

Pengaruh pH Terhadap Bentuk Partikel Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Kulit Telur Itik Melalui Metode Presipitasi

¹M. Gherald Erlangga Putra, ²Yelmida A, ²Evelyn

¹Mahasiswa Program Studi Sarjana Teknik Kimia ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
m.gherald@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) is the most stable form of calcium phosphate, which is widely used in various medical applications, mainly in orthopedics and dentistry due to its similarities with inorganic mineral component of bone and teeth. However, in spite of chemical similarities, mechanical performance of synthetic hydroxyapatite was very poor compared with that of natural bone. It is possible to improve the properties of hydroxyapatite ceramics by controlling important parameters of powder precursors such as particle size, particle shape and agglomeration. In this study, synthesized of hydroxyapatite used PCC and $(NH_4)_2PO_4$ as raw material. The PCC was made from duck's eggshells with carbonation method. The hydroxyapatite later would be sintered in 500 °C and then characterized by SEM and XRD. The synthesis of hydroxyapatite in this study had been done successfully with the aid of precipitation method, by controlling the pH. Needle-like hydroxyapatite was synthesized at pH 8 and pH 10 and spherical-like hydroxyapatite was synthesized at pH 12. XRD analysis showed the similarities with standard hydroxyapatite ICDD 01-074-0566. It has been found that the degree of crystallinity had been raised as the pH increased.

Keywords: *agglomeration, duck eggshells, hydroxyapatite, precipitation*

1. PENDAHULUAN

Berdasarkan dari penelitian yang dilakukan oleh Cheng dkk. (2018) menyatakan bahwa satu dari tiga orang di dunia pernah mengalami cedera patah tulang. Tingginya kasus kerusakan tulang tersebut menyebabkan meningkatnya kebutuhan akan bahan pengganti tulang (Wardani dkk., 2015). Hidroksiapatit dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ merupakan material bioaktif yang memiliki potensi untuk dapat dikembangkan sebagai bahan pengganti tulang (Kumar dkk., 2004). Alasan mengapa digunakannya hidroksiapatit sebagai bahan pengganti tulang dikarenakan oleh komposisi material dan kristalografik dari hidroksiapatit ini sendiri serupa dengan jaringan asli tulang (Nascimento dkk., 2007) dan tidak bersifat racun (Hui dkk., 2010).

Struktur kimia dari hidroksiapatit (HAp) secara keseluruhan hampir serupa dengan senyawa anorganik yang terdapat pada susunan tulang. Afinitas yang tinggi dari hidroksiapatit dengan jaringan tulang juga menjadikan hidroksiapatit sebagai bahan pengganti tulang yang lebih baik jika dibandingkan dengan *allograft* dan implant metal (Farokhi dkk., 2017). Hidroksiapatit juga memiliki sifat biokompatibilitas yang sangat bagus dengan jaringan lembut seperti kulit, otot dan gusi. Kemampuan inilah yang membuat hidroksiapatit menjadi kandidat ideal dalzam bidang orthopedik dan implan gigi (Zhou dan Lee, 2011).

Meskipun kesamaan struktur kimia antara tulang manusia dengan hidroksiapatit, kinerja mekanis dari hidroksiapatit sangat rendah jika dibandingkan dengan tulang manusia.

Dalam kata lain, mineral tulang manusia menunjukkan bioaktifitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan hidroksiapatit sintetis. Maka, hidroksiapatit tidak sesuai untuk diaplikasikan sebagai daya dukung beban yang tinggi untuk tulang dan gigi buatan. Peningkatan beberapa sifat hidroksiapatit dengan mengontrol beberapa parameter penting seperti ukuran partikel, bentuk partikel, dan aglomerasi dapat meningkatkan mutu dari hidroksiapatit itu sendiri (Sriprapha dkk, 2011). Pada umumnya, hidroksiapatit sintetis hanya berbentuk seperti batang (*rod-like*) dan bentuk bola (*spherical-like*). Perbedaan bentuk partikel hidroksiapatit akan mempengaruhi respon biologis dari dalam tubuh, *cytotoxicity* serta berpengaruh pada ukuran dan morfologi dari hidroksiapatit serta adaptasi sel tulang dengan hidroksiapatit itu sendiri (Zhao dkk, 2012).

Produksi telur itik di Indonesia pada tahun 2017 mencapai 308.550 ton (Kementerian Pertanian, 2018). Berat cangkang telur itik rata-rata adalah 11% dari berat telurnya sehingga setiap tahunnya akan dihasilkan cangkang telur itik sekitar 33.940 ton. Pemanfaatan cangkang telur itik masih belum maksimal, karena selama ini cangkang telur itik hanya dimanfaatkan untuk bahan kerajinan, untuk membuat tepung karabang, dan campuran pakan ternak (Zakaria, 2013). Untuk meningkatkan nilai ekonomis dari cangkang telur itik, salah satu usaha yang dapat dilakukan adalah memanfaatkan kandungan kalsium dalam cangkang telur itik sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit.

Metode sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan beberapa cara diantaranya adalah dengan metode presipitasi (Rujitanapanich dkk., 2014), metode *mechanochemical* (Gergely dkk., 2009) dan hidrotermal dengan jalur PCC (Azis dkk, 2015). Dalam penelitian ini, hidroksiapatit akan disintesis dengan metode presipitasi menggunakan bahan dasar cangkang telur itik sebagai sumber kalsium. Sintesis dilakukan melalui pembentukan PCC, karena Azis, dkk

(2015) melaporkan bahwa PCC mempunyai ukuran partikel yang sangat halus dan seragam serta kemurniannya mencapai 99%. Diharapkan hidroksiapatit yang dihasilkan mempunyai kemurnian tinggi sehingga dapat diaplikasikan dalam bidang biomedik sebagai *filler* atau bahan implan tulang.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan

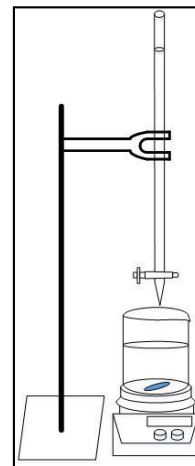
Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku cangkang telur itik sebagai sumber Ca yang didapat di daerah Pekanbaru, HNO₃ 0.3 M sebagai pelarut PCC, NH₄OH 33%, gas CO₂, aquades dan (NH₄)₂HPO₄ 99%.

2.2 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer 2 liter, corong, kertas saring, pH meter, gelas piala 500 ml, buret, cawan penguap, *magnetic stirrer*, *furnace*, *oven*, ayakan 100-120 mesh, lumpang, timbangan analitik.

2.3 Variabel

Variabel berubah pada penelitian ini adalah pH dan waktu reaksi, yaitu pH 8, 10, 12 dan waktu reaksi 8 jam, 16 jam, 24 jam.



Gambar 1. Rangkaian Alat Sintesis Hidroksiapatit

2.4 Prosedur Penelitian

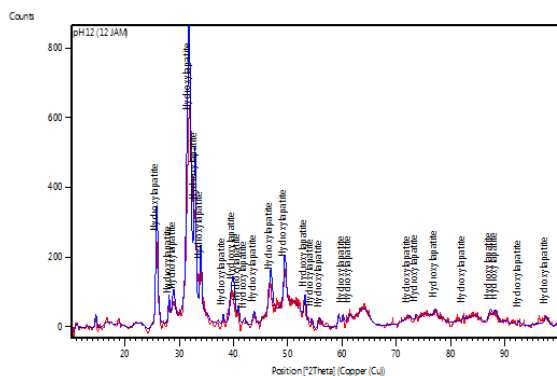
Tahap sintesis hidroksiapatit dengan metode presipitasi ini dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ pada suhu ruang dan waktu *aging* 24 jam. PCC dilarutkan di dalam HNO₃, sementara

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dilarutkan dengan aquadest. Selanjutnya larutan PCC dan larutan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang berada di buret tadi dicampurkan dan diaduk dengan kecepatan putar pengaduk 300 rpm pada suhu kamar dan dengan variasi pH 8, 10 dan 12 serta waktu reaksi 8 jam, 16 jam dan 24 jam. Selanjutnya larutan di *aging* selama 24 jam pada suhu kamar. Kemudian larutan di saring dan di cuci dengan *aquadest* hingga pH netral guna memisahkan hidroksiapatit hasil sintesis dari sisa reaktan sehingga hasil yang didapat lebih murni dan dapat dikarakterisasi lebih lanjut. Endapan yang didapat dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C dan ditimbang hingga beratnya konstan. Hidroksiapatit di sintering selama 1 jam pada suhu 500 °C

2.5 Hasil dan Pembahasan

Sintesis HAP dari PCC cangkang telur itik berhasil dilakukan melalui proses presipitasi dengan variasi pH 8, 10,12 serta waktu reaksi 8 jam, 16 jam, 24 jam HAP hasil sintesis dianalisa dengan karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi dan bentuk partikel suatu sampel serta XRD untuk menentukan ukuran, dan jenis kristal.

Pada analisis XRD yang berfungsi untuk mengetahui jenis, ukuran dan struktur kristal senyawa apatit yang diperoleh menunjukkan bahwa serapan pada sudut 2θ mirip dengan pola spektrum XRD hidroksiapatit standar dari data ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) 01-074-0566 pada sudut 2θ : 31,7061°; 32,8227°; 25,8199°; 33,9218°; 49,3947°.



Gambar 3. Difraktogram HAP Hasil Sintesis

Untuk mengetahui morfologi dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada dilakukan analisis lanjutan menggunakan SEM. Hasil citra SEM dapat dilihat bahwa pada pH 8 bentuk partikel hidroksiapatit yang dihasilkan berbentuk jarum (*needle*) dengan pori yg kecil. Pada pH 10 bentuk partikel hidroksiapatit yang dihasilkan juga berbentuk jarum (*needle*) namun dengan ukuran pori yang lebih besar. Pada pH 12 hasil citra yang diperoleh tidak cukup jelas untuk mengetahui bentuk partikel hidroksiapatit yang dihasilkan. Bentuk partikel hidroksiapatit yang dihasilkan sesuai dengan hasil penelitian Sriprapha, dkk. (2011).

Seperti teori yang telah dijelaskan sebelumnya oleh Randolph dan Larson (1986), bahwa pembentukan partikel hidroksiapatit terbentuk pada tahapan pertumbuhan sekunder. Perubahan bentuk partikel hidroksiapatit pada tahapan tersebut dipengaruhi oleh faktor lingkungan, yang mana pada penelitian ini pH reaksi menjadi faktor perubah bentuk partikel hidroksiapatit.

Peningkatan pH reaksi menyebabkan peningkatan mobilitas ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} sehingga turut meningkatkan interaksi antar molekulnya (Palanivelu, 2014), Rodriguez-Lugo dkk (2018) juga mengatakan bahwa dengan meningkatnya pH akan menyebabkan meningkatnya kelarutan sehingga mempercepat terjadinya presipitasi dan aglomerasi dari partikel. Pada penelitian ini partikel hidroksiapatit yang dihasilkan seiring peningkatan pH berubah dari bentuk *needle-like* dengan pori yang lebih kecil ke bentuk *needle-like* dengan pori yang lebih besar, dimana terjadi proses elongasi partikel, dan peningkatan diameter partikel hidroksiapatit

3. KESIMPULAN

Hidroksiapatit berbagai bentuk telah berhasil disintesis dari *Precipitated Calcium Carbonate* cangkang telur itik dengan menggunakan metode presipitasi. Hidroksiapatit yang dihasilkan memiliki

hasil dan pola XRD dan SEM yang mirip dengan hidroksiapatit standar. Bentuk partikel hidroksiapatit yang dihasilkan pada pH 8 berbentuk *needle-like* dengan pori kecil, pada pH 10 berbentuk *needle-like* dengan pori yang lebih besar, pada pH 12 tidak dapat dideteksi bentuk partikelnya akibat hasil citra SEM yang tidak cukup jelas.

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): 110-115
- Cheng, H., R. Chabok, X. Guan, A. Chawla, Y. Li, A. Khademhosseini dan H. L. Jang. 2018. Synergistic Interplay Between the Two Major Bone Minerals, Hydroxyapatite and Whitlockite Nanoparticles, for Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells. *Acta Biomaterialia*. 69: 342-351.
- Farokhi, M., F. Mottaghitalab, S. Samani, M. A. Shokrgozar, S. C. Kundu, R.L. Reis, Y. Fattahi dan D. L. Kaplan. 2017. Silk Fibroin/Hydroxyapatite Composites for Bone Tissue Engineering. *Biotechnology Advances*. 36 (1): 68-91.
- Gergely, G., F. We'ber, I. Luka'cs, A. L. To'th, Z. E. Horva'th, J. Miha'ly dan C. Bala'zsi. 2009. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite from Eggshell. *Journal of Ceramics International*. 36: 803-806
- 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.
- Kementrian Pertanian. 2018. *Produksi Telur Itik Menurut Provinsi 2013-2017*. www.pertanian.go.id [Diakses 20 April 2018].
- Kumar, G. S. 2008. Synthesis and Characterization of Bioactive Hydroxyapatite-Calcite Nanocomposite for Biomedical Applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 349: 56-62.
- Nascimento, C., J. P. M. Issa, R. R. Oliveira, M. M. Iyomasa, S. Siessere, dan S. C. H. Regalo. 2007. Biomaterials Applied to the Bone Healing Process. *International Journal of Morphology*. 25 (4): 839-846.
- Palanivelu, R., A. M. Saral dan A. R. Kumar. 2014. Nanocrystalline Hydroxyapatite Prepared Under Various pH Conditions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1-15.
- Randolph, A. D., dan M. A. Larson. 1986. *Theory of Particulate Processes : Analysis and Techniques of Continious Crystallization*. Academic Press. New York.
- Rujitanapanich, S., P. Koompapun, P. Wanjanoi. 2014. Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. *Energy Procedia*. 56: 112-117.
- Rodriguez-Lugo, V., T. V. K. Khartik, D. Mendoza-Anaya, E. Rubio-Rosas, L. S. V. Ceron, M. I. Reyes-Velderrama dan E. Salinas-Rodriguez. 2018. Wet Chemical Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite Flakes: Effect of Ph nd Sintering Temperature on Structural and Morphological Properties. *Royal Society Open Science*. 5: 180962

- 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
- Wardani, N. S., A. Fadli dan Irdoni. 2015. Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Telur dengan Metode Presipitasi. *Jurnal Online Mahasiswa*. Universitas Riau. Pekanbaru.
- Zhao, X., S. X. Ng, B. C. Heng, J. Guo, L. L. Ma, T. T. Y. Tan, K. W. Ng dan S. C. J. Loo. 2012. Cytotoxicity of Hydroxyapatite Nanoparticles is Shape and Cell Sependent. *Journal of Biomaterials*. 19 (12): 1-16.
- Zhou, H. dan J. Lee. 2011. Nanoscale Hydroxyapatite Particles for Bone Tissue Engineering. *Acta Biomaterialia*. 7 (7): 2769-2781.
- Agustiyanti, R. D. 2018. Sintesis Hidroksiapatit dari PCC Cangkang Telur Ayam Ras Melalui Metode Presipitasi dengan Variasi pH dan Kecepatan Pengadukan. *Jurnal Online Mahasiswa*. Universitas Riau. Pekanbaru
- Zakaria. 2013. Pemanfaatan Kulit Telur dan Air Cucian Beras dengan Penambahan CMA pada Media Tanaman untuk Pertumbuhan Tanaman Tomat (*Solanum lycopersicum*). *Skripsi*. Universitas Muhammadiyah Surakarta. Surakarta.