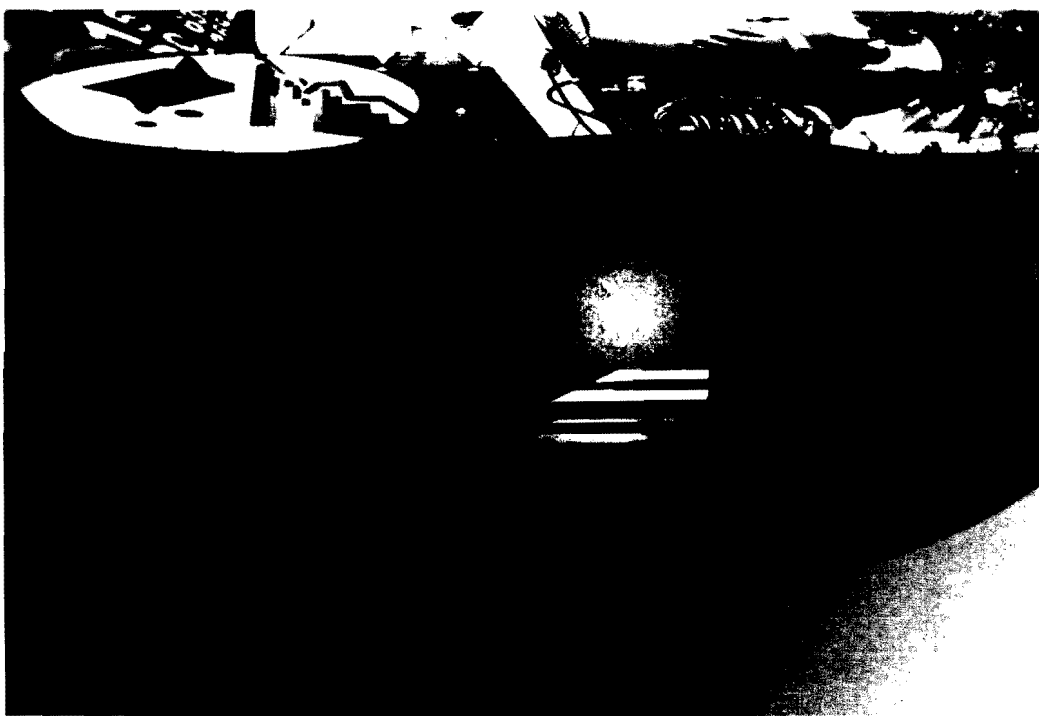


**Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam Bidang  
Energi, Lingkungan dan Pertanian Berkelanjutan**



**BUKU 2**  
**Geofisika dan Meteorologi, Biologi, Kimia,  
Biokimia**

**Diterbitkan Oleh :**



**Institut Pertanian Bogor**  
**Fakultas Matematika dan**  
**Ilmu Pengetahuan Alam**

ISBN: 978-979-95093-8-3

# Seminar Nasional Sains V

10 November 2012

## Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam Bidang Energi, Lingkungan dan Pertanian Berkelanjutan

### Prosiding

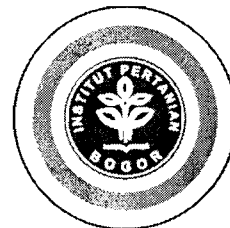
Dewan Editor

Dr. Kiagus Dahlan  
Dr. Sri Mulijani  
Dr. Endar Hasafah Nugrahani  
Dr. Suryani  
Dr. Anang Kurnia  
Dr. Tania June  
Dr. Miftahudin  
Dr. Charlena  
Dr. Paian Sianturi  
Sony Hartono Wijaya, M Kom  
Dr. Tony Ibnu Sumaryada  
Waras Nurcholish, M Si.  
Dr. Indahwati  
Drs. Ali Kusnanto, M Si.



Fakultas Matematika dan  
Ilmu Pengetahuan Alam

**Institut Pertanian Bogor**  
2012



---

Copyright© 2012

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor  
Prosiding Seminar Nasional Sains V " Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam Bidang Energi,  
Lingkungan dan Pertanian Berkelanjutan" di Bogor pada tanggal 10 November 2012

Penerbit : FMIPA-IPB, Jalan Meranti Kampus IPB Dramaga, Bogor 16680

Telp/Fax: 0251-8625481/8625708

<http://fmipa.ipb.ac.id>

Terbit 10 November 2012

xi + 866 halaman

ISBN: 978-979-95093-8-3.

# *Kimia*

# FOSFATISASI KALSIUM KARBONAT CANGKANG TELUR AYAM DAN KAJIANNYA PADA PROSES ADSORPSI LOGAM TIMBAL

Charlena<sup>1)</sup>, Henny Purwaningsih<sup>1)</sup>, Rahmat Hafid<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Departemen Kimia FMIPA IPB

## ABSTRAK

Fosfatasi merupakan teknik umum untuk mereaksikan fosfat dengan kalsium dalam pembuatan senyawaan apatit. Cangkang telur ayam dapat digunakan sebagai sumber kalsium untuk menghasilkan kalsium karbonat dan senyawaan apatit. Selain dapat digunakan untuk keperluan medis, senyawa karbonat dan senyawa apatit juga dapat diaplikasikan untuk keperluan non-medis, misalnya sebagai adsorben. Isolasi kalsium karbonat diperoleh dari pemanasan cangkang telur ayam pada suhu 500 °C selama 2 jam. Fosfatasi kalsium karbonat menggunakan asam fosfat 85% dengan nisbah konsentrasi Ca:P sebesar, 3:2, 4:3, dan 1:1 yang menghasilkan senyawaan apatit seperti trikalsium fosfat (TKP), oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat (OKHP), dan kalsium hidrogen fosfat (KHP). Evaluasi kinerja adsorben kalsium karbonat dan senyawaan apatit menunjukkan bahwa kalsium karbonat memiliki persen adsorpsi logam timbal yang tinggi (97.37%) dibandingkan TKP, OKHP, dan KHP (82.59%, 29.64%, dan 21.54%). Fosfatasi senyawa karbonat akan menghambat adsorpsi ion  $Pb^{2+}$  dalam larutan. Semakin banyak jumlah fosfat yang ditambahkan, maka akan menurunkan persen adsorpsi dan kapasitas adsorpsi.

Kata kunci: fosfatasi, cangkang telur ayam, kalsium karbonat, adsorpsi.

## 1 PENDAHULUAN

Aktivitas industri banyak menimbulkan masalah pencemaran lingkungan, terutama pencemaran perairan. Berbagai konsentrasi ion logam berat yang terlarut dalam limbah industri dapat merusak lingkungan dan menyebabkan gangguan kesehatan. Logam berat yang sering ditemukan dalam limbah industri, di antaranya Pb(II), Cu(II), Fe(II), dan Cr(III) [4]. Logam Pb merupakan salah satu logam berat yang dapat terakumulasi pada organ dalam manusia dan hewan, bersifat toksik, serta mengakibatkan berbagai penyakit serius. Timbal terakumulasi di lingkungan dan tidak dapat terurai secara biologis. Timbal bersifat toksik jika terhirup atau tertelan oleh manusia dan di dalam tubuh akan beredar mengikuti aliran darah, diserap kembali oleh ginjal dan otak, dan disimpan di dalam tulang dan gigi [3].

Baku mutu berdasarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 82 Tahun 2001, untuk kandungan logam Pb pada kategori kelas 1 (air baku air minum, rekreasi air, perikanan air tawar, peternakan, dan pertanian) adalah 0.03 ppm, sedangkan baku mutu berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 51 Tahun 2004 adalah

0.005 ppm untuk kandungan logam terlarut maksimum Pb dalam perairan laut. Oleh karena itu, upaya menurunkan konsentrasi logam tersebut di lingkungan merupakan salah satu usaha yang sangat penting dilakukan saat ini. Berbagai upaya dilakukan dalam penanggulangan masalah logam berat seperti metode fotoreduksi, penukaran ion (resin), pengendapan, elektrolisis, dan adsorpsi [3]. Salah satu metode yang mudah dan ramah lingkungan adalah metode adsorpsi dengan menggunakan adsorben sebagai penjerap logam berat.

Beberapa adsorben telah ditemukan sebagai penjerap logam berat, di antaranya tanah liat, karbon aktif, mineral seperti geotit, hidroksiapatit, dan kalsium karbonat [3]. Penelitian kalsium karbonat dan hidroksiapatit sebagai penjerap logam berat telah dilakukan sebelumnya pada logam timbal dengan kapasitas adsorpsi tertinggi penjerapan timbal sebesar 94.3 mg/g pada karbonat hidroksiapatit (CHAp) [5] dan 268 mg/g pada kalsium karbonat [1]. Hal ini menunjukkan bahwa karbonat hidroksiapatit memiliki penjerapan yang lebih rendah dibandingkan dengan kalsium karbonat. Penelitian Adekola *et al.* [1] menggunakan kalsium karbonat sintesis sebagai adsorben, sedangkan Liao *et al.* [5] melakukan pembuatan karbonat hidroksiapatit dengan nisbah Ca:P 1.67 yang digunakan untuk penjerapan logam timbal. Akan tetapi, Liao *et al.* [5] tidak melihat pengaruh keberadaan fosfat dalam senyawa apatit tersebut. Senyawa apatit dapat berbentuk hidroksiapatit, trikalsium fosfat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, kalsium hidrogen fosfat, dan sebagainya. Keberadaan senyawa apatit bergantung pada nisbah kalsium dan fosfat dalam reaksi pembentukan. Penelitian ini mengisolasi kalsium karbonat yang berasal dari sumber alam yaitu cangkang telur ayam dan mereaksikannya dengan asam fosfat menggunakan nisbah Ca:P 1.5, 1.33, dan 1. Selanjutnya, dilihat pengaruh ragam Ca:P dengan jumlah fosfat yang berbeda terhadap penjerapan logam timbal.

Kalsium karbonat yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari cangkang telur ayam yang difosfatisasi dengan menggunakan  $H_3PO_4$ . Produk hasil fosfatisasi kalsium karbonat adalah trikalsium fosfat (TKP), oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat (OKHP), dan kalsium hidrogen fosfat (KHP) dengan nisbah Ca:P yang berbeda-beda. Perbedaan nisbah Ca:P yang dihasilkan sangat bergantung pada penambahan ion fosfat. Sintesis senyawa apatit dapat dilakukan dengan berbagai cara, yaitu cara kering dan cara basah. Dalam penelitian ini, sintesis senyawa TKP, OKHP, dan KHP menggunakan metode basah, yaitu presipitasi. Keuntungan metode presipitasi adalah mudah mengatur komposisi dan sifat fisik dari senyawa apatit, murah, dan mudah penggunaannya [8].

Penelitian ini bertujuan mendapatkan senyawa kalsium karbonat dan 3 jenis senyawa apatit, yaitu TKP, OKHP, dan KHP dari cangkang telur ayam serta mempelajari pengaruh penambahan fosfat pada kalsium karbonat terhadap penjerapan ion  $Pb^{2+}$  dalam air.

## 2 METODE PENELITIAN

Penelitian yang dilakukan terdiri atas beberapa tahap. Tahap pertama adalah melakukan isolasi kalsium karbonat dari cangkang telur ayam, Tahap kedua adalah melakukan sintesis senyawa apatit dengan cara mereaksikan kalsium karbonat dengan asam fosfat dengan nisbah tertentu untuk menghasilkan TKP, OKHP, dan KHP, Tahap berikutnya adalah melakukan pencirian terhadap produk yang dihasilkan (kalsium karbonat dan senyawaan apatit) menggunakan difraksi sinar-X (XRD). Selanjutnya, semua produk yang dihasilkan dievaluasi kinerjanya terhadap penjerapan ion  $Pb^{2+}$  dan dipelajari pengaruh penambahan fosfat pada kalsium karbonat terhadap kemampuan penjerapannya.

### 2.1 Kalsinasi Cangkang Telur Ayam

Cangkang telur ayam dibersihkan dari kotoran dan membran cangkang dengan cara dicuci menggunakan air bersih dan dilanjutkan dengan pengeringan dalam oven bersuhu  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 1 jam. Cangkang telur yang telah bersih di tumbuk menggunakan mortar hingga halus dengan ukuran 200 mesh. Cangkang telur lalu dikalsinasi pada suhu  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam untuk menghilangkan residu pengotor yang masih tertinggal hingga akhirnya diperoleh kalsium karbonat yang berwarna putih. Pencirian dilakukan pada serbuk cangkang telur ayam awal untuk mengetahui kandungan kalsiumnya, kemudian pencirian menggunakan XRD dilakukan terhadap serbuk cangkang telur ayam hasil kalsinasi untuk memastikan terbentuknya senyawa kalsium karbonat.

### 2.2 Penentuan Kadar Kalsium

Sebanyak 0.1 g sampel serbuk cangkang telur dilarutkan dalam 1 mL  $\text{HNO}_3$  pekat kemudian diencerkan dengan akuades hingga volumenya mencapai 100 mL. Sampel kalsium karbonat dipipet sebanyak 1 mL dan diencerkan hingga volume 100 mL. Penentuan kadar kalsium dilakukan sebanyak 3 kali ulangan. Deret standar  $\text{CaCO}_3$  disiapkan dengan cara yang sama menggunakan deret konsentrasi 0, 2, 4, 8, 12, dan 16 ppm. Sampel dan deret standar yang telah siap kemudian diukur menggunakan *atomic adsorption spectrophotometer* (AAS).

### 2.3 Fosfatisasi Kalsium Karbonat

Kalsium karbonat hasil kalsinasi dari cangkang telur ayam direaksikan dengan asam fosfat dengan nisbah konsentrasi Ca:P sebanyak 3:2, 4:3, dan 1:1. Kalsium karbonat tanpa fosfatisasi digunakan sebagai pembanding. Kalsium karbonat ditimbang sebanyak 2.1000 g, 1.8620 g, 1.4000 g, dan 2.0000 g. Serbuk kalsium karbonat cangkang telur ayam dilarutkan dalam 25 mL etanol 96% kemudian masing-masing dicampurkan dengan 1.5 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % dalam 25 mL etanol 96% dan untuk kalsium karbonat pembanding tidak dicampurkan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 80%.

Proses ini berlangsung dengan peneteskan menggunakan buret. Bersamaan dengan peneteskan dari buret, larutan diaduk dengan kecepatan pengadukan 300 rpm pada suhu 37 °C. Proses dilanjutkan dengan didiamkan (*aging*) pada suhu ruang selama 24 jam dalam wadah tertutup aluminium foil. Sampel hasil *aging* dihomogenisasi dengan cara diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada suhu 60 °C hingga terbentuk bubur. Selanjutnya sampel dikeringkan pada suhu 1000 °C selama 7 jam untuk sampel Ca:P = 3:2, suhu 100 °C selama 3 jam untuk sampel Ca:P = 4:3, dan suhu 100 °C selama 1 jam untuk Ca:P = 1:1. Sampel kering selanjutnya disaring dengan saringan berukuran 200 mesh.

### 2.4 Pencirian Produk

Pencirian produk yang dihasilkan menggunakan XRD untuk mengetahui fase yang terkandung di dalam produk tersebut. Alat XRD yang digunakan memiliki spesifikasi sebagai berikut: Shimidzu XRD 7000 dengan sumber target CuK  $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Sampel disiapkan sebanyak 2 gram, kemudian dimasukkan dalam kompartemen sampel yang berukuran 2×2 cm<sup>2</sup> pada difraktometer dengan kecepatan baca 2° per menit. Hasil yang diperoleh berupa difraktogram yang menunjukkan fase yang terdapat dalam sampel. Difraktometer sampel selanjutnya dibandingkan dengan data *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) untuk mendapatkan informasi jenis fase yang terdapat dalam sampel.

### 2.5 Penjerapan Ion Timbal

Sebanyak 0.2 g sampel masing-masing dimasukkan ke botol plastik. Larutan stok Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 ppm dimasukkan ke setiap botol sebanyak 25 mL. Botol dikocok selama 1 jam dan dibiarkan selama 24 jam agar terjadi kesetimbangan pada suhu ruang. Suspensi dipisahkan menggunakan sentrifus pada kecepatan 5000 rpm selama 20 menit. Hasil pemisahan disaring menggunakan kertas saring Whatman untuk mendapatkan supernatan.



Selanjutnya, supernatan diukur kandungan timbalnya menggunakan AAS. Penjerapan timbal dihitung berdasarkan selisih antara konsentrasi awal ( $C_0$ ) dan konsentrasi saat kesetimbangan/akhir ( $C_a$ ) tercapai. Selanjutnya persentase adsorpsi dan kapasitas adsorpsi dapat dihitung dengan persamaan,

$$\% \text{ Adsorpsi} = \frac{C_x}{C_0} \times 100\%$$

$$Q = \frac{V(C_0 - C_a)}{m}$$

Keterangan:

$Q$  = kapasitas adsorpsi per bobot sampel (mg/g)

$V$  = volume larutan (mL)

$C_0$  = konsentrasi awal larutan (ppm)

$C_a$  = konsentrasi akhir larutan (ppm)

$C_x$  = konsentrasi terjerap larutan (ppm)

$m$  = massa sampel (g)

### 3 HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1 Isolasi Kalsium Karbonat dari Cangkang Telur Ayam

Secara umum struktur cangkang telur terdiri atas tiga lapisan, yaitu lapisan kutikula, lapisan spons, dan lapisan lamelar. Lapisan kutikula merupakan permukaan terluar yang mengandung sejumlah protein. Lapisan spons dan lamelar membentuk matriks yang dibentuk oleh serat protein yang terikat oleh kalsium karbonat. Cangkang telur mewakili 11% dari total bobot telur dan tersusun oleh kalsium karbonat (94%), kalsium fosfat (1%), material organik (4%), dan magnesium karbonat (1%) [9].

Penelitian ini menggunakan cangkang telur ayam untuk mendapatkan komponen dominan dalam cangkang telur, yaitu  $\text{CaCO}_3$ . Selanjutnya, kalsium karbonat yang diperoleh dimanfaatkan secara langsung dan sebagian lagi dijadikan bahan baku untuk membuat senyawaan apatit yang akan digunakan sebagai penjerap logam  $\text{Pb}^{2+}$  dalam air. Cara sederhana dan yang umum digunakan untuk mendapatkan  $\text{CaCO}_3$  adalah dengan memberi perlakuan pada suhu tinggi. Pembakaran menggunakan suhu tinggi dimaksudkan untuk menghilangkan komponen senyawa pengotor lainnya yang dalam cangkang telur tersebut.

Penelitian Rivera *et al.* [9] menunjukkan bahwa pemanasan cangkang telur pada suhu 450 °C selama 2 jam akan menghilangkan residu magnesium karbonat serta protein

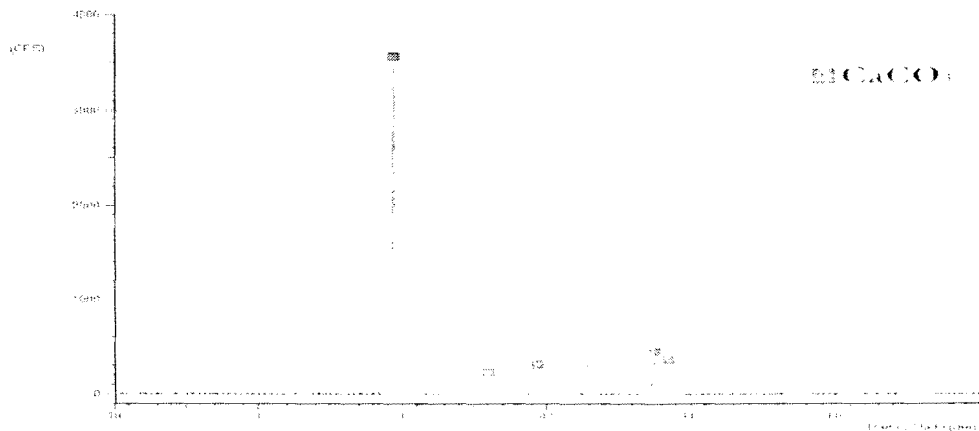
lainnya. Singh dan Mehta (2012) telah melakukan analisis *differential thermal analysis/thermogravimetric analysis* (DTA/TGA) untuk mengetahui dekomposisi termal dari fase yang terdapat pada cangkang telur. Hasil yang diperoleh Singh dan Mehta [10] menunjukkan bahwa antara suhu 750 ° dan 900 °C terjadi penurunan bobot sebesar 39.76% dengan puncak endotermik pada TGA. Pada rentang suhu ini hampir semua kalsium karbonat terurai menjadi kalsium oksida dengan puncak maksimum pada 850 °C. Selanjutnya menunjukkan terjadinya sedikit penurunan bobot karena adanya penguraian sisa kalsium karbonat.

Sigh dan Mehta [10] melakukan kalsinasi cangkang telur dari rentang suhu 400 ° hingga 625 °C dan suhu 650 ° hingga 1000 °C. Pada kalsinasi suhu 400 ° hingga 625 °C diperoleh senyawa kalsium karbonat. Jadi,  $\text{CaCO}_3$  merupakan komponen utama pada cangkang telur yang diperoleh di bawah suhu 650 °C. Berdasarkan hasil penelitian Singh dan Mehta (2012) tersebut, suhu yang digunakan pada saat kalsinasi cangkang telur ayam adalah 500 °C. Diharapkan pada suhu tersebut diperoleh  $\text{CaCO}_3$ .

Difraktogram yang dihasilkan oleh Singh dan Mehta [10], pada suhu kalsinasi yang tinggi, yaitu 650 ° hingga 1000 °C menunjukkan puncak untuk  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca(OH)}_2$ . Peningkatan suhu pada kisaran suhu tersebut mengakibatkan berkurangnya  $\text{CaCO}_3$ . Puncak untuk  $\text{CaCO}_3$  sudah tidak nampak pada suhu di atas 750 °C sementara pada suhu ini akan nampak puncak untuk  $\text{Ca(OH)}_2$ . Hal ini terjadi karena dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menghasilkan  $\text{CaO}$  yang selanjutnya, menyerap air dari permukaan udara dan membentuk  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Kadar Ca pada cangkang telur ditentukan menggunakan AAS, kadar kalsium yang didapatkan sebesar 66.42% (Lampiran 2), sedangkan penelitian Trianita [13] menunjukkan kadar kalsium cangkang kerang darah sebesar 44.39%. Hal ini membuktikan bahwa kadar kalsium pada cangkang telur ayam lebih besar daripada cangkang kerang darah. Pencirian sampel yang dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 2 jam dilakukan menggunakan XRD Shimadzu 7000 dengan rentang pembacaan sudut 2 $\theta$  dari 10-70.

Hasil kalsinasi cangkang telur pada suhu 500 °C menunjukkan adanya kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) (Gambar 1). Interpretasi terhadap difraktogram dilakukan dengan membandingkan data dengan JCPDS 05-0586. Hasil puncak sudut 2 $\theta$  yang diperoleh ialah 29.4386, 36.0411, 39.4602, 43.2016, 47.5658, dan 48.5684 (Lampiran 3).



Gambar 1 Pola difraksi sinar-X kalsinasi cangkang telur pada suhu 500 °C selama 2 jam

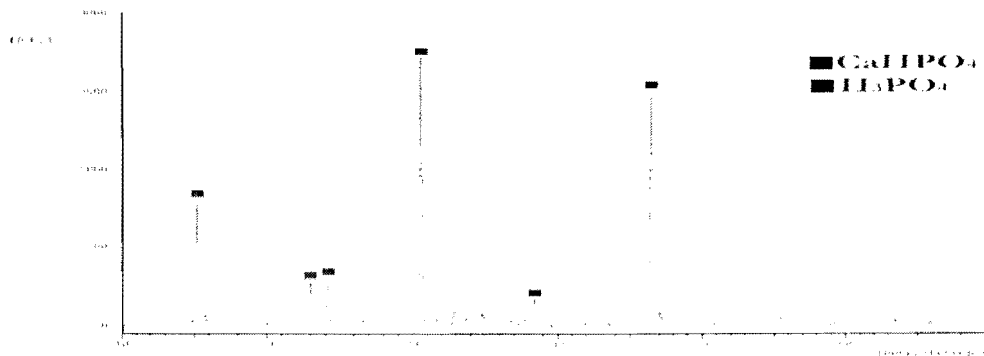
Puncak-puncak yang memiliki lebar puncak yang mengecil menunjukkan bahwa fase amorf semakin berkurang dan fase kristal semakin banyak terbentuk, sedangkan puncak-puncak dengan intensitas sangat kecil tidak diambil karena dianggap sebagai derau [2].

### 3.2 Fosfatisasi Kalsium Karbonat

Sintesis senyawa kalsium fosfat seperti hidroksiapatit dapat dibagi menjadi 2 metode, yaitu metode kering dan metode basah. Metode basah terdiri atas 3 jenis di antaranya metode presipitasi, teknik hidrotermal, dan hidrolisis [8]. Pada penelitian ini digunakan metode basah, yaitu presipitasi. Keuntungan metode presipitasi adalah mudah mengatur komposisi dan sifat fisik hidroksiapatit, murah, dan mudah penggunaannya [8].

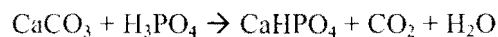
Jumlah  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yang dilarutkan berdasarkan hasil perhitungan stokiometri sehingga menghasilkan nisbah konsentrasi Ca:P sebesar 1:1, 4:3, dan 3:2. Hasil akhir kemudian di kalsinasi sesuai penggunaan. Kalsinasi untuk nisbah 3:2 dilakukan pada suhu 1000 °C untuk mendapatkan senyawa trikalsium fosfat (TKP). Arifianto [2] mengatakan bahwa pembentukan senyawa TKP terjadi pada suhu di atas 1000 °C, kalsinasi nisbah 4:3 dan 1:1 dilakukan pada suhu 100 °C. Penggunaan suhu kalsinasi mengikuti penelitian Thakur [12] untuk mendapatkan senyawa oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat (OKHP) dan kalsium hidrogen fosfat (KHP). Pencirian sampel dilakukan dengan XRD. Pola difraksi disesuaikan dengan JCPDS 02-1350 untuk KHP, JCPDS 29-0359 untuk TKP, dan JCPDS 26-1056 untuk OKHP. Hasil sintesis senyawa sampel terdokumentasikan dalam Lampiran 5. Pola XRD pada Gambar 2 menunjukkan bahwa 3 puncak dengan intensitas tertinggi dimiliki oleh 2 puncak KHP pada  $2\theta$  30.5900 dan 46.5169 serta 1 puncak asam fosfat pada  $2\theta$  15.2518. Puncak sudut  $2\theta$  lain yang

teridentifikasi adalah fase kalsium hidrogen fosfat pada sudut 38.4466, serta fase asam fosfat pada sudut 22.8897 dan 24.2219.

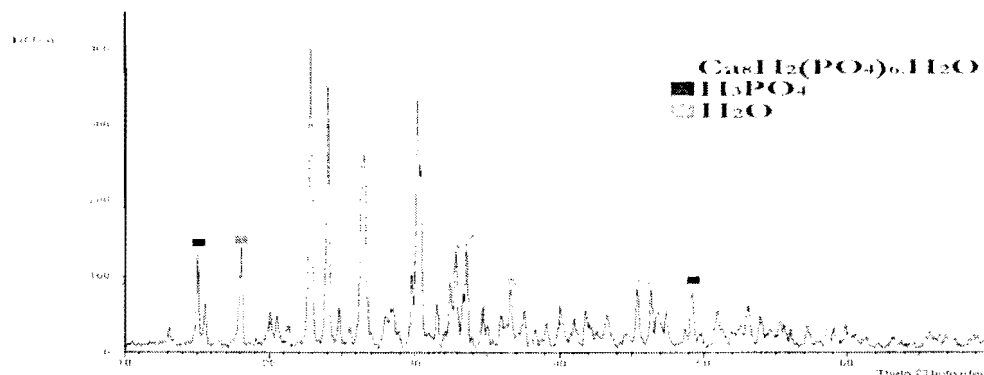


Gambar 2 Pola difraksi sinar-X sintesis kalsium hidrogen fosfat.

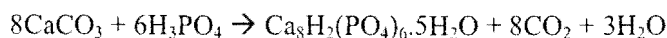
Puncak-puncak fase asam fosfat masih terdeteksi dimungkinkan karena sisa asam fosfat yang tidak habis bereaksi. Jumlah asam fosfat yang ditambahkan tidak tepat pada saat penakaran volume. Hasil pencampuran kalsium karbonat dengan asam fosfat nisbah 1:1 serta konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sebesar 0.25 M sesuai dengan reaksi pembentukan KHP,



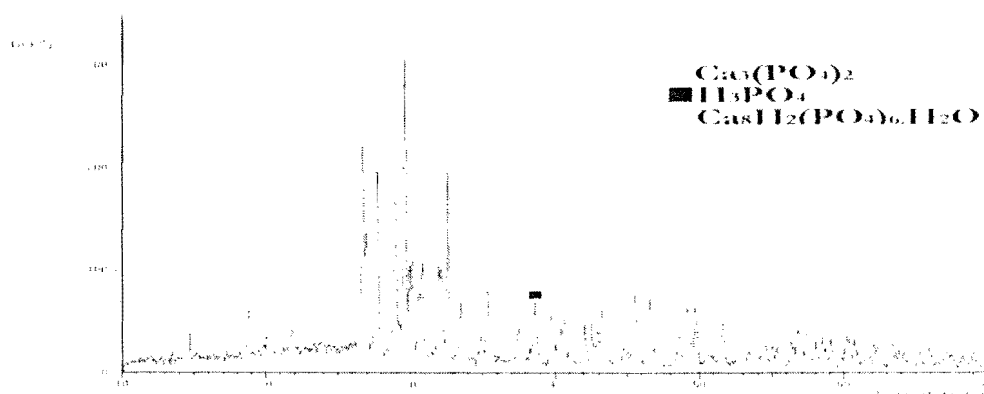
Pola XRD OKHP ditunjukkan pada Gambar 3. Pola XRD menunjukkan fase OKHP pada 3 puncak tertinggi pada sudut  $2\theta$  sebesar 22.9031, 24.1113, dan 30.2387. Fase asam fosfat juga terbentuk pada sudut 15.1302 dan 49.2074, disebabkan karena sisa asam fosfat yang tidak habis bereaksi saat mereaksikan dengan kalsium karbonat. Fase  $\text{H}_2\text{O}$  juga terdapat di 18.1346. Keberadaan  $\text{H}_2\text{O}$  disebabkan oleh keberadaan interaksi dengan udara sesaat sebelum pengukuran XRD.



Gambar 3 Pola difraksi sinar-X sintesis oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat. Oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat dibuat dengan mereaksikan  $\text{CaCO}_3$  0.25 M dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 M pada nisbah 4:3 sesuai dengan reaksi,



Pola XRD TKP pada Gambar 4 menunjukkan 3 puncak tertinggi berasal dari TKP, yaitu pada puncak 29.6174, 27.7354, dan 32.6229. Puncak sudut  $2\theta$  lain yang teridentifikasi menunjukkan fase TKP pada sudut 26.9808, 27.7354, 28.9645, 30.8434, 31.9569, 33.4905, dan 35.3376, sedangkan puncak-puncak lain dianggap sebagai derau. Puncak asam fosfat juga terlihat pada 38.6290, keberadaan asam fosfat yang teridentifikasi menunjukkan adanya sisa asam fosfat yang tidak habis bereaksi. Fase lain OKHP juga terlihat pada puncak sudut 46.5796.



Gambar 4 Pola difraksi sinar-X sintesis trikalsium fosfat.

Trikalsium fosfat dibuat dengan mereaksikan  $\text{CaCO}_3$  0.25 M dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 M pada nisbah 3:2 sesuai dengan reaksi,



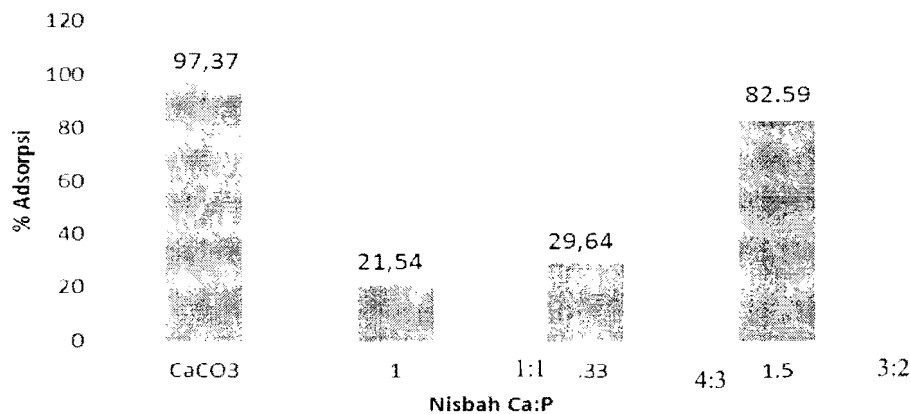
### 3.3 Pengaruh Fosfatasi Kalsium Karbonat dalam Adsorpsi $\text{Pb}^{2+}$

Keberadaan kalsium karbonat pada cangkang telur berpotensi digunakan sebagai penjerap logam berat di antaranya timbal. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa fosfatasi kalsium karbonat menghambat penjerapan  $\text{Pb}^{2+}$  dalam air. Hal ini disebabkan kekuatan ikatan antara kalsium dan gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  lebih kuat dibandingkan dengan gugus  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Fosfatasi menghasilkan senyawa turunan dari hidroksiapatit, yaitu KHP, TKP, dan OKHP. Senyawa kalsium fosfat seperti senyawaan apatit diketahui menjadi bersifat selektif terhadap kation logam divalen. Mekanisme penjerapan terjadi sebagai hasil proses pertukaran ion dengan ion  $\text{Ca}^{2+}$  dalam senyawa apatit. Selain itu, menurut Mobasherpour *et al.* [6] jari-jari ion  $\text{Pb}^{2+}$  (1.19 Å) tidak berbeda jauh dengan  $\text{Ca}^{2+}$  (0.99 Å) sehingga ion  $\text{Pb}^{2+}$  dapat menggantikan ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang berada pada kisi kristal senyawa apatit.

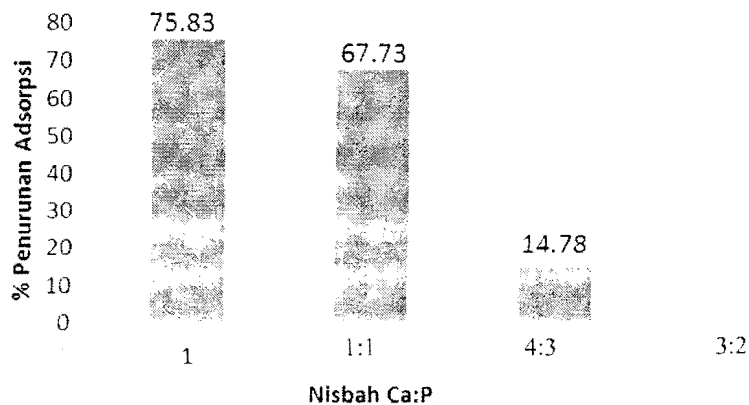
Hasil penelitian juga menunjukkan penjerapan ion  $Pb^{2+}$  dalam air oleh kalsium karbonat sangat efektif dengan penjerapan ion  $Pb^{2+}$  yang cukup besar, namun kapasitas penjerapannya menjadi terhambat atau mengalami penurunan seiring dengan penurunan nisbah Ca:P dari senyawa apatit yang terbentuk dari reaksi fosfatisasi kalsium karbonat oleh asam fosfat.

Efek penambahan fosfat pada kalsium karbonat akan memperkecil nisbah Ca:P sampel. Persentase penjerapan ion  $Pb^{2+}$  dalam air menurun seiring dengan penurunan nisbah Ca:P. Hal ini menunjukkan bahwa afinitas ion  $Pb^{2+}$  pada permukaan kalsium karbonat berkurang akibat fosfatisasi. Berdasarkan Gambar 5, kalsium karbonat terfosfatisasi dalam nisbah Ca:P = 3:2 menghasilkan TKP yang menunjukkan persentase adsorpsi 82.59%, Kalsium karbonat dengan nisbah Ca:P = 4:3 menghasilkan OKHP menunjukkan persentase adsorpsi 29.64%. Kalsium karbonat dengan nisbah Ca:P = 1:1 menghasilkan kalsium hidrogen fosfat yang menunjukkan persentase adsorpsi 21.54%, sementara kalsium karbonat murni tanpa penambahan fosfat menunjukkan persentase adsorpsi sangat tinggi, yaitu 97.37%.



Gambar 5 Hubungan nisbah Ca:P dengan % adsorpsi.

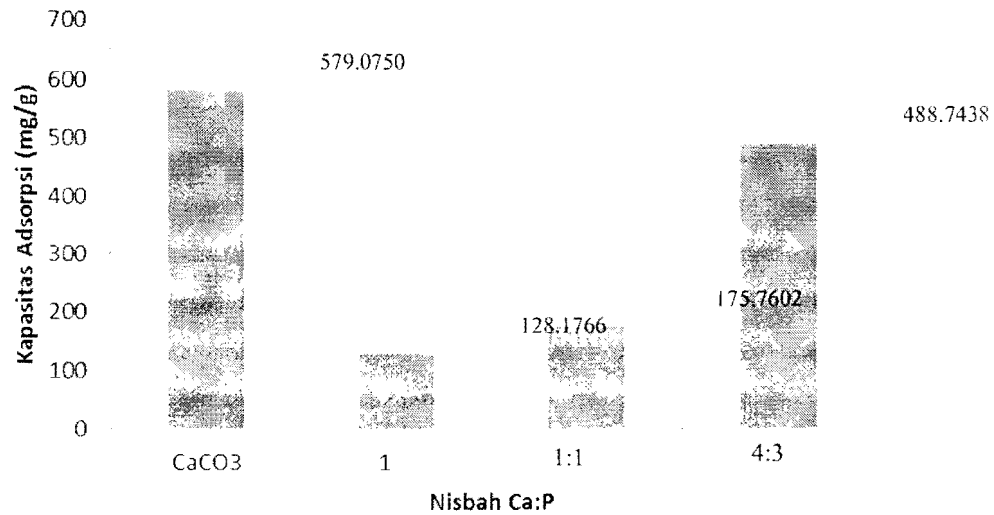
Penurunan persen penjerapan oleh kalsium karbonat akibat pengaruh adanya fosfat pada permukaan kalsium karbonat disajikan pada Gambar 6,



Gambar 6 Hubungan nisbah Ca:P dengan % penurunan adsorpsi.

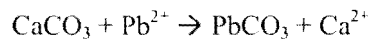
Senyawa dengan nisbah Ca:P yang kecil mengakibatkan besarnya persen penurunan adsorpsi timbal. Senyawa KHP dengan nisbah 1:1 menunjukkan persen penurunan adsorpsi sebesar 75.83%, OKHP dengan nisbah 4:3 menunjukkan persen penurunan adsorpsi sebesar 67.73%, dan TKP dengan nisbah 3:2 menunjukkan persen penurunan adsorpsi sebesar 14.78%. Keberadaan fosfat pada kalsium karbonat dengan nisbah Ca:P yang semakin kecil mengakibatkan penurunan persen penyerapan oleh kalsium karbonat semakin besar.

Konsentrasi  $Pb^{2+}$  yang terjerap pada TKP sebanyak 3.9295 ppm, OKHP sebanyak 1.4103 ppm, KHP sebanyak 1.0249 ppm, sedangkan kalsium karbonat tanpa perlakuan penambahan fosfat dapat menyerap  $Pb^{2+}$  sebanyak 4.6326 ppm. Berdasarkan gambar 7 kapasitas adsorpsi yang didapatkan dari penelitian ini sebesar 488.7438 mg/g pada TKP, 175.7602 mg/g pada OKHP, 128.1766 mg/g pada KHP, dan 579.0750 mg/g pada kalsium karbonat murni. Hasil kapasitas adsorpsi  $Pb^{2+}$  pada kalsium karbonat cangkang telur lebih besar dibandingkan kalsium karbonat sintesis. Adekola *et al.* [1] menggunakan kalsium karbonat sintesis hasil pengendapan larutan  $Na_2CO_3$  dan  $CaCl_2$  dengan nilai kapasitas adsorpsi 268 mg/g.



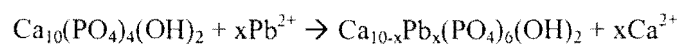
Gambar 7 Hubungan nisbah Ca:P dengan kapasitas adsorpsi (mg/g).

Selama proses penjerapan pada kalsium karbonat menurut Yavuz *et al.* [14], terjadi reaksi



Mekanisme ini tidak menghasilkan perubahan pH yang jauh antara sebelum dan sesudah kesetimbangan penjerapan  $\text{Pb}^{2+}$  (Lampiran 6). Ketika permukaan  $\text{CaCO}_3$  terlapisi oleh  $\text{Pb}^{2+}$ , akan terbentuk permukaan  $\text{PbCO}_3$  yang menjadi dominan hingga proses kesetimbangan terjadi. Proses terjadi karena reaksi pertukaran kation antara  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ , karena kedua atom tersebut memiliki jari-jari ion yang hampir mirip.  $\text{Pb}^{2+}$  dapat menggantikan  $\text{Ca}^{2+}$  dari permukaan sistem karena tetapan hasil kali kelarutan produk dari  $\text{PbCO}_3$  ( $\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-13}$ ) lebih kecil dari  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_{sp} = 3.8 \times 10^{-9}$ ), sehingga ketika larutan  $\text{Pb}^{2+}$  ditambahkan pada  $\text{CaCO}_3$  maka  $\text{Pb}^{2+}$  akan mengendap menjadi  $\text{PbCO}_3$ .

Penambahan fosfat pada kalsium karbonat akan menghasilkan senyawa turunan hidroksiapatit, yaitu kalsium hidrogen fosfat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, dan trikalsium fosfat yang menyebabkan terjadinya penghambatan dalam penjerapan ion  $\text{Pb}^{2+}$  dalam larutan. Mobasherpour *et al.* [6] dalam penelitian penjerapan Pb pada senyawa apatit, yaitu hidroksiapatit menyimpulkan bahwa terjadinya penjerapan karena ion  $\text{Pb}^{2+}$  akan terserap pada permukaan HAp dan bertukarnya dengan ion  $\text{Ca}^{2+}$  dengan persamaan reaksi.



Keterangan: x bernilai 0 sampai 10 tergantung dari waktu reaksi dan kondisi percobaan.



Proses penjerapan pada penelitian Mobasherpour *et al.* [6] dapat terjadi karena reaksi tukar ion  $Pb^{2+}$  dengan kompleks antara permukaan kalsium, fosfat, dan grup hidroksi dalam HAp atau terjadinya pengendapan dari fase baru  $Ca_{10-x}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$  hasil dari reaksi  $Pb^{2+}$  dengan HAp. Penelitian tersebut menunjukkan tidak bertukarnya secara keseluruhan ion  $Ca^{2+}$  dengan ion  $Pb^{2+}$  dalam reaksi. Kation  $Ca^{2+}$  masih ada dalam produk akhir reaksi, hal ini dikarenakan adanya kompleks dengan  $PO_4^{2-}$  dalam HAp yang membuat  $Ca^{2+}$  sulit terlepas. Kerangka reaksi kalsium karbonat dan HAp pada penjerapan  $Pb^{2+}$  menunjukkan bahwa permukaan kalsium karbonat lebih memiliki afinitas tinggi terhadap  $Pb^{2+}$  dibandingkan senyawaan apatit trikalsium fosfat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, dan kalsium hidrogen fosfat. Hal ini dikarenakan ikatan  $PO_4^{3-}$  dengan  $Ca^{2+}$  lebih kuat dibanding  $CO_3^{2-}$  dengan  $Ca^{2+}$  yang menyebabkan pelepasan  $Ca^{2+}$  dari permukaan Ca-P lebih sulit dibandingkan pelepasan  $Ca^{2+}$  dalam  $CaCO_3$ .

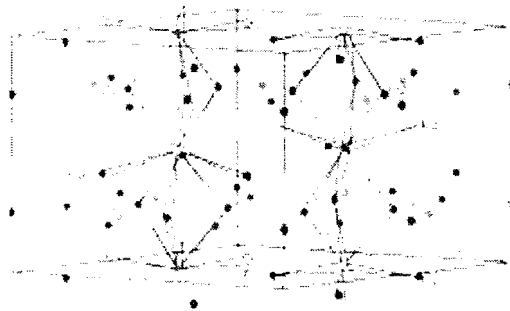
Senyawa apatit kalsium fosfat mempunyai empat fase kristal, yaitu kalsium hidrogen fosfat dihidrat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, trikalsium fosfat, dan hidroksiapatit dengan struktur kristal dan parameter kisi ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1 Formula kimiadan struktur kristal kalsium fosfat [7].

Nama	Ca:P	Struktur Kristal	Parameter kisi
Hidroksiapatit	1.67	Heksagonal	$a=b=9.42 \text{ \AA}$ $c=6.88 \text{ \AA}$
Kalsium hidrogen fosfat	1	Monoklinik	$a=5.81 \text{ \AA}$ $b=15.18 \text{ \AA}$ $c=6.24 \text{ \AA}$ $\beta=116,4^\circ$
Oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat	1.33	Triklinik	$a=19.87 \text{ \AA}$ $b=9.63 \text{ \AA}$ $c=6.88 \text{ \AA}$

			$\alpha = 89.3^\circ$
			$\beta = 92.2^\circ$
			$\gamma = 108.9^\circ$
			$a = 10.3 \text{ \AA}$
Trikalsium fosfat	1.5	Rombohedral	$b = 10.3 \text{ \AA}$
			$c = 37.0 \text{ \AA}$

Hidroksiapatit merupakan senyawa kompleks dengan struktur kristal heksagonal yang dipandang sebagai struktur kristal ideal (*closed-packed*) dengan  $a = b = 9,423 \text{ \AA}$  dan  $c = 6.881 \text{ \AA}$  [7].



Gambar 8 Struktur kristal hidroksiapatit [7].

Berdasarkan Gambar 8 menunjukkan bahwa keberadaan atom-atom pada hidroksiapatit tersusun kompak sehingga proses pelepasan  $\text{Ca}^{2+}$  untuk menggantikan  $\text{Pb}^{2+}$  sulit terjadi, sedangkan pada kalsium karbonat yang merupakan senyawa ion dapat mudah terionisasi sehingga  $\text{Ca}^{2+}$  lebih mudah tergantikan oleh  $\text{Pb}^{2+}$ . Senyawa kalsium hidrogen fosfat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, dan trikalsium fosfat yang merupakan turunan hidroksiapatit juga merupakan senyawa kompleks yang susunan atom pada kristal tersusun kompak, sehingga sulit terjadinya pelepasan atom  $\text{Ca}^{2+}$ . Selain itu, menurut Soesilowati dan Suhandi [11], dikatakan bahwa salah satu peranan fosfat adalah sebagai bahan perekat dalam keramik karena memiliki daya rekat tinggi dan bersifat bioaktif pada persenyawaan apatit. Kemampuan daya rekat fosfat yang kuat pada keramik atau HAp mendukung bahwa afinitas Ca lebih tinggi terhadap fosfat. Hasil ini penelitian ini mendukung hasil penelitian yang disampaikan Thakur *et al.* [12] menyampaikan bahwa penyerapan logam berat divalent lainnya, yaitu kadmium oleh kalsium karbonat menjadi terhambat akibat adanya perlakuan penambahan fosfat.

## 4 SIMPULAN DAN SARAN

### 4.1 Simpulan

Kalsium karbonat didapatkan dari cangkang telur ayam dengan kalsinasi suhu 500 °C selama 2 jam. Senyawaan apatit dalam bentuk trikalsium fosfat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, dan kalsium hidrogen fosfat didapatkan dengan mereaksikan kalsium karbonat cangkang telur ayam dan asam fosfat menggunakan nisbah konsentrasi Ca:P 3:2, 4:3, dan 1:1. Kalsium karbonat yang dihasilkan sangat baik dalam menjerap logam timbal dengan persen adsorpsi 97.37% dan kapasitas adsorpsi 579.0750 mg/g. Sedangkan, kisaran persen adsorpsi pada trikalsium fosfat, oktakalsium hidrogen fosfat pentahidrat, dan kalsium hidrogen fosfat berturut-turut, yaitu 82.59%, 29.64%, dan 21.54% dengan kapasitas adsorpsi berturut-turut, yaitu 488.7438 mg/g, 175.7602 mg/g, dan 128.1766 mg/g. Aplikasi penambahan fosfat pada kalsium karbonat yang membentuk senyawaan apatit dapat menghambat penjerapan logam timbal. Semakin banyak fosfat akan mengurangi nilai perbandingan Ca:P pada sampel sehingga mengurangi persen adsorpsi dan kapasitas adsorpsi.

### 4.2 Saran

Kontrol pH perlu diperhatikan untuk mengetahui pH optimum pada penjerapan. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap kemampuan kapasitas adsorpsi optimum dari sampel dengan menambah variasi jumlah konsentrasi awal dari larutan Pb. Selain itu, kekuatan ikat antara kalsium dan fosfat perlu dihitung sebagai pendukung kuantitatif penghambat penjerapan.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Adekola FA, Salam NA, Adegoke HI, Adesola M, Adekeye JID. 2012. Removal of Pb(II) from aqueous solution by natural and synthetic calcites. *Bull Chem Soc Ethiop* 26: 195-210.
- [2] Arifianto. 2006. Pengaruh atmosfer dan suhu sintering terhadap komposisi pelet hidroksiapatit yang dibuat dari sintesa kimia dengan media air dan sbf [skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.

- [3] Agustiningtyas Z. 2012. Optimasi adsorpsi ion Pb(II) menggunakan zeolit alam termodifikasi ditizon [skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- [4] Inglezakis VJ, Stylianou MA, Gkantzou D, Loizidou MD. 2007. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination* 210: 248-256.
- [5] Liao, Zheng W, Li X, Yang Q, Yue X, Guo L, Zeng G. 2010. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. *J Hazard Mater* 177: 126-130.
- [6] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. 2011 Potential of nano crystalline hydroxyapatite for lead (II) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and Adsorption isotherm study. *Afri J Pure App Chem* 5: 383-392.
- [7] Nurmawati M. 2007. Analisis derajat kristalinitas, ukuran kristal dan bentuk partikel mineral tulang manusia berdasarkan variasi umur dan jenis tulang [skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- [8] Pankaew P, Hoonnivathana E, Limsuwan P, Naemchanthara K. 2010. Temperature effect on calcium phosphate synthesized from chicken eggshells and ammonium phosphate. *J Appl Sci* 10: 3337-3342.
- [9] Rivcra EM, Araiza M, Brostow W, Castano VM, Diaz-Estrada JR, Hernandez R, Rodriguez JR. 1999. Sythesis of hydroxyapatite from eggshells. *Mater Let* 41: 128-134.
- [10] Sigh V, Mehta N. 2012. Synthesis of nano crystalline hydroxyapatite from eggshells by combustion method. *Inter J Sci Eng Investigations* 1: 92-94.
- [11] Soesilowati, Suhandi. 2008. Peran fosfat dalam keramik. *Jurnal Keramik dan Gelas Indonesia* vol. 17 No.2.
- [12] Thakur SK, Tomar N K, Pandeya S B. 2005. Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. *Geoderma* 130: 240- 249.
- [13] Trianita VN. 2012. Sintesis hidroksiapatit berpori dengan porogen polivinil alkohol dan pati [skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- [14] Yavuz O, Guzel R, Aydin F, Tegin I, Ziyadanogullari. 2007. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish J of Environ Stud* 16: 467-471.