51 gr CaO dilarutkan dalam 900 ml larutan HNO_3 2 M, kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 350 rpm selama 30 menit. Hasil pengadukan kemudian disaring, filtrat dipanaskan hingga suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ sambil ditambahkan larutan NH_4OH hingga mencapai pH 12. Campuran kemudian disaring kembali dengan menggunakan pompa vakum. Filtrat yang diperoleh, dialiri dengan gas CO_2 dengan laju alir rendah hingga mencapai pH 8. Setelah pengontakkan selesai akan terdapat endapan putih. Endapan putih tersebut disaring dengan pompa vakum. Endapan kemudian dicuci dengan aquades hingga mencapai pH 7. Selanjutnya endapan dioven dengan suhu $105\text{ }^\circ\text{C}$ hingga berat konstan. Endapan inilah yang disebut PCC.

2.3.3 Sintesis Hidroksiapatit

Metode pembuatan hidroksiapatit pada penelitian ini menggunakan metode presipitasi. Sebanyak 5 gram PCC dilarutkan dalam 200 ml HNO_3 0,5 M. Rasio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dan PCC yang akan digunakan dihitung sesuai variabel rasio mol Ca/P yang digunakan. Perhitungan jumlah $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang akan digunakan dilampirkan pada lampiran perhitungan. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang dapat dari perhitungan dilarutkan ke dalam 360 ml aquades. Larutan PCC direaksikan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan waktu reaksi 24 jam pada pH 11 dengan variabel kecepatan pengadukan 200,

250, 300 rpm. Reaksi dilakukan di dalam gelas kimia 1 L. Untuk mendapatkan pH 11, campuran reaktan ditambahkan larutan NH_4OH 33%. Setelah waktu reaksi selesai, campuran diendapkan selama 24 jam.

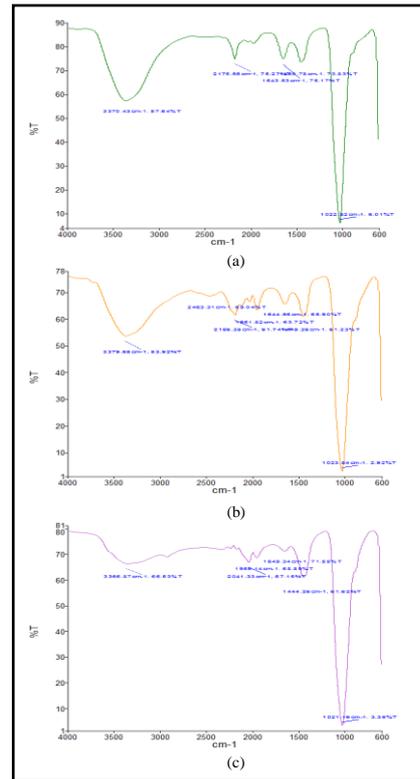
Hasil hidroksiapatit yang didapat dipisahkan dengan penyaringan, kemudian endapan dicuci dengan aquadest hingga pH air pencuci menjadi netral (pH 7). Hasil hidroksiapatit disintering di dalam *furnace* dengan suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakterisasi Hidroksiapatit (HAp) Menggunakan FTIR

Berdasarkan gambar 1 semua spektrum FTIR menunjukkan puncak PO_4^{3-} yang tajam. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan PO_4^{3-} yang besar. Hal ini sesuai dengan teori Stanciu dkk (2007) yang menyatakan, semakin tajam puncak PO_4^{3-} maka pertumbuhan kristalinitas semakin bagus, yang artinya HAp yang didapat semakin baik. PO_4^{3-} dan O-H yang muncul dengan puncak yang lebih tajam menandakan intensitas absorpsi yang lebih tinggi. Semakin tinggi intensitas absorpsi, semakin banyak kandungan PO_4^{3-} dan O-H (Walendra, 2012).

Pada gambar 1 (a) dan (b) menunjukkan puncak pada $3370,43$ dan $3379,65\text{ cm}^{-1}$. Namun memiliki ketajaman puncak yang berbeda-beda. Hal ini dikhawatirkan munculnya ikatan N-H dari amoniak karena nilai gelombang *asymmetric* N-H stretching adalah $3440\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ (Stuart, 2004). Namun tidak tertutup kemungkinan bahwa puncak itu adalah puncak dari ikatan O-H dari air yang memiliki nilai gelombang $3800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (Stuart, 2004). Maka perlu dilakukan analisis XRD untuk mendapat kepastiannya.



Gambar 1. Spektrum FTIR Ca/P 1,67 kecepatan pengadukan (a) 200 rpm (b) 250 rpm (c) 300 rpm

3.2 Karakterisasi HAp Menggunakan XRD

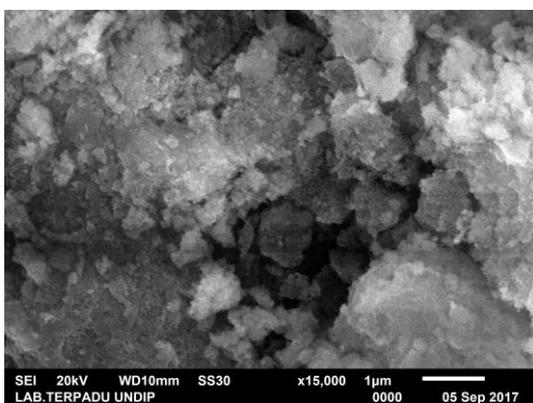
Difraktogram hidroksiapatit pada rasio reaktan Ca/P 1,67 kecepatan pengadukan 300 rpm, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,806^\circ$; $32,119^\circ$ (100 %) ; $39,813^\circ$; $46,538^\circ$; $49,454^\circ$; $53,125^\circ$. Difraktogram hidroksiapatit pada rasio reaktan Ca/P 1,77 kecepatan pengadukan 200 rpm, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,771^\circ$; $31,695^\circ$ (100 %) ; $39,903^\circ$; $46,737^\circ$; $49,549^\circ$; $53,042^\circ$. Difraktogram hidroksiapatit pada rasio reaktan Ca/P 1,77 kecepatan pengadukan 250 rpm, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,823^\circ$; $31,944^\circ$ (100 %) ; $39,894^\circ$; $46,713^\circ$; $49,468^\circ$; $53,017^\circ$. Bila ketiga difraktogram HAp yang disintesis dibandingkan dengan difraktogram dari data ICDD 01-074-4172, puncak-puncaknya sangat mirip dan tidak terdapat

puncak lain. Dapat dilihat pada puncak dengan intensitas yang tertinggi pada difaktogram ICDD 01-074-4172 sudut 2θ : $25,875^\circ$; $31,770^\circ$ (100 %) ; $39,801^\circ$; $46,697^\circ$; $49,483^\circ$; $53,201^\circ$. Hal ini membuktikan bahwa HAp yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi dan memenuhi standar.

3.3 Karakterisasi HAp Menggunakan SEM-EDX

Senyawa HAp hasil sintesis selanjutnya dianalisis menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi HAp dan unsur kandungannya. Hasil analisis SEM terhadap HAp hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 2.

Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa morfologi HAp hasil sintesis berupa aglomerat atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang pernah diteliti oleh Hui dkk (2010), dimana partikel yang diamati berbentuk aglomerat. Hal ini juga dipertegas oleh Suryadi (2011), bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk aglomerat.



Gambar 2. Foto SEM hidroksiapatit hasil sintesis pada Ca/P 1,67 dan kecepatan pengadukan 300 rpm

Berdasarkan data analisa EDX, kandungan HAp yang didapatkan murni tanpa ada fase kristal lain tetapi rasio mol Ca/P yang didapatkan yaitu 1,55. Rasio molar Ca/P yang diperoleh sedikit lebih rendah dari rasio stoikiometrik hidroksiapatit murni yaitu 1,67.

3.4 Karakterisasi HAp Menggunakan BET

Berdasarkan uji BET maka didapat luas permukaan hidroksiapatit hasil sintesis pada rasio reaktan Ca/P 1,67 kecepatan pengadukan 300 rpm yaitu $55,929 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. KESIMPULAN

Hasil paling baik diperoleh pada sintesis hidroksiapatit menggunakan metode presipitasi dengan rasio molar reaktan Ca/P 1,67 dan kecepatan pengadukan 300 rpm dengan rasio molar Ca/P hasil 1,55 dengan ukuran kristal $23,086 \text{ nm}$ dan luas total permukaan $55,929 \text{ m}^2/\text{g}$.

DAFTAR PUSTAKA

- 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 Chemical Engineering* 31(2).
- Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT). 2007. *Teknologi Material*. www.BPPT.go.id [Diakses 18 November 2016].
- Bingol, O. R. dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal Biomedical Sciences* 4(1): 50-59.
- Badan Pusat Statistik (BPS). 2014. *Perkiraan Penduduk Beberapa Negara 2000-2014*. www.BPS.go.id [Diakses 18 November 2016].
- Buasri, A., N. Chaiyut, V. Loryuenyong, C. Wongweang dan S. Khamsrisuk. 2013. Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Sustainable Energy* 1(2): 7-13.
- Direktorat Jendral Peternakan. 2015. *Produksi Telur Ayam Ras Petelur Menurut Provinsi 2011-2015*. Jakarta.

- Direktorat Jendral Peternakan. 2016. *Produksi Telur Itik Menurut Provinsi 2011-2016*. Jakarta.
- Farhani, A.N. 2014. Kombinasi Teknik Top Down dan Bottom Up dalam Pembuatan Nanokristalin Hidroksiapatit dari Batu Gamping. *Skripsi*. Institut Pertanian Bogor (IPB). Bogor.
- Herliansyah, M. K., P. Dewo dan Suyitno. 2010. *Produksi Hydroxyapatite Bone Graft dari Bahan Baku Alami Lokal untuk Pengganti Bone Filler Import pada Aplikasi Biomedis*. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat. Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- 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.
- Jamarun, N., Yulfitri, dan S. Arief. 2007. Pembuatan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari Batu Kapur dengan Metoda Kaustik Soda. *Jurnal Riset Kimia* 1 (1): 20-24.
- Muntamah. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa,sp). *Tesis*. Institut Pertanian Bogor (IPB). Bogor.
- Santos, M. H., M.D. Oliveira, L.P. Souza, H.S. Mansur dan W. L. Vasconcelos. 2004. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process. *Materials Research* 7(4): 625-630.
- Sistem Informasi Rumah Sakit (SIRS). 2010. *Kasus Patah Tulang di Indonesia*. <http://pppl.depkes.go.id> [Diakses 18 November 2016].
- Stanciu, G. A., I. Sandulescu, B. Savu, S. G. Stanciu, K. M. Paraskevopoulos, X. Chatzistavrou, E. Kontonasaki dan P. Koidis. Investigation of Hydroxyapatite Growth on Bioactive Glass Surface. *Journal of Biomedical & Pharmaceutical Engineering* 1: 34-39.
- Stuart, B. 2004. *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd. England.
- Wahl, D. A. dan Czernuszka. 2006. Collagen-Hydroxyapatite Composites for Hard Tissue Repair. *Eropean Cells and Material* 11: 43-56.
- Walendra, Y. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Berpori dari Cangkang Kerang Darah dengan Porogen Lilin Lebah. *Skripsi*. Fakultas MIPA 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.
- Yahya, M. 2015 .Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Melalui Proses Hidrotermal Dengan Variasi Rasio Ca/P dan Suhu Reaksi. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Pekanbaru.
- Yuson, P., X. Dangsheng dan C. Xiaolin. 2007. Mechanical Properties of Nanohydroxyapatite Reinforces Polyvinyl Alcohol Gel Composite as Biomaterial. *Journal Material Science* 42.