

**Sintesis Dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Cangkang Telur Ayam (*Gallus gallus*) Dengan Teknik Pengendapan Basah Sebagai Kandidat Implant Tulang**

Sari Edi Cahyaningrum, Nuniek Herdyastuty, Fenty Findia, Bella Devina dan Dicky Supangat  
*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*  
*Universitas Negeri Surabaya*  
Surabaya, Indonesia  
(E-mail: saricahyaningrum@unesa.ac.id)

**Abstrak:** Hidroksiapatit merupakan material anorganik penyusun tulang yang mempunyai rumus molekul  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Hidroksiapatit dapat digunakan sebagai implant tulang karena tidak beracun, mempunyai sifat osteokonduktif dan biokompatibel sehingga dapat digunakan untuk memperbaiki kerusakan tulang. Pada penelitian ini dipelajari sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dengan teknik pengendapan basah. Pada penelitian ini, hidroksiapatit disintesis dari precursor kalsium dan fosfat, dengan suhu sintering divariasi dari suhu  $800^\circ\text{C}$  sampai  $1000^\circ\text{C}$ . Hidroksiapatit yang dihasilkan dikarakterisasi gugus fungsionalnya dengan FTIR dan kristalinitasnya dengan XRD. Hasil penelitian menunjukkan gugus fungsional karakteristik untuk hidroksiapatit yaitu  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  dengan derajat kristalinitas 95,8 -98,09%.

**Kata kunci:** hidroksiapatit; pengendapan basah; implan tulang; kristalinitas

**Abstract:** Hydroxyapatite is the inorganic material of bone structure which has chemical formula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Hydroxyapatite can applied as an implant material because that is non toxic, osteoconductive and biocompatible, so that can be use to repair the bone fracture. This research was investigation of synthesis and characteristics of hydroxyapatite by wet precipitation method. In this research, hydroxyapatite is syntheses from precursor calcium and phosphate, with temperature sintering was variation from  $800^\circ\text{C}$  to  $1000^\circ\text{C}$ . The powder of hidroxyapatite was characterized the functional group by using FTIR and the cristalinity by using XRD. The results showed that there are the characteristics functional group for hydroxyapatite  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  with cristalinity degree 95.8 - 98.09%

**Keywords:** hydroxyapatite; wet precipitation; bone implant; cristalinity

## PENDAHULUAN

Hidroksiapatit (HAp) adalah bahan utama penyusun gigi dan tulang manusia dengan rumus molekul  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  mempunyai rasio molar Ca/P sebesar 1,67 (Agrawal et al., 2011). Karakteristik HAp antara lain berpori, bioaktif, biokompatibel dan tidak korosif. Pembuatan HAp dapat dilakukan menggunakan sumber-sumber kalsium sintetik dan alami (Anglescu et al., 2011). Sumber kalsium sintetik yang umumnya digunakan untuk sintesis HAp adalah CaO,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CaCO<sub>3</sub>, dan  $\text{CaCl}_2$  (Bagno et al., 2004). Sumber kalsium alami yang digunakan untuk sintesis HAp umumnya mempunyai kadar kalsium yang tinggi diantaranya, gipsum alam, cangkang telur bebek (Cahyaningrum et al., 2017), dan cangkang kepiting (Dorozhin dkk; 2010). Sintesis HAp dari bahan alami lebih baik karena bahan tersebut dapat meningkatkan sifat bioaktif dan biokompatibel (Dorozhin et al., 2010).

Cangkang telur terdiri dari bahan kering (98,4%) dan air (1,6%). Bahan kering terdiri dari protein (3,3%) dan mineral (95,1%). Komposisi mineral pada cangkang telur ayam ras tersusun dari  $\text{MgCO}_3$  (0,84%),  $\text{CaCO}_3$  (98,43%), dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (0,75%) (Yuanta, 2010). Kadar kalsium tersebut lebih tinggi dibandingkan kadar kalsium pada cangkang telur ayam kampung 71,11%, cangkang telur bebek 75,12% (Cahyaningrum et al., 2017), sehingga cangkang telur ayam ras pada sintesis hidroksiapatit dapat digunakan sebagai prekursor kalsium.

Beberapa metode dapat digunakan pada sintesis HAp antara lain metode hidrotermal, sol gel, kering, dan metode pengendapan basah (Lett, 2015). Pada metode pengendapan basah memiliki keunggulan, antara lain hasil sampingnya berupa air, dan kemungkinan kontaminasi selama pengolahan sangat rendah, sehingga dalam prosesnya akan menghasilkan HAp dengan tingkat kemurnian yang cukup tinggi (Mucalo, 2015), reaksinya sederhana, mudah diaplikasikan untuk industri skala besar, dan tidak mencemari lingkungan.

Beberapa parameter yang harus diperhatikan diantaranya pH, laju pengadukan, metode penambahan fosfat, dan suhu *sintering* berpengaruh pada sintesis HAp (Wang, 2010). Penelitian Savitri (2016) pada sintesis HAp dari cangkang telur bebek menunjukkan bahwa suhu *sintering* paling optimal pada 900°C dengan kristanilitas dan morfologi dari partikel paling baik. Berdasarkan hal tersebut maka pada penelitian ini akan dipelajari sintesis HAp dari cangkang telur ayam ras dengan metode pengendapan basah pada berbagai suhu *sintering*.

## METODE

### Alat dan bahan

Bahan yang digunakan: Cangkang telur ayam (*Gallus gallus*), Asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), NaOH, Akuademineral,  $\text{HNO}_3$  12M

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alu, buret, statif, klem, desikator, pengaduk magnetik dan pemanas (VWR VMS-C7-2), oven (LabTech), ayakan 100 mesh, lumpang, alat-alat gelas, cawan porselin, blender, pH meter

(Mi 150), tanur (Select-Horn VMS-C7-2), dan neraca analitik (Ohaus). *X-ray Diffraction* (Bruker 3090409081), *Scanning Electron Microscopy* (Carl Zeiss 9 EVO MA 10), dan *Fourier Transform Infrared* (Perkin Elmer).

### Sintesis HAp dari Cangkang Telur Ayam

Sebanyak 8 gram serbuk cangkang telur ayam dikalsinasi dengan tanur suhu 1000°C selama 6 jam. Hasil kalsinasi berupa serbuk CaO, dipindahkan ke dalam desikator dan ditimbang massanya. Sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan cara mereaksikan prekursor kalsium dan prekursor fosfat dengan perbandingan konsentrasi Ca/P 1,67. CaO yang dihasilkan dari kalsinasi cangkang telur ayam Ras dimasukkan dalam gelas kimia 100 mL ditambah dengan akuademineral. Campuran tersebut selanjutnya ditambah 150 mL asam fosfat tetes demi tetes. Selanjutnya diaduk hingga homogen. Saat penambahan mulut gelas kimia ditutup dengan *aluminium foil* untuk meminimalkan kontak dengan udara. Campuran tersebut didiamkan selama 1 jam pada temperatur 30 °C. Setelah didiamkan selama 1 jam, ditambahkan natrium hidroksida (NaOH) 1M tetes demi tetes hingga pH larutan mencapai 10 kemudian diaduk selama 30 menit menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 100 rpm. Kemudian, didiamkan (*aging*) pada temperatur kamar selama 24 jam.

Larutan yang dihasilkan disaring, endapannya dicuci dengan akuademin sebanyak 3x, kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 110 °C selama 2 jam dan ditimbang massanya. Setelah dikeringkan dengan oven, sebanyak 1 ml HNO<sub>3</sub> 12M ditambahkan. Langkah selanjutnya dilakukan proses sintering dengan suhu divariasi mulai 800°C - 1000°C selama 2 jam. Kristal yang terbentuk dibiarkan dingin dalam tanur selama 15 jam. HAp yang dihasilkan dipindahkan ke dalam desikator, dan ditimbang massanya, kemudian diuji menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Fourier transform infrared* (FT-IR) dan *X-ray Diffraction* (XRD),

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampel cangkang telur ayam (CA) dicuci hingga bersih untuk menghilangkan kotoran, bau, lendir, dan lapisan membran. Lapisan membran CA mengandung senyawa organik sehingga harus dihilangkan agar tidak mengganggu sintesis HAp. CA yang telah bersih, dikeringkan untuk mengurangi kandungan air. Kalsinasi CA pada suhu 1000 °C mengubah CaCO<sub>3</sub> menjadi CaO dan gas CO<sub>2</sub>. Setelah proses kalsinasi, dilakukan proses pendinginan secara perlahan di dalam tanur hingga mencapai suhu ruang. Apabila sampel CaO diambil secara langsung pada suhu 1000 °C, maka akan mengalami *thermal shock* yaitu perubahan suhu secara mendadak yang membuat material keramik retak dan pecah. Rendemen cangkang telur ayam ras hasil kalsinasi (CA-K) adalah 62,2%. Penurunan massa CA pada proses kalsinasi karena proses pelepasan gas CO<sub>2</sub> dan penguraian senyawa organik.

Pada proses sintesis HAp menggunakan prekursor kalsium yaitu serbuk CA-K. Serbuk CA-K selanjutnya dilarutkan dengan air sehingga dihasilkan larutan Ca(OH)<sub>2</sub>. Larutan Ca(OH)<sub>2</sub> ditambahkan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> setetes demi tetes agar pH tidak turun secara drastis. Penurunan pH dibawah

## Prosiding

Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya (SNKP) 2019

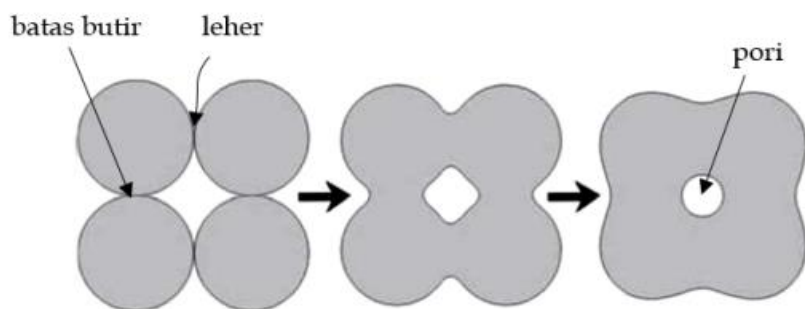
Malang, 03 November 2019

---

7 menyebabkan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  terdisosiasi tidak sempurna sehingga terbentuk  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dan  $\text{CaO}$  (Angelescu *et al*; 2011). Setelah larutan homogen kemudian dipanaskan pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  yang bertujuan untuk memaksimalkan proses kristalinitas pada saat *aging*. Sintesis dilakukan pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  juga bertujuan untuk membentuk kristal HAp dengan struktur heksagonal. Struktur heksagonal merupakan struktur yang diharapkan karena sesuai dengan struktur tulang manusia. Penambahan asam fosfat ke dalam larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  menyebabkan campuran bersifat asam sehingga perlu dilakukan penambahan basa. Penambahan basa menggunakan  $\text{NaOH}$  dikontrol hingga mencapai pH yang stabil untuk larutan HAp yaitu pada pH 10. Penambahan  $\text{NaOH}$  1M dilakukan tetes demi tetes bertujuan agar HAp yang dihasilkan tidak memiliki sifat toksik dan tidak terjadi kenaikan pH secara drastis. Kenaikan pH yang drastis akan membentuk suspensi dan menyebabkan pembentukan struktur apatit yang kekurangan kalsium (*calcium deficient apatite*).

Suhu *sintering* merupakan faktor yang dapat mempengaruhi dekomposisi HAp karena permukaan HAp akan berinteraksi dengan lingkungan di sekitarnya. Proses *sintering* dilakukan di bawah titik leleh HAp sehingga hanya padatan HAp yang terbentuk. Sebelum proses *sintering* ditambahkan  $\text{HNO}_3$  yang berfungsi menguraikan keberadaan karbonat. Setelah proses *sintering*, sampel tersebut didinginkan secara perlahan di dalam tanur agar tidak mengalami *thermal shock*.

Pada proses *sintering* terdapat tiga tahapan yaitu tahap awal, tahap pertengahan/intermediet, dan tahap akhir. Pada tahap awal terbentuk titik kontak antar partikel HAp membentuk leher (*neck*) dan bertambah luas menjadi batas butir (*grain boundary*) (Gambar 1). Pada saat batas butir HAp semakin membesar, maka densitas meningkat (Naik, 2014; Dorozhkin, 2010).



Gambar 1 Perubahan Partikel ketika *Sintering* (Dorozhkin, 2010).

Pada tahap pertengahan *sintering*, batas butir membesar dan porinya mengecil dengan cepat sehingga terjadi penyusutan (*shrinkage*) dan peningkatan densitas. Pada tahap ini terdapat pori yang terkoneksi satu dengan yang lain. Pada tahap akhir *sintering*, pemadatan/densifikasi berlangsung lambat dan pori semakin kecil dan terisolasi. Partikel terikat kuat, sehingga kepadatan, dan kekuatan meningkat (Dorozhkin, 2010).

Tabel 1. Hasil Fasa CA-K dan HAp

Sampel	Fasa
CA-K	CaO
	Ca(OH) <sub>2</sub>
	CaCO <sub>3</sub>
HAp-BJ	Hap
	tetrakalsium siklo-dekafosfat 16 hidrat
HAp-TS	DCPD
	Hap
	AKA
	AKB
HAp-800	Hap
	AKA
	AKB
HAp-900	TCP
	AKA
	AKB
HAp-1000	TCP
	AKA
	AKB

Keterangan:

- CaO : kalsium oksida
- Ca(OH)<sub>2</sub> : kalsium hidroksida
- CaCO<sub>3</sub> : kalsium karbonat
- HAp : hidroksiapatit
- CPD : CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O
- AKA : apatit karbonat tipe A
- AKB : apatit karbonat tipe B
- TCP : beta-trikalsium fosfat

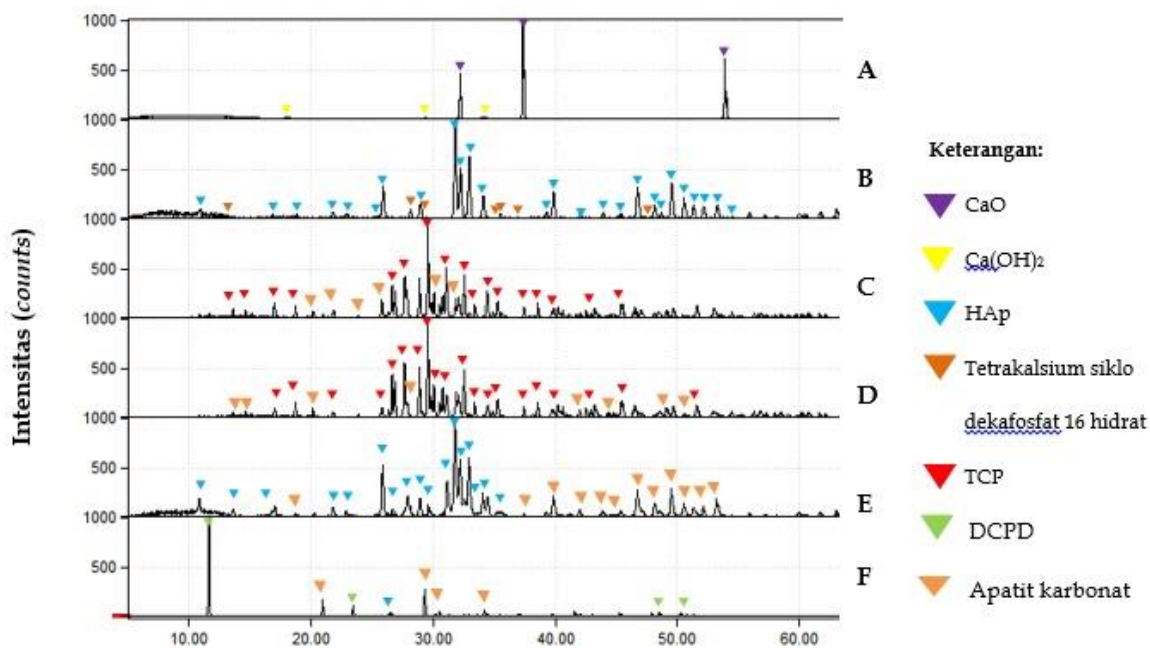
Pada gambar 2 menunjukkan difraktogram CA-K, hidroksiapatit bank Jaringan (HAp-BJ), hidroksiapatit suhu sintering 1000HAp-10, HAp-9, HAp-8, HAp-TS. Pada difraktogram menunjukkan adanya perubahan puncak pada difraktogram CA-K dan seluruh sampel HAp. Pada HAp-TS menunjukkan  $2\theta = 11,65^\circ$ , puncak ini mirip dengan puncak penelitian Malaysiana (2011) pada puncak brushit. Puncak lain pada difraktogram, sesuai dengan JCPDS *brushit* dengan rumus kimia CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (DCPD). Pada awal proses *aging*, terjadi pembentukan fasa kalsium fosfat intermediet yang amorf. Pada proses sintesis HAp, kalsium fosfat mengalami proses nukleasi dan pertumbuhan fasa intermediet sehingga menjadi HAp. Laju kinetik pembentukan berlangsung lambat yaitu fasa *brushit* menjadi oktakalsium fosfat, kemudian menjadi Hap.

Pada HAp-8 terdapat puncak tertinggi pada  $2\theta = 31,807^\circ$  yang menunjukkan adanya fasa HAp. Fasa HAp juga diperkuat dengan adanya puncak lain yaitu pada  $2\theta = 10,849; 27,904$ , dan

28,952°. Selain HAp, fasa lain adalah apatit karbonat yaitu apatit karbonat tipe A (AKA) dan apatit karbonat tipe-B (AKB). Fasa AKA ditunjukkan pada  $2\theta = 26,639; 31,163; 32,210; 39,853^\circ$ . Fasa AKB ditunjukkan pada  $2\theta = 34,094, 49,522; 50,544; \text{ dan } 53,230^\circ$ . Pada suhu sintering 800 °C menunjukkan suhu pembentukan HAp.

Adanya apatit karbonat pada HAp-8 berasal dari substitusi ion karbonat pada HAp (Indriani, 2012). Substitusi bukan berasal dari prekursor kalsium, karena data XRD menunjukkan CA-K tidak mengandung  $\text{CaCO}_3$ . Substitusi  $\text{CO}_3^{2-}$  dapat berasal dari reaksi gas  $\text{CO}_2$  yang berasal dari udara bebas dengan ion  $\text{OH}^-$  yang berasal dari pelarut (Suryadi, 2011). Reaksi antara  $\text{CO}_2$  dan akuademin sebagai pelarut menghasilkan  $\text{CO}_3^{2-}$  dan tersubstitusi ke dalam kisi kristal dari HAp.

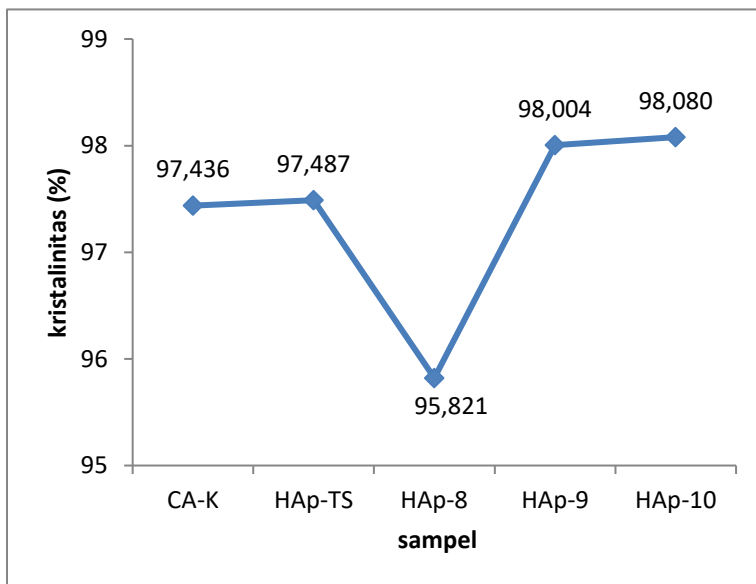
Pada HAp-9 dan HAp-10 menunjukkan adanya fasa trikalsium fosfat (TCP). Puncak tertinggi Hap-9 yaitu pada  $2\theta = 29,5$ , sedangkan HAp-10 pada  $2\theta = 29,598$ . Pada suhu yang tinggi terjadi disosiasi dari fasa HAp menjadi fasa lain seperti CaO dan beta-trikalsium fosfat (TCP) (Mucalo, 2015). Pada aplikasi teknik jaringan (*tissue engineering*) fasa kalsium fosfat yang diperbolehkan memiliki rentang Ca/P antara 1 hingga 2. Adanya fasa TCP pada sampel tidak membahayakan karena masih berada dalam rentang tersebut. HAp memiliki kekurangan yaitu kelarutan yang kecil pada lingkungan berair (*aqueus*), sehingga aplikasi Hap biasanya di kombinasi dengan kalsium fosfat yang lain seperti TCP (Mucalo, 2015)



Gambar 2. (A) Difraktogram CA-K, (B) HAp-BJ, (C) HAp-10, (D) HAp-9, (E) HAp-8, (F) HAp-TS.

Analisis kristalinitas bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu *sintering* terhadap kristalinitas.

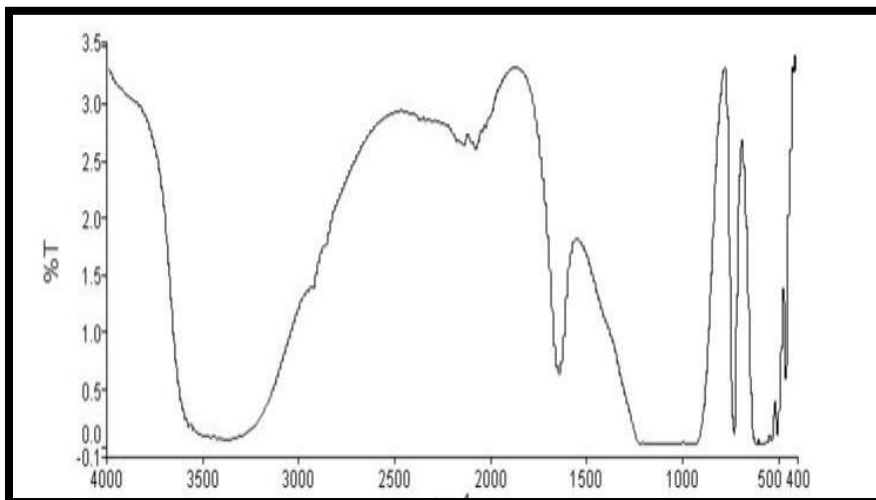
Pada Gambar 3 menunjukkan kristalinitas CA-K dan HAp. Pada CA-K memiliki kristalinitas sebesar 97,436%. Pada CA-K memiliki kristalinitas sebesar 97,436%. Kristalinitas tertinggi pada HAp-10 yaitu 98,080%, sedangkan kristalinitas terendah pada HAp-8 yaitu 95,821%.



Grafik 3 Kristalinitas sampel Hap dan Sampel

Pada grafik menunjukkan adanya peningkatan kristalinitas seiring kenaikan suhu *sintering*. Peningkatan secara signifikan pada suhu 800 menuju 900 °C, sedangkan *sintering* pada suhu hingga 1000 °C mengalami peningkatan kristalinitas yang kecil. Pada HAp-TS yang merupakan fasa brushit memiliki kristalinitas yang lebih besar dibandingkan HAp-8. Berdasarkan ISO-13779:2008, kristalinitas HAp sebagai implan tulang harus lebih dari 95%. Seluruh HAp yang dilakukan proses *sintering* menunjukkan kristalinitas yang sesuai dengan standar tersebut.

Analisis gugus fungsional menggunakan instrumen FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsional dari CA-K dan HAp. Analisis gugus fungsional menggunakan instrumen FTIR ini juga untuk melihat terjadinya reaksi yang ditandai dengan adanya pergeseran, kenaikan, maupun penurunan intensitas pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .



Gambar 4. Spektra Infra Merah Hidroksiapatit

Pada gambar 4 menunjukkan gugus fungsional HAp-9, spectra karakteristik untuk HAp adalah adanya gugus fungsional OH, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, dan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Pada sampel HAp-900 memiliki bilangan gelombang 454,76; 1072,5; 528,5; 1638,01 cm<sup>-1</sup>. Pada spektrum HAp-9 juga tidak terdapat spektra HAp memiliki adanya gugus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, dan OH<sup>-</sup>.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan maka dapat disimpulkan bahwa hidroksiapatit dapat disintesis dari cangkang telur ayam (*Gallus gallus*) dengan metode pengendapan basah. Suhu sintering mempengaruhi karakteristik hidroksiapatit yang dihasilkan. Hidroksiapatit yang dihasilkan memenuhi standar ISO apabila digunakan sebagai implant tulang. Hasil analisis FTIR menunjukkan gugus fungsional karakteristik untuk hidroksiapatit yaitu gugus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, dan OH<sup>-</sup>

## UCAPAN TERIMAKASIH

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada DRPM yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah Penelitian Dasar.

## DAFTAR PUSTAKA

- Agrawal, K., Singh, Gurbhinder., Puri, D., Prakash, S., 2011. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10, (8): 727-734.
- Anglescu., Ungureanu, D.N., Anghelina, F.V. 2011. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Obtained In Different Experimental Conditions. *The Scientific Bulletin of Valahia University Materials and Mechanics* 6.

## Prosiding

Seminar Nasional Kimia dan Pembelajarannya (SNKP) 2019

Malang, 03 November 2019

---

- Bagno, A and Bello, Di. 2004. Surface Treatments and Roughness Properties of Ti-Based Biomaterials. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 15, (9): 935-49
- Cahyaningrum. S.E, Herdyastuty, N, Devina, B dan Supangat, D, 2017 Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Wet Precipitation Method, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **299** 012039
- Dorozhkin, Sergery. 2010. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials*, 31.
- Lett, J Anita., Ravichandran, K., Sundareswari, M. 2015. The study on the synthetic methodologies for manoeuvring the morphology crystallinity and particle size of hydroxyapatite. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7 (2): 231-239.
- Michal, Wojasinski. 2015. Lecithin-Based Wet Chemical Precipitation of Hydroxyapatite Nanoparticles. *Colloid Polymer Science*, 293 (5): 1561–1568.
- Mucalo, Michael. 2015. *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications*. United Kingdom: Woodhead Publishing.
- Naik, Kiran Suresh. 2014. *Sintering of Ceramic Materials Under Electric Field*. Italy: University of Trento.
- Suryadi, 2015. Sintesis Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit Proses Pengendapan Kimia Basah. *Tesis*. Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- Wang, L. and Nancollas, G. H. 2010. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. *Chemical Reviews*, 108, 11 2008), 4628-46.
- Wei, Z., Xu, C., and Li, B., 2009. Application of Waste Eggshell as Low-Cost Solid Catalyst for Biodiesel Production. *Bioresour Technol*, 100(11), 2883-2885.
- Yuwanta, T. 2010. *Telur dan Kualitas Telur*. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.