

**SINTESIS HIDROKSIAPATIT DARI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE*  
(PCC) CANGKANG TELUR ITIK MELALUI PROSES *SOL-GEL* DENGAN  
VARIASI RASIO REAKTAN Ca/P DAN WAKTU AGING**

**Gema Kesa Luckita<sup>1</sup>, Yelmida Azis<sup>2</sup>, Fajril Akbar<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, <sup>2</sup>Dosen Jurusan Teknik Kimia,  
Fakultas Teknik, Universitas Riau  
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam Pekanbaru 28293  
gemakesa90@gmail.com

**ABSTRACT**

*Precipitated Calcium Carbonate (PCC) is a product of nature material that contain calcium carbonate, like duck eggshell. PCC produced by precipitation process with high purity. Hydroxyapatite (HAp) is a crystalline molecule composed of phosphorus and calcium with molecular formula is  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Hydroxyapatite is a bioceramic which is widely used as bone graft or teeth, catalyst, and adsorbent. This research aims to study the effect of reactant ratio of Ca/P and aging time on synthesized HAp and to find the best condition of reactant ratio of Ca/P and aging time of hydroxyapatite synthesis in this method. In this research, hydroxyapatite was done by sol-gel method through from PCC formation path from duck egg shell which has 99.6% content. The variations given in this research are the reactant ratio of Ca/P (1.67 and 1.77) and aging time ( 16, 20, 24, 28, and 32 hours). The synthesized hydroxyapatite was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX). The result showed that the reactant ratio of Ca/P and aging time has effects on the synthesized hydroxyapatite characteristics. The result of FTIR analysis shows that in each sample there are groups of  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$ , and  $CO_3^-$  which indicate that apatite compound has been formed. The XRD analysis results show that the synthesized hydroxyapatite has X-Ray pattern and the highest intensity peak at angle of  $2\theta$  which is very similar to the standard hydroxyapatite from ICDD data (International Centre of Diffraction Data). The optimum condition of reactant ratio of Ca/P and aging time was obtained at the reactant ratio of Ca/P 1.67 and aging time during 32 hours due to the X-Ray pattern and the highest intensity peak at angle of  $2\theta$  very similar to the standard hydroxyapatite and having the smallest diameter than other conditions which is 26.8909 nm. The result of SEM-EDX analysis show the hydroxyapatite morphology in the form of agglomerate with molar ratio of Ca/P 1.57 .*

**Keywords :** *aging, hydroxyapatite, sol-gel method, PCC, synthesis.*

**1. Pendahuluan**

Indonesia adalah negara yang sebagian besar penduduknya mengkonsumsi telur sebagai sumber protein, karena mudah diperoleh dan harganya relatif murah dibandingkan sumber protein lainnya seperti ikan dan daging. Akibatnya kebutuhan dan produksi telur meningkat dari tahun ke

tahun, salah satunya adalah telur itik. Menurut Badan Pusat Statistik produksi telur itik di Indonesia pada tahun 2009 adalah 236.427 ton dan terus meningkat menjadi 290.110 ton pada tahun 2016. Untuk setiap butir telur dihasilkan cangkang telur dengan berat 11% dari total berat telur (Chakraborty, 2016). Sehingga berat cangkang telur yang dihasilkan pada tahun 2016 adalah 31.912,1 ton.

Saat ini pemanfaatan cangkang telur itik telah dilakukan sebagai kerajinan tangan, pupuk organik, bahan baku pakan ternak dan ikan, selain itu juga dimanfaatkan dalam proses pembekuan darah. Namun cangkang telur itik yang dimanfaatkan masih dalam jumlah sedikit dan sisanya terbuang menjadi limbah, oleh karena itu pemanfaatan cangkang telur belum dilakukan secara maksimal. Cangkang telur mengandung senyawa kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )  $\pm$  94% (Stadelman, 2000). Oleh karena itu, cangkang telur itik dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit (HAp) sehingga mampu meningkatkan nilai ekonomis cangkang telur dan mengurangi limbah lingkungan.

Hidroksiapatit (HAp) adalah molekul kristalin yang tersusun dari fosfor dan kalsium dengan rumus molekul  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Hidroksiapatit merupakan biokeramik yang banyak digunakan sebagai bahan pencangkok tulang (bone graft) atau gigi, karena strukturnya mirip dengan komponen kimia penyusun tulang dan gigi. Hidroksiapatit juga telah banyak diaplikasikan sebagai katalis dan adsorben karena strukturnya berpori, inert, awet dan dapat berfungsi sebagai penukar kation (Azis dkk, 2015).

Sintesis hidroksiapatit telah dikembangkan dengan sumber kalsium dari bahan alam atau biomaterial diantaranya dari kerang-kerangan (Azis dkk, 2015; Muntamah, 2011; Walendra, 2012), coral (Hien dkk, 2010) dan cangkang telur (Amrina, 2008; Gergely dkk, 2010). Pada penelitian ini, penulis memanfaatkan cangkang telur itik sebagai sumber kalsium pada sintesis hidroksiapatit. Proses sintesis diawali dengan pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari cangkang telur itik untuk mendapatkan kemurnian  $\text{CaCO}_3$  hingga 99,9 % (Yahya, 2015).

Metode sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dalam beberapa cara

diantaranya adalah dengan metode presipitasi (Prabakaran dkk, 2005), mechanochemical (Gergely dkk, 2010), hidrotermal (Hien dkk, 2010; Hui dkk, 2010; Azis dkk, 2015) dan sol gel (Agrawal, 2011) Pada penelitian ini dilakukan pembuatan hidroksiapatit dari limbah cangkang telur itik dengan menggunakan metode sol gel. Metode sol gel dipilih karena memberikan keuntungan antara lain, metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah, pencampuran molekul homogen, proses reaksi pada suhu rendah, kemampuan untuk menghasilkan partikel berukuran nanometer, dan menghasilkan produk dengan kemurnian tinggi (Agrawal dkk, 2011).

## **2. Metode Penelitian**

### **2.1 Bahan baku**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku cangkang telur itik sebagai sumber CaO yang didapat di daerah Pekanbaru,  $\text{HNO}_3$  2 M sebagai pelarut CaO pada cangkang telur itik dalam pembuatan PCC,  $\text{HNO}_3$  0,5 M sebagai pelarut PCC,  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%, gas  $\text{CO}_2$ , aquades dan  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  99%.

### **2.2 Peralatan yang digunakan**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer 2 liter, corong, kertas saring, kertas pH, gelas piala, cawan penguap, magnetic stirrer, furnace, oven, ayakan 100-120 mesh, lumpang, timbangan analitik, hot plate, pipet tetes, labu ukur, gelas ukur 500 ml, dan pipet volume.

### **2.3 Variabel Penelitian**

Variabel penelitian terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran kulit telur yang telah dihaluskan 100-120 mesh, pH 9 dan konsentrasi  $\text{HNO}_3$  0,5 M sebagai pelarut PCC dan kecepatan pengadukan 300 rpm. Sedangkan variabel berubah pada penelitian ini adalah rasio reaktan Ca/P (1.67 dan 1.77)

dan waktu aging (16; 20 ; 24 ; 28 dan 32 jam)

## 2.4 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu :

### 1. Tahap Persiapan Bahan Baku

Cangkang telur itik dibersihkan terlebih dahulu dan dijemur satu hari untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Cangkang telur yang telah kering selanjutnya ditumbuk menggunakan lumpang, kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 100 - 120 mesh.

### 2. Tahap Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate*

Cangkang telur yang sudah dihaluskan hingga berukuran 100– 120 mesh selanjutnya dikalsinasi didalam furnace dengan suhu 900 °C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO yang didapatkan kemudian dilarutkan dengan HNO<sub>3</sub> 2M dengan rasio 17 gram CaO/ 300 ml HNO<sub>3</sub> 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<sub>4</sub>OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan menambahkan gas CO<sub>2</sub> secara perlahan hingga pH filtrat menjadi 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan.

### 3. Tahap Sintesis Hidroksiapatit

Tahap sintesis hidroksiapatit dengan metode sol gel ini dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dengan waktu aging 16, 20, 24, 28 dan 32 jam dan pH 9 menggunakan NH<sub>4</sub>OH 33%. Untuk rasio reaktan Ca/P 1.67, 5 gram

PCC dilarutkan di dalam HNO<sub>3</sub> 0,5 M sementara 6.43 gram (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dilarutkan dengan aquadest. Selanjutnya larutan PCC dan larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tadi dicampurkan. Proses pencampuran ini dilakukan didalam gelas beaker sambil diaduk selama 3 jam dengan kecepatan putar pengaduk 300 rpm. Selanjutnya larutan di aging selama 16, 20, 24, 28 dan 32 jam pada suhu kamar. Pada proses aging terjadi proses pembentukan dan pematangan gel. Tahap berikutnya yaitu tahap pengeringan gel, yang dilakukan dalam oven pada suhu 800 °C selama 24 jam. Setelah dikeringkan endapan hasil pengeringan gel disaring menggunakan kertas saring. Selanjutnya endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral , kemudian endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C dan ditimbang hingga beratnya konstan. Tahap terakhir adalah melakukan sintering pada suhu 500 °C selama satu jam.

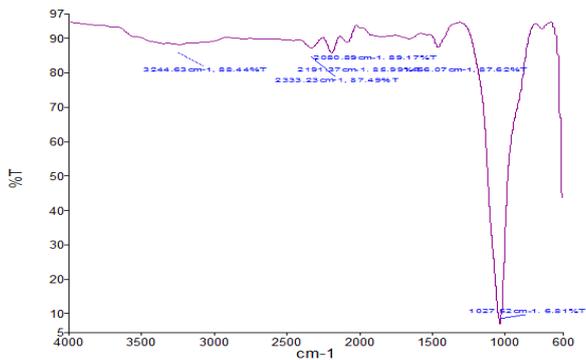
## 3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan sintesis hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dari cangkang telur itik. PCC yang dihasilkan kemudian direaksikan dengan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> untuk membentuk hidroksiapatit dengan menggunakan metode *sol gel* dengan variasi rasio reaktan Ca/P 1.67; 1.77 dan waktu *aging* 16; 20; 24; 28; 32 jam. Hidroksiapatit hasil sintesis dianalisis dengan beberapa karakterisasi yaitu FTIR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa hasil sintesis, XRD untuk menentukan ukuran, dan jenis kristal, SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui morfologi dan kandungan unsur senyawa hidroksiapatit.

### 3.1 Karakterisasi Menggunakan FTIR

Analisis FTIR berfungsi untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada sampel. Gugus fungsi untuk senyawa apatit antara lain PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup>, dan CO<sub>3</sub><sup>-</sup> dalam *range* 4000 hingga 600 cm<sup>-1</sup>. Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk HAp standar yaitu gugus fosfat

( $\text{PO}_4^{3-}$ ) pada bilangan gelombang  $960\text{ cm}^{-1}$  dan  $1020\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ , gugus hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) pada bilangan gelombang  $630\text{ cm}^{-1}$  dan  $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ , gugus karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) pada bilangan gelombang  $870\text{-}880$  dan  $1460\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ , dan gugus hidrogen fosfat ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) pada bilangan gelombang  $875\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  (Cimdina dan Borodajenko, 2012).



**Gambar 1.** Spektrum FTIR HAp hasil sintesis

Berdasarkan karakterisasi menggunakan FTIR dapat disimpulkan bahwa pada semua hidroksiapatit hasil sintesis menggunakan metode sol-gel dengan variasi rasio reaktan Ca/P dan waktu *aging* merupakan senyawa apatit karena ditemukan serapan gugus  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ , dan  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pada semua spektrum tidak ditemukan serapan gugus amoniak ( $\text{NH}_3$ ). Hasil dari karakterisasi menggunakan FTIR, kondisi terbaik diperoleh pada rasio reaktan Ca/P 1.67 dengan waktu aging 24 jam dan 32 jam, dan rasio reaktan Ca/P 1.77 dengan waktu aging 24 jam dan 32 jam karena menghasilkan puncak gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  dan  $\text{OH}^-$  yang lebih tajam dan puncak gugus  $\text{CO}_3^{2-}$  lebih rendah dari kondisi lainnya.

### 3.2 Karakterisasi Menggunakan XRD

Berdasarkan analisa secara kualitatif dengan membandingkan pola difraksi sinar X dan puncak intensitas tertinggi pada sudut  $2\theta$  serta analisa secara kuantitatif dengan menghitung ukuran diameter kristal yang dihasilkan, HAp hasil sintesis yang memiliki kondisi terbaik adalah pada rasio reaktan Ca/P 1.67 dan waktu *aging* 32 jam

karena memiliki pola sinar X dan puncak intensitas tertinggi pada sudut  $2\theta$  yang sangat mirip dengan hidroksiapatit standar dari data ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) 01-072-1243 yaitu pada sudut  $25.758^\circ$ ,  $31.704^\circ$ ,  $32.860^\circ$ ,  $34.016^\circ$ ,  $39.757^\circ$ ,  $46.655^\circ$ ,  $49.472^\circ$  serta memiliki ukuran diameter terkecil dibandingkan HAp pada kondisi lainnya. Keunggulan dari hidroksiapatit dengan ukuran diameter yang lebih kecil yaitu memiliki sifat bioaktif yang tinggi sehingga akan membentuk ikatan dengan jaringan di dalam tubuh lebih kuat dan cepat, hal ini ditinjau dari segi luas permukaan hidroksiapatit. Ukuran diameter yang kecil akan memperluas permukaan sehingga penumbuhan jaringan baru oleh hidroksiapatit tersebut akan tersebar merata pada area yang mengalami kerusakan (Anitha dan Pandya, 2014). Ukuran diameter yang kecil juga menandakan tidak ada senyawa kalsium fosfat lain dalam hidroksiapatit yang dihasilkan (Amrina, 2008).

### 3.3 Karakterisasi menggunakan SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dan kandungan unsur dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada rasio reaktan Ca/P 1.67 dengan waktu aging selama 32 jam, dilakukan analisis lanjutan menggunakan SEM-EDX.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa morfologi hidroksiapatit berbentuk agglomerat (gumpalan), hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Sanosh (2009) dan Audrya (2017). Kandungan unsur dalam hidroksiapatit dapat dianalisis dari data EDX. Untuk hidroksiapatit yang disintesis pada rasio reaktan Ca/P 1.67 dengan waktu aging 32 jam, rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang di sintesis dari cangkang telur itik melalui jalur PCC adalah 1,57.

#### 4. Kesimpulan

Hidroksiapatit dapat disintesis menggunakan *precipitated calcium carbonate* (PCC) cangkang telur itik melalui proses *sol-gel*. Rasio reaktan Ca/P dan waktu aging berpengaruh terhadap karakteristik hidroksiapatit yang dihasilkan. Secara umum semakin besar rasio reaktan Ca/P maka ukuran diameter kristal hidroksiapatit yang diperoleh akan semakin kecil. Namun dengan kondisi konstan pH 9, hasil terbaik diperoleh pada rasio reaktan Ca/P 1,67. Semakin lama waktu aging maka ukuran diameter kristal hidroksiapatit yang dihasilkan akan semakin kecil.

Kondisi optimum untuk sintesis hidroksiapatit diperoleh pada rasio reaktan Ca/P 1,67 dan waktu aging 32 jam karena karena menghasilkan puncak gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  dan OH<sup>-</sup> yang lebih tajam dan puncak gugus  $\text{CO}_3^{2-}$  lebih rendah dari kondisi lainnya. (berdasarkan analisis menggunakan FTIR) serta memiliki pola sinar X dan puncak intensitas tertinggi pada sudut  $2\theta$  yang sangat mirip dengan hidroksiapatit standar dari data ICDD 01-072-1243 (*International Centre for Diffraction Data*) dan memiliki ukuran diameter terkecil dibandingkan HAP pada kondisi lainnya. (Berdasarkan analisis menggunakan XRD)

#### Daftar Pustaka

- Agrawal, K., G.Singh., D.Puri., dan S.Prakash. 2011. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 10(8): 727-734.
- Amrina, Q.H. 2008. Sintesa Hidroksiapatit Dengan Memanfaatkan Limbah Cangkang Telur : Karakterisasi Difraksi Sinar-X Dan Scanning Electron Microscopy (SEM). *Skripsi*. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Anitha, P., dan H. M. Pandya. 2014. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Nano Hydroxyapatite via Sol-Gel Method. *Journal of Nanotechnology Research and Practice* 3 (3) : 120 – 125.
- Audrya, H. 2018. Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Ras Melalui Proses Sol Gel dengan Variasi Waktu Reaksi dan Waktu Aging. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Riau.
- Azis, Y., N. Jamarun, S. Arief dan H. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Oriental Journal of Chemistry*. 31(2): 1099-1105.
- Badan Pusat Statistik. 2017. *Produksi Telur Itik/ Itik Manila Menurut Provinsi (Ton) 2009-2016*. www.BPS.go.id [Diakses 18 September 2017]
- Chakraborty, A.P. 2016. Chicken Eggshell as Calcium Supplement Tablet. *International Journal of Science, Engineering, and Management (IJSEM)*. 1(5): 45-49.
- Cimdina, L. G., N. Borodajenko. 2012. *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. InTech, Institute of General Chemical Engineering, Riga Technical University, Latvia.
- 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*. 36(10): 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*. 48(5): 591 - 596.

Variasi Rasio Ca/P Dan Suhu Reaksi. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Riau.

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.

Muntamah. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (Anadara granosa,sp). *Tesis*. Institut Pertanian Bogor. Bogor.

Prabakaran, K., A. Balamurungan, dan S. Rajeswari. 2005. Development of Calcium Phosphate Based Apatite from Hens Eggshell. *Bulletin Mater Sciences*. 28(2): 115-119.

Sanosh, K. P., M. C. Chu, A. Balakrishnan, T. N. Kim dan S. J. Cho. 2009. Preparation and Characterization of Nano-Hydroxyapatite Powder Using Sol-Gel Technique. *Bulletin Material and Science*. 32(05): 465-470.

Stadelman, W.J. 2000. Eggs and Egg Products Processing. *Encyclopedia of Food Science and Technology, second ed, John Wiley and Sons*. 1(1): 593-599.

Walendra, Y. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Berpori dari Cangkang Kerang Darah dengan Porogen Lilin Lebah. *Skripsi*. FMIPA Institut Pertanian Bogor. Bogor.

Yahya, M. 2015. Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Melalui Proses Hidrotermal Dengan