

Sintesis Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Cangkang Telur Ayam Ras Melalui Proses *Sol Gel* dengan Variasi Waktu Reaksi dan Waktu Aging

Helsa Audrya¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Fajril Akbar²⁾

¹⁾Program Studi Teknik Kimia Universitas Riau,
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

²⁾Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

Email: audryahelsa@yahoo.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite is a bioceramic widely used as bone and dental grafting, catalyst and adsorbent. Hydroxyapatite is a calcium phosphate compound that can be synthesized from natural sources having calcium content such as eggshells. Chicken eggshell is a waste has a 96.6% CaCO₃ content. This study aims to synthesize hydroxyapatite through the formation of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) from chicken eggshell. The research began with an eggshell calcination to form CaO which then made into PCC by carbonation method. PCC as a source of calcium was synthesized into hydroxyapatite using sol gel process varying reaction time (2; 3; 4 hours) and aging time (60; 65; 70 hours). The synthesized hydroxyapatite was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray (EDX) and Brunaur, Emmett and Teller (BET). The FTIR spectrums showed PO₄³⁻ and OH groups that indicate the forming of calcium phosphate compound. The XRD patterns showed the formation of hydroxyapatite compound from the 2θ angle corresponding to the data of ICDD 01-073-6113. Hydroxyapatite synthesized at 4 hours reaction time and 70 hours aging time gave the best results with hexagonal crystal structure, crystal size of 26.91 nm, surface area of 43.272 m²/g and Ca/P ratio of 1.7.

Keywords: *aging, carbonation, PCC, sol-gel method.*

1. PENDAHULUAN

Hidroksiapatit (HAp) adalah molekul kristalin yang tersusun dari fosfor dan kalsium dengan rumus molekul Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Hidroksiapatit merupakan biokeramik yang banyak digunakan sebagai bahan pencangkok tulang dan gigi, katalis dan adsorben. Namun karena harganya yang relatif mahal yaitu satu juta per gram, maka penggunaan hidroksiapatit menjadi sangat terbatas. Hidroksiapatit adalah senyawa kalsium posfat yang dapat disintesis dari bahan alam dengan kandungan kalsium seperti cangkang telur. Cangkang telur berpotensi besar untuk dijadikan bahan baku

sintesis hidroksiapatit karena memiliki kandungan kalsium karbonat (CaCO₃) sebesar 96,6% (El-Ishaq, 2011). Selain itu, cangkang telur adalah komoditi yang mudah didapatkan di Indonesia. Berdasarkan data dari Dinas Peternakan (2017), produksi telur ayam di Indonesia mencapai 1.372.829 ton pada tahun 2015 dan mengalami peningkatan sebesar 4,03% menjadi 1.428.195 ton pada tahun 2016. Di Provinsi Riau, produksi telur ayam mencapai 987 ton pada tahun 2015 dan mengalami peningkatan sebesar 4% menjadi 1.026 ton pada tahun 2016. Menurut Wu (2016) setiap telur akan menghasilkan cangkang telur

seberat 11%. Artinya, selama tahun 2016 dihasilkan limbah cangkang telur sebesar 113 ton di Provinsi Riau. Pemanfaatan cangkang telur ayam ras menjadi bahan baku dalam sintesis hidroksiapatit merupakan salah satu cara untuk meningkatkan nilai ekonomis cangkang telur ayam ras sekaligus mengurangi beban lingkungan.

Sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya dengan metode presipitasi *sol gel*, *mechanochemical* dan hidrotermal. Selain itu, terdapat beberapa metode terkait persiapan bahan baku untuk sintesis hidroksiapatit diantaranya bahan baku langsung dikonversi menjadi hidroksiapatit, dekomposisi bahan baku menjadi CaO dan konversi bahan baku menjadi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) (Azis dkk, 2015). PCC adalah senyawa CaCO_3 yang lebih murni karena telah melalui serangkaian reaksi kimia. Yahya (2016) melaporkan kemurnian CaCO_3 dalam bentuk PCC sangat tinggi mencapai 99,9%. Pada penelitian ini, dilakukan sintesis hidroksiapatit dari cangkang telur ayam ras dengan metode *sol gel* melalui jalur pembentukan PCC. Metode *sol gel* didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah, dimana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (*sol*) membentuk fasa cair kontinyu (*gel*) dan diakhiri dengan pelepasan pelarut (Sari, 2015). Kelebihan metode ini adalah dapat mengontrol komposisi secara presisi, menggunakan temperatur rendah dan memiliki tingkat homogenitas serta kemurnian partikel yang tinggi (Agrawal dkk, 2011).

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku berupa limbah cangkang telur ayam ras sebagai sumber kalsium yang didapatkan di

Pekanbaru, HNO_3 2 M, NH_4OH 25%, gas CO_2 , aquades dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99%.

2.2 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer, gelas piala, gelas ukur, labu ukur, corong, cawan penguap, pipet volum, *stirrer*, *furnace*, oven, ayakan 100-120 *mesh*, lumpang, timbangan analitik, dan peralatan analisis untuk karakterisasi hasil sintesis berupa alat FTIR, XRD, SEM dan BET di berbagai laboratorium pengujian.

2.3 Variabel

Variabel berubah pada penelitian ini adalah waktu reaksi 2; 3; 4 jam dan waktu *aging* 60; 65; 70 jam.

2.4 Prosedur Penelitian

2.1 Persiapan Bahan Baku

Cangkang telur ayam ras yang telah dicuci bersih terlebih dahulu dijemur selama 1 hari untuk menghilangkan kadar air. Cangkang telur yang telah kering selanjutnya dihaluskan menggunakan lumping kemudian diayak menggunakan ayakan 100-120 *mesh*.

2.2 Tahap Sintesis Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

Cangkang telur yang sudah diayak kemudian dikalsinasi di dalam *furnace* dengan suhu 900°C selama 3 jam. Cangkang telur kemudian dirubah menjadi PCC dengan proses karbonisasi. Cangkang telur yang telah dikalsinasi dilarutkan ke dalam HNO_3 2 M dengan rasio 17 gram/300 ml HNO_3 2 M dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit kemudian disaring. Filtrat dipanaskan pada suhu 60°C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH_4OH . Larutan disaring kembali kemudian dialiri gas CO_2 sampai pH 8 dan terbentuk endapan berwarna putih yang disebut dengan PCC. PCC disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH netral. Endapan lalu dikeringkan di dalam oven sampai beratnya konstan.

2.3 Tahap Sintesis Hidroksiapatit

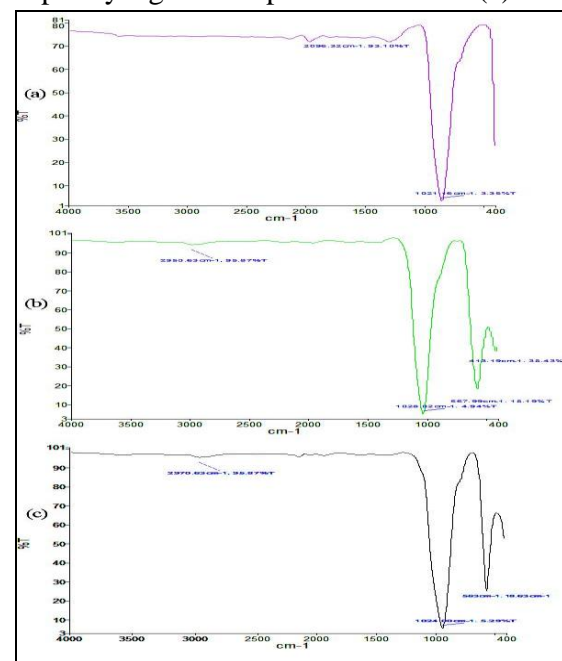
Tahap sintesis hidroksiapatit dengan metode sol gel ini dilakukan dengan mencampurkan PCC dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan rasio Ca/P 1,77 dan pH 9 yang diatur menggunakan NH_4OH 33%. PCC dilarutkan di dalam HNO_3 0,3 M sementara $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dilarutkan dengan aquadest. Proses pencampuran dilakukan di dalam gelas *beaker* sambil diaduk selama 2; 3; 4 jam dengan kecepatan putar pengaduk 450 rpm. Selanjutnya larutan di *aging* selama 60; 65; 70 jam pada suhu kamar. Setelah proses *aging*, akan terbentuk gel. Tahap berikutnya yaitu tahap pengeringan gel, yang dilakukan di dalam oven pada suhu 80°C selama 24 jam. Kemudian larutan disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH netral untuk memisahkan hidroksiapatit hasil sintesis dari sisa reaktan sehingga hasil yang didapat lebih murni. Endapan yang didapat dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C dan ditimbang hingga beratnya konstan. Tahap terakhir adalah melakukan proses sintering pada suhu 500°C selama satu jam terhadap hidroksiapatit yang diperoleh, untuk meningkatkan kerapatan keramik.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis hidroksiapatit dari PCC cangkang telur ayam melalui proses sol gel dengan variasi waktu reaksi 2;3;4 jam dan waktu *aging* 60; 65; 70 jam. Hidroksiapatit hasil sintesis dianalisa dengan beberapa karakterisasi yaitu FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa hasil sintesis, XRD untuk menentukan ukuran, dan jenis kristal, SEM-EDX untuk mengetahui morfologi senyawa, dan BET untuk menganalisa luas permukaan HAp.

Analisis FTIR berfungsi untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada sampel. Gugus fungsi untuk senyawa apatit antara lain PO_4^{3-} , OH^- , dan CO_3^{2-} dalam *range* 4000 hingga 600 cm^{-1} . Gugus fungsi

yang teramati pada FTIR untuk HAp standar 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 2012). Spektrum FTIR HAp hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 1. Pada sampel HAp yang disintesis dengan waktu reaksi 2 jam 4.1(a), gugus PO_4^{3-} muncul pada bilangan gelombang $1026,73\text{ cm}^{-1}$. Pada sampel dengan waktu reaksi 3 jam, gugus PO_4^{3-} muncul pada bilangan gelombang $1024,41\text{ cm}^{-1}$ seperti yang terlihat pada Gambar 4.1(b), sedangkan pada sampel dengan waktu reaksi 4 jam, gugus PO_4^{3-} terlihat pada bilangan gelombang $1026,02\text{ cm}^{-1}$ seperti yang terlihat pada Gambar 4.1(c).

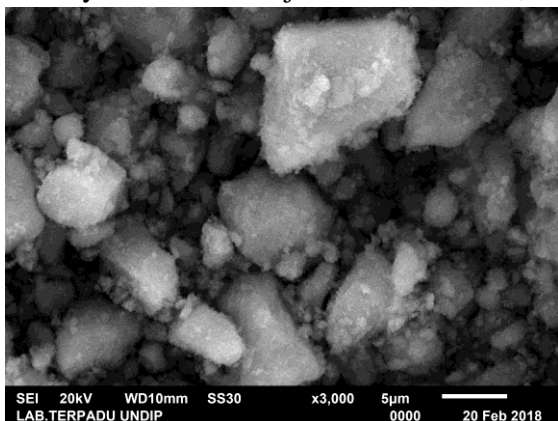


Gambar 1. Spektrum FTIR HAp Hasil Sintesis

Hasil analisis FTIR menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang mengindikasikan bahwa telah terbentuk senyawa apatit. Untuk mengetahui jenis,

ukuran dan struktur kristal senyawa apatit yang diperoleh, maka dilakukan analisis selanjutnya menggunakan difraksi sinar-X. Hasil analisis dengan menggunakan difraksi sinar-X menunjukkan serapan pada sudut 2θ yang mirip dengan pola spektrum XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS 01-086-0740 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) pada sudut 2θ : $31,6897^\circ$, $46,6045^\circ$ dan $50,4643^\circ$.

Untuk mengetahui morfologi hidroksiapatit hasil sintesis dilakukan analisis lanjutan menggunakan SEM-EDX. Hasil karakterisasi SEM menunjukkan bahwa morfologi berupa aglomerat atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang pernah diteliti oleh Hui dkk, (2010), dimana partikel yang diamati berbentuk agglomerat dengan ukuran partikel 0,5-25 μm . Kandungan unsur dalam hidroksiapatit dapat dianalisis dari data EDX. Dari hasil analisa EDX diketahui rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang dibuat dari cangkang telur ayam ras melalui jalur PCC adalah 1,7.



Gambar 2. Foto SEM Hidroksiapatit Hasil Sintesis

Untuk mengetahui luas permukaan material, distribusi pori dari material dan *isotherm* adsorpsi suatu gas pada suatu bahan maka dilakukan uji *surface area analysis* dengan BET. Berdasarkan uji BET maka di dapat luas permukaan hidroksiapatit hasil sintesis pada waktu reaksi 4 jam dan waktu *aging* 70 jam yaitu $43,272 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. KESIMPULAN

Kesimpulan dari hasil kegiatan penelitian ini sebagai berikut :

1. Sintesis hidroksiapatit melalui pembentukan *Precipitated Calcium Carbonat* (PCC) dari kulit telur ayam ras telah berhasil dilakukan menggunakan metoda *sol-gel*. Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa pada tiap sampel terdapat gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang mengindikasikan telah terbentuk senyawa kalsium pospat. Hasil analisis XRD menunjukkan terbentuknya senyawa hidroksiapatit dari sudut 2θ yang sesuai dengan data ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) untuk hidroksiapatit
2. Sintesis hidroksiapatit melalui proses pembentukan PCC dari cangkang telur ayam ras pada waktu reaksi 4 jam dan waktu *aging* 70 jam memberikan hasil paling baik. Struktur kristal hidroksiapatit yang dihasilkan adalah heksagonal dengan ukuran kristal 26,91 nm dan luas permukaan $43.272 \text{ m}^2/\text{g}$ serta rasio mol Ca/P 1,7.
3. Hidroksiapatit yang disintesis melalui proses pembentukan PCC terbukti lebih bagus dibandingkan dengan CaO karena PCC mempunyai kemurnian yang lebih tinggi dibanding CaO.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Azis, Y., N. Jamarun, Zultiniar, S. Arief and H. Nur, 2015b, "Synthesis of hydroxyapatite by hydrothermal method from cockle shell (*Anadara granosa*)", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(5):798-804.
- Cimdina, L. B. & Natalija, B., 2012. *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *Infrared Spectroscopy-Material Science, Engineering, and Technology*, Theophile Theopaniades

- (Ed). <http://www.intechopen.com>. ISBN: 978-953-51-0537-4.
- El-ishaq, Abubakar. & Kida, H. D., 2011. Comparative Analysis of Calcium Carbonate Content in Eggshell of Hen, Duck and Guinea Fowl.
- Hui, P., Meena, S. L., Singh, G., Agrawal, R. D. & Prakash, S., 2010. Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals & Minerals Characterization & Engineering*, 9(8), pp. 683-692.
- Sari, T. P., Jamarun, N., Arief, S., Azharman, Z. & Asril, A., 2014. Effect of Mixing Temperature on the Synthesis of Hydroxyapatite by Sol-gel Method. *Oriental Journal of Chemistry. International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 7(4), pp. 625-630.
- Wu, J., 2014. *Food Processing: Principles and Applications*. 2nd ed. Canada: John Wiley & Sons, Ltd.
- Yahya, M., 2016. 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.