

Sintesis kalsium pirofosfat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dari limbah cangkang telur dengan menggunakan metode *solvothermal*

Ihsanul Huda¹, Retno Kusumaningrum², Mi'raj Shabrin Jamil², Wahyu Bambang Widayatno³, Agus Sukarto Wismogroho³, Nurul Taufiqu Rochman⁴, Alfian Noviyanto^{1,2,*}

¹Program Studi Teknik Mesin, Universitas Mercu Buana, Jakarta

²Nano Center Indonesia, Tangerang Selatan

³Pusat Penelitian Fisika, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Tangerang Selatan

⁴Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Tangerang Selatan

e-mail: *a.noviyanto@nano.or.id

Diterima: 19 Maret 2020/ Disetujui: 27 April 2020/ Dipublikasi online: 31 Mei 2020

DOI: <https://doi.org/10.22437/chp.v5i1.8669>

ABSTRAK

Kalsium pirofosfat merupakan salah satu jenis biomaterial. Seperti jenis kalsium posfat yang lainnya, kalsium pirofosfat pun dapat disintesis dengan sumber bahan baku limbah. Kalsium pirofosfat telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode *solvothermal*. Bahan dasar yang digunakan adalah limbah cangkang telur ayam dan bebek. Cangkang telur ayam dan bebek dibersihkan dan digerus, kemudian dikalsinasi pada temperatur 1000°C selama 2 jam untuk mendapatkan serbuk CaO . Serbuk CaO kemudian dicampurkan dengan H_3PO_4 dan dimasukkan ke dalam bejana *solvothermal*. Proses *solvothermal* dilakukan pada temperatur 130°C selama 16 jam. Fasa tunggal CaHPO_4 diperoleh setelah proses *solvothermal*. Kalsinasi serbuk CaHPO_4 dilakukan pada tungku muffle dengan temperatur 800°C selama 2 jam dan kondisi atmosfer biasa. Hasil analisis fasa menunjukkan terbentuknya fasa tunggal kalsium pirofosfat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) tanpa adanya fasa pengotor lainnya. Hasil ini menunjukkan perbandingan Ca dan P adalah 1. Mikrostruktur kalsium pirofosfat yang terbentuk mempunyai ukuran partikel rata-rata 590 ± 43 nm untuk cangkang telur ayam dan 455 ± 32 nm untuk cangkang telur bebek. Studi lebih lanjut diperlukan untuk mendapatkan kondisi optimum dari proses *solvothermal* limbah cangkang telur sehingga bisa didapatkan kalsium pirofosfat yang mempunyai ukuran lebih halus dan seragam.

Kata kunci: cangkang telur ayam, cangkang telur bebek, kalsinasi, kalsium pirofosfat, *solvothermal*

ABSTRACT

Calcium pyrophosphate is one of the biomaterials that can be synthesized from waste. Calcium pyrophosphate was successfully synthesized using *solvothermal* method followed by heat treatment. Raw materials for the synthesis of calcium pyrophosphate were chicken and duck eggshell waste. Prior to *solvothermal*, the eggshell powder was calcined at 1000°C for 2 h in air atmosphere to form CaO . *Solvothermal* was carried out by mixing CaO powder from eggshell with H_3PO_4 to synthesis CaHPO_4 . The temperature and holding time for *solvothermal* process was 130°C and 16 h, respectively. The results showed single phase of CaHPO_4 formed after *solvothermal*. The obtained CaHPO_4 powder was calcined at 800°C for 2 h in air atmosphere. Single phase calcium pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) was observed after heat treatment without any trace of secondary phase. This result indicates that ratio

between Ca dan P was 1. However, the mi-crostructure of calcium pyrophosphate was coarse. The average particle size of calcium pyrophosphate from chicken dan duck was 590 ± 43 dan 455 ± 32 nm, respectively. Therefore, further study is needed to find the optimum condition of solvothermal process for synthesis calcium pyrophosphate from eggshell waste.

Keywords: calcination, calcium pyrophosphate, chicken eggshell, duck eggshell, solvothermal

PENDAHULUAN

Telur merupakan salah satu sumber protein yang banyak dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia. Hal ini dikarenakan harganya yang relatif terjangkau juga ketersediaannya yang melimpah. Efek samping dari konsumsi telur ini adalah limbahnya (dalam bentuk cangkang) yang belum diolah dengan baik, dimana limbah yang dihasilkan dari telur sebanyak 10 % dari produksi telur tersebut. Jika tidak termanfaatkan dengan baik, limbah cangkang telur akan menjadi masalah serius dimasa yang akan datang.

Saat ini, kasus kerusakan tulang di Indonesia masih sering terjadi. Pada umumnya kerusakan tulang yang dialami pasien adalah fraktur sehingga dalam penanganannya memerlukan tindakan medis pembedahan dan juga pencangkokan. Oleh karena itu, kebutuhan akan adanya biomaterial menjadi sangat penting karena sampai saat ini suplai biomaterial masih impor. Untuk itu, para peneliti mengembangkan biomaterial berbasis tulang sapi yang dinamakan allograf (Fitriawan *et al*, 2014; Haris *et al.*, 2016). Kelemahan dari allograf ini adalah karakternya yang bisa berubah dan bisa menyebabkan terjadinya karsinogenik jika ada perbedaan imunitas. Dalam perkembangannya, untuk mengatasi persoalan tersebut dilakukan pembuatan biomaterial sintetik yang diharapkan karakter bahannya diketahui secara pasti sehingga lebih biokompatibel (Purwidanono *et al*, 2009).

Kandungan utama dalam cangkang telur adalah kalsium, dimana kadarnya bervariasi antara 80-95% tergantung dari jenis telurnya. Hal ini menjadikan limbah cangkang telur mempunyai potensi sebagai bahan alternatif dari bahan biokompatibel. Umumnya para peneliti mengolah cangkang kulit telur menjadi hidroksiapatit (Mahreni *et al.*, 2012). Hidroksiapatit adalah mineral kalsium fosfat alami yang merupakan komponen mineral penyusun kerangka vertebrata (Sinambela *et al.*, 2012). Keberadaannya pada kerangka alami membuat hidroksiapatit bersifat bioaktif dalam arti hidroksiapatit dapat membentuk ikatan yang kuat dengan jaringan keras tulang dan gigi. Sifat ini memberikan

hidroksiapatit keunggulan terhadap material artifisial lain yang hanya bersifat biokompatibel dalam arti tidak ditolak oleh sistem pertahanan tubuh (Darwis dan Warastuti, 2008).

Alternatif lainnya untuk pengolahan cangkang telur adalah sintesis kalsium pirofosfat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Kalsium pirofosfat merupakan alternatif material biokompatibel yang setara dengan hidroksiapatit dan bersifat tidak beracun (Safronova *et al.*, 2015). Kalsium pirofosfat merupakan senyawa yang tersusun dari kalsium, fosfat, dan oksigen (Ramadhani *et al.*, 2012). Selain itu, kalsium pirofosfat secara kimia merupakan ikatan kombinasi antara orthophosphates, pyrophosphates, hidrogen, atau hidroksida (Purwasasmita dan Gultom, 2008). Material-material tersebut merupakan bahan utama dalam pembentukan tulang dan enamel gigi. Kalsium pirofosfat pada umumnya dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biomaterial berupa tulang buatan dan gigi manusia (Lin, *et al.*, 1995). Berdasarkan pengetahuan penulis, sampai saat ini pengolahan limbah cangkang telur menjadi kalsium pirofosfat masih jarang ditemui laporannya. Berdasarkan hal tersebut, penelitian ini bertujuan untuk mensintesis kalsium pirofosfat dari limbah cangkang telur dengan menggunakan metode *wet-chemistry*. Metode *wet-chemistry* yang dikenal adalah presipitasi, hydrothermal, sol-gel dan *solvothermal* (Xu *et al.*, 2001; Rissa *et al.*, 2012; Pangastuti *et al.*, 2015; Pawarangan dan Yusuf, 2018). Qi *et al.* (2015) melaporkan sintesis nanostruktur hidroksiapatit menggunakan metode *solvothermal*. Dengan metode ini, berbagai morfologi dari hidroksiapatit dapat disintesis dengan mengontrol waktu *solvothermal*. Selain itu, penggunaan surfaktan f dapat dihindari sehingga metode *solvothermal* ini lebih ramah lingkungan. Berdasarkan hal tersebut, metode *solvothermal* dipilih untuk sintesis kalsium pirofosfat pada penelitian ini dengan menggunakan H_3PO_4 sebagai pelarutnya.

METODOLOGI PENELITIAN

Cangkang telur yang digunakan pada penelitian ini ada dua jenis, yaitu cangkang telur ayam dan cangkang telur bebek. Limbah cangkang telur ini didapatkan dari PT. Nippon Indosari Carpindo yang berlokasi di Serang, Banten. Cangkang telur yang didapatkan dicuci dan dibersihkan untuk menghilangkan kotoran, kemudian dikeringkan di dalam oven dengan temperatur 80°C selama 24 jam. Cangkang telur yang sudah bersih, kemudian digerus menggunakan *diskmill* dan diayak dengan saringan 200 mesh. Selanjutnya cangkang telur tersebut dikalsinasi menggunakan tungku *muffle* pada temperatur 1000°C selama 2 jam.

Kalsinasi ini bertujuan untuk mendapatkan CaO dengan mendekomposisi CaCO_3 dari cangkang telur.

Serbuk CaO yang telah didapatkan dari cangkang telur, dicampur dengan H_3PO_4 (kemurnian 85%) dengan perbandingan Ca dan P adalah 1. Campuran CaO, H_3PO_4 dan aquades diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 15 menit dengan kecepatan pengadukan 600 rpm. Larutan suspensi kemudian dimasukkan ke dalam vessel dan diletakkan di dalam oven. Temperatur oven diset pada 130°C selama 16 jam. Setelah proses *solvothermal* selesai, larutan suspensi disaring dan dicuci dengan aseton kemudian dikeringkan pada temperatur 150°C selama 30 menit. Selanjutnya, serbuk yang didapatkan dari proses *solvothermal* dipanaskan di dalam tungku pada temperatur 800°C selama 2 jam dengan atmosfer udara biasa guna mendapatkan kalsium pirofosfat.

Unsur yang terdapat pada cangkang telur dianalisis menggunakan X-ray fluorescence (XRF, SAE 1000A II, Rigaku, Japan). Fasa yang terbentuk setelah kalsinasi, *solvothermal*, dan setelah pemanasan pada tungku dianalisis menggunakan X-ray diffraction (XRD, PANalytical, Netherldans). Mikrostruktur dari serbuk kalsium pirofosfat diobservasi menggunakan scanning electron microscopy (SEM, Quanta, FEI, USA). Ukuran partikel rata-rata serbuk kalsium pirofosfat dianalisis dengan mengukur 100 partikel pada gambar SEM dan diolah secara statistik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

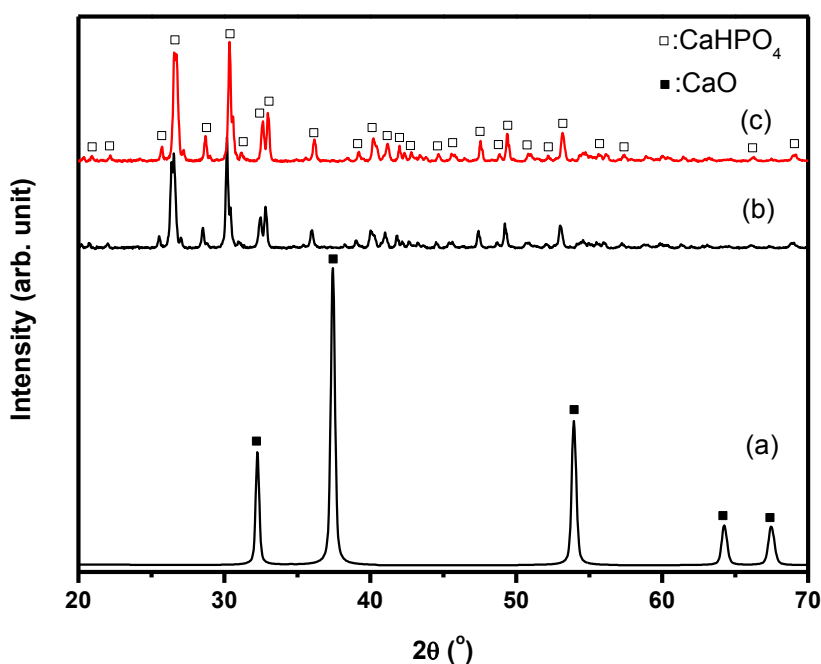
Tabel 1 menunjukkan kandungan unsur dari cangkang telur dan ayam yang dianalisis menggunakan XRF. Kandungan kalsium tertinggi diketahui berasal dari cangkang telur ayam yaitu 91%, sedangkan cangkang telur bebek hanya mempunyai kandungan kalsium sebesar 87%. Selain itu pada cangkang telur ayam tidak didapati adanya pengotor dengan presentase lebih dari 5%. Hal yang bertentangan didapatkan pada cangkang telur bebek, dimana pengotor utamanya adalah zirkonium dengan kandungan sebanyak 10%.

Tabel 1. Analisis unsur cangkang telur ayam dan bebek dengan XRF

Unsur	Ayam (%)	Bebek (%)
Ca	91	87
Ni	1	1
Cu	1	1
Zn	2	1
Zr	2	10
Lainnya	3	

Secara umum, jika dibandingkan dengan kandungan kalsium sisik ikan kurisi (82,31%) (Wibisono *et al.*, 2018), kedua cangkang telur tersebut mempunyai kandungan Ca yang tinggi. Kandungan kalsium yang tinggi dari kedua cangkang telur tersebut menjadikan keduanya sebagai kandidat bahan baku kalsium dan dapat diolah menjadi kalsium pirofosfat.

Proses pengolahan cangkang telur menjadi kalsium pirofosfat melalui beberapa tahapan. Pada tahap pertama, cangkang telur yang telah dibersihkan dan dihaluskan dikalsinasi terlebih dahulu. Proses kalsinasi bertujuan untuk membentuk CaO dengan cara dekomposisi CaCO_3 di cangkang telur. Tujuan lainnya proses kalsinasi adalah untuk menghilangkan senyawa organik. Reaksi dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO dapat dilihat pada persamaan reaksi (1).

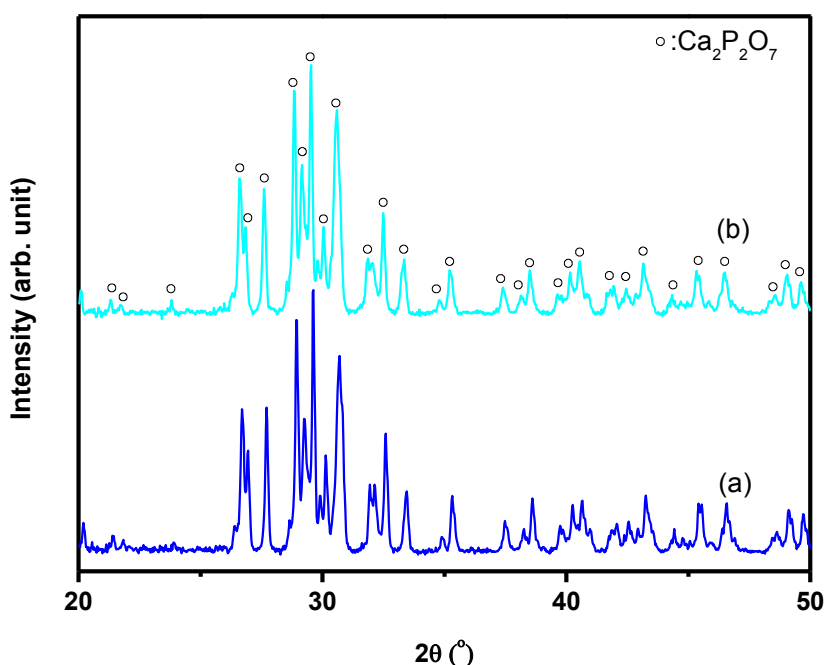


Gambar 1. Pola difraksi (a) cangkang telur ayam setelah kalsinasi dan setelah *solvothermal* (b) cangkang telur ayam dan (c) cangkang telur bebek

Proses dekomposisi reaksi (1) terjadi pada temperatur minimal temperatur 700°C (Lin *et al.*, 1995). Dalam penelitian ini, kalsinasi sampel dilakukan pada temperatur 1000°C selama 2 jam. Dengan ini diharapkan proses dekomposisi akan terjadi dengan sempurna dan senyawa organik lainnya akan menghilang pada saat kalsinasi.

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar x cangkang telur setelah kalsinasi dan *solvothermal*. Fasa tunggal CaO terbentuk dari cangkang telur setelah kalsinasi seperti ditunjukkan pada Gambar 1 (a). Hal ini menunjukkan

proses dekomposisi telah berhasil ditandai dengan tidak didapatinya fasa awal CaCO_3 . Serbuk CaO yang didapatkan dari cangkang telur kemudian direaksikan dengan H_3PO_4 untuk membentuk kalsium pirofosfat melalui proses *solvothermal*. Gambar 1 (b) dan (c) menunjukkan pola difraksi dari cangkang telur ayam dan bebek secara berurutan setelah *solvothermal*. Fasa yang terbentuk dari proses *solvothermal* adalah CaHPO_4 . Fasa ini adalah fasa metastabil dan merupakan prekursor untuk pembentukan kalsium pirofosfat (Tas dan Bhaduri, 2004). Tidak terlihat adanya fasa awal CaO menunjukkan reaksi antara CaO dan H_3PO_4 telah berlangsung dengan sempurna.



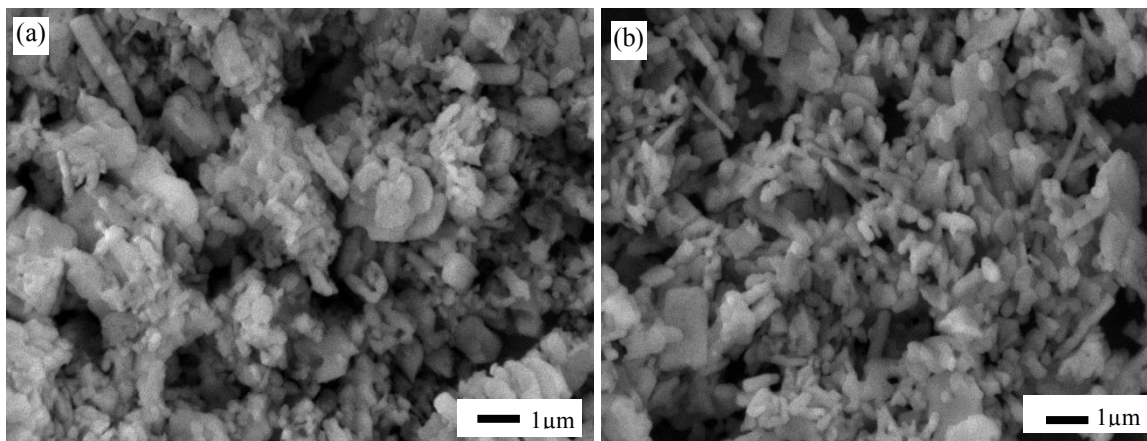
Gambar 2. Pola XRD setelah *solvothermal* dan pemanasan (a) cangkang telur ayam dan (b) cangkang telur bebek.

Pembentukan kalsium pirofosfat dilakukan dengan cara memanaskan serbuk CaHPO_4 hasil *solvothermal* pada temperatur 800°C selama 2 jam. Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar X serbuk hasil pemanasan setelah *solvothermal*. Kalsium pirofosfat telah terbentuk dengan sempurna hasil dari pemanasan serbuk CaHPO_4 baik untuk cangkang telur ayam maupun bebek. Reaksi pembentukan kalsium pirofosfat dapat dilihat pada reaksi (2).



Hasil studi dekomposisi CaHPO_4 menggunakan TG-DTA menunjukkan pembentukan fasa $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ terjadi pada suhu 451°C (Yang dan Wang, 1998). Setelah itu akan terjadi transformasi fasa dari $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pada temperatur 800°C (Yang dan Wang, 1998) atau 850°C (Tas dan Bhaduri, 2004). Karena temperatur

kalsinasi yang digunakan pada studi kali ini adalah 800°C , maka fasa yang akan terbentuk adalah $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dimana hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh (Tas dan Bhaduri, 2004). Selain itu, adanya perbedaan temperatur pembentukan $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bisa dikarenakan beberapa faktor seperti sumber material mentah yang digunakan dan juga metode sintesisnya. Pada studi ini, sumber material yang digunakan adalah limbah cangkang telur, sedangkan penelitian sebelumnya menggunakan CaHPO_4 komersial yang mempunyai kemurnian tinggi. Fasa tunggal kalsium pirofosfat yang terbentuk mengindikasikan kemurnian yang tinggi karena tidak ditemukan adanya fasa pengotor maupun fasa kalsium fosfat lainnya dari proses pemanasan, seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Hal ini juga menunjukkan perbandingan antara Ca dan P sudah sesuai, yaitu 1, sehingga terbentuk $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Tidak ditemukan adanya pengotor maupun fasa kalsium fosfat lainnya dari proses pemanasan menunjukkan perbandingan antara Ca dan P adalah 1.



Gambar 3. Citra SEM serbuk hasil *solvothermal* setelah pemanasan (a) cangkang telur ayam dan (b) cangkang telur bebek.

Gambar 3 menunjukkan mikrostruktur dari kalsium pirofosfat yang berasal dari limbah cangkang telur ayam dan bebek. Terlihat pada Gambar 3 (a), mikrostruktur kalsium pirofosfat dari limbah cangkang telur ayam cenderung memiliki bentuk yang tidak beraturan. Selain itu masih ditemuinya partikel besar dan kecil. Rata-rata ukuran partikelnya adalah 590 ± 43 nm. Umumnya hasil dari proses wet-chemistry mempunyai partikel yang berukuran halus dan seragam. Nanopartikel kalsium pirofosfat didapatkan dengan menggunakan metode sol-gel (Mehdikhani dan Borhani 2015). Dari hasil ini diketahui proses *solvothermal* yang dilakukan belum optimal sehingga perlunya dilakukan penyempurnaan. Gambar 3 (b) merupakan mikrostruktur kalsium pirofosfat yang berasal dari limbah cangkang telur bebek. Walaupun bentuk partikelnya tidak beraturan seperti pada

Gambar 3 (a), akan tetapi kalsium pirofosfat hasil sintesis dari limbah cangkang telur bebek mempunyai kecenderungan berbentuk pipih dan memanjang dengan ukuran partikel rata-rata adalah 455 ± 32 nm. Dibandingkan dengan sintesis dengan menggunakan reaksi padatan (*solid-state reaction*), hasil yang didapatkan dengan metode sintesis *solvothermal* lebih halus. Serbuk kalsium pirofosfat dalam skala mikrometer menggunakan metode reaksi padatan (Kim *et al.*, 2018).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dari penelitian pembuatan sintetis kalsium pirofosfat dari limbah cangkang telur dapat disimpulkan bahwa limbah cangkang telur ayam dan bebek dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan kalsium pirofosfat dengan metode *solvothermal*. Kalsium pirofosfat terbentuk dengan pemanasan CaHPO_4 pada temperatur 800°C selama 2 jam. Tidak ditemukannya fasa pengotor maupun fasa kalsium fosfat lainnya menunjukkan reaksi terjadi dengan sempurna. Akan tetapi ukuran partikel yang didapatkan masih cukup besar yaitu 590 ± 43 dan 455 ± 32 nm berturut-turut untuk cangkang telur ayam dan bebek. Sehingga studi selanjutnya diperlukan untuk mendapatkan proses *solvothermal* yang paling optimum guna mendapatkan kalsium pirofosfat yang berukuran nanometer.

DAFTAR PUSTAKA

- Darwis D., dan Warastuti Y. 2008. Sintesis dan karakterisasi Komposit Hidroksiapatit (HA) sebagai Graft Tulang Sintetik. *J Ilm Apl Isot dan Radiasi* 4:143-153
- Fitriawan M., Amalia S. R., Saputra B.A. 2014. Sintesis hidroksiapatit berbahan dasar tulang sapi dengan metode pretipitasi sebagai kandidate pengganti graft berdasarkan compressive strength. *Pros SNMF* 1-5.
- Haris A., Fadli A., Yenti S.R. 2016. Sintesis Hidroksiapatit dari Limbah Tulang Sapi menggunakan Metode Presipitasi dengan Variasi Rasio Ca/P dan Konsentrasi H_3PO_4 . *J Online Mhs Bid Tek dan Sains* 3:1-10
- Kim D.W., An J.S., Cho I.S. 2018. Effects of Mg dan Sr co-addition on the densification dan biocompatible properties of calcium pyrophosphate. *Ceram Int* 44:9689-9695.
- Lin F-H., Liaw J-R., Hon M-H., Wang C-Y. 1995/ The effects of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ addition on the mechanical properties of sintered $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bioceramic. *Mater Chem Phys* 41:110-116.
- Mahreni, Sulistyowati E., Sampe S., Chandra W. 2012. Pembuatan Hidroksi Apatit dari Kulit Telur. In: *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" 2012*. C07-1-C07-5
- Mehdikhani B., Borhani G.H. 2015. Synthesis nano bio-ceramic powder b-

- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *J Ceram Process Res* 16:308–312
- Pangastuti P., Mudjahid M.N., Ediati R. 2015. Sintesis Zif-8 dengan Metode Solvotermal. *J Sains dan Seni ITS* 4:13–16
- Pawarangan I., Yusuf Y. 2018. Characteristics of hydroxyapatite from buffalo bone waste synthesized by precipitation method. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 432:012044.
- Purwasasmita, B.S., Gultom R.S. 2008. Sintesis dan Karakterisasi Serbuk Hidroksiapatit Skala Sub-Mikron Menggunakan Metode Presipitasi. *J Bionatura* 10:155–167
- Purwidanono, G., Julita H., Saputra D.A. (2009) Pengaruh Variasi HA-TCP (Hydroxy Apatit-Tricalcium Pospat) Terhadap Biokomposit (HA:TCP)-Gelatin-CMC Sebagai Injectable Bone Substitute (IBS). *IJCR-Indonesian J Chem Res* 4:24–30
- Qi C., Zhu Y.J., Ding G.J., Wu, J., Chen F. 2015. Solvothermal synthesis of hydroxyapatite nanostructures with various morphologies using adenosine 5'-monophosphate sodium salt as an organic phosphorus source. *RSC Advances* 5:3792-3798
- Ramadhani I.P., Wahyudi S.T., Dewi S.U. 2012 Sintesis Senyawa Kalsium Fosfat Dengan Teknik Presipitasi Single Drop. *J Biofisika* 8:25–33
- Rissa L. V., Priatmoko S., Harjito. 2012. Sintesis Lapis Tipis Berbasis Nanopartikel Titania Termodifikasi Silika Secara Sol Gel Sebagai Bahan Antifogging. *J MIPA* 35:57–65
- Safronova T. V., Putlyaev V. I., Kurbatova S. A. 2015. Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics. *Inorg Mater* 51:1177–1184.
- Sinambela F., Windarti T., Parsaoran. 2012. Pengaruh Waktu pada Pembentukan Kalsium Fosfat dengan Sistem Membran Selulosa Bakterial. *J Kim Sains dan Apl* 15:105–110
- Tas A. C., Bhaduri S. B. 2004. Chemical processing of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its conversion to hydroxyapatite. *J Am Ceram Soc* 87:2195–2200.
- Wibisono Y., Luh N., Dwijaksana B. 2018. Synthesis dan Sinterability of Hydroxyapatite from Fishery by-products. *J Korean Ceram Soc* 55:570–575
- Xu Y., Wang D., Yang L., Tang H. 2001. Hydrothermal conversion of coral into hydroxyapatite. *Mater Charact* 47:83–87.
- Yang X., Wang Z. 1998. Synthesis of biphasic ceramics of hydroxyapatite dan β -tricalcium phosphate with controlled phase content dan porosity. *J Mater Chem* 8:2233–2237.