

Pengaruh Sintering dan Penambahan Senyawa Karbonat pada Sintesis Senyawa Kalsium Fosfat

Kiagus Dahlan, Setia Utami Dewi

Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan IPA, Institut Pertanian Bogor
Kampus IPB Darmaga, Bogor
E-mail: kiagusd@yahoo.com

Abstrak. Senyawa kalsium fosfat merupakan salah satu biomaterial yang banyak digunakan untuk rekonstruksi tulang karena bersifat biokompatibel dan memiliki komposisi kimia yang mendekati komposisi kimia komponen yang ada pada tulang manusia. Senyawa ini dapat disintesis dari berbagai *precursor* kalsium dan fosfat. Dua fasa kalsium fosfat yang banyak diaplikasikan pada proses rekonstruksi tulang adalah hidroksiapatit dan β -trikalsium fosfat. Sumber kalsium yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari cangkang telur ayam dan sumber fosfatnya dari asam fosfat (H_3PO_4). Sintesis dilakukan menggunakan metoda presipitasi dengan meneteskan senyawa fosfat pada senyawa kalsium oksida yang didapat dari proses kalsinasi cangkang telur ayam. Pada sintesis ini juga ditambahkan senyawa natrium bikarbonat dan diamati pengaruhnya. Penambahan ini bertujuan untuk memudahkan terbentuknya hidroksiapatit. *Sintering* dilakukan pada suhu sampai $1000^\circ C$ selama 2 sampai 10 jam. Dari karakterisasi menggunakan XRD (*X ray diffractometer*) diperoleh hasil bahwa penambahan natrium bikarbonat menghasilkan sampel yang didominasi oleh fasa hidroksiapatit sebesar 89% dengan derajat kristalinitas sekitar 79%. Sintesis tanpa penambahan natrium bikarbonat dan tanpa pengendapan menghasilkan fasa β -trikalsium fosfat. Lama *sintering* juga terlihat pengaruhnya. Semakin lama waktu *sintering* semakin banyak pula β -trikalsium fosfat yang dihasilkan. *Sintering* selama 9,5 jam menghasilkan 89% β -trikalsium fosfat dengan derajat kristalinitas sekitar 86%. Hasil yang serupa juga didapatkan ketika sampel diendapkan terlebih dahulu sebelum *sintering*.

Kata Kunci: kalsium fosfat, biomaterial, hidroksiapatit, trikalsium fosfat, *sintering*, presipitasi.

PENDAHULUAN

Tulang manusia merupakan komposit yang mengandung 70% mineral dan 30% matriks. Senyawa mineral yang berada di dalam tulang pada umumnya berbentuk senyawa kalsium. Kalsium pada tulang ini berikatan dengan gugus-gugus senyawa, antara lain fosfat, hidroksil, dan karbonat. Senyawa kalsium di dalam tulang yang banyak berikatan dengan fosfat disebut dengan kalsium fosfat. Senyawa kalsium fosfat ini memberikan sifat keras di dalam tulang [1]. Mineral-mineral yang akan digunakan untuk implantasi tulang tentunya harus memiliki komposisi yang menyerupai komposisi tulang. Pada umumnya biomaterial yang banyak

digunakan untuk implant adalah keramik karena keramik memiliki kekerasan yang tinggi, bersifat isolator, dan tidak korosi. Contoh material keramik yang biokompatibel dan bioaktif adalah *hydroxyapatite* (HA) dan *tricalcium phosphate* (TCP). HA dan TCP banyak digunakan untuk implantasi tulang karena kedua material tersebut memiliki komposisi kimia yang menyerupai komponen yang ada dalam tulang.

HA merupakan senyawa kalsium fosfat yang paling stabil, akan tetapi tingkat kelarutannya jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan TCP, sehingga sulit terdegradasi dalam tubuh. Salah satu polimorf TCP yang banyak digunakan adalah β -*tricalcium phosphate* (β -TCP) [2].



Material ini bisa disintesis dari senyawa kalsium dan fosfat. Berbeda dengan senyawa fosfat, senyawa kalsium banyak didapat di alam sehingga bisa diperoleh dari bahan alami. Contohnya adalah cangkang telur ayam. Cangkang telur ayam bisa digunakan sebagai prekursor kalsium karena memiliki kandungan 94% kalsium karbonat, 1% kalsium fosfat, 4% material organik dan 1% magnesium karbonat [3]. Selain itu, cangkang telur ayam juga mudah diperoleh. Pembuatan kalsium fosfat menggunakan limbah cangkang telur ayam diharapkan dapat menghasilkan biomaterial yang harganya terjangkau masyarakat.

Dalam tulisan ini akan dilaporkan hasil kajian dalam pembuatan senyawa kalsium fosfat dengan menggunakan sumber kalsium dari cangkang telur ayam. Selain itu, akan dipelajari juga pengaruh penambahna senyawa karbonat, yaitu *Natrium Hydrogen Carbonat* (NaHCO_3) dan pengaruh *sintering* dalam pembuatan biokeramik kalsium fosfat.

METODE PENELITIAN

Sebelum kalsinasi, cangkang telur ayam dibersihkan terlebih dahulu dari membran dan kotoran makro. Setelah itu cangkang telur ayam tersebut dikeringkan di udara terbuka dan dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 5 jam dengan laju kenaikan suhu $5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Hasil kalsinasi tersebut kemudian dihaluskan dengan menggunakan mortar sehingga diperoleh bubuk kalsium oksida (CaO).

Sintesis kalsium fosfat dilakukan dengan metode presipitasi pada suhu ruang dan selama pencampuran dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 300 rpm. Prekursor fosfat yang digunakan adalah asam fosfat (H_3PO_4). Sebelum presipitasi berlangsung, gelas piala yang berisi suspensi CaO ditutup menggunakan

gabus yang dilapisi *aluminium foil* dan dialiri dengan gas nitrogen selama 5 menit.

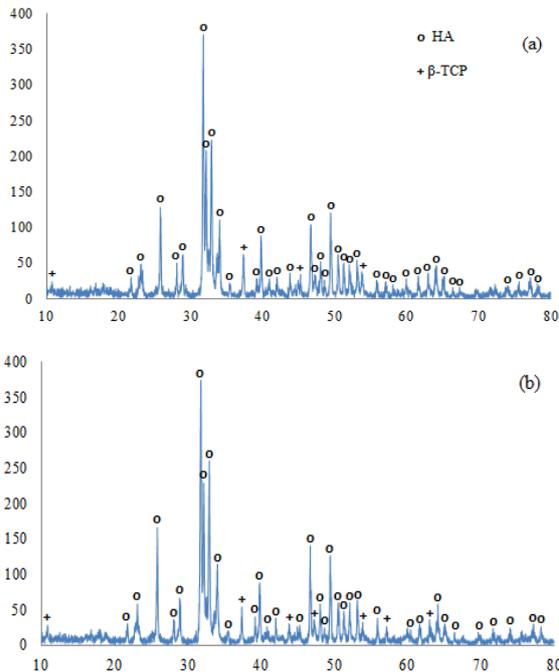
Sintesis dengan penambahan NaHCO_3 dilakukan dengan cara mencampurkan 100 ml larutan H_3PO_4 0.8 M dengan 100 ml larutan NaHCO_3 0.8 M kemudian campuran ini ditambahkan ke dalam 100 ml larutan CaO 1.2 M dengan metode presipitasi. Hasil presipitasi diendapkan selama 6 jam pada suhu kamar. Hasil endapan tersebut kemudian disaring. Selanjutnya, sampel diberi perlakuan *sintering* pada suhu 1000°C selama 2 sampai 10 jam.

Sintesis tanpa penambahan larutan NaHCO_3 dilakukan dengan hanya menambahkan 100 ml larutan H_3PO_4 0.8 M ke dalam 100 ml larutan CaO dengan metode presipitasi. Hasil presipitasi disaring kemudian di-*sintering* pada suhu 1000°C dengan variasi waktu *sintering* 2 jam, 5 jam, 8 jam, dan (8+1,5) jam. Selain itu, juga dilakukan sintesis dengan pengeringan pada suhu 110°C selama 8 jam. Untuk mendapatkan β -TCP murni dilakukan optimasi melalui proses pengendapan terlebih dahulu selama 6 jam pada suhu kamar setelah proses presipitasi berlangsung. Hasil endapan tersebut disaring kemudian di-*sintering* selama 8 jam dan (8+1,5) jam pada suhu 1000°C . Sampel yang didapat, berupa serbuk, dikarakterisasi menggunakan *X ray diffractometer*, XRD-7000 SHIMADZU dengan sumber $\text{CuK}\alpha$, yang memiliki panjang gelombang $1,54056 \text{ \AA}$. Tegangan yang digunakan sebesar 40 kV dan arus generatornya sebesar 30 mA. Pengambilan data difraksi dilakukan dalam rentang sudut difraksi 10° sampai 80° dengan kecepatan baca $0,02^\circ$ per detik. Penentuan fasa senyawa apatit yang didapatkan mengacu pada data *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) dengan nomor 09-0432 untuk HA, dan nomor 09-0169 untuk β -TCP.



HASIL DAN PEMBAHASAN

PENAMBAHAN NaHCO₃



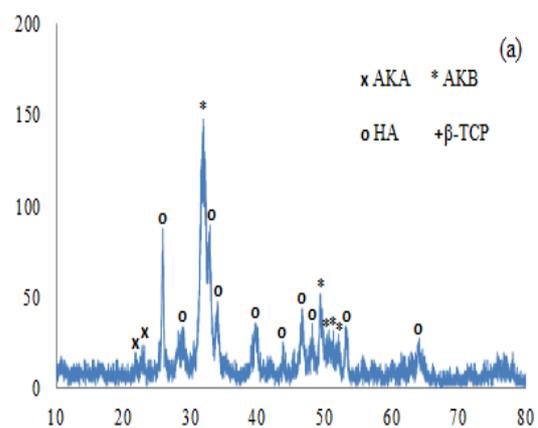
Gambar 10. Pola XRD sampel dengan penambahan NaHCO₃ dengan waktu *sintering* 2 jam (a) dan 8 jam (b)

Gambar 1 memperlihatkan pola XRD untuk sampel dengan penambahan senyawa karbonat NaHCO₃. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa sintesis dengan penambahan larutan NaHCO₃ yang di-*sintering* selama 2 jam, menghasilkan fasa yang terbentuk mayoritas adalah hidroksiapatit dengan intensitas tertinggi terletak pada sudut-sudut 31.797^o, 32.938^o, dan 32.195^o, sedangkan untuk sampel yang di-*sintering* selama 8 jam intensitas tertingginya terletak pada sudut-sudut 31.832^o, 32.977^o, dan 32.224^o. Pada kedua sampel tersebut, ketiga intensitas tertingginya merupakan fasa HA. Fasa trikalsium fosfat juga terbentuk tetapi memiliki intensitas yang sangat rendah yaitu pada sudut-sudut 10.895^o, 37.384^o, 53.854, dan 67.395^o untuk sampel yang di-

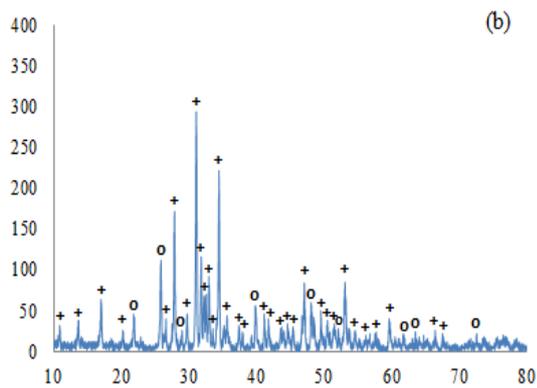
sintering selama 2 jam dan untuk sampel yang di-*sintering* selama 8 jam β-TCP muncul pada sudut-sudut 10.916^o, 37.415^o, 47.307^o, dan 63.058^o. Pada kedua sampel tersebut terbentuk fasa HA sekitar 89%. Terbentuknya fasa HA dengan penambahan NaHCO₃ tampaknya disebabkan oleh reaksi antara CaO, H₃PO₄, dan NaHCO₃ yang menghasilkan larutan NaOH yang bersifat basa kuat yang kemudian memicu terbentuknya HA karena HA sangat stabil pada suasana basa.

TANPA PENAMBAHAN NaHCO₃

Gambar 2 memperlihatkan pola XRD untuk sampel yang disintesis tanpa penambahan natrium hydrogen karbonat dan tanpa *sintering* pada suhu tinggi. Sampel hanya dikeringkan sampai suhu 110^oC. Fasa yang terbentuk masih didominasi HA, tetapi, selain trikalsium fosfat, juga masih ada apatit karbonat tipe A dan tipe B. Sintesis senyawa kalsium fosfat pada suhu rendah selalu menghasilkan apatit karbonat karena gugus hidroksil dan gugus fosfat masih ditempati oleh gugus karbonat [4-6].

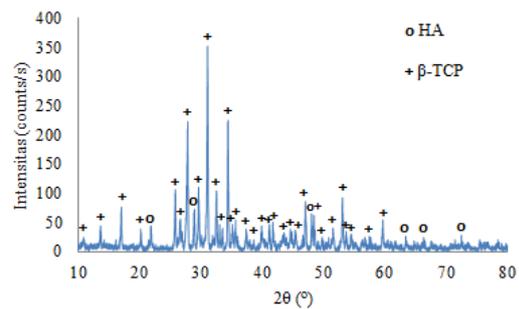


Gambar 11. Pola XRD sampel tanpa penambahan NaHCO₃ dan tanpa *sintering* suhu tinggi



Gambar 12. Pola XRD sampel tanpa penambahan NaHCO_3 dan suhu *sintering* 1000°C selama 5 jam.

Dari Gambar 3, dan setelah dibandingkan dengan Gambar 2, terlihat bahwa pengaruh suhu dan waktu *sintering* sangat berarti. Dari pola XRD pada Gambar 3 tampak bahwa pada suhu *sintering* 1000°C , β -TCP sudah terbentuk dan bahkan sangat dominan. Selain dengan data JCPDS, pola tersebut juga dibandingkan dengan pola XRD β -TCP dari produk komersial (*Septodont*). Hasilnya menunjukkan bahwa pola XRD untuk sampel yang di-*sintering* pada suhu 1000°C mendekati pola XRD β -TCP komersial. Untuk sampel yang di-*sintering* selama 2 jam, intensitas tertingginya terletak pada sudut-sudut 31.224° , 34.575° , dan 28.001° . Untuk sampel yang di-*sintering* selama 5 jam, intensitas tertingginya terletak pada sudut-sudut 31.138° , 34.492° , dan 27.922° , dan untuk sampel yang di-*sintering* selama 8 jam intensitas tertingginya terletak pada sudut-sudut 31.228° , 34.573° , dan 27.937° . Pada ketiga sampel ini, fasa trikalsium fosfat yang terbentuk berada pada kisaran 80-88%. Semakin lama waktu *sintering* tampak semakin tinggi pula prosentase fasa trikalsium fosfatnya. Berbeda dengan hidroksiapatit, fasa trikalsium fosfat memang terbentuk pada suhu yang lebih tinggi [7-9].



Gambar 13. Pola XRD sampel tanpa penambahan NaHCO_3 dengan waktu *sintering* 8 jam ditambah 1.5 jam

Untuk mendapatkan fasa trikalsium fosfat yang lebih murni telah dilakukan beberapa percobaan. Pertama, setelah proses *sintering* selama 8 jam ditambahkan lagi waktu *sintering* selama 1.5 jam untuk menghilangkan fasa HA. Hasil yang didapat, seperti terlihat pada Gambar 4, fasa TCP meningkat menjadi 90%, tetapi masih terdapat fasa HA sebesar 10%.

Pada percobaan kedua dilakukan sintesis β -TCP melalui proses pengendapan terlebih dahulu. Proses pengendapan bertujuan untuk memberikan kesempatan CaO untuk bereaksi dengan H_3PO_4 , sehingga diharapkan β -TCP yang terbentuk semakin banyak. Hasil identifikasi dari pola XRD terlihat bahwa dengan waktu *sintering* 8 jam dan melalui pengendapan terlebih dahulu ternyata β -TCP yang terbentuk masih belum murni juga karena masih terdapat fasa HA.

DERAJAT KRISTALINITAS

Tabel 3. Derajat kristalinitas

Waktu <i>Sintering</i> (jam)	Kristalinitas (%)
2	57.29
5	80.94
8	83.53
(8 + 1.5)	89.11
8 (endapan)	85.88
(8 + 1.5) endapan	90.53



Dari hasil analisis XRD juga dapat diketahui besarnya derajat kristalinitas masing-masing sampel. Derajat kristalinitas menunjukkan fraksi kandungan kristal dalam suatu bahan dengan membandingkan luasan kurva kristal dengan jumlah luasan kurva amorf dan kristal. Besarnya derajat kristalinitas sampel yang disintesis dengan penambahan natrium hydrogen fosfat berada pada kisaran 74-79%. Sedangkan pada proses tanpa penambahan natrium hydrogen fosfat didapatkan derajat kristalinitas yang lebih tinggi, seperti terlihat pada Tabel 1, yang mencapai 90%. Dari Tabel 1 terlihat juga bahwa semakin lama waktu sintering maka derajat kristalinitas sampel yang dihasilkan juga semakin besar.

Pengamatan terhadap ukuran kristal juga memperlihatkan bahwa penambahan NaHCO_3 memperkecil ukuran kristal. Ukuran kristal rata-rata sampel yang disintesis dengan penambahan NaHCO_3 berkisar antara 117-118 nm. Sedangkan sampel yang disintesis tanpa penambahan NaHCO_3 mempunyai ukuran kristal rata-rata sekitar 125-126 nm.

Perhitungan terhadap parameter kisi memperlihatkan hasil yang sangat sesuai dengan ukuran yang sebenarnya. Baik untuk sampel yang disintesis dengan penambahan maupun yang tanpa penambahan NaHCO_3 didapatkan akurasi terhadap nilai sebenarnya di atas 99%.

KESIMPULAN

Sintesis senyawa kalsium fosfat dengan penambahan NaHCO_3 , menghasilkan fasa yang didominasi oleh HA karena adanya pembentukan larutan NaOH yang bersifat basa kuat. Untuk sampel yang di-sintering selama 2 jam diperoleh prosentase HA sebesar 88% dan β -TCP 12%, sedangkan untuk sampel yang di-sintering selama 8 jam dihasilkan HA mendekati 90% dan β -TCP sekitar 10%.

Sintesis kalsium fosfat tanpa penambahan NaHCO_3 , memperlihatkan fasa yang didominasi oleh β -TCP. Untuk sintesis tanpa penambahan NaHCO_3 , didapatkan bahwa semakin lama waktu sintering maka β -TCP yang dihasilkan semakin banyak. Untuk sampel yang di-sintering selama 2 jam dihasilkan 75% β -TCP dan 25% HA, untuk sampel yang di-sintering selama 5 jam dihasilkan 80% β -TCP dan 20% HA, untuk sampel yang di-sintering selama 8 jam dihasilkan 81% β -TCP dan 19% HA, dan untuk sampel yang di-sintering selama (8+1,5) jam dihasilkan 89% β -TCP dan 11% HA. Optimasi sintesis β -TCP juga dilakukan melalui proses pengendapan terlebih dahulu dengan waktu sintering (8+1,5) jam agar prosentase β -TCP yang terbentuk semakin tinggi, dan terbukti bahwa β -TCP yang dihasilkan meningkat menjadi 90% dan sisanya adalah fasa HA sebesar 10%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Jasalesmana, Y. W. Sari, K. Dahlan, D. S. Soejoko (2006). Karakterisasi Pembuatan Komposit Polimer Kalsium Fosfat Karbonat. *Jurnal Biofisika*, Vol. 2, p. 111-112.
- [2] Y. X. Pang, X. Bao, L. Weng (2004). Preparation of Tricalcium Phosphate/Alumina Composite Nanoparticles and Self-reinforcing Composites by Simultaneous Precipitation. *Material Science*, Vol. 39, p. 6311- 6323.
- [3] D. S. R. Krishna, A. Siddharthan, S. K. Seshadri, T. S. S. Kumar (2007). A Novel Route for Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite From Eggshell Waste. *Material Medicine*, Vol 18, p. 1735-1743.
- [4] K. Dahlan, H. I. Fajriah, A. Nurlaila, D. S. Soejoko (2011). Caharacteristics of Calcium Phosphate Compounds Made of CaO and Ca(OH)_2 as Calcium Sources.



Kiagus Dahlan, Setia Utami Dewi: Pengaruh Sintering dan Penambahan Senyawa Karbonat pada Sintesis Senyawa Kalsium Fosfat

- Proceeding International Conference on Quality in Research*, Bali, Indonesia.
- [5] G. Gergely, F. Weber, I. Luka, A. L. Toth, Z. E. Horvath, J. Mihaly, C. Balazsi (2010). Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International*, Vol. 36, p. 803–806.
- [6] P. Hui, S. L. Meena, G. Singh, R. D. Agarawal, S. Prakash (2010). Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 9(8), p. 683-692.
- [7] P. P. Waluyo, Y. W. Sari, K. Dahlan, D. S. Soejoko (2006). Pembuatan Komposit Polimer Kalsium Fosfat Karbonat: Karakterisasi XRD dan SEM. *Jurnal Biofisika*, Vol. 2, p. 102-110.
- [8] D. S. R. Krishna, A. Siddhartan, S. K. Seshadri, T. S. S. Kumar (2007). A Novel Route for Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite from Eggshell Waste. *Material Medicine*, Vol. 18, p. 1735-1747.
- [9] P. S. M. Yusuf, K. Dahlan, A. B. Witarto (2009). Application of Hidroksiapatit in Protein Purification. *Makara Sains*, Vol. 13(2), p.51-56.

