

## Pembuatan *Hydroxyapatite* dari Limbah Cangkang Telur Bebek Menggunakan Metode Sol Gel dengan Pelarut Asam Nitrat

Nadilla Jelsi Noviyana<sup>1\*</sup>, Alda Ellysia Ayudya Putri<sup>2</sup> dan Sutiyono<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Program Studi Teknik Kimia Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur

\*Email: [sutiyonosoeip13@gmail.com](mailto:sutiyonosoeip13@gmail.com)

### Abstract

*This study aims to analyze the effect of nitric acid concentration and stirring speed on the Ca/P molar ratio in hydroxyapatite synthesis through the formation of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) derived from duck eggshell waste, as well as to evaluate its crystal characteristics. The synthesis process consisted of three stages: eggshell calcination, PCC synthesis using HNO<sub>3</sub> as a solvent, and hydroxyapatite synthesis via the sol-gel method at pH 9. The variables investigated were nitric acid concentration (0.2–0.6 M) and stirring speed (300–500 rpm). Characterization was conducted using XRF, XRD, and SEM analyses. The results showed that increasing nitric acid concentration and stirring speed tended to decrease the Ca/P molar ratio. The best condition was obtained at 0.6 M HNO<sub>3</sub> and a stirring speed of 500 rpm, yielding a Ca/P molar ratio of 4.1599 and a crystal size of 116.3322 nm with a rough granular morphology. However, the obtained Ca/P ratio is significantly higher than the stoichiometric hydroxyapatite standard (1.67) according to ISO 13175:2015, indicating that the synthesized product does not yet meet the required criteria for ideal bone biomaterials. These findings suggest that although process parameters significantly influence hydroxyapatite characteristics, further optimization is required, particularly in controlling calcium and phosphate composition, to achieve the standard Ca/P ratio.*

*Keywords: Duck eggshell, hydroxyapatite, pcc, ca/p ratio, sol-gel method*

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh konsentrasi asam nitrat dan kecepatan pengadukan terhadap rasio mol Ca/P pada sintesis *hydroxyapatite* melalui pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) berbasis limbah cangkang telur bebek, serta mengkaji karakteristik kristalnya. Proses sintesis dilakukan melalui tiga tahap, yaitu kalsinasi cangkang telur, sintesis PCC menggunakan pelarut HNO<sub>3</sub>, dan sintesis *hydroxyapatite* dengan metode *sol-gel* pada pH 9. Variasi yang digunakan meliputi konsentrasi HNO<sub>3</sub> (0,2–0,6 M) dan kecepatan pengadukan (300–500 rpm). Karakterisasi dilakukan menggunakan XRF, XRD, dan SEM. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi asam nitrat dan kecepatan pengadukan cenderung menurunkan rasio mol Ca/P. Kondisi terbaik diperoleh pada konsentrasi HNO<sub>3</sub> 0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm dengan rasio mol Ca/P sebesar 4,1599 serta ukuran kristal sebesar 116,3322 nm dengan morfologi permukaan kasar berbentuk granula. Namun demikian, nilai rasio Ca/P yang dihasilkan masih jauh di atas standar *Hydroxyapatite* stoikiometrik (1,67) sesuai ISO 13175:2015, sehingga menunjukkan bahwa produk yang diperoleh belum memenuhi kriteria sebagai biomaterial tulang yang ideal. Temuan ini mengindikasikan bahwa meskipun parameter proses berpengaruh signifikan terhadap karakteristik *hydroxyapatite*, diperlukan optimasi lebih lanjut, khususnya dalam pengendalian komposisi ion kalsium dan fosfat, untuk mencapai rasio Ca/P yang sesuai standar.

Kata kunci: Cangkang telur bebek, *hydroxyapatite*, pcc, rasio ca/p, sol-gel

## 1. Pendahuluan

*Hydroxyapatite* merupakan senyawa kristalin dengan rumus kimia  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  yang dikenal sebagai komponen utama penyusun tulang dan gigi [1]. Material ini banyak dimanfaatkan dalam bidang biomaterial, khususnya untuk aplikasi ortopedi dan rekayasa jaringan tulang, karena memiliki sifat biokompatibel dan mampu mendukung proses regenerasi jaringan keras. Kebutuhan terhadap material pengganti tulang terus meningkat seiring dengan bertambahnya kasus kerusakan tulang akibat kecelakaan, penyakit, maupun gangguan degeneratif. Oleh karena itu, pengembangan *hydroxyapatite* dari sumber yang murah, melimpah, dan ramah lingkungan menjadi topik yang penting untuk dikaji.

*Hydroxyapatite* dapat disintesis dari berbagai bahan yang mengandung kalsium, seperti kalsium nitrat, kalsium hidroksida, kalsium karbonat, tulang, terumbu karang, kulit kerang, maupun cangkang telur [1]. Di antara berbagai sumber tersebut, limbah cangkang telur bebek memiliki potensi yang besar karena kandungan kalsium karbonatnya tinggi dan ketersediaannya cukup melimpah. Berdasarkan data Badan Pusat Statistik (BPS) tahun 2022, produksi telur bebek di Indonesia mencapai 355.187,10 ton, sehingga limbah cangkang yang dihasilkan juga sangat besar. Secara umum, cangkang telur menyusun sekitar 9–12% dari total berat telur [2]. Jumlah tersebut menunjukkan bahwa limbah cangkang telur bebek berpotensi dimanfaatkan sebagai bahan baku bernilai tambah, sekaligus mengurangi beban limbah lingkungan.

Potensi tersebut semakin kuat karena cangkang telur bebek diketahui memiliki kandungan  $\text{CaCO}_3$  yang sangat tinggi. Cangkang telur bebek mengandung kalsium karbonat sebesar 98,5%, sehingga sangat prospektif sebagai prekursor kalsium dalam sintesis *hydroxyapatite* [3]. Selain melimpah, pemanfaatan limbah cangkang telur bebek juga sejalan dengan upaya pengembangan material berbasis sumber daya alam yang ekonomis dan berkelanjutan. Dengan demikian, pemilihan limbah cangkang telur bebek tidak hanya

didasarkan pada ketersediaannya, tetapi juga pada komposisi kimianya yang mendukung pembentukan *hydroxyapatite*.

Dalam proses sintesis *hydroxyapatite*, pemilihan metode sangat menentukan karakteristik produk yang dihasilkan, seperti rasio Ca/P, ukuran kristal, kemurnian, dan morfologi partikel. Salah satu metode yang banyak digunakan adalah metode *sol-gel*, karena memiliki beberapa keunggulan, antara lain proses yang relatif sederhana, suhu operasi yang lebih rendah dibandingkan metode lain, serta kemampuan menghasilkan material dengan homogenitas yang baik. Metode ini juga dinilai lebih efektif dalam mengontrol pembentukan struktur material, sehingga berpotensi menghasilkan *hydroxyapatite* dengan karakteristik yang lebih sesuai untuk aplikasi biomaterial. Oleh sebab itu, setelah mempertimbangkan potensi bahan baku yang kaya kalsium, metode *sol-gel* dipilih sebagai pendekatan sintesis yang relevan dalam penelitian ini.

Pada penelitian ini, sintesis *hydroxyapatite* dilakukan menggunakan pelarut  $\text{HNO}_3$  dan prekursor fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Penggunaan  $\text{HNO}_3$  bertujuan untuk membantu melarutkan sumber kalsium sehingga ion  $\text{Ca}^{2+}$  lebih mudah bereaksi dalam sistem, sedangkan  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  digunakan sebagai sumber fosfat untuk pembentukan senyawa *hydroxyapatite*. Pengaturan pH hingga mencapai pH 9 penting dilakukan agar karakteristik *hydroxyapatite* yang terbentuk menjadi lebih baik [4]. Selain itu, *hydroxyapatite* yang berasal dari bahan alami dinilai memiliki respons biologis yang baik karena komposisinya lebih dekat dengan material biologis alami [3].

Variabel yang dikaji dalam penelitian ini adalah pengaruh konsentrasi  $\text{HNO}_3$  dan kecepatan pengadukan terhadap rasio mol Ca/P *hydroxyapatite* yang dihasilkan. Konsentrasi asam memengaruhi kelarutan ion kalsium selama proses sintesis, sedangkan kecepatan pengadukan berperan dalam meningkatkan homogenitas pencampuran ion kalsium dan fosfat. Kedua parameter tersebut sangat penting karena akan memengaruhi pembentukan fase

*hydroxyapatite*, tingkat kemurnian produk, serta kesesuaian rasio Ca/P terhadap nilai teoritis.

Proses kalsinasi berfungsi untuk menghilangkan ion karbonat yang dapat mengganggu pembentukan *hydroxyapatite*, sehingga perlakuan suhu dan waktu kalsinasi yang tepat sangat berpengaruh terhadap karakteristik produk akhir [5]. Sementara itu, sintesis *hydroxyapatite* dengan metode presipitasi dilaporkan masih menghasilkan kemurnian yang relatif rendah, yaitu sekitar 69,87%, akibat terbentuknya kontaminan selama proses berlangsung [6]. Temuan tersebut menunjukkan bahwa masih diperlukan metode sintesis yang mampu menghasilkan *hydroxyapatite* dengan kualitas yang lebih baik.

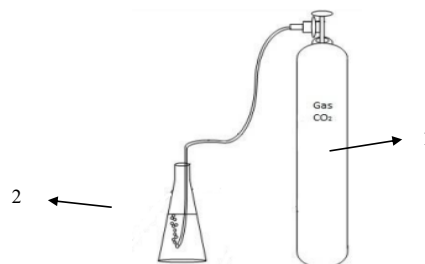
Berdasarkan uraian tersebut, penelitian ini dilakukan untuk memanfaatkan limbah cangkang telur bebek sebagai sumber kalsium dalam sintesis *hydroxyapatite* serta untuk menganalisis pengaruh konsentrasi  $\text{HNO}_3$  dan kecepatan pengadukan terhadap rasio mol Ca/P dan karakteristik kristal yang dihasilkan melalui metode *sol-gel*. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan biomaterial berbasis limbah yang lebih bernilai guna dan berpotensi menghasilkan *hydroxyapatite* dengan karakteristik yang lebih baik.

## 2. Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan untuk mensintesis *hydroxyapatite* dari limbah cangkang telur bebek melalui pembentukan PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*) sebagai bahan antara. Bahan baku utama berupa limbah cangkang telur bebek diperoleh dari Jl. Mojosari, Kecamatan Sumpalsuko, Kabupaten Lumajang. Bahan kimia yang digunakan meliputi asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) sebagai pelarut prekursor kalsium, amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) sebagai pengatur pH basa, gas  $\text{CO}_2$  untuk proses karbonasi, akuades sebagai pelarut, dan diamonium hidrogen fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  sebagai sumber fosfat.

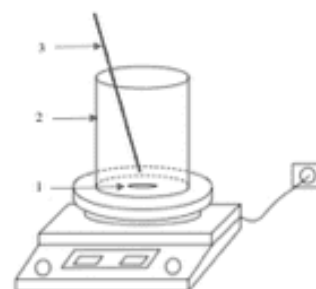
### 2.1. Rangkaian Alat

Peralatan utama yang digunakan dalam penelitian ini meliputi gelas beker, erlenmeyer, tabung gas  $\text{CO}_2$ , gelas ukur, labu ukur, corong kaca, pipet, *magnetic stirrer*, furnace, oven, ayakan 100 mesh, alu dan mortar, neraca analitik, kertas saring, dan kertas pH. Rangkaian alat untuk sintesis PCC melalui metode karbonasi ditunjukkan pada Gambar 1, yang terdiri atas tabung gas  $\text{CO}_2$  yang dihubungkan ke erlenmeyer berisi larutan hasil pelarutan cangkang telur.



Gambar 1. Rangkaian Alat Sintesis PCC dengan Metode Karbonasi

Pada rangkaian ini, gas  $\text{CO}_2$  dialirkan ke dalam larutan untuk memfasilitasi pembentukan endapan PCC melalui proses karbonasi. Sementara itu, rangkaian alat untuk sintesis *hydroxyapatite* dengan metode *sol-gel* disajikan pada Gambar 2, yang terdiri atas *beaker glass* yang ditempatkan di atas *magnetic stirrer* dan dilengkapi termometer. Rangkaian ini digunakan untuk menjaga homogenitas campuran reaktan serta memantau kondisi suhu selama proses sintesis berlangsung.



Gambar 2. Rangkaian Alat Sintesis *Hydroxyapatite* dengan Metode Sol Gel

## 2.2. Prosedur Penelitian

Penelitian dilakukan dalam tiga tahap utama, yaitu kalsinasi cangkang telur, sintesis PCC, dan sintesis *hydroxyapatite*. Pada tahap kalsinasi, cangkang telur bebek yang telah dicuci terlebih dahulu dijemur selama 1 hari, kemudian dihancurkan dan diayak hingga lolos ayakan 100 mesh. Serbuk hasil pengayakan selanjutnya dikalsinasi dalam furnace pada suhu 900°C selama 3 jam. Tahap ini bertujuan untuk mengubah kandungan kalsium karbonat dalam cangkang menjadi kalsium oksida yang lebih reaktif. Produk hasil kalsinasi kemudian dianalisis menggunakan XRF untuk mengetahui komposisi kimianya.

Tahap berikutnya adalah sintesis PCC. Serbuk hasil kalsinasi dilarutkan dalam larutan HNO<sub>3</sub> 2 M dengan perbandingan 17 g padatan per 300 mL larutan, kemudian diaduk selama 30 menit. Larutan hasil pelarutan disaring untuk memisahkan residu yang tidak larut. Filtrat kemudian dipanaskan hingga 60°C, dan pH larutan diatur menjadi 12 menggunakan NH<sub>4</sub>OH. Setelah itu, gas CO<sub>2</sub> dialirkan ke dalam larutan menggunakan rangkaian alat seperti pada Gambar 1 hingga pH turun menjadi 8, yang menandakan terbentuknya endapan PCC. Endapan yang diperoleh kemudian disaring, dicuci menggunakan akuades hingga mencapai pH netral, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C sampai diperoleh berat konstan.

PCC yang dihasilkan selanjutnya digunakan sebagai prekursor pada sintesis *hydroxyapatite* melalui metode *sol-gel*. Pada tahap ini, PCC dilarutkan dalam larutan HNO<sub>3</sub> dengan variasi konsentrasi 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; dan 0,6 M. Larutan tersebut kemudian dicampurkan dengan larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> sebagai sumber fosfat. pH campuran diatur pada pH 9 menggunakan NH<sub>4</sub>OH. Proses pencampuran dilakukan menggunakan rangkaian alat seperti pada Gambar 2 dengan variasi kecepatan pengadukan 300, 350, 400, 450, dan 500 rpm selama 2 jam. Setelah itu, campuran didiamkan (*aging*) selama 60 jam pada suhu kamar hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk dikeringkan

pada suhu 80°C, kemudian disaring, dicuci hingga pH netral, dan dikeringkan kembali pada suhu 110°C. Tahap akhir dilakukan melalui proses sintering pada suhu 500°C selama 1 jam untuk meningkatkan kerapatan dan kestabilan struktur material *hydroxyapatite* yang dihasilkan.

Kondisi tetap yang digunakan dalam penelitian ini meliputi ukuran ayakan 100 mesh, suhu kalsinasi 900°C, waktu kalsinasi 3 jam, konsentrasi HNO<sub>3</sub> 2 M pada sintesis PCC, waktu pengadukan PCC 30 menit, suhu pemanasan filtrat 60°C, pH filtrat 8, suhu pengeringan PCC 110°C, waktu pengadukan sintesis *hydroxyapatite* 2 jam, waktu *aging* 60 jam, suhu pengeringan gel 80°C, suhu sintering 500°C, dan waktu sintering 1 jam. Adapun variabel yang dikaji dalam penelitian ini adalah konsentrasi HNO<sub>3</sub> pada tahap sintesis *hydroxyapatite* dan kecepatan pengadukan selama proses pembentukan gel.

Karakterisasi dilakukan terhadap bahan baku maupun produk *hydroxyapatite*. Analisis XRF digunakan untuk menentukan komposisi unsur pada cangkang telur bebek dan untuk menghitung rasio mol Ca/P pada produk *hydroxyapatite*. Analisis XRD dilakukan untuk mengidentifikasi fase kristal yang terbentuk serta memperkirakan ukuran kristal, sedangkan SEM digunakan untuk mengamati morfologi permukaan produk *hydroxyapatite*.

## 3. Hasil Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan 3 macam analisis terhadap bahan baku yang digunakan dan produk yang dihasilkan. Uji XRF dilakukan pada bahan baku dan 15 macam variabel produk *hydroxyapatite*. Uji XRD dilakukan pada salah satu produk *hydroxyapatite* untuk mengetahui apakah terbentuk kristal serta ukuran kristal yang terbentuk pada *hydroxyapatite*.

### 3.1. Analisis XRF Bahan Baku Cangkang Telur Bebek

Bahan baku yang digunakan untuk membuat *hydroxyapatite* yaitu cangkang telur bebek yang dihaluskan terlebih dahulu dan diayak hingga 100 mesh. Bahan baku kemudian

dianalisis dengan metode XRF untuk mengidentifikasi komponen yang terkandung pada cangkang telur bebek. Berdasarkan hasil analisis XRF, didapatkan data sebagai berikut:

Tabel 1. Hasil Analisis XRF Cangkang Telur Bebek

Komponen	Hasil Uji (%)
SO <sub>3</sub>	0.24
K <sub>2</sub> O	0.22
CaO	99.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17
CuO	0.059
SrO	0.11

Berdasarkan data hasil analisis tersebut, diketahui bahwa cangkang telur bebek memiliki kandungan CaO yang tinggi yaitu 99,2%. Kandungan kalsium yang tinggi pada cangkang telur bebek sangat berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan *hydroxyapatite*.

### 3.2. Hasil Analisis XRF Produk *Hydroxyapatite*

Produk *hydroxyapatite* yang dihasilkan kemudian dilakukan analisis XRF (*X-Ray Fluorescence*) untuk mengidentifikasi komponen yang terkandung pada produk. Dari data komponen tersebut digunakan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi asam nitrat dan kecepatan pengadukan terhadap rasio mol Ca/P pada *hydroxyapatite*. Berdasarkan hasil analisis XRF, diperoleh data sebagai berikut:

Tabel 2. Hasil Rasio mol Ca/P pada *Hydroxyapatite*

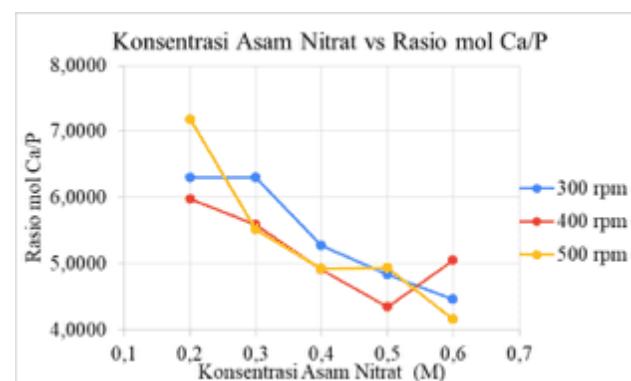
Konsentrasi (M)	Kecepatan Pengadukan (Rpm)	mol Ca	mol P	%Ca	%P	Rasio Mol Ca/P
0.2	300	0.0222	0.0035	88.97	10.9	6.3074
	400	0.0220	0.0037	88.23	11.4	5.9806
	500	0.0224	0.0031	89.92	9.68	7.1782
0.3	300	0.0222	0.0035	88.86	10.9	6.2996
	400	0.0219	0.0039	87.59	12.1	5.5938
	500	0.0217	0.0039	87.13	12.2	5.5188
0.4	300	0.0216	0.0041	86.62	12.7	5.2705
	400	0.0214	0.0044	85.77	13.5	4.9095
	500	0.0215	0.0044	86.12	13.5	4.9295
0.5	300	0.0214	0.0044	85.79	13.7	4.8390
	400	0.0211	0.0048	84.5	15	4.3531
	500	0.0215	0.0044	86.27	13.5	4.9381
0.6	300	0.0212	0.0047	84.78	14.7	4.4567
	400	0.0215	0.0043	86.25	13.2	5.0492
	500	0.0210	0.0050	83.98	15.6	4.1599

Berdasarkan Tabel 2 diperoleh hasil analisis XRF untuk mengetahui komponen yang terkandung pada *hydroxyapatite*. Diketahui data persen massa pada kalsium dan

fosfor yang kemudian diolah untuk menghitung nilai rasio mol Ca/P yang dihasilkan. *Hydroxyapatite* yang memiliki rasio mol Ca/P yang mendekati standar terdapat pada variabel konsentrasi asam nitrat 0,6 M dengan kecepatan pengadukan 500 rpm. Akan tetapi, produk tersebut belum sesuai dengan standar rasio mol Ca/P yang ditentukan. Berdasarkan *International Organization for Standardization* (ISO) 13175 tahun 2015 menyatakan bahwa nilai rasio kalsium dan fosfat untuk material pencacah tulang berbasis *hydroxyapatite* adalah 1,67.

### 3.3. Pengaruh Konsentrasi Asam Nitrat terhadap Rasio mol Ca/P

Gambar 3 menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi asam nitrat cenderung menurunkan rasio mol Ca/P pada *hydroxyapatite* yang dihasilkan. Nilai rasio mol Ca/P diperoleh dari hasil analisis XRF, dengan kondisi terbaik pada konsentrasi HNO<sub>3</sub> 0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm, yaitu sebesar 4,1599. Namun, nilai tersebut masih lebih tinggi daripada rasio Ca/P stoikiometrik *hydroxyapatite*, yaitu 1,67 [7].



Gambar 3. Hubungan antara Konsentrasi Asam Nitrat (M) terhadap Rasio mol Ca/P

Kecenderungan penurunan rasio mol Ca/P ini diduga berkaitan dengan meningkatnya kemampuan asam nitrat dalam melarutkan kalsium, sehingga ion Ca<sup>2+</sup> lebih mudah bereaksi dengan ion fosfat selama proses sintesis. Meski demikian, hasil penelitian ini berbeda dengan laporan Qalbi et al. yang menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi

asam nitrat dapat meningkatkan rasio mol Ca/P [8].

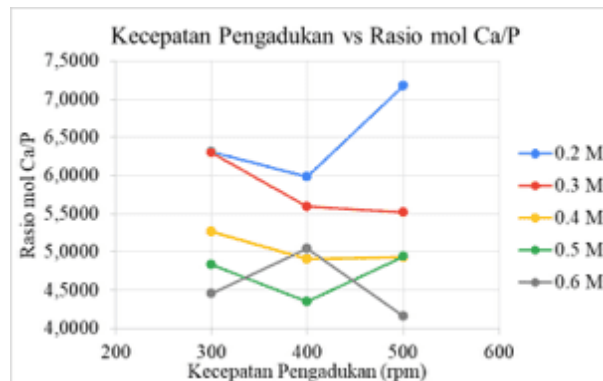
Rasio mol Ca/P yang masih tinggi pada penelitian ini diduga disebabkan oleh kelebihan ion kalsium dalam sistem. Hal ini sejalan dengan hasil analisis XRF bahan baku yang menunjukkan kandungan CaO cangkang telur bebek sangat tinggi, yaitu 99,2%, sehingga kemungkinan menghasilkan ion  $\text{Ca}^{2+}$  berlebih selama proses pelarutan. Akibatnya, tidak seluruh ion kalsium bereaksi sempurna dengan ion fosfat, sehingga rasio Ca/P produk tetap berada di atas nilai standar

Dengan demikian, konsentrasi asam nitrat berpengaruh terhadap rasio mol Ca/P, tetapi optimasi lebih lanjut masih diperlukan agar diperoleh *hydroxyapatite* dengan rasio Ca/P yang lebih mendekati standar [7], [8].

### 3.4. Pengaruh Kecepatan Pengadukan terhadap Rasio mol Ca/P

Gambar 4 menunjukkan hubungan antara kecepatan pengadukan dan rasio mol Ca/P pada *hydroxyapatite* yang dihasilkan. Secara umum, peningkatan kecepatan pengadukan cenderung menurunkan rasio mol Ca/P. Pada penelitian ini, kondisi terbaik diperoleh pada konsentrasi asam nitrat 0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm dengan rasio mol Ca/P sebesar 4,1599. Nilai tersebut lebih baik dibandingkan hasil pada kecepatan pengadukan yang lebih rendah, namun masih belum memenuhi rasio Ca/P stoikiometrik *hydroxyapatite*, yaitu 1,67 [8], [9].

Kecenderungan penurunan rasio mol Ca/P pada kecepatan pengadukan yang lebih tinggi dapat dikaitkan dengan meningkatnya homogenitas campuran reaktan. Pengadukan yang lebih cepat memungkinkan ion kalsium dan fosfat terdistribusi lebih merata di dalam larutan, sehingga peluang terjadinya reaksi pembentukan *hydroxyapatite* menjadi lebih besar. Selain itu, kondisi ini juga dapat membantu mengurangi pengendapan yang tidak sempurna dan menekan terbentuknya fasa lain atau pengotor selama proses sintesis [8].



Gambar 4. Hubungan antara Kecepatan Pengadukan (rpm) terhadap Rasio mol Ca/P

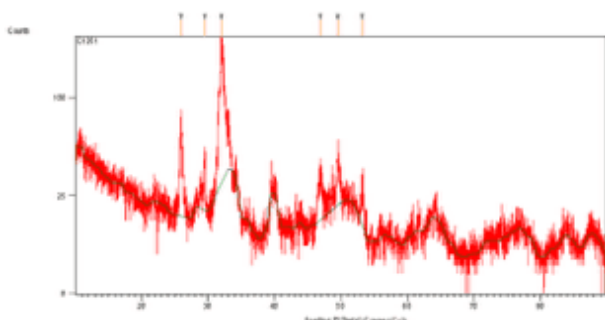
Meskipun demikian, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa peningkatan kecepatan pengadukan saja belum cukup untuk menghasilkan rasio mol Ca/P yang sesuai standar. Hal ini mengindikasikan bahwa terdapat faktor lain yang turut memengaruhi pembentukan *hydroxyapatite*, salah satunya adalah pH sistem reaksi. Pada sintesis *hydroxyapatite*, pH berperan penting dalam mengendalikan reaksi antara ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pada kondisi pH yang kurang optimal, reaksi kedua ion tersebut dapat berlangsung tidak sempurna sehingga menyebabkan rasio Ca/P produk tetap tinggi [9]. Dalam penelitian ini, sintesis dilakukan pada pH 9, sehingga dimungkinkan masih terdapat ion kalsium yang tidak bereaksi sempurna dengan ion fosfat.

Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa kecepatan pengadukan berpengaruh terhadap penurunan rasio mol Ca/P, tetapi belum mampu menghasilkan *hydroxyapatite* dengan komposisi yang mendekati standar. Oleh karena itu, optimasi lebih lanjut terhadap parameter sintesis lain masih diperlukan agar diperoleh *hydroxyapatite* dengan karakteristik yang lebih sesuai.

### 3.5. Hasil Analisis XRD Produk Hydroxyapatite

Gambar 5 menunjukkan pola difraksi XRD *hydroxyapatite* hasil sintesis pada konsentrasi  $\text{HNO}_3$  0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm. Analisis XRD dilakukan untuk mengidentifikasi terbentuknya fase kristalin serta memperkirakan ukuran kristal produk yang dihasilkan.

Berdasarkan pola difraksi pada Gambar 5, teramati beberapa puncak pada sudut  $2\theta$  sebesar  $25,9376^\circ$ ;  $29,5016^\circ$ ;  $32,0324^\circ$ ;  $46,8511^\circ$ ;  $49,5366^\circ$ ; dan  $53,1827^\circ$ . Puncak intensitas tertinggi diperoleh pada  $2\theta$   $32,0324^\circ$ . Keberadaan puncak-puncak difraksi tersebut menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan telah memiliki sifat kristalin. Puncak yang relatif tajam juga mengindikasikan adanya keteraturan struktur kristal pada material *hydroxyapatite* yang terbentuk [10].



Gambar 5. Hasil Pengujian XRD *Hydroxyapatite* Konsentrasi 0,6 M dengan Kecepatan 500 rpm

Identifikasi fase kristal dilakukan dengan membandingkan pola difraksi hasil pengujian dengan data standar JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Kesesuaian posisi puncak utama menunjukkan bahwa senyawa yang terbentuk mengarah pada fase *hydroxyapatite* [11]. Hasil ini mengindikasikan bahwa sintesis menggunakan limbah cangkang telur bebek melalui metode *sol-gel* telah berhasil menghasilkan material *hydroxyapatite* dalam bentuk kristalin.

Ukuran kristal kemudian dihitung menggunakan persamaan Scherrer, dan diperoleh nilai sebesar 116,3322 nm untuk sampel pada konsentrasi  $\text{HNO}_3$  0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm. Nilai tersebut menunjukkan bahwa *hydroxyapatite* yang dihasilkan berada pada rentang mikrokristalin. Ukuran kristal ini menandakan bahwa material memiliki struktur kristal yang relatif stabil, meskipun belum berada pada rentang nanokristalin yang dalam beberapa studi sering dikaitkan dengan luas permukaan yang lebih tinggi dan kemiripan yang lebih dekat dengan mineral apatite alami pada tulang [9], [11].

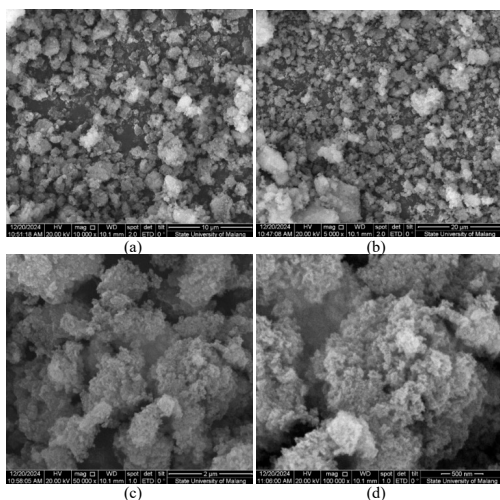
Namun demikian, ukuran mikrokristalin pada penelitian ini tidak dapat secara langsung dinyatakan lebih rendah atau kurang efisien dibandingkan nanokristalin. Karakteristik mikrokristalin dan nanokristalin dapat memberikan sifat yang berbeda, dan kesesuaiannya sangat bergantung pada kebutuhan aplikasi, seperti stabilitas struktur, laju degradasi, bioaktivitas, dan respons biologis material [11]. Oleh karena itu, hasil XRD pada penelitian ini lebih tepat diinterpretasikan sebagai bukti bahwa *hydroxyapatite* telah terbentuk dalam fase kristalin dengan ukuran kristal 116,3322 nm, sementara evaluasi kesesuaiannya untuk aplikasi biomaterial tertentu masih memerlukan pengujian lanjutan.

### 3.6. Hasil Analisis SEM Produk *Hydroxyapatite*

*Hydroxyapatite* pada kondisi konsentrasi  $\text{HNO}_3$  0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm dianalisis menggunakan SEM setelah hasil XRD menunjukkan terbentuknya fase kristalin. Pengujian SEM dilakukan untuk mengamati morfologi permukaan, bentuk partikel, serta kecenderungan aglomerasi pada produk *hydroxyapatite*. Pengamatan dilakukan pada perbesaran  $1000\times$ ,  $5000\times$ ,  $50000\times$ , dan  $100000\times$  sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.

Pada perbesaran rendah ( $1000\times$  dan  $5000\times$ ), sampel menunjukkan adanya penggumpalan partikel yang menandakan terjadinya aglomerasi. Aglomerasi ini menunjukkan bahwa partikel-partikel *hydroxyapatite* tidak terdispersi secara merata dan cenderung bergabung membentuk kumpulan partikel berukuran lebih besar. Kondisi tersebut mengindikasikan bahwa proses pencampuran dan pertumbuhan partikel selama sintesis belum sepenuhnya menghasilkan dispersi yang homogen. Pada perbesaran yang lebih tinggi ( $50000\times$  dan  $100000\times$ ), permukaan partikel tampak kasar dan tersusun atas butiran-butiran kecil berbentuk granula yang cenderung mendekati sferis. Morfologi ini menunjukkan bahwa partikel primer kemungkinan berukuran lebih

kecil, tetapi mengalami penggabungan membentuk aglomerat sekunder.



Gambar 6. Hasil Pengujian SEM *Hydroxyapatite* Konsentrasi 0,6 M dengan Kecepatan 500 rpm (a) SEM dengan perbesaran 1000x (b) SEM dengan perbesaran 5000x (c) SEM dengan perbesaran 50000x (d) SEM dengan perbesaran 100000x

Secara morfologis, hasil ini sejalan dengan laporan bahwa *hydroxyapatite* hasil sintesis *sol-gel* cenderung memiliki bentuk *spherical* menuju granula dengan permukaan partikel yang tidak seragam [12]. Kehadiran aglomerasi pada sampel juga mendukung dugaan bahwa interaksi antarpartikel masih cukup kuat, sehingga partikel primer sulit diamati secara terpisah. Dengan demikian, citra SEM menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan belum memiliki morfologi partikel yang sepenuhnya homogen.

Meskipun demikian, analisis SEM pada penelitian ini masih bersifat semi-kuantitatif karena belum disertai pengukuran distribusi ukuran partikel maupun perhitungan derajat aglomerasi secara numerik. Oleh sebab itu, hasil pengamatan ini baru dapat menegaskan kecenderungan morfologi berupa permukaan kasar, bentuk granula, dan adanya aglomerasi, tetapi belum dapat digunakan untuk menentukan ukuran partikel rata-rata secara pasti. Untuk memperoleh analisis morfologi yang lebih komprehensif, penelitian selanjutnya perlu dilengkapi dengan pengolahan citra SEM menggunakan perangkat lunak analisis ukuran partikel sehingga estimasi

diameter partikel dan tingkat aglomerasi dapat dinyatakan secara kuantitatif.

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, konsentrasi asam nitrat dan kecepatan pengadukan berpengaruh terhadap rasio mol Ca/P *hydroxyapatite* yang disintesis dari limbah cangkang telur bebek melalui metode *sol-gel*. Peningkatan konsentrasi asam nitrat dan kecepatan pengadukan cenderung menurunkan rasio mol Ca/P yang dihasilkan. Kondisi terbaik dalam penelitian ini diperoleh pada konsentrasi  $\text{HNO}_3$  0,6 M dan kecepatan pengadukan 500 rpm dengan rasio mol Ca/P sebesar 4,1599. Namun, nilai tersebut masih belum memenuhi rasio Ca/P standar *hydroxyapatite* stoikiometrik, sehingga produk yang dihasilkan belum sepenuhnya sesuai untuk aplikasi biomaterial tulang.

Berdasarkan analisis XRD menggunakan persamaan Scherrer, *hydroxyapatite* pada kondisi terbaik tersebut memiliki ukuran kristal sebesar 116,3322 nm. Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa produk memiliki morfologi permukaan yang kasar, tersusun atas granula, dan masih menunjukkan kecenderungan aglomerasi. Temuan ini menunjukkan bahwa variasi kondisi sintesis memengaruhi karakteristik kimia dan fisik *hydroxyapatite*, tetapi masih diperlukan optimasi lebih lanjut untuk memperoleh produk dengan rasio Ca/P dan morfologi yang lebih sesuai dengan standar aplikasi.

#### 5. Saran

Sebaiknya menggunakan prekursor fosfat dengan konsentrasi yang lebih tinggi karena ion fosfat yang terkandung pada *hydroxyapatite* masih memiliki kadar yang rendah. Begitu juga dengan pembuatan *hydroxyapatite*, penambahan amonia diatur hingga pH 10 – 11 karena pada pH 9 ion fosfat yang bereaksi dengan kalsium masih terbatas sehingga terdapat sebagian ion kalsium yang tidak bereaksi dengan ion fosfat dan menyebabkan rasio mol Ca/P yang dihasilkan lebih tinggi daripada 1,67.

## 6. Daftar Pustaka

- [1] N. S. Andyana, A. R. Amalia, and K. Sumada, "Kajian Hidroxyapatite dari Cangkang Kupang Putih dan Asam Fosfat," *ChemPro*, vol. 2, no. 3, pp. 1–6, 2021.
- [2] E. Fitriani, S. Isdadiyanto, and S. Tana, "Kualitas Kerabang Telur pada Berbagai Itik Petelur Lokal di Balai Pembibitan dan Budidaya Ternak Non Ruminansia (BPBTNR), Ambarawa," *Bioma Berk. Ilm. Biol.*, vol. 18, no. 2, pp. 107–113, 2016.
- [3] A. R. D. Kartikasari, I.R. Rahman, "Potensi Cangkang Telur Bebek Dan Telur Puyuh Sebagai Antasida Dengan Metode Kapasitas Penetralkan Asam," *J. Ilm. Pharm.*, vol. 8, no. 2, 2021.
- [4] C. S. A. Alpina, A. Yelmida, and Z. Zultiniar, "Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam melalui Proses Sol Gel dengan Variasi PH dan Waktu Aging." Riau University.
- [5] A. Setiawan, W. Widiyastuti, S. Winardi, and A. Nugroho, "Sintesis Biomaterial *Hydroxyapatite* Dengan Proses Flame Spray Pyrolysis Disertai Penambahan Aditif Organik," *Reaktor*, vol. 16, no. 4, pp. 189–198, 2017.
- [6] Y. S. D. Ngapa, "Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit (hap) dari limbah cangkang kerang lokan (*Batissa violacea* l) dengan metode basah presipitasi," *Opt. J. Pendidik. Fis.*, vol. 2, no. 1, pp. 67–74, 2018.
- [7] F. Sitohang and Y. Azis, "Sintesis hidroksiapatit dari precipitated calcium carbonate (PCC) kulit telur ayam ras melalui metode hidrotermal." Riau University, 2016.
- [8] R. D. Agustiyanti, Y. Azis, and Z. Helwani, "Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Ras melalui Proses Presipitasi." Riau University, 2018.
- [9] M. S. Haruda and S. R. Yenti, "Pengaruh pH dan waktu reaksi pada sintesis hidroksiapatit dari tulang sapi dengan metode presipitasi." Riau University, 2016.
- [10] L. Hakim, M. Dirgantara, and M. Nawir, "Karakterisasi struktur material pasir bongkahan galian golongan c dengan menggunakan X-Ray Difrraction (X-RD) di kota Palangkaraya," *J. Jejaring Mat. dan Sains*, vol. 1, no. 1, pp. 44–51, 2019.
- [11] S. E. Cahyaningrum and F. Afifah, "Sintesis Dan Karakterisasi Hidroksiapatit Dari Tulang Sapi (Bos Taurus) Menggunakan Teknik Kalsinasi Synthesis And Characterization Of *Hydroxyapatite* From Cow Bones (Bos Taurus) Using Calcination Techniques," *Unesa J. Chem.*, vol. 9, pp. 189–196, 2020.
- [12] V. D. Putri, "Pengaruh Perbandingan Molar Ca/P Dalam Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat Dari Prekursor Ca (No3) 2.4 H<sub>2</sub>O Melalui Metode Sol-Gel," *J. Katalisator*, vol. 1, no. 2, pp. 1–11, 2016.