

Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Telur dengan Metode Presipitasi

Novika Sri Wardani¹, Ahmad Fadli, Irdoni

Laboratorium Material & Korosi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

¹Email : novikasriwardani@yahoo.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite powder from eggshell waste as biomaterial has been successfully synthesized using precipitation method with variation of ratio Ca/P and reaction temperature. High incidence of bone destruction in Indonesia led to an increased need for biomaterials as bone substitute forexample is HAp. The purpose of this study is to assess the effect of the molar ratio of Ca / P and the temperature reaction to hydroxyapatite and characterization of eggshells using AAS and products with XRD, SEM – EDX, and FTIR. Eggshell was calcined at temperature 1000°C to produce calcium oxide (CaO). CaO dissolved in nitric acid (HNO₃) to produce Ca(NO₃)₂ then mixed gently with diammonium hydrogen phosphate was dissolved into aquabidest . HAp produced has ratio Ca/P <1,67. Absorption band of OH⁻, CO₃²⁻, and PO₄³⁻ groups indicate HAp compounds, but it also contained carbonated hydroxyapatite (CHAp) and tricalcium phosphate (TCP) group. The morphology of HAp particle have a granular shape. The particle size of HAp is getting smaller with increasing the ratio of Ca/P in the range of 69-53 nm and greater with increasing reaction temperature which ranges from 39-47 nm.

Keywords : calcination, eggshell, hydroxyapatite, precipitation

1. Pendahuluan

Meningkatnya kasus kerusakan tulang di Indonesia dipicu oleh usia maupun faktor pola makan yang tidak sehat, selain itu juga karena maraknya kasus kecelakaan dan bencana alam. Tingginya kasus kerusakan tulang tersebut menyebabkan meningkatnya kebutuhan akan biomaterial atau biasa disebut pengganti tulang. Salah satu contoh biomaterial yaitu hidroksiapatit.

Hidroksiapatit (HAp) merupakan komponen utama mineral tulang dengan rumus kimia Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. HAp adalah salah satu senyawa kalsium fosfat dan digunakan sebagai biomaterial karena merupakan material keramik yang memiliki sifat stabil secara kimia jika dibandingkan dengan material logam dan polimer [Nascimento dkk, 2007], tidak

bersifat racun, bioaktif, dan biokompatibel [Hui dkk, 2010]. Sintesis senyawa hidroksiapatit dapat diperoleh dengan mencampurkan prekursor kalsium dengan prekursor fosfat.

Dalam penelitian ini dipilih cangkang telur sebagai bahan baku untuk sintesis HAp dengan metode presipitasi. Potensi limbah cangkang telur di Indonesia cukup besar, menurut data Direktorat Jenderal Peternakan tahun 2013, produksi telur ayam ras petelur dan buras di Indonesia pada tahun 2012 sebesar 1.337.030 ton per tahunnya [Suyati, 2013]. Sekitar 10% dari telur merupakan cangkangnya, sehingga dihasilkan sekitar 133.703 ton cangkang telur per tahunnya. Selain itu, cangkang telur mengandung sekitar 94-97% CaCO₃ (*calcium carbonat*) [Ahmed & Ahsan, 2008], sehingga sangat berpotensi untuk digunakan dalam mensintesis hidroksiapatit.

Beberapa peneliti yang telah melakukan sintesis hidroksiapatit dari cangkang telur dengan menggunakan metode presipitasi yaitu Amrina (2008) telah melakukan sintesa HAp dari cangkang telur dan di-ammonium hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$. Cangkang telur dikalsinasi pada dua variasi suhu yakni 900°C selama 5 jam dan 1000°C selama 5, 10, 15 jam. Variasi konsentrasi Ca dan P yaitu (0,01/0,006); (0,05/0,03); dan (0,5/0,3) dan suhu kalsinasi produk yaitu 110°C , 800°C dan 900°C selama 3 jam. *Starting material* hasil kalsinasi pada suhu 1000°C selama 5 jam yang digunakan untuk sintesis HAp. Perbandingan konsentrasi Ca dan P pada (0,05/0,03) dengan suhu kalsinasi 800 dan 900°C selama 3 jam menunjukkan semua fasa yang terbentuk adalah HAp.

Dewi (2009) melakukan sintesis hidroksiapatit dengan variasi konsentrasi Ca dan P dari cangkang telur dan di-ammonium hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$. Metode yang dilakukan dengan kalsinasi cangkang telur pada temperatur 1000°C selama 5 jam kemudian dilakukan proses presipitasi dengan variasi konsentrasi Ca dan P yaitu (0,10/0,06); (0,20/0,12); (0,30/0,18); (0,40/0,24); (0,50/0,30). Selanjutnya, Hap dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 5 jam. HAp optimum diperoleh pada perbandingan konsentrasi (0,3/0,18).

Dahlan dkk (2012) melakukan sintesis Hap dari cangkang telur dan diammonium hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$. Cangkang telur dikalsinasi pada 1000°C selama 5 jam. HAp disintesis dengan variasi konsentrasi prekursor Ca antara 0,1M – 0,5M dan prekursor P 0,06M – 0,3M dengan rasio Ca/P menjadi 1,67. Konsentrasi optimum Ca dan P untuk memperoleh HAp murni adalah pada 0,3 dan 0,18 M.

Penelitian ini bertujuan untuk Mengkaji pengaruh rasio molar Ca/P terhadap hidroksiapatit yang dihasilkan serta karakterisasi cangkang telur menggunakan AAS dan produk dengan XRD, SEM-EDX, dan FTIR.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Persiapan Bahan Baku

Cangkang telur dibersihkan dan dicuci lalu dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 110°C - 115°C . Cangkang telur yang telah kering kemudian dikalsinasi menggunakan *furnace* pada temperatur 1000°C selama 5 jam untuk menghasilkan CaO. CaO kemudian di analisa kadar kalsiumnya dengan AAS.

2.2 Preparasi Larutan Kalsium dan fosfat

Serbuk CaO yang telah ditimbang sesuai perhitungan stoikiometri, dilarutkan dengan HNO_3 . Setelah itu ditambahkan aquabides hingga 100 ml. pH larutan diatur pada pH 10 dengan menambahkan ammonium hidroksida (NH_4OH) lalu ditambahkan buffer.

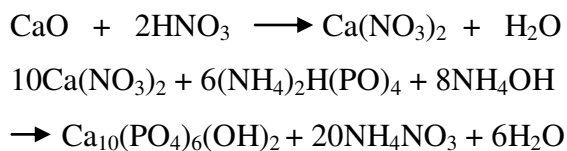
Perlakuan yang hampir serupa juga dilakukan dalam membuat larutan fosfat. Kristal $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang telah ditimbang dilarutkan dengan aquabides hingga 100 ml lalu pH larutan di atur pada pH 10 dan ditambahkan buffer.

2.3 Sintesis Hidroksiapatit

Sintesis dilakukan dengan meneteskan larutan kalsium ke dalam larutan fosfat. Pemanasan dilatur pada suhu 40°C (dijaga konstan) dengan kecepatan pengadukan 300 rpm. Pengadukan tetap dilanjutkan tanpa pemanasan selama 30 menit setelah larutan kalsium habis direaksikan. Setelah presipitasi selesai, dilakukan *aging* selama 24 jam. Presipitat lalu disaring untuk dipisahkan dengan supernatan menggunakan kertas saring *whatman 42*

lalu dicuci dengan aquabides untuk menghilangkan sisa ammonium nitrat.

Presipitat kemudian dikeringkan pada suhu 110°C lalu dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 5 jam.

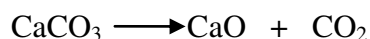


3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Kalsinasi Cangkang Telur

Kalsinasi yang dilakukan pada cangkang telur bertujuan untuk mengeliminasi komponen organik dan mengkonversi senyawa kalsium karbonat (CaCO_3) menjadi kalsium oksida CaO yang digunakan sebagai prekursor kalsium (Ca).

Pada tahap kalsinasi terjadi proses dekomposisi cangkang telur. Pada suhu di bawah 250°C air akan menguap kemudian seluruh komponen organik akan teroksidasi di bawah 450°C. Pada temperatur 540°C terjadi dekomposisi magnesium karbonat (MgCO_3) dan CaCO_3 terkonversi menjadi CaO pada temperatur sekitar 750°C. Dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO secara sempurna terjadi pada 1000°C [Dasgupta dkk, 2004].



Rata-rata pengurangan massa cangkang telur setelah proses kalsinasi sekitar 36% dan 64% sisanya adalah senyawa CaO yang diperoleh.

Tabel 1. Hasil analisa cangkang telur setelah kalsinasi menggunakan AAS

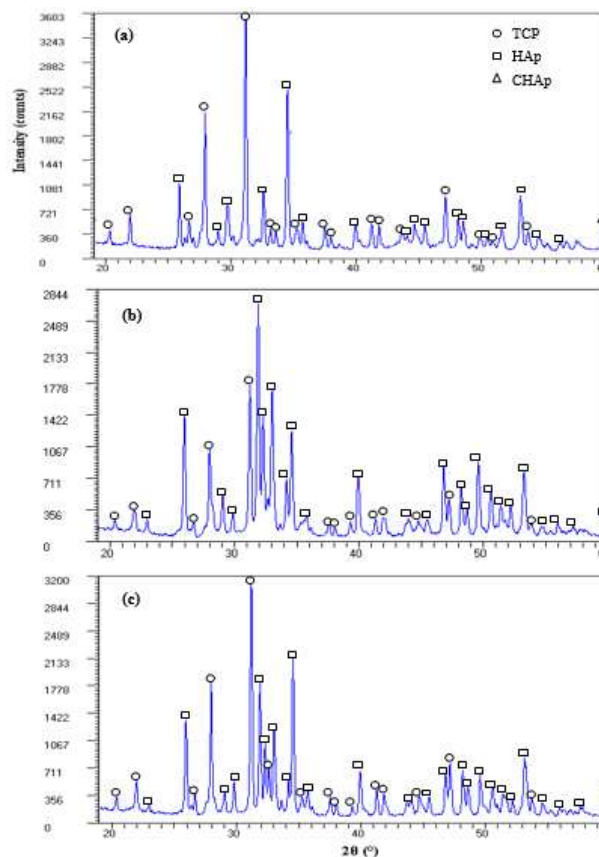
| Parameter Uji | Nilai |
|--------------------------|-------|
| K_2O (%) | 4,20 |
| MgO (%) | 0,04 |
| CaO (%) | 76,6 |
| Zn (mg/kg) | 8,1 |

Kandungan kalsium (Ca) yang diperoleh sekitar 76,6% (b/b) dan sisanya merupakan komponen-komponen lain seperti magnesium (Mg), kalium (K), dan zink (Zn).

3.2 Analisa Pengaruh Rasio Ca/P Terhadap HAP yang dihasilkan

Pengaruh rasio Ca/P yaitu 0,67; 1,67; dan 2,67 terhadap HAP yang dihasilkan dianalisa menggunakan XRD, FTIR, dan SEM-EDX.

Puncak-puncak dengan intensitas tertinggi yaitu pada sudut 25,983°; 31,821°; dan 32,292° merupakan milik HAP dengan hkl (002), (211), dan (112).



Gambar 1. Pola XRD HAP sintesis dengan rasio Ca/P (a) 0,67; (b) 1,67; dan (c) 2,67

Dari gambar 1 dapat dilihat bahwa HAP lebih dominan terdapat pada Gambar 3.2 (b) yaitu produk HAP 2 dengan rasio

Ca/P 1,67 kemudian diikuti oleh HAp 3 lalu HAp 1 dengan rasio molar Ca/P masing-masing 2,67 dan 0,67.

Munculnya senyawa lain seperti CHAp karena dipengaruhi oleh adanya ion karbonat (CO_3^{2-}) sedangkan munculnya TCP akibat *thermal treatment* pada saat proses kalsinasi Karbondioksida berkontak dengan aquabides dan menghasilkan anion karbonat (CO_3^{2-}) dan masuk ke dalam kisi kristal dari HAp. HAp terdekomposisi menjadi fasa TCP dan terdeteksi pada temperatur 700°C serta terkristalisasi sempurna di atas 900°C. TCP stabil pada temperatur 1200°C - 1400°C.

Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer seperti terlihat pada Tabel 2.

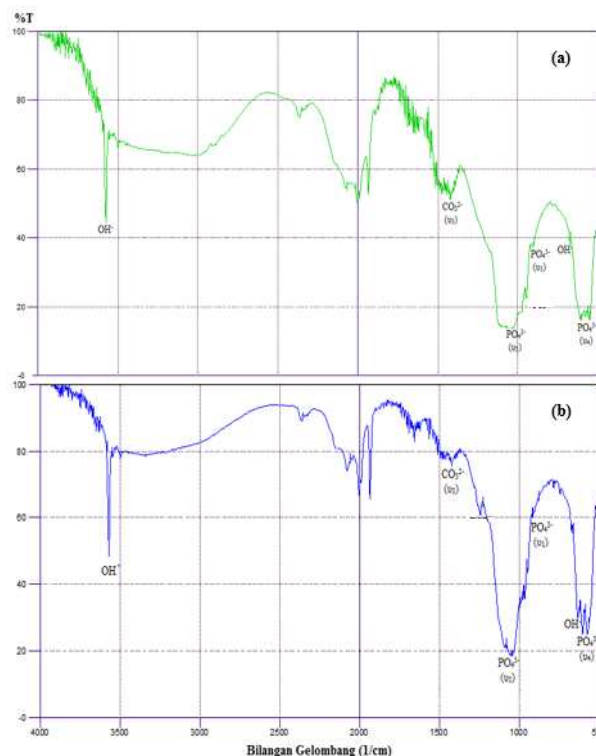
Tabel 2. Ukuran kristal HAp sintesis dengan variasi rasio molar Ca/P

| Rasio Ca/P (M) | Ukuran Kristal (D) (nm) |
|----------------|-------------------------|
| 0,67 | 69 |
| 1,67 | 59 |
| 2,67 | 53 |

Ukuran kristal yang diperoleh ini berbanding terbalik dengan nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*). Produk yang memiliki FWHM yang rendah akan menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar.

Rasio Ca/P 0,67 dan 2,67 selanjutnya dianalisa menggunakan FTIR dan SEM-EDX. Identifikasi gugus fungsi produk HAp hasil sintesis pada rasio Ca/P 0,67 dan 2,67 dilakukan menggunakan FTIR. Gugus fungsi paling khas dalam spektrum FTIR HAp adalah PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , dan OH^- .

Tabel 3 memperlihatkan beberapa pita untuk gugus fungsi HAp yang dibandingkan dengan spektrum FTIR milik Pankaew dkk (2010).

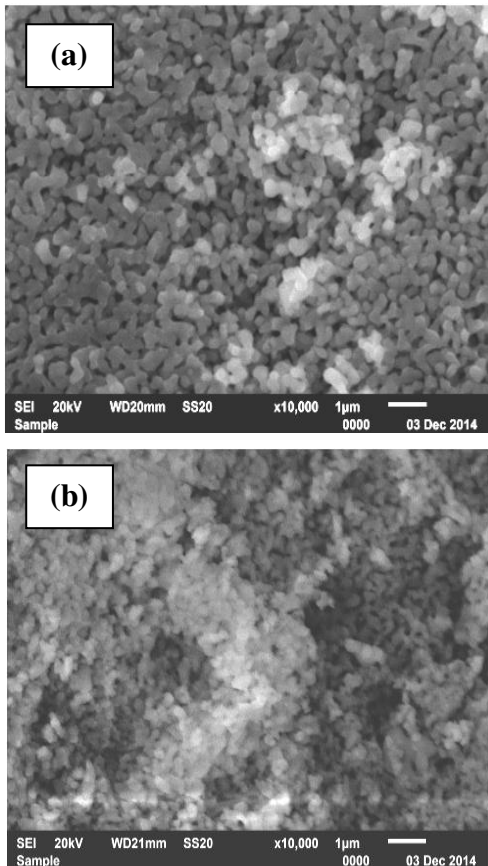


Gambar 2. Spektrum FTIR HAp sintesis dengan variasi rasio Ca/P (a) 0,67 dan (b) 2,67

Tabel 3. Bilangan gelombang pita serapan HAp sintesis dengan variasi rasio molar Ca/P

| Gugus Fungsi | Absorption Bands (cm^{-1}) | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|---------|---------|--------------------|---------|---------------|
| | PO_4^{3-} | | | CO_3^{2-} | | OH^- |
| | ν_1 | ν_3 | ν_4 | ν_2 | ν_3 | |
| Pankaew dkk (2010) | 962 | 1044 | 572 | 878 | 1421 | 632 |
| 0,67 | 950 | 1042 | 557 | - | 1418 | 3571 |
| | | 1099 | 602 | - | 1473 | 630 |
| 2,67 | 952 | 1043 | 573 | - | 1420 | 3571 |
| | | 1087 | 600 | - | 1465 | 632 |

Rasio molar Ca/P juga berpengaruh terhadap morfologi dari HAp yang dihasilkan. Pengamatan morfologi dilakukan menggunakan SEM dengan perbesaran 10.000x dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil SEM HAp sintesis dengan variasi rasio molar Ca/P (a) 0,67 dan (b) 2,67

Berdasarkan Gambar 3 dapat dilihat bahwa partikel HAp tampak membentuk granular mendekati bola. Ukuran partikel pada HAp dengan rasio molar Ca/P 0,67 lebih besar dari pada HAp dengan rasio molar Ca/P 2,67. Menurut Wang dkk (2010), partikel HAp berbentuk bola dengan ukuran 20-30 nm akan terbentuk pada pH 10.

Persentase elemen-elemen dalam sampel HAp sintesis pada kedua rasio Ca/P yaitu 0,67 dan 2,67 dapat dilihat pada Tabel 4.

Rasio Ca/P akhir sintesis dapat di hitung dari data EDX yang diperoleh dengan cara membandingkan % atom Ca dengan % atom P.

Rasio Ca/P 0,67 mempunyai nilai rasio Ca/P akhir yang meningkat sebesar 1,05. Hal ini disebabkan karena adanya

absorpsi CO₂ yang sangat tinggi dari udara selama reaksi dalam media basa sehingga menghasilkan konsentrasi CO₃²⁻ lebih tinggi dalam reaksi pencampuran.

Tabel 4. Analisa % atom elemen HAp sintesis variasi rasio molar Ca/P

| Rasio Ca/P | Elemen (% atom) | | | | |
|------------|-----------------|-------|------|------|-------|
| | C | O | Mg | P | Ca |
| 0,67 | 16,48 | 64,16 | 0,23 | 9,35 | 9,78 |
| 2,67 | 16,18 | 64,11 | 0,24 | 8,97 | 10,50 |

Pada kandungan kalsium konstan, meningkatnya konsentrasi karbonat dalam reaksi pencampuran menyebabkan absorpsi ion fosfat terhambat sehingga rasio Ca/P meningkat [Shojai dkk, 2011].

HAp dengan rasio Ca/P 2,67 memperlihatkan penurunan rasio Ca/P menjadi 1,17 disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi ion Mg²⁺ yang terkandung dalam hidroksiapatit maka nilai perbandingan Ca/P semakin turun akibat substitusi ion Mg²⁺ dengan ion Ca²⁺ [Purnama dkk, 2006].

4. Kesimpulan

- Hidroksiapatit dapat disintesis dari cangkang telur dengan metode presipitasi.
- Kadar kalsium dalam bahan baku CaO hasil kasinasi cangkang telur yang diukur menggunakan AAS adalah sebesar 76,6% .
- Dari hasil analisa XRD, puncak HAp dengan intensitas tertinggi diperoleh pada variasi rasio Ca/P yaitu 1,67 dan ukuran partikel HAp menurun seiring kenaikan rasio Ca/P, yaitu berturut-turut dari rasio Ca/P 0,67; 1,67; dan 2,67 adalah 69, 56, dan 53 nm.
- Dari hasil analisa SEM dan EDX menunjukkan ukuran partikel HAp terbesar pada rasio Ca/P 0,67. Rasio Ca/P HAp hasil sintesis menurun

seiring kenaikan rasio Ca/P awal sintesis, berturut-turut dari rasio Ca/P 0,67 ke 2,67 yaitu 1,05 menjadi 1,17.

- Dari hasil analisa FTIR, pada tiap sampel terdapat gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel.

5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada DIKTI yang telah mendanai sebagian besar penelitian ini melalui program PKM-P 2014.

6. Daftar Pustaka

- Ahmed, S., & Ahsan, M. (2008). Synthesis of Ca-hydroxiapatite Bioceramic from Egg Shell and its Characterization. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 43(4), 501-512.
- Dasgupta, P., Singh, A., Adak, S., & Purohit, K. M. (2004). Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Produced From Eggshell. *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*, 2004, 1-6.
- 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 & Materials Characterization & Engineering*, 9(8), 683-692.
- Nascimento, C. D. dkk. (2007). Biomaterials Applied to the Bone Healing Process. *International Journal of Morphology*, 25(4), 839-846.
- Pankaew, P., Hoonivathana, E., Limsuwa, P., & Naemchanthara, K. (2010). Temperature effect on calcium phosphate synthesized from chicken eggshells and ammonium phosphate. *Journal of Applied Sciences*, 10(24), 3337-3342.
- Purnama, E. F., Nikmatin, S., & Langenati, R. (2006). Pengaruh suhu reaksi terhadap derajat kristalinitas dan komposisi hidroksiapatit dibuat dengan media air dan cairan tubuh buatan (synthetic body fluid). *Indonesian Journal of Materials Science*, 154-162.
- Shojai, M. S., Atai, M., & Nodehi, A. (2011). Design of Experiments (DOE) for the Optimization of Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles. *Journal of Brazil Chemical Society*, 123, 2196-2203.
- Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, H., & Li, K. (2010). Effects of Synthesis Conditions on the Morphology of Hydroxyapatite Nanoparticles Produced by Wet Chemical Process. *Powder Technology*, 203(2), 315-321.