

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara yang mempunyai cadangan batu kapur yang cukup besar, khususnya di Sumatera Barat. Daerah penghasil batu kapur di Sumatera Barat adalah Dusun Pauh Tinggi Nagari Halaban Kabupaten Lima Puluh Kota dengan potensi Batu kapur 507.760.000 ton, Bukit Sumanik Kabupaten Sijunjung dengan potensi batu kapur 348.260.000 ton, Simarasap Kabupaten Agam dengan potensi batu kapur 109.375.000 ton, Bukit Bagawan Desa Subarang Kabupaten Solok dengan potensi batu kapur 6.237.000 ton, Muaro Kiwai Kabupaten Pasaman Barat dengan potensi batu kapur 1.300.000 ton dan Bukit Tui Kota Padang Panjang dengan potensi Batu Kapur 9.200.000 m³ (Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Provinsi Sumatera Barat, 2008). Penggunaan batu kapur di Sumatera Barat pada saat ini hanya terbatas sebagai kapur tohor dan bahan baku industri semen. Diperlukan adanya usaha untuk meningkatkan nilai tambah produk batu kapur dengan mengolahnya menjadi produk yang juga berdaya guna dalam industri lain seperti hidroxyapatite (HAP) sehingga berdaya saing di pasar nasional maupun pasar internasional. HAP digunakan sebagai material pengganti bagi kerusakan gigi dan tulang. Hal ini disebabkan oleh kesamaan sifat kimia dan bentuk kristalnya dengan berbagai jaringan tulang vertebrata (J.K.Han *et al*, 2006). Akan tetapi komposisi mineral tulang manusia sedikit berbeda dengan HAP stoikiometri karena ketidakmurnian dalam tulang manusia, yang mengandung ion-ion sebagai berikut : karbonat, klorida, flourida,

magnesium, dan natrium. HAP alami dalam tubuh manusia mengandung 3 sampai 8 persen berat karbonat (Y-S. Wu, *et. el*, 2008).

Berbagai metode telah dilakukan untuk pembuatan serbuk HAP. Pada dasarnya, ada dua cara utama dalam pembuatan serbuk HAP yaitu dengan metode basah dan reaksi zat padat. Pembuatan HAP dengan metode basah dapat dibagi lagi menjadi tiga kelompok yaitu pengendapan, teknik hidrotermal, dan hidrolisis dari jenis derivat kalsium posfat yang lain. Tingkat kristalinitas bergantung pada metode, material dengan berbagai morfologi, dan stoikiometri. Reaksi zat padat biasanya memberikan produk yang stoikiometrik dan bentuk kristal yang baik, tapi memerlukan temperatur yang relatif tinggi dan waktu pemanasan yang panjang dan biaya yang lebih mahal. Terlebih lagi, kemampuan sinter produk yang dihasilkan biasanya rendah. Sedangkan pada metode pengendapan, kristal dengan ukuran nano HAP bisa didapatkan pada temperatur rendah dan relatif murah biayanya (Y-S. Wu, *et. el*, 2008). Kristalinitas dan rasio Ca/P sangat bergantung pada kondisi pembuatan dan biasanya lebih rendah jika dibandingkan dengan HAP yang stoikiometrik dan bentuk kristalnya yang baik. Untuk teknik hidrotermal biasanya memberikan material HAP dengan tingkat kristalinitas yang baik dan rasio Ca/P nya mendekati nilai stoikiometri. Ukuran kristalnya berada pada range nanometer sampai milimeter. Yang terakhir, dengan cara hidrolisis trikalsium posfat, monetite, brushite, atau oktakalsium posfat memerlukan temperatur rendah dan menghasilkan kristal HAP dengan ukuran mikron tapi produknya sangat tidak stoikiometrik (I. Mobasherpour *et al*, 2007).

Beberapa penelitian menunjukkan HAP yang tersubstitusi karbonat lebih baik digunakan sebagai zat yang terserap pada substitusi tulang dibandingkan

HAP stoikiometri. Akan tetapi HAP yang tersubstitusi karbonat lebih rapuh dari pada HAP stoikiometri. HAP yang tersubstitusi karbonat dengan kristalinitas yang rendah dan diameter antara 0,1 sampai 10 μm akan patah dan putus terlalu mudah pada persiapan keramik. Struktur yang lebih halus seperti serat dapat meningkatkan kekuatan dan kekerasan patahan dari material yang rapuh (Y-S. Wu, *et. el*, 2008).

Pada penelitian ini digunakan jenis prekursor sebagai sumber fosfat yaitu diammonium hydrogen phosphate, sedangkan sumber kalsium digunakan kalsium asetat dari pelarutan CaO hasil kalsinasi batu kapur dengan asam asetat. Penelitian ini juga menggunakan penambahan urea yang dipanaskan pada suhu 80°C selama 1 jam sehingga terdisosiasi menjadi NH_3 dan CO_2 . NH_3 terdisosiasi dalam air menjadi NH_4^+ dan OH^- sedangkan CO_2 terdisosiasi dalam air membentuk CO_3^{2-} . Ion CO_3^{2-} dapat disubstitusikan ke struktur apatit pada dua tempat yaitu posisi ion hidroksi (tipe A carbonated apatite) dan posisi ion posfat (tipe B carbonated apatite). Tipe A carbonated apatite (tipe A Cap) dapat disintesis dengan mereaksikan HAP dan gas CO_2 pada suhu tinggi yang menghasilkan material dengan kristalinitas yang tinggi. Sedangkan metode yang paling umum untuk sintesis tipe B carbonated apatite (tipe B CAp) adalah dengan reaksi pengendapan (Y-S. Wu, *et. el*, 2008). Sintesis HAP dapat dilakukan dengan mereaksikan kalsium asetat dan diammonium hydrogen posfat dengan menambahkan ammonium hidroksida sebagai pengatur pH. Akan tetapi pertambahan pH secara drastis akan memicu pengendapan yang tidak homogen. Untuk mendapatkan pengendapan yang homogen dari apatite yang mempunyai ukuran partikel yang

halus dan morfologi yang terdistribusi baik, urea yang diuraikan secara hydrothermal dapat digunakan (Jokic, Bojan, et. al.,2006).

Setiap metode mempunyai kelebihan dan kekurangan masing-masing. Untuk memperbaiki sifat material HAP dapat dilakukan pengontrolan parameter penting dari serbuk prekursor seperti bentuk dan ukuran partikel, distribusi partikel dan aglomerasi. Bentuk nanokristalin lebih disukai karena menunjukkan luas permukaan yang lebih besar. Ini dapat memperbaiki kemampuan sinter dan meningkatkan kepadatan bahan yang berguna untuk mengurangi temperatur sintering. Parameter reaksi seperti temperatur, pH, perbandingan Ca/P dan konsentrasi reagen sangat penting untuk mengontrol komposisi HAP. Namun sulit untuk mendapatkan senyawa murni HAP dikarenakan kalsium fosfat mempunyai banyak turunan, dari banyak penelitian yang telah dilakukan, komposisi fasa dari kalsium fosfat dapat berubah dengan sedikit variasi perbandingan Ca/P, temperatur dan pH larutan (Deepak *et al.*, 2006). Menurut Deepak *et al.*, powder HAP stabil sampai suhu kalsinasi 600°C dan diatas suhu ini HAP akan terdisosiasi menjadi fasa lain seperti TCP, CPP dan CHP. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh kondisi kalsinasi pada senyawa menggunakan metode pengendapan. Perlakuan ini mungkin mempengaruhi morfologi dan fasa dari senyawa HAP. Oleh karena itu penelitian ini sangat penting tidak hanya untuk industri tetapi juga di bidang kesehatan, karena pada umumnya dalam aplikasi senyawa HAP biasanya dikalsinasi pada temperatur tinggi dalam rangka untuk meningkatkan sifat mekanikal, kristalinitas dan sifat aktivitas katalis dari material ini (H.Tanaka, *et al.*, 2000)

1.2 Perumusan Masalah

Apakah dengan penambahan urea dan variasi suhu kalsinasi, senyawa HAP tersubstitusi karbonat melalui metode pengendapan dapat terbentuk atau tidak dan mempelajari pengaruh dari parameter tersebut.

1.3 Tujuan Penelitian

- a. Mempelajari pengaruh penambahan urea untuk menghasilkan partikel yang lebih halus pada senyawa HAP tersubstitusi karbonat.
- b. Mempelajari pengaruh variasi suhu kalsinasi untuk senyawa HAP tersubstitusi karbonat.

1.4. Manfaat Penelitian

- a. HAP tersubstitusi karbonat ini dapat digunakan sebagai material pengganti bagi kerusakan gigi dan tulang.
- b. Memberikan informasi tentang penambahan urea pada sintesis senyawa HAP tersubstitusi karbonat melalui metoda pengendapan.
- c. Memberikan informasi tentang pengaruh kalsinasi pada sintesis senyawa HAP tersubstitusi karbonat melalui metoda pengendapan.
- d. HAP tersubstitusi karbonat ini dapat diaplikasikan pada skala industri karena metodenya praktis dan sangat sederhana.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Hydroxyapatite

2.1.1 Pengertian hydroxyapatite

Hydroxyapatite (HAP) merupakan mineral utama dari komponen gigi dan tulang. Keramik HAP ini menunjukkan beberapa keunggulan sifat yang sesuai dengan jaringan keras dan juga dengan jaringan kulit dan otot. Ditambah lagi, HA dapat berikatan langsung dengan tulang. Tapi sayangnya, berdasarkan ketahanannya, HAP tidak bisa digunakan untuk aplikasi penopang beban berat seperti gigi atau tulang palsu (Mobasherpour, 2007). HAP secara alami terbentuk dalam bentuk senyawa kalsium apatite dengan rumus $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Tapi biasa ditulis dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ untuk menunjukkan bahwa unit sel kristal yang terdiri dari dua molekul.

Hydroxyapatite terdiri atas gugus kompleks apatite dengan gugus akhir hidroksil. Ion OH^- dapat diganti dengan F^- , Cl^- , atau CO_3^{2-} . HAP alami dalam tubuh manusia mengandung 3 sampai 8 persen berat karbonat (Y-S. Wu, *et. el*, 2008). HAP membentuk kristal dalam sistem kristal heksagonal dipiramidal, density 3,08, dan skala kekuatan Mohs 5. Serbuk HAP murni berwarna putih tapi di alam terbentuk dengan warna coklat kuning, hijau, dan bahkan tidak berwarna.

HAP secara kimia mempunyai sifat yang sama dengan mineral yang terkandung dalam komponen tulang dan jaringan keras pada mamalia. Ini merupakan salah satu dari sedikit material yang dapat dikelompokkan sebagai bioaktif, yaitu suatu material yang dapat mendorong pertumbuhan tulang dan pengikatan tulang seperti pada ortopedik, aplikasi yang berhubungan dengan gigi

dan maxillofacial. Sekitar 70% tulang terdiri dari mineral anorganik HAP. Oleh karena itu, HAP dapat dipakai sebagai pengisi untuk menggantikan tulang yang rusak atau sebagai pelapis untuk mendorong pertumbuhan tulang dan dapat terikat kuat dengan tulang yang asli. Meskipun banyak fasa lain dengan bentuk yang sama bahkan identik yang dapat dibuat tapi respon tubuh sangat bermacam – macam terhadapnya

2.1.2 Sifat – sifat utama dari HAP

1. Mampu untuk menyatu kedalam struktur tulang dan mendorong pertumbuhan tulang tanpa merusak atau larut (ini yang disebut bioaktif).
2. HAP secara termal merupakan senyawa yang tidak stabil, mudah terurai pada temperatur antara 800 – 1200°C tergantung pada stoikiometrinya.
3. Mempunyai kekuatan mekanik yang rendah sehingga tidak dapat digunakan dalam jangka waktu lama untuk menopang beban.

2.1.3 Kegunaan HAP

1. Sebagai pelapis biokeramik

Lapisan HAP sering digunakan untuk penanaman logam (biasanya logam Ti atau alloy Ti dan stainless steel) untuk mengubah sifat permukaan. Dengan cara ini benda terlihat seperti material HAP yang mudah diterima. Tanpa pelapisan benda maka akan terlihat seperti benda asing dan bekerja dengan suatu cara untuk mengisolasinya dari jaringan sekitarnya. Sampai saat ini, hanya ada satu metode komersial yang digunakan untuk pelapisan hydroxyapatite pada logam yaitu plasma spraying.

2. Sebagai pengisi tulang (bone fillers)

HAP dapat digunakan dalam berbagai bentuk seperti serbuk, blok berpori, dan butiran untuk mengisi cacat tulang atau kekosongan tulang. Ini mungkin terjadi ketika sebagian besar tulang harus dibuang (misalnya akibat kanker tulang) atau ketika penambahan tulang diperlukan (misalnya rekonstruksi maxillofacial atau aplikasi yang berhubungan dengan gigi). Pengisi tulang akan memberi pola (scaffold) dan mendorong pengisian yang cepat pada tulang yang kosong dan memberi alternatif untuk pencangkokan tulang. HAP akan menjadi bagian dari struktur tulang dan mengurangi masa penyembuhan dibandingkan dengan tidak digunakan filler tulang.

2.1.4 Pembuatan HAP

Serbuk HAP dapat disintesis melalui beberapa route produksi menggunakan beragam reaktan atau prekursor. Diantaranya adalah :

1. Metode basah atau pengendapan
2. Teknik hidrotermal
3. Sol gel
4. Hidrolisis dari bentuk kalsium posfat yang lain

Dari keempat metode ini, dua teknik pertama lah yang biasanya digunakan.

2.2 Metode Pengendapan

2.2.1 Pengertian Pengendapan

Pengendapan (Precipitation) adalah pembentukan padatan dalam larutan melalui reaksi kimia. Ketika reaksi kimia terjadi, padatan yang terbentuk disebut endapan. Ini bisa terjadi ketika zat yang tidak larut (endapan) ini dibentuk dalam

larutan melalui reaksi atau larutan lewat jenuh. Pembentukan endapan merupakan salah satu tanda terjadinya reaksi kimia.

Kegunaan pengendapan adalah :

1. Pembuatan pigmen
2. Pemisahan garam dari air dalam pemurnian air
3. Untuk analisis kimia kualitatif

Aspek yang penting yang perlu diperhatikan pada proses pengendapan adalah endapan yang akan dihasilkan mempunyai kelarutan yang sangat kecil dan dapat dipisahkan secara filtrasi. Yang kedua, sifat fisik endapan sehingga mudah dipisahkan dari larutannya dengan filtrasi, dapat dicuci untuk menghilangkan pengotor, ukuran partikelnya cukup besar serta endapan dapat diubah menjadi zat murni dengan komposisi kimia tertentu.

Mekanisme terjadinya suatu endapan dimulai dengan dengan tahap nukleasi. Pembentukan padatan melibatkan gaya antar muka, yang mana memerlukan sejumlah energi permukaan dari padatan dan larutan. Jika energi ini tidak tersedia dan tidak ada permukaan nukleasi yang cocok tersedia maka terjadilah supersaturasi atau kelewatjenuhan. Larutan lewat jenuh adalah larutan yang dengan konsentrasi zat terlarut lebih besar dibandingkan dalam keadaan kesetimbangan pada suhu tertentu. Larutan lewat jenuh merupakan keadaan yang tidak stabil dan dapat diubah menjadi keadaan kesetimbangan dengan menambahkan kristal zat terlarut yang disebut *seeding*. Syarat untuk terbentuknya endapan maka hasil kali kelarutan harus lebih besar dari konstanta kelarutan.

Untuk menghitung persentase zat yang terbentuk (P) adalah :

$$P = \frac{W}{S} \times 100 \%$$

S = berat sampel (g)

W = berat residu

Umumnya pengendapan dilakukan pada larutan yang panas sebab kelarutan bertambah dengan bertambahnya temperatur. Pengendapan dilakukan dalam larutan encer yang ditambahkan pereaksi perlahan-lahan dengan pengadukan yang teratur, partikel yang terbentuk lebih dahulu berperan sebagai pusat pengendapan. Untuk memperoleh pusat pengendapan yang besar, suatu reagen ditambahkan agar kelarutan endapan bertambah besar.

2.2.2 Kemurnian Endapan

Pemisahan endapan dari larutan tidak selalu menghasilkan zat murni. Kontaminasi endapan oleh zat lain yang larut dalam pelarut disebut kopresipitasi. Hal ini berhubungan dengan adsorpsi pada permukaan partikel dan terperangkapnya (oklusi) zat asing selama proses pertumbuhan kristal dari partikel primernya. Adsorpsi banyak terjadi pada endapan gelatin dan sedikit pada endapan mikrokristal. Pengotoran dapat juga disebabkan oleh postpresipitasi, yaitu pengendapan yang terjadi pada permukaan endapan pertama. Hal ini terjadi pada zat yang sedikit larut kemudian membentuk larutan lewat jenuh. Zat ini mempunyai ion sejenis dengan endapan primernya. Lebih lama waktu kontak, maka lebih besar endapan yang terbentuk.

Postpresipitasi dan kopresipitasi merupakan dua fenomena yang berbeda. Dimana pada postpresipitasi, semakin lama waktunya maka kontaminasinya akan bertambah, sedangkan pada kopresipitasi sebaliknya. Kontaminasi bertambah akibat pengadukan larutan hanya pada postpresipitasi tetapi tidak pada kopresipitasi. Kemungkinan bertambahnya kontaminasi sangat besar pada postpresipitasi dibanding pada kopresipitasi.

2.2.3 Keadaan Optimum untuk Pengendapan

Keadaan optimum untuk terjadinya suatu proses pengendapan adalah :

1. Pengendapan harus dilakukan dalam larutan encer, yang bertujuan untuk memperkecil kesalahan akibat kopresipitasi.
2. Pereaksi dicampurkan perlahan – lahan dan teratur dengan pengadukan yang tetap. Ini berguna untuk pertumbuhan kristal yang teratur. Untuk kesempurnaan reaksi, pereaksi yang ditambahkan harus berlebih. Urut-urutan pencampuran harus teratur dan sama.
3. Pengendapan dilakukan pada larutan panas bila endapan yang terbentuk stabil pada temperatur tinggi. Aturan ini tidak selalu benar untuk bermacam endapan organik.
4. Endapan kristal biasanya dibentuk dalam waktu yang lama dengan menggunakan pemanas uap untuk menghindari adanya kopresipitasi.
5. Endapan harus dicuci dengan larutan encer.
6. Untuk menghindari postpresipitasi atau kopresipitasi sebaliknya dilakukan pengendapan ulang.

2.2.4 Pengendapan dari larutan homogen

Pada pengendapan dengan larutan homogen ini, reagen dihasilkan secara lambat oleh reaksi kimia homogen dalam larutan. Endapan yang dihasilkan berkerapatan tinggi dan dapat disaring sehingga kopresipitasi dikurangi ke nilai minimumnya.

2.2.5 Mencuci Endapan

Tujuan mencuci endapan adalah menghilangkan kontaminasi pada permukaan. Komposisi larutan pencuci tergantung pada kecenderungan terjadinya peptisasi. Untuk pencucian digunakan larutan elektrolit kuat, dan dia harus mengandung ion sejenis dengan endapan untuk mengurangi kelarutan endapan. Larutan tersebut juga harus mudah menguap agar mudah untuk menimbang endapannya. Garam amonium dapat digunakan sebagai cairan pencuci. Larutan panas lebih disukai. Larutan pencuci dibagi menjadi tiga kelompok, yaitu :

1. Larutan yang mencegah terbentuknya koloid yang mengakibatkan dapat lewat kertas saring, misal : penggunaan amonium nitrat untuk mencuci endapan ferihidroksida.
2. Larutan yang mengurangi kelarutan dari endapan misal alkohol
3. Larutan yang dapat mencegah hidrolisis garam dari asam lemah atau basa lemah

Mencuci berulang – ulang lebih efektif dibandingkan dengan sekali pencucian dengan volume total yang sama.

2.2.6 Pembakaran endapan

Endapan mungkin mengandung air akibat adsorpsi, oklusi, penyerapan dan hidrasi. Temperatur pembakaran ditentukan berdasarkan pada sifat kimia zat. Pemanasan harus diteruskan sampai beratnya tetap dan seragam. Berat dari abu kertas saring harus pula diperhitungkan (Khopkar, 1990) .

2.3 Senyawa prekursor penyusun HAP

2.3.1 Batu Kapur

Batu kapur (Gamping) dapat terjadi dengan beberapa cara, yaitu secara organik, secara mekanik, atau secara kimia. Sebagian besar batu kapur yang terdapat di alam terjadi secara organik, jenis ini berasal dari pengendapan cangkang/rumah kerang dan siput, foraminifera atau ganggang, atau berasal dari kerangka binatang koral/kerang. Batu kapur dapat berwarna putih susu, abu muda, abu tua, coklat bahkan hitam, tergantung keberadaan mineral pengotornya. Mineral karbonat yang umum ditemukan berasosiasi dengan batu kapur adalah aragonit (CaCO_3), yang merupakan mineral metastable karena pada kurun waktu tertentu dapat berubah menjadi kalsit (CaCO_3). Mineral lainnya yang umum ditemukan berasosiasi dengan batu kapur atau dolomit, tetapi dalam jumlah kecil adalah Siderit (FeCO_3), ankererit ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$), dan magnesit (MgCO_3). Penggunaan batu kapur sudah beragam diantaranya untuk bahan kaptan, bahan campuran bangunan, industri karet dan ban, kertas, dan lain-lain. Potensi batu kapur di Indonesia sangat besar dan tersebar hampir merata di seluruh kepulauan Indonesia. Sebagian besar cadangan batu kapur Indonesia terdapat di Sumatera Barat

2.3.2 Kalsium oksida

Kalsium oksida biasanya dikenal sebagai kapur yang telah dibakar (*burnt lime*) dan digunakan sebagai senyawa kimia. Senyawa ini merupakan padatan alkalin kristalin berwarna putih, berat molekul 56,077 g/mol, density 3350kg/m², titik leleh 2572° C, titik didih 2850° C, dan bereaksi dengan air menghasilkan energi panas melalui pembentukan hidratnya.

Sebagai produk komersial, kapur sering mengandung oksida magnesium, silikon, dan sedikit oksida aluminium dan besi. Kalsium oksida biasanya dibuat melalui dekomposisi termal batu kapur yang mengandung kalsium karbonat dalam dapur kapur atau tempat pembakaran dengan pemanasan sampai diatas suhu 825°C. Proses ini dinamakan kalsinasi atau pembakaran batu kapur untuk melepaskan molekul CO₂ dan menghasilkan CaO. Proses ini bersifat reversibel, karena disaat kapur didinginkan maka senyawa ini akan segera menyerap CO₂ dari udara dan kembali menjadi bentuk CaCO₃.

Senyawa kalsium oksida biasanya digunakan sebagai disinfektan, biasanya larutan 10 % susu kapur. Senyawa hidratnya, Ca(OH)₂ digunakan sebagai adukan atau perekat untuk meningkatkan kekerasan dan adhesif pada bangunan. Kalsium oksida juga digunakan dalam pembuatan kaca karena kemampuannya bereaksi dengan silikat dan produksi logam modern seperti baja, aluminium, dan logam lainnya. Pada pertanian digunakan untuk mengurangi kadar keasaman tanah, dalam produksi kertas untuk memecahkan lignin dan bleaching agent, dalam penanganan limbah perairan dengan mengurangi keasaman dan mengurangi ketidakmurnian. Dan banyak juga digunakan pada industri tembikar/keramik, cat dan makanan.

2.3.3 Diamonium hidrogen posfat

Diamonium hidrogen posfat merupakan senyawa garam amonium posfat yang larut dalam air yang dapat dihasilkan ketika amonia direaksikan dengan asam ortoposfat. Berbentuk kristal putih, titik leleh 155°C , spesifik gravity 1,62, dalam air 58 g/100ml. Senyawa ini biasanya digunakan sebagai pupuk dan pemadam api. Ketika digunakan sebagai makanan bagi tanaman maka dapat meningkatkan pH tanah (lebih basa) tapi dalam jangka waktu lama tanah tersebut kembali asam daripada sebelum terjadi nitrifikasi amonium. Senyawa ini tidak cocok dengan zat kimia alkali karena ion amonium lebih cenderung berubah menjadi amonia pada keadaan pH tinggi .

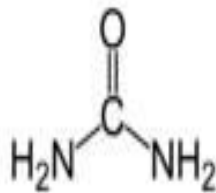
2.3.4. Asam Asetat

Asam asetat berupa zat cair tak berwarna yang mempunyai bau merangsang. Yang murni disebut asam asetat glasial atau asam cuka es karena asam asetat padat berupa es batu. Asam asetat mempunyai massa molekul relatif 60 gram /mol. Titik didihnya $118,9^{\circ}\text{C}$ dan dalam keadaan murni akan membeku pada $16,6^{\circ}\text{C}$. Rumusnya adalah CH_3COOH . Asam asetat dapat digunakan sebagai pelarut dan juga untuk membuat selulosa asetat yang dibutuhkan untuk pembuatan film, rayon, dan selofan.(Natsir,2001).

2.3.5. Urea

Urea ditemukan pertama kali oleh Hilaire Roulle pada tahun 1773. Senyawa ini merupakan senyawa organik pertama yang berhasil disintesis dari senyawa anorganik. Urea adalah suatu senyawa organik yang terdiri dari unsur karbon, hidrogen, oksigen dan nitrogen dengan rumus CON_2H_4 atau $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Urea juga dikenal dengan nama carbamide yang terutama digunakan di kawasan

Eropa. Nama lain yang juga sering dipakai adalah carbamide resin, isourea, carbonyl diamide dan carbonyldiamine. Massa molekul relatif urea adalah 60,07 g/mol. Urea berwujud padatan putih tanpa bau memiliki titik lebur 132,7⁰C.



2.4 Teknik Karakterisasi Material Anorganik

2.4.1. X-Ray Fluorescence (XRF)

X-Ray Fluorescence (XRF) merupakan metode non destruktif yang secara luas digunakan untuk analisis bermacam-macam unsur secara kuantitatif dan kualitatif. Metode ini banyak digunakan karena preparasi sampel mudah dan kemampuan untuk mendeteksi dan menganalisis unsur-unsur dengan nomor atom yang sama atau lebih besar dari aluminium. Tetapi tidak dapat digunakan untuk analisis unsur-unsur dengan nomor atom ringan, seperti hidrogen, helium, dan berilium (Skoog, 1985).

Prinsip XRF berdasarkan pada efek fotolistrik. Ketika atom diradiasikan dengan foton berenergi tinggi maka elektron dari kulit lebih dalam akan terlempar keluar. Tempat yang kosong akan diisi oleh elektron lain yang berada pada kulit lebih luar disertai dengan pelepasan energi (Hans-Jurgen, 2003).

2.4.2. Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Merupakan suatu metode analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi, komposisi kimia dan tipe ikatan dalam suatu senyawa yang dihasilkan dalam bentuk spektrum serapan FTIR yang merupakan *fingerprint* suatu molekul senyawa.

Analisis FTIR dapat digunakan untuk identifikasi senyawa kimia organik maupun inorganik secara kualitatif dan kuantitatif. Ini digunakan untuk menentukan suatu senyawa dalam suatu campuran yang tidak diketahui. Selain itu dapat digunakan untuk analisis zat padat, cairan, dan gas. Istilah Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) mengacu pada pengembangan baru dari alat dimana data dikumpulkan dan diubah dari pola interferensi menjadi bentuk spektrum.

Untuk analisis kualitatif dilakukan dengan menginterpretasikan spektrum serapan IR, sehingga dapat diketahui ikatan kimia dalam suatu molekul. Spektrum FTIR dari senyawa organik lebih rumit dan detail jika dibandingkan dengan senyawa anorganik. Untuk senyawa umum, spektrum yang tidak diketahui bisa diidentifikasi dengan membandingkan dengan referensi spektrum senyawa yang telah diketahui. Sedangkan untuk analisis kuantitatif dilakukan dengan melihat kekuatan serapan yang sebanding dengan konsentrasi senyawa yang dianalisis.

Secara prinsip fisika, molekul akan mengalami vibrasi ikatan pada frekuensi yang beragam bergantung pada unsur dan tipe ikatan. Jadi setiap ikatan punya frekuensi masing-masing untuk bisa bervibrasi. Menurut mekanika kuantum, frekuensi yang dimaksud adalah dari keadaan dasar (frekuensi terendah) ke keadaan tereksitasi (frekuensi tertinggi). Peningkatan frekuensi vibrasi ikatan

ini terjadi karena molekul menyerap energi cahaya. Hal ini dapat dijelaskan dengan rumus :

Perbedaan tingkat energi = energi serapan cahaya

$$E_1 - E_0 = h.c / l$$

Dimana : h = konstanta Planck

c = kecepatan cahaya

l = panjang gelombang cahaya

Persiapan sampel untuk analisis FTIR dapat dikelompokkan atas 2 macam yaitu :

a. Untuk sampel cair

Sampel ditempatkan satu tetes diantara dua plat natrium klorida (garam). Tetesan tadi membentuk film tipis diantara kedua plat.

b. Untuk sampel padat

Sampel digiling dengan KBr membentuk powder yang halus yang kemudian dikompres menjadi plat tipis yang bisa dianalisis. KBr juga transparan bagi sinar IR. Selain itu sampel padat juga dapat dilarutkan dalam sebuah pelarut seperti metilen klorida dan ditempatkan diatas plat garam. Pelarut kemudian diuapkan, meninggalkan film tipis dari senyawa sampel pada plat. Dan biasanya digunakan untuk identifikasi material polimer

Setelah sampel dipersiapkan kemudian sampel dianalisis dengan microscope jika sampel yang diukur dalam jumlah kecil

2.4.3 X- Ray Diffraction (XRD)

Merupakan metode karakterisasi yang dapat memberikan informasi tentang susunan atom, molekul atau ion dalam bentuk padat/kristal. Analisis berdasarkan kepada pengukuran transmisi dan difraksi dari sinar X yang dilewatkan pada sampel padat (Emriadi, 2005). Sinar X adalah gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang $0,5 - 2,0 \text{ \AA}$ (Mackay *et al*, 2000). Sinar X dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron itu mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menyebabkan elektron pada kulit atom logam tersebut terpental membentuk kekosongan. Elektron dengan energi yang lebih tinggi masuk ke tempat kosong dengan memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar X.

Sinar X merupakan gelombang elektromagnetik, akan menunjukkan gejala difraksi bila sinar tersebut jatuh pada jarak antar atomnya kira – kira sama dengan panjang gelombang sinar tersebut. Bila berkas elektron menjerat suatu kristal, maka sinar X yang terbentuk akan dihamburkan. Panjang gelombang hamburan ini keluar dari seluruh atom dalam sampel dan interferensi dari radiasi hamburan yang berasal dari atom – atom yang berbeda menyebabkan intensitas berbeda (Mackay *et al*, 2000, Sibilia,1996).

Ketika pancaran elektron berenergi tinggi mengenai suatu target material, maka akan terjadi interaksi dengan elektron – elektron dari target. Pancaran tersebut berhubungan dengan energi maksimum dari elektron untuk menembus atom target. Elektron pada kulit dalam atom material tersebut akan terpental dan kekosongan akan diisi oleh elektron berenergi lebih tinggi sambil memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar X. Energi yang hilang akan dikonversikan

ke dalam radiasi sinar X disebut dengan *Bremsstrahlung* (Mackay *et al*, 2000, Sibilia,1996).

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan suatu metode untuk melihat bentuk kristal padat. XRD dapat menentukan struktur kristal dengan mengukur selisih antar bidang dalam kristalnya.

Dasarnya hukum Bragg dengan persamaan :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

dimana : n = orde difraksi (bilangan bulat)

λ = panjang gelombang sinar yang sefasa

d = jarak antar bidang *Bragg* yang dipilih sebagai bidang hambur

θ = sudut datang terhadap bidang *Bragg*

Persamaan ini memberikan hubungan jarak antara bidang dalam kristal dan sudut yang radiasi refleksinya menunjukkan intensitas maksimum untuk panjang gelombang tertentu. Sistem, bentuk dan sel satuan dari kristal yang menentukan arah difraksi atau sudut teta dalam kristal. Difraksi sinar X dapat digunakan untuk membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, menentukan struktur kristal, dan mengidentifikasi fasa kristal (Gareth, 2005).

Beberapa kegunaan dari difraksi sinar X adalah :

1. Mendapatkan informasi, komposisi, dan keadaan material polikristalin
2. Dapat mengidentifikasi suatu material yang belum diketahui berdasarkan puncak-puncak kristalin
3. Dapat menentukan ukuran kristalin, derajat kristalinitas dan konstanta kisi kristalografi secara tepat

4. Dapat digunakan untuk mempelajari keadaan mikrokristalin dan padatan amorf, dilengkapi dengan analisis komputer yang hasilnya dapat digunakan untuk mempelajari penataan atom – atom dalam padatan non kristal (Weller, 1994).

2.4.4. Scanning Elektron Microscopy (SEM)

SEM merupakan metode analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi permukaan sampel. Prinsip kerjanya berdasarkan kepada sinar elektron yang difokuskan dengan lensa elektromagnetik kepada permukaan sampel. Sinar akan sampai pada seluruh permukaan sampel yang disetarakan dengan sinar katoda yang ditujukan kepada layar. Emisi elektron dari sampel digunakan untuk mengatur kecermelangan/keterangan dari sinar katoda yang ditujukan sehingga akan membentuk bayangan. Perbedaan kehomogenan sinar ini akan menghasilkan bayangan permukaan sampel. Selain itu SEM juga dapat mengevaluasi permukaan glass yang berisikan polimer komposit dengan spesifik dan meyelidiki morfologi permukaan partikel katalis dan struktur internal yang diamati secara melintang (Emriadi, 2005). Keunggulannya adalah tingkat pembesaran yang sangat tinggi (300.000 kali).

Dalam SEM, sumber elektron difokuskan pada suatu noda kecil dengan diameter 50 – 100 Å pada permukaan sampel. Bentuk permukaan yang berbeda akan menghasilkan pantulan elektron yang berbeda pula. Elektron itulah yang membentuk gambar dari permukaan sampel yang kemudian diperlihatkan pada layar rekorder. Dengan SEM dapat dilihat mikrostruktur dan kehomogenan dari gel yang terbentuk (Mackay *et al*, 2000, Sibilia,1996).

Dalam penelitian morfologi permukaan dengan menggunakan SEM dapat memberikan informasi yang bermanfaat mengenai topologi permukaan dengan resolusi 1,5 – 3,0 nm. Sampel dapat berupa logam, keramik, polimer, komposit dan bahan biologis. SEM dapat digunakan untuk melihat dispersi dalam campuran, keretakan lapisan, batas – batas fasa dalam polipaduan yang tidak tercampur dan kerusakan yang timbul pada permukaan sampel (Mackay *et al*, 2000, Sibilia,1996).

2.4.5 Thermal Gravimetric Analysis

Analisis Thermogravimetric atau TGA adalah jenis pengujian yang dilakukan pada sampel untuk menentukan perubahan-perubahan dalam berat dalam kaitannya dengan perubahan suhu. Analisis semacam itu bergantung pada tiga ukuran: berat, suhu, dan perubahan suhu. TGA digunakan dalam penelitian dan pengujian untuk menentukan karakteristik bahan-bahan seperti polimer, untuk menentukan penurunan temperatur, kandungan air, tingkat komponen anorganik dan bahan organik, titik dekomposisi bahan peledak, dan pelarut residu. Hal ini juga sering digunakan untuk memperkirakan korosi kinetika pada suhu tinggi oksidasi. Simultan panas TGA mengukur aliran dan perubahan berat (TGA) dalam suatu material sebagai fungsi temperatur atau waktu dalam suasana yang terkendali. Analyzer biasanya terdiri dari keseimbangan presisi tinggi dengan wadah (biasanya platinum) dimuat dengan sampel. Wadah ditempatkan di sebuah oven dipanaskan secara elektrik dengan termokopel secara akurat mengukur suhu. Udara dapat dibersihkan dengan gas inert untuk mencegah oksidasi atau reaksi yang tidak dikehendaki lainnya. Sebuah komputer digunakan untuk mengontrol instrumen. Analisis dilakukan dengan menaikkan suhu secara bertahap dan merencanakan berat terhadap suhu. Suhu dalam banyak metode pengujian secara

rutin mencapai 1000°C atau lebih, tapi oven begitu sangat terisolasi dan operator tidak akan mengetahui setiap perubahan suhu bahkan jika berdiri tepat di depan perangkat.

III. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan waktu penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Material Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas Padang pada bulan November 2009 sampai bulan Februari 2010 . XRF dilakukan di laboratorium proses Indarung V PT. Semen Padang. Analisis FTIR dilakukan di Laboratorium Analitik Terapan, Kimia UNAND. Sedangkan XRD dilakukan di PTBIN-BATAN, Tangerang dan SEM dilakukan pada jurusan Kimia ITB, Bandung.

3.2. Alat dan Bahan

Pada penelitian alat yang digunakan berupa magnetik stirrer, magnetik bar, pengaduk mekanik, pulvarizer, pompa vakum, kertas saring Whatman 42, peralatan gelas, pH meter, oven, XRF, FTIR, Difraksi sinar X dengan monokromator Cu K α dan Scanning Electron Microscopy (SEM) Philips.

Bahan – bahan yang dibutuhkan pada pembuatan ini adalah batu kapur, aquades sebagai pelarut, asam asetat 2 M, diamonium hidrogen posfat (NH₄)₂HPO₄ sebagai prekursor, urea, dan NH₄OH sebagai zat pengatur pH.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pengambilan sampel

Sampel berupa batu kapur diambil dari Bulit Tui Padang Panjang. Sampel dianalisis awal dengan menggunakan XRF di PT. Semen Padang untuk mengetahui kadar CaO sampel.

3.3.2. Proses Klasinasi

Sampel batu kapur dihancurkan hingga menjadi powder dengan peralatan pulvarizer dengan ukuran 90 mikron meter. Lalu powder ini dikalsinasi pada suhu sekitar 1000°C selama 1 jam dalam furnace sehingga menjadi bentuk senyawa CaO.

3.3.3. Proses Pelarutan CaO (larutan A)

Timbang sampel hasil kalsinasi (CaO) 2,8 g, dimasukkan kedalam erlenmeyer dan ditambahkan 50 ml asam asetat 2 M. Lalu distirer kuat pada kecepatan 1000 rpm dan dipanaskan pada suhu 50° C selama kurang lebih 1 jam sampai larut dan disaring dan diambil filtratnya.

3.3.4. Proses Pelarutan (NH₄)₂HPO₄ (larutan B)

Timbang (NH₄)₂HPO₄ 3,952g dimasukkan kedalam erlenmeyer dan ditambahkan akuades 50 ml. Larutan diaduk sampai homogen.

3.3.5. Proses pelarutan urea (larutan C)

Timbang 12 g urea dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan aquades 50 ml untuk menyiapkan urea dengan konsentrasi 1 M. Larutan diaduk sampai homogen kemudian dipanaskan pada suhu 90⁰C selama 1 jam sehingga pH urea menjadi 9.

Timbang 24 g urea dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan aquades 50 ml untuk menyiapkan urea dengan konsentrasi 2 M. Larutan diaduk sampai homogen kemudian dipanaskan pada suhu 90⁰C selama 1 jam sehingga pH urea menjadi 9.

3.3.6. Pencampuran larutan urea, kalsium asetat dan diamonium hidrogen posfat

Larutan C dicampurkan dengan larutan A dan larutan B secara perlahan sambil distirer dengan kecepatan 1000 rpm lebih kurang 1 jam sampai larutan homogen. Lalu pH campuran dijaga pada $\text{pH} = 9$ dengan penambahan larutan amonium hidroksida sebagai pengatur pH yang diukur dengan pH meter. Lalu didiamkan selama 12 jam.

3.3.6. Pengeringan endapan HA

Dari campuran yang homogen didapatkan endapan HA. Lalu endapan HA yang didapat dicuci dan dipisahkan dengan menggunakan pompa vakum memakai kertas saring Whatman 42. Endapan ini dikeringkan dengan oven pada temperatur $100\text{-}115^{\circ}\text{C}$ selama tiga jam. Pemanasan ini bertujuan untuk menguapkan pelarutnya. Setelah pengeringan ini diperoleh serbuk kering berwarna putih.

3.3.7. Kalsinasi

Sampel dikalsinasi pada suhu 300°C , 600°C , dan 900°C dengan menggunakan furnace.

3.3.8. Karakterisasi sampel HAP

3.3.8.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Analisis FTIR dilakukan sebagai analisis awal untuk mengidentifikasi senyawa hydroxyapatite yang terbentuk dengan melihat serapan senyawa pada daerah radiasi infrared $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Energi yang diserap akan menyebabkan keadaan vibrasi tereksitasi. Setiap tipe ikatan menyerap radiasi infrared pada panjang gelombang yang berlainan dan memiliki karakteristik yang dapat

dibedakan. Untuk senyawa hydroxyapatite ini yang diidentifikasi adalah vibrasi ikatan molekul PO_4^{3-} dan OH^- . Analisis ini dilakukan di Laboratorium Analitik Terapan, Kimia UNAND.

3.3.8.2 X – Ray Diffraction (XRD)

Untuk melihat struktur kristal dari powder hydroxyapatite yang terbentuk diamati dengan *X – Ray Diffraction* (XRD) dengan monokromator grafit radiasi Cu $K\alpha$. Pengukuran sampel dibantu oleh PTBIN-BATAN, Tangerang. Dengan analisis XRD dapat diketahui struktur dan ukuran kristal.

3.3.8.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pemotretan dengan SEM dilakukan terhadap powder yang didapat, dimana sepotong kecil sampel yang dilapisi dengan emas kemudian ditempatkan dalam wadah dan diukur dengan SEM sehingga akan diketahui kehomogenan dari powder melalui permukaan sampel yang diamati. Analisis ini dilakukan pada jurusan Kimia ITB, Bandung.

IV. PEMBAHASAN

4.1. Penentuan komposisi batu kapur

Pada penelitian ini digunakan batu kapur sebagai salah satu prekursor pembentuk HAP. Batu kapur yang digunakan adalah batu kapur yang berasal dari daerah Bukit Tui Padang Panjang. Batu kapur yang digunakan dipecah menjadi ukuran kecil dengan menggunakan martil. Kemudian batu kapur dihaluskan dengan pulverizer dan dibakar dengan furnace pada suhu 1000°C selama 1 jam. Batu kapur dianalisa menggunakan XRF baik yang sebelum dibakar maupun yang telah dibakar untuk melihat komposisi dari batu kapur tersebut. Komposisi kimia dari batu kapur tersebut sangat menentukan kualitas batu kapur dimana kandungan CaO yang baik untuk precursor HAP adalah lebih dari 50 %. Hasil analisis komposisi kimia batu kapur dengan menggunakan XRF ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia batu kapur

Senyawa	Komposisi (%)
CaO	53,15
SiO ₂	2,70
Al ₂ O ₃	0,87
MgO	0,75
Fe ₂ O ₃	0,85
*LOI	42,55

*Loss On Ignition/Hilang pijar (CO₂)

Hasil XRF menunjukkan bahwa kandungan CaO dalam sampel batu kapur adalah lebih 50% sehingga dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan

senyawa kalsium fosfat. Karena batu kapur yang memiliki kualitas baik itu adalah yang memiliki kandungan CaO minimal 50% (Hassibi, 1993).

Apabila persentase CaO diperhitungkan hanya berdasarkan kandungan oksida logam dan tanpa kandungan gas karbon dioksida, maka kandungan CaO dalam sampel batu kapur adalah 91,60%. Jumlah ini tidak jauh berbeda jika kita memakai sumber kalsium sintetis seperti kalsium asetat sintetis yang kandungan Ca-nya sekitar 90%.

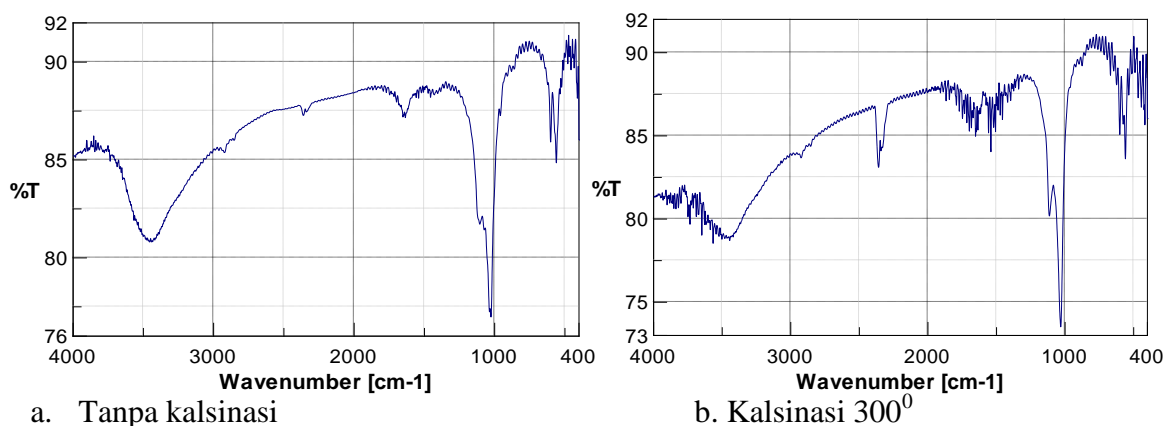
4.2. Pengaruh Urea terhadap sintesis senyawa HAP

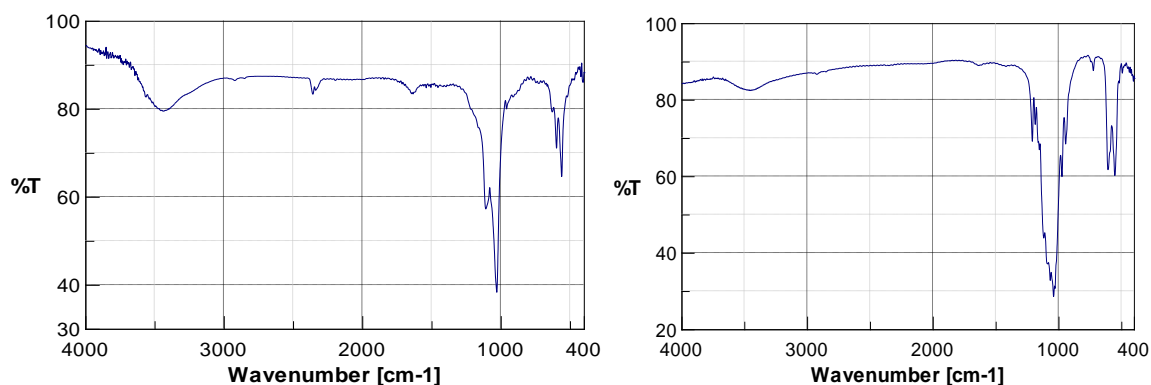
Urea yang digunakan dalam penelitian ini adalah urea dengan kemurnian 95 %. Larutan urea diketahui terdisosiasi menjadi NH_3 dan CO_2 ketika diberikan panas. Ketika terdisosiasi dalam air, NH_3 terdisosiasi menjadi NH_4^+ dan OH^- sedangkan CO_2 terdisosiasi dalam air membentuk CO_3^{2-} . (Wu, Yu-Shiang, et al. 2008). NH_3 yang terdisosiasi menjadi NH_4^+ dan OH^- berguna sebagai pengatur pH pada reaksi pembuatan HAP. Peningkatan jumlah NH_4OH yang terbentuk secara perlahan juga berguna untuk proses reaksi pengendapan yang berlangsung pada sintesis HAP. Menurut Jokic, Bojan, et al (2006). Dalam kasus ini, hasil dari kenaikan pH lokal yang sangat cepat adalah pengendapan non homogen dari pH apatite. Untuk mendapatkan pengendapan yang homogen serbuk apatite dengan distribusi ukuran partikel dan morfologi yang baik, hydrothermal dekomposisi urea dapat digunakan. Pada penelitian ini larutan urea dengan konsentrasi berbeda yaitu 1M dan 2M terlebih dahulu dipanaskan sehingga pH larutan berubah dari pH 7 menjadi pH 9. Pemanasan urea menyebabkan terbentuknya NH_3 yang terdisosiasi dalam air menjadi NH_4OH yang menyebabkan naiknya pH larutan dan bau amoniak yang menyengat pada larutan tersebut. Pemanasan urea juga

menyebabkan timbulnya gas CO_2 yang di dalam air membentuk CO_3^{2-} . CO_3^{2-} akan tersubstitusi dalam senyawa HAP menggantikan posisi ion PO_4^{3-} . HAP yang tersubstitusi CO_3^{2-} memiliki kemiripan yang lebih tinggi terhadap tulang manusia dari pada HAP stoikiometrik. Akan tetapi komposisi mineral tulang manusia sedikit berbeda dengan HAP stoikiometri karena ketidakmurnian dalam tulang manusia, yang mengandung ion-ion sebagai berikut : karbonat, klorida, flourida, magnesium, dan natrium. HAP alami dalam tubuh manusia mengandung 3 sampai 8 persen berat karbonat (Y-S. Wu, *et. el*, 2008).

4.3. Analisis Fourier Tranform Infra Red (FTIR)

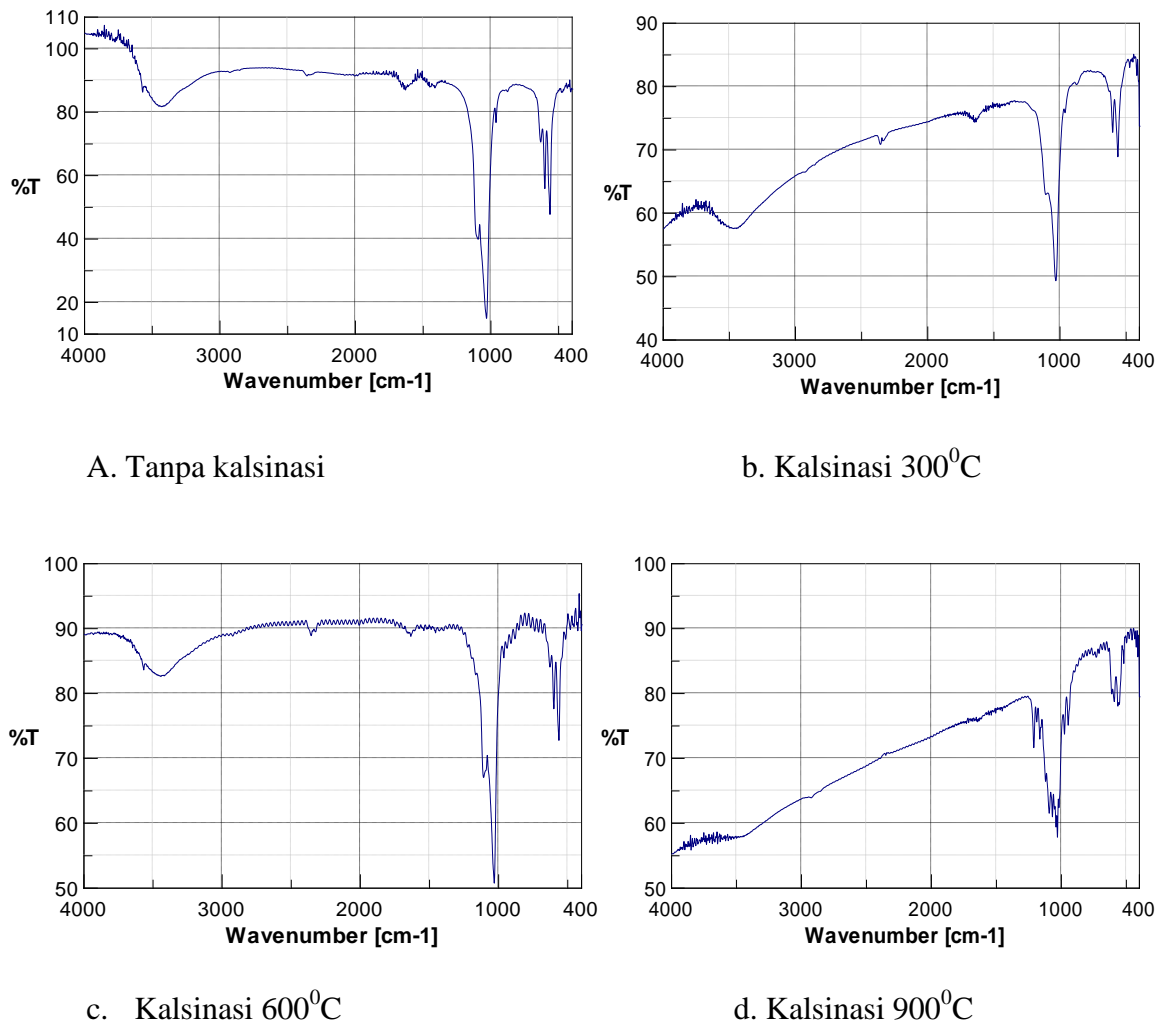
Analisis FTIR ini digunakan untuk mengetahui gugus fungsi, komposisi kimia, dan vibrasi ikatan dalam suatu senyawa. Analisis ini merupakan merupakan langkah awal untuk membuktikan apakah senyawa yang dihasilkan benar mengandung molekul yang diinginkan. Vibrasi spektroskopi (FTIR) dapat memberikan informasi lingkungan kimia dari fosfat, molekul air, dan ion hidroksida. Analisis FTIR ini dilakukan pada daerah $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.



c. Kalsinasi 600⁰Cd. Kalsinasi 900⁰C

Gambar 1. Spektrum FTIR dari powder Ca/P dengan variasi temperatur kalsinasi dengan penambahan urea 1 M

Gambar 1 menunjukkan spektra FTIR dari HAP yang dikalsinasi pada temperatur yang berbeda dengan penambahan urea 1 M yang memperlihatkan mode karakteristik vibrasi gugus PO_4^{3-} , CO_3^{2-} dan OH^- . Pita pada 560-602 cm^{-1} menunjukkan mode bending (ν_4) dari O-P-O, 1003-1211 cm^{-1} menunjukkan mode stretching (ν_3) asymmetric dan 904-974 cm^{-1} menunjukkan vibrasi stretching simetric. Pita 1300 sampai 1600 cm^{-1} menunjukkan ikatan CO_3^{2-} Pita pada 1632-1638 cm^{-1} mengindikasikan sejumlah air (H_2O). Pita pada 3566 cm^{-1} menunjukkan ikatan OH. Dengan kenaikan suhu kalsinasi, puncak CO_3^{2-} semakin berkurang. Sesudah kalsinasi, pengurangan puncak adsorpsi CO_3^{2-} dan peningkatan puncak PO_4^{3-} , dan OH^- dapat dilihat pada pH 8 dan pH12. (Y-S. Wu, *et. el*, 2008).



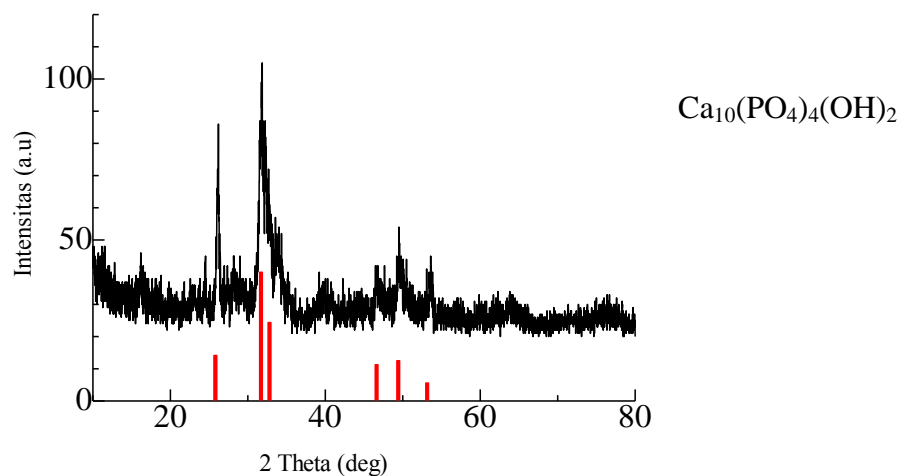
Gambar 2. Spektrum FTIR dari powder Ca/P dengan variasi temperatur kalsinasi dengan penambahan urea 2 M

Gambar 2 menunjukkan spektra FTIR dari HAP yang dikalsinasi pada temperatur yang berbeda dengan penambahan urea 2 M yang memperlihatkan mode karakteristik vibrasi gugus PO_4^{3-} , CO_3^{2-} dan OH. Pita pada 560-602 cm^{-1} menunjukkan mode bending (ν_4) dari O-P-O, 1003-1211 cm^{-1} menunjukkan mode stretching (ν_3) asymmetric dan 904-974 cm^{-1} menunjukkan vibrasi stretching simetric. Pita 1300 sampai 1600 cm^{-1} menunjukkan ikatan CO_3^{2-} Pita pada 1632-1638 cm^{-1} mengindikasikan sejumlah air (H_2O). Pita pada 3566 cm^{-1}

menunjukkan ikatan OH. Dengan kenaikan suhu kalsinasi, puncak CO_3^{2-} semakin berkurang. Tidak terlihat perbedaan yang signifikan pada puncak PO_4^{3-} , CO_3^{2-} dan OH pada penambahan urea 1M maupun 2M,

4.4. Analisis Hasil X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) digunakan untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga akan diketahui struktur, orientasi, dan ukuran kristal (Weller, 1994). Analisa XRD ini dilakukan untuk HAP dengan penambahan urea 1M yang diperlakukan tanpa kalsinasi, kalsinasi 300°C , kalsinasi 600°C , dan kalsinasi 900°C , serta HAP dengan penambahan urea 2 M yang diperlakukan tanpa kalsinasi. Senyawa yang dihasilkan, dibandingkan dan diperkuat menggunakan standar JCPDS

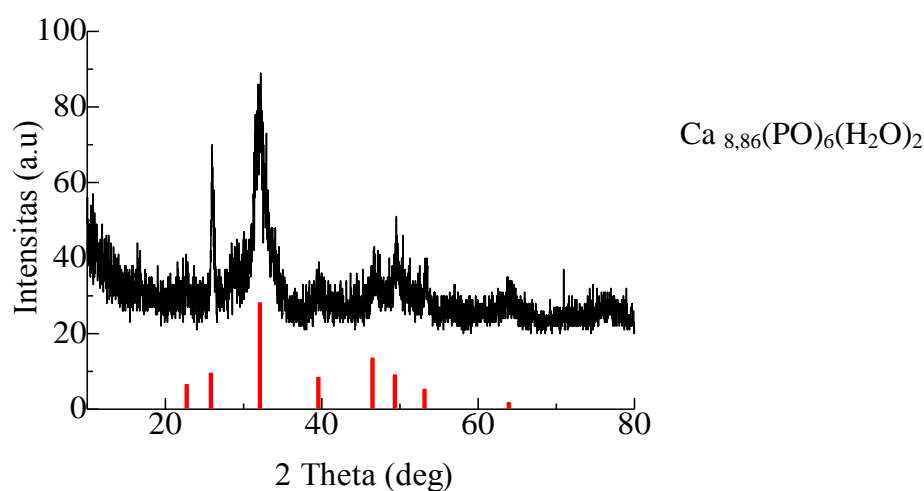


Gambar 3. memperlihatkan pola difraksi sinar -X dari HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan tanpa kalsinasi.

Dari gambar 3 dapat dilihat puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 31,76^\circ$, dengan merujuk pada JCPDS No. 74-0566

maka senyawa yang terbentuk adalah $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$. dengan nilai hkl nya adalah (211).

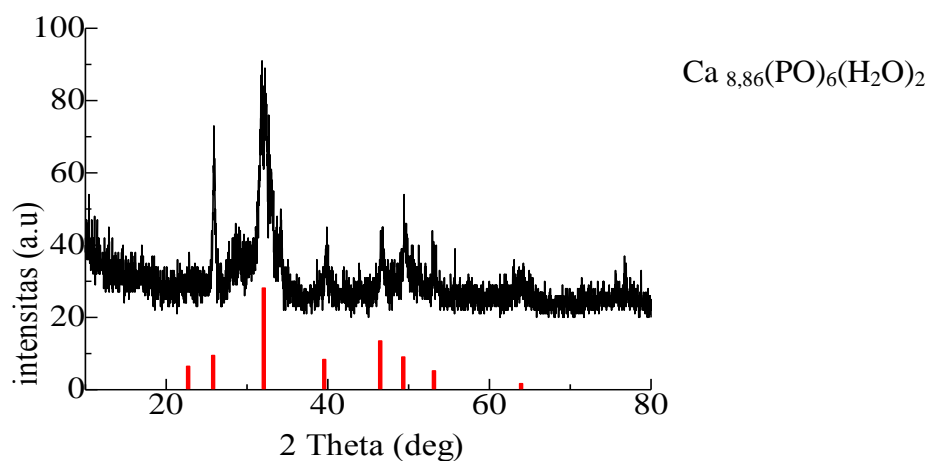
Pola difraksi sinar X juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran kristal. Ukuran kristal ini bisa diketahui dengan metoda Scherrer, dimana puncak yang tajam dengan lebar puncak yang sempit menandakan bahwa ukuran kristal besar, sedangkan puncak yang mengalami pelebaran menandakan ukuran kristal kecil. Dengan mengukur FWHM (Full Width at Half Maximum) dari puncak dengan refleksi tertinggi maka diperoleh ukuran kristal HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan tanpa kalsinasi. adalah 17 nm.



Gambar 4 . memperlihatkan pola difraksi sinar -X dari HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan kalsinasi 300°C .

Dari gambar 4 dapat dilihat puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 32,14^{\circ}$, dengan merujuk pada JCPDS No. 82-1943 maka senyawa yang terbentuk adalah $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ dengan nilai hkl nya adalah (211).

Pola difraksi sinar X juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran kristal. Ukuran kristal ini bisa diketahui dengan metoda Scherrer, dimana puncak yang tajam dengan lebar puncak yang sempit menandakan bahwa ukuran kristal besar, sedangkan puncak yang mengalami pelebaran menandakan ukuran kristal kecil. Dengan mengukur FWHM (Full Width at Half Maximum) dari puncak dengan refleksi tertinggi maka diperoleh ukuran kristal HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan kalsinasi. 300⁰C adalah 7,4 nm.

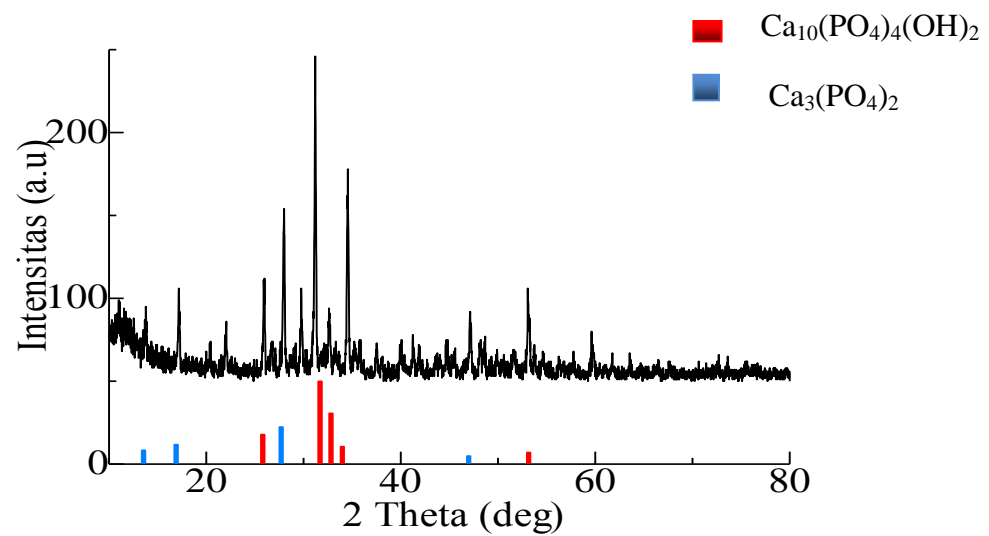


Gambar 5 . memperlihatkan pola difraksi sinar -X dari HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan kalsinasi 600⁰C.

Dari gambar 5 dapat dilihat puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 32,14^\circ$, dengan merujuk pada JCPDS No. 82-1943 maka senyawa yang terbentuk adalah $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ dengan nilai hkl nya adalah (211).

Pola difraksi sinar X juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran kristal. Ukuran kristal ini bisa diketahui dengan metoda Scherrer, dimana puncak yang tajam dengan lebar puncak yang sempit menandakan bahwa ukuran kristal besar, sedangkan puncak yang mengalami pelebaran menandakan ukuran kristal

kecil. Dengan mengukur FWHM (Full Width at Half Maximum) dari puncak dengan refleksi tertinggi maka diperoleh ukuran kristal HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan kalsinasi. 600°C adalah 7,4 nm.

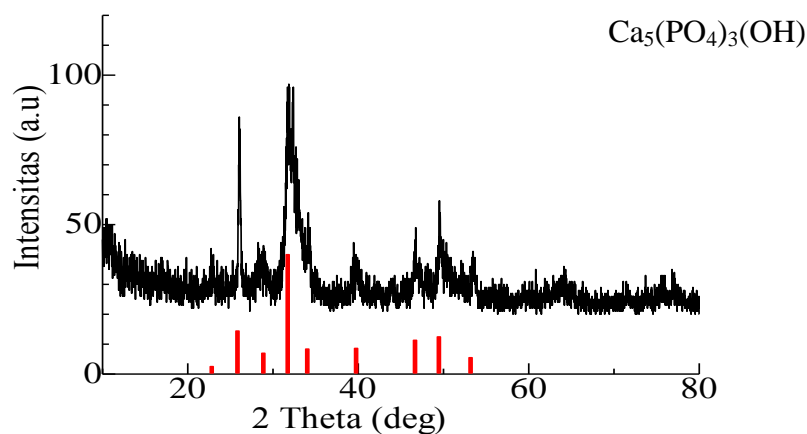


Gambar 6 . memperlihatkan pola difraksi sinar -X dari HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan kalsinasi 900°C

Dari gambar 6 dapat dilihat puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 31,76^\circ$, dengan merujuk pada JCPDS No. 74-0566 maka senyawa yang terbentuk adalah $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$. dengan nilai hkl nya adalah (211). Terdapat puncak lain pada sudut $2\theta = 27,77^\circ$, dengan merujuk pada JCPDS No. 70-2065 maka senyawa yang terbentuk adalah $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dengan nilai hkl nya adalah (217).

Pola difraksi sinar X juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran kristal. Ukuran kristal ini bisa diketahui dengan metoda Scherrer, dimana puncak

yang tajam dengan lebar puncak yang sempit menandakan bahwa ukuran kristal besar, sedangkan puncak yang mengalami pelebaran menandakan ukuran kristal kecil. Dengan mengukur FWHM (Full Width at Half Maximum) dari puncak dengan refleksi tertinggi maka diperoleh ukuran kristal HAP yang dibuat dengan penambahan urea 1 M dan kalsinasi. 900⁰C adalah 82,9 nm.



Gambar 7. memperlihatkan pola difraksi sinar –X dari HAP yang dibuat dengan penambahan urea 2 M dan tanpa kalsinasi

Dari gambar 7 dapat dilihat puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 31,79^\circ$, dengan merujuk pada JCPDS No. 84-1998 maka senyawa yang terbentuk adalah $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. dengan nilai hkl nya adalah (121).

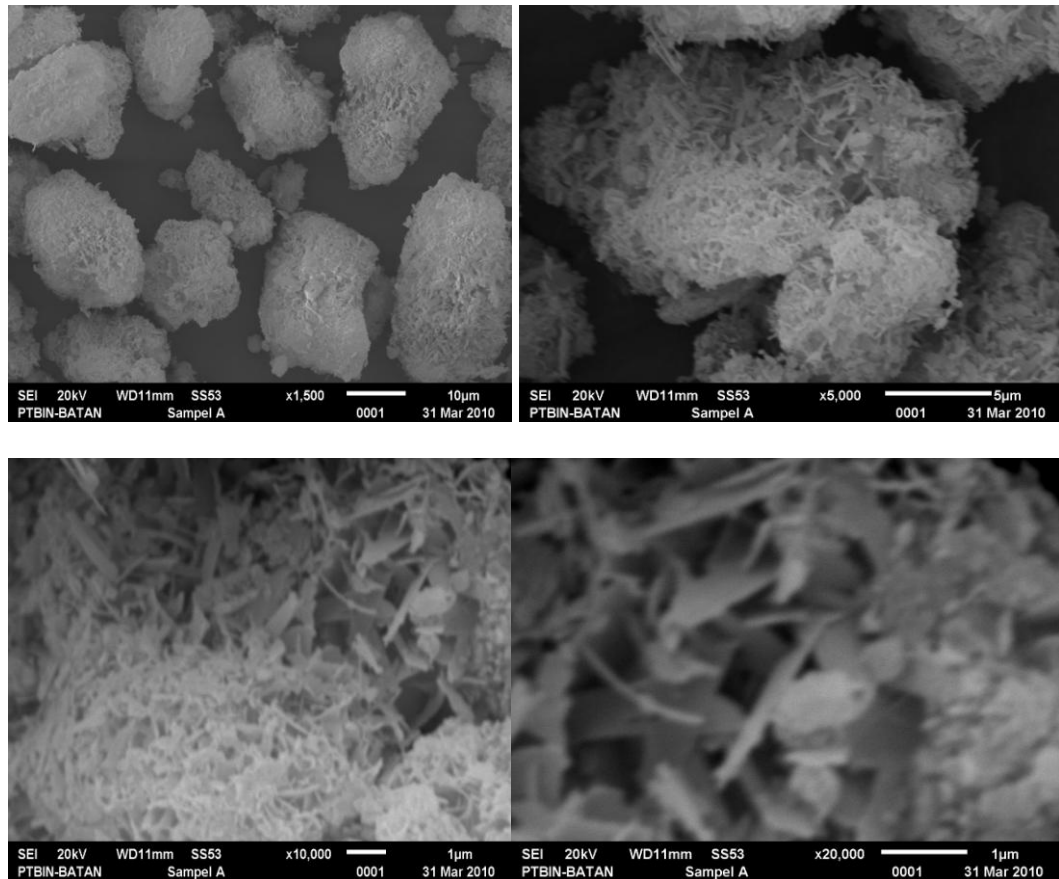
Pola difraksi sinar X juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran kristal. Ukuran kristal ini bisa diketahui dengan metoda Scherrer, dimana puncak yang tajam dengan lebar puncak yang sempit menandakan bahwa ukuran kristal besar, sedangkan puncak yang mengalami pelebaran menandakan ukuran kristal

kecil. Dengan mengukur FWHM (Full Width at Half Maximum) dari puncak dengan refleksi tertinggi maka diperoleh ukuran kristal HAP yang dibuat dengan penambahan urea 2 M dan tanpa kalsinasi adalah 20,7 nm.

Dari data XRD diketahui senyawa yang dihasilkan adalah HAP baik dengan penambahan urea 1M maupun 2 M. Pada kalsinasi 900⁰C terdapat dua senyawa yang dihasilkan yaitu HAP dan TCP, dimana HAP sebagai fasa mayor dan TCP sebagai fasa minor. Pola XRD dari serbuk tanpa kalsinasi pada pH 8 dan 12 jam aging memunculkan fasa apatite, tapi sebahagian membentuk β -TCP setelah pemanasan pada suhu 900⁰C selama 1 jam. (Y-S. Wu, *et. el*, 2008). Pada kalsinasi 300⁰C dan 600⁰C menunjukkan pola XRD yang sama, hal ini menunjukkan adanya kestabilan fasa yang terjadi pada senyawa HAP dengan penambahan urea 1M. Peningkatan suhu berpengaruh pada ukuran pa

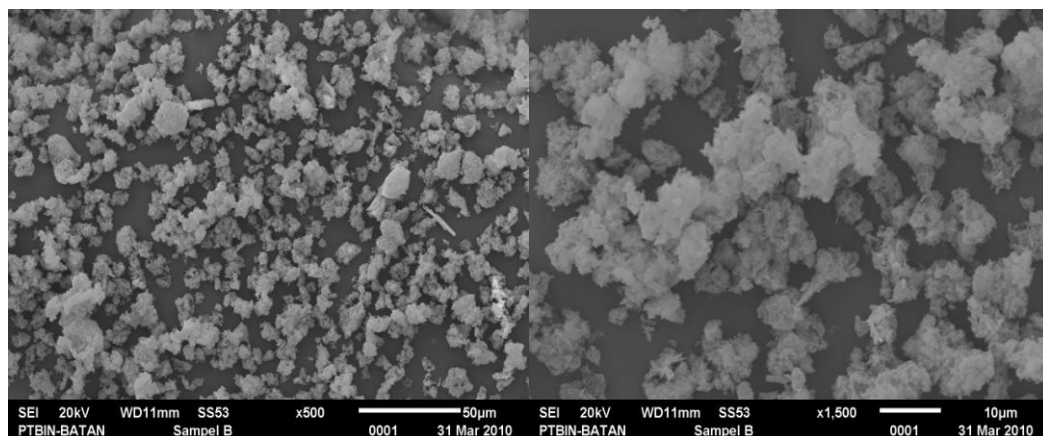
4.5. Analisis SEM (Scanning Electron Microscopy)

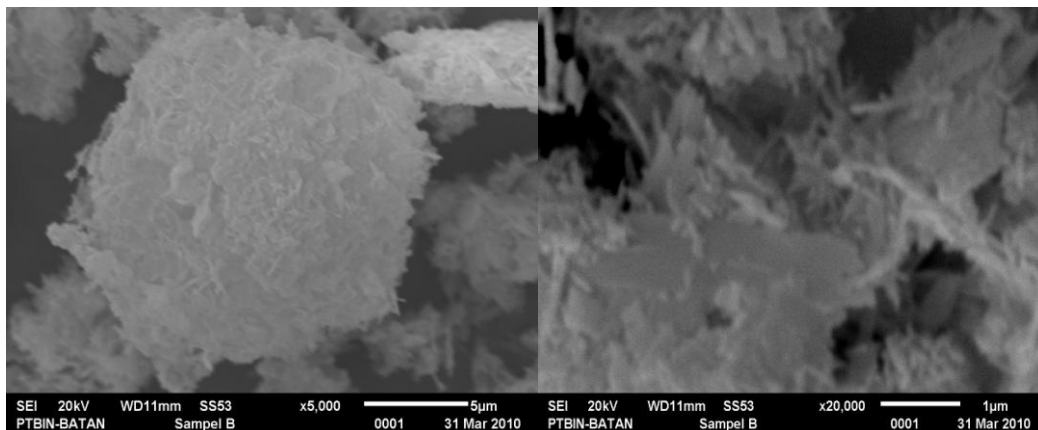
SEM merupakan analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi morfologi permukaan sampel. Karakterisasi dilakukan dengan cara menembaki permukaan sampel dengan elektron. Untuk karakterisasi SEM ini sampel HAP yang dikarakterisasi hanya tiga buah saja yaitu sampel HAP tanpa kalsinasi, kalsinasi 600⁰C dan 900⁰C dengan penambahan urea 1 M. Pengukuran SEM ini dibuat dengan empat jenis pembesaran yaitu 1500x, 5000x, 10.000x dan 20.000x.



Gambar 8. SEM HAP tanpa kalsinasi dan penambahan urea 1 M

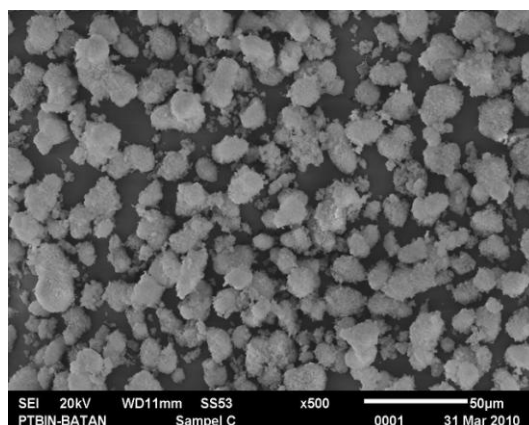
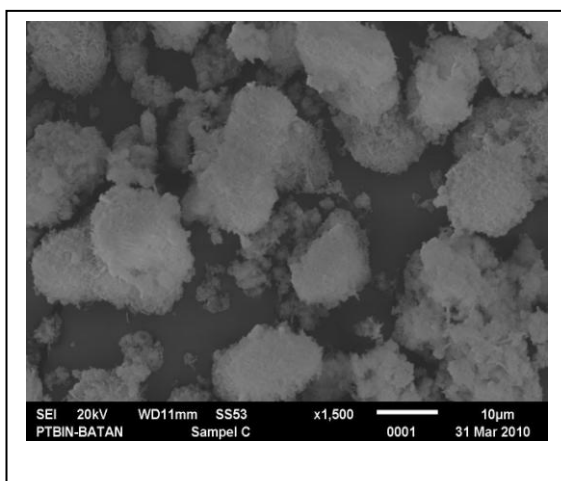
Gambar 8 menunjukkan hasil SEM HAP tanpa kalsinasi dan penambahan urea 1 M memperlihatkan bentuk spheric atau seperti bola, dengan ukuran yang tidak sama besar dengan panjang partikel 10 µm dan lebar 5µm.

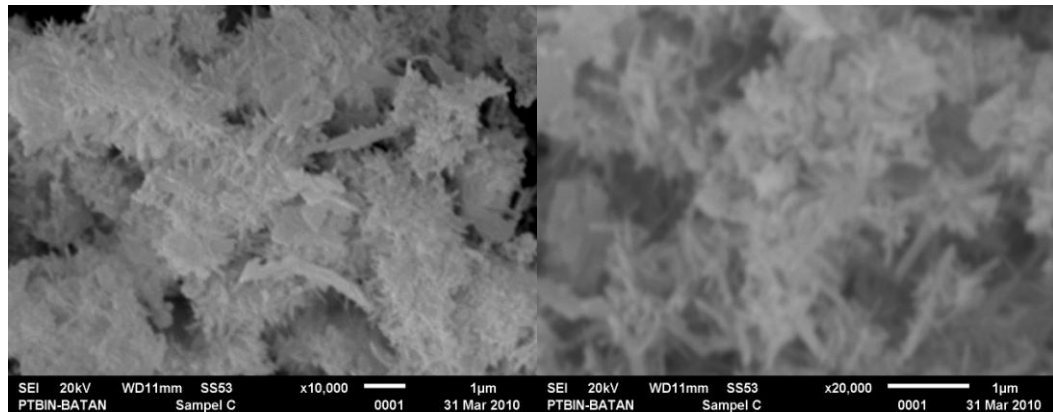




Gambar 9. SEM HAP kalsinasi 600°C dan penambahan urea 1 M

Gambar 9 menunjukkan hasil SEM HAP kalsinasi 600°C dan penambahan urea 1 M memperlihatkan bentuk spheric atau seperti bola, dengan ukuran yang lebih bervariasi dengan panjang partikel $17\mu\text{m}$ dan lebar $15,3\mu\text{m}$. Hal ini mungkin saja berhubungan dengan temperatur kalsinasi dimana dengan meningkatnya temperatur akan meningkatkan aktivitas pertumbuhan partikel sehingga partikel memiliki kecenderungan untuk bergabung membentuk gumpalan sehingga terjadi penurunan area permukaan.



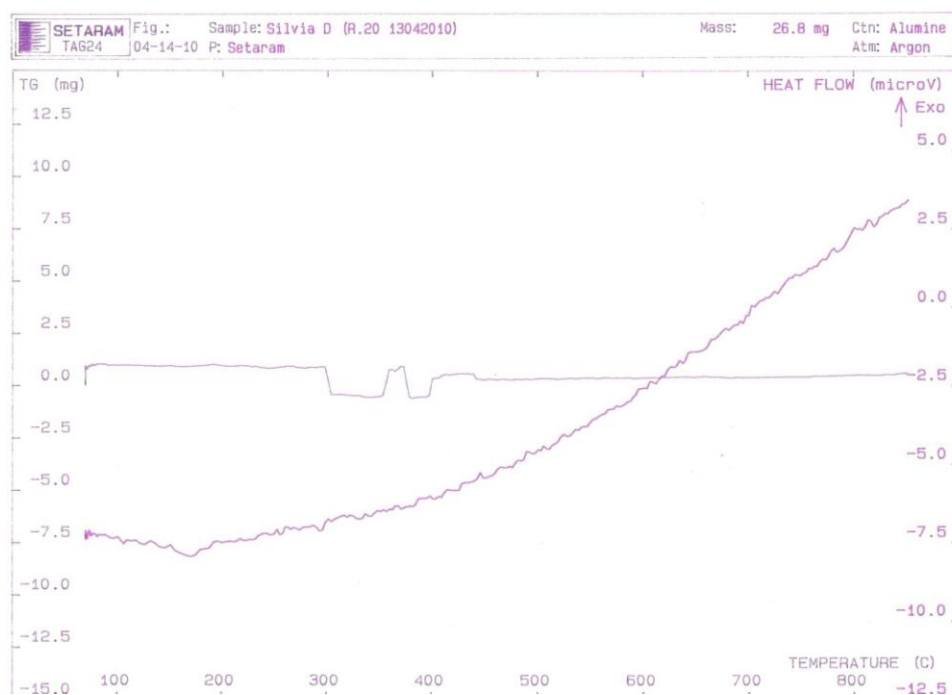


Gambar 10. SEM HAP kalsinasi 900°C dan penambahan urea 1 M

Gambar 10 menunjukkan hasil SEM HAP kalsinasi 900°C dan penambahan urea 1 M memperlihatkan bentuk spheric atau seperti bola, dengan ukuran yang lebih bervariasi dengan panjang partikel $25\ \mu\text{m}$ dan lebar $13,75\ \mu\text{m}$.

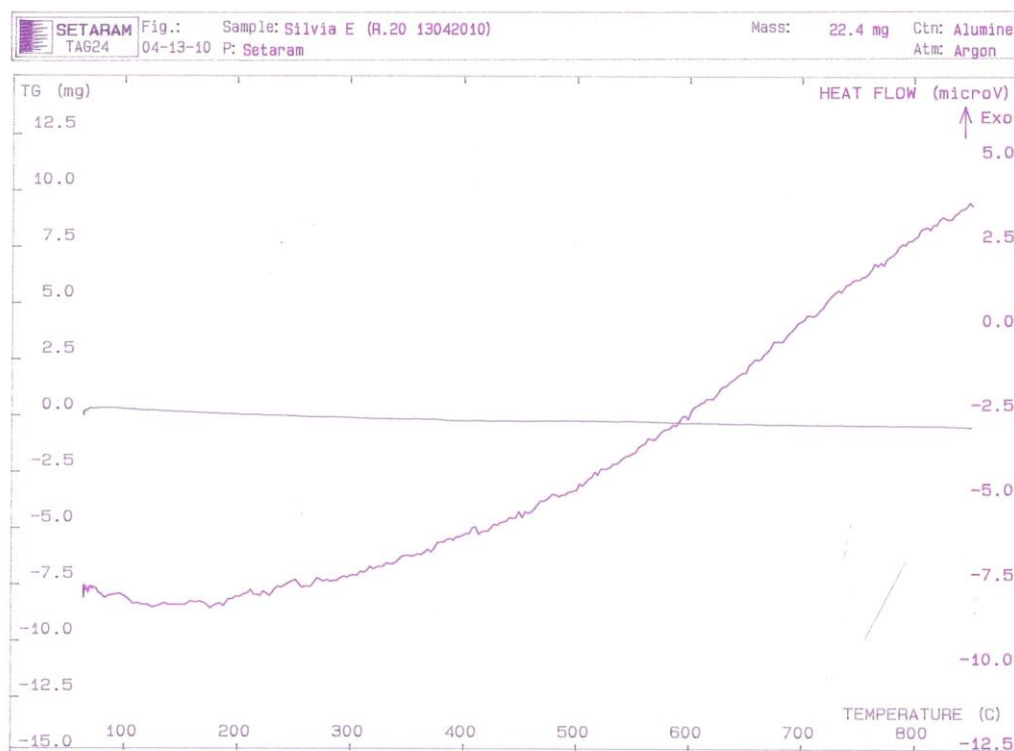
4.6 Analisis Differential dan Thermogravimetric (TG-DTA)

Analisis TGA digunakan untuk menentukan seberapa banyak berat yang hilang selama pemanasan. Kurva DTA dan TGA dari HAP dengan penambahan urea 1 M setelah pengeringan pada suhu 80°C diilustrasikan pada gambar 11.



Gambar 11. Kurva TG-DTA dari HAP dengan penambahan urea 1 M setelah dikeringkan pada 80°C.

Dari kurva TG-DTA dapat terlihat terjadi pengurangan berat pada suhu 300⁰C sampai suhu 400⁰C sebanyak 1 % yang disebabkan kehilangan air yang terkristal. Ketika suhu dinaikkan dari 250⁰C sampai 400⁰C, pengurangan berat yang terlihat adalah kehilangan air terkristal. (Y-S. Wu, *et. el*, 2008). Pada grafik TG-DTA tidak terlihat penurunan berat yang signifikan karena pengurangan berat dari dekarboksilasi HAP yang tersubstitusi karbonat jadi dari suhu 800⁰C sampai 1000⁰C. Karena keterbatasan alat, hal itu tidak dapat terlihat. Pengurangan berat dari suhu 800⁰C sampai 1000⁰C mengacu pada dekarboksilasi apatite yang tersubstitusi karbonat. Y-S. Wu, *et. el*, 2008).



Gambar 12. Kurva TG-DTA dari HAP dengan penambahan urea 2 M setelah dikeringkan pada 80°C.

Dari gambar 12 Kurva TG-DTA dari HAP dengan penambahan urea 2 M setelah dikeringkan pada 80°C dapat terlihat terjadi pengurangan berat pada suhu kamar hingga 800°C . Pengurangan terlihat lebih rendah dari pada HAP dengan penambahan urea 1 M yaitu sekitar 0,5 %.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, HAP yang tersubstitusi karbonat dapat disintesis dengan menggunakan batu kapur sebagai sumber kalsium dan penambahan urea dengan konsentrasi 1 M dan 2 M melalui metode pengendapan.. Spektrum FTIR menunjukkan HAP yang didapatkan tersubstitusi karbonat dengan didapatkan puncak CO_3^{2-} pada pita 1300 sampai 1600 cm^{-1} , dan puncak CO_3^{2-} akan semakin berkurang dengan peningkatan suhu kalsinasi yang dilakukan. Spektrum XRD menunjukkan senyawa HAP stabil hingga suhu 600⁰C, dan berubah sebahagian kecil menjadi TCP pada suhu 900⁰C. Berdasarkan karakterisasi yang dilakukan dapat disimpulkan penambahan urea menyebabkan senyawa HAP yang didapatkan cukup stabil terhadap pemanasan, dengan kalsinasi 300⁰C, 600⁰C, dan 900⁰ C. Pada kalsinasi 900⁰C, walaupun sebagian kecil berubah menjadi TCP, tapi hanya sebagai fasa minor sedangkan fasa mayornya tetap HAP. Penggunaan urea dengan konsentrasi yang berbeda tidak memberikan perbedaan yang signifikan. Hal ini dapat dilihat dengan spectrum FTIR dan XRD yang hampir sama, dan senyawa yang dihasilkan juga sama yaitu HAP. Sedikit perbedaan dapat terlihat pada pengurangan persen berat yang ditunjukkan oleh grafik TG-DTA, dimana HAP dengan penambahan urea 2M mengalami pengurangan berat yang lebih rendah dari pada HAP dengan penambahan urea 1M.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya, disarankan untuk menggunakan penambahan urea yang lebih bervariasi dalam sintesis HAP yang tersubstitusi karbonat.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahn., J. W. 2004. *Manufacture of Aragonite Precipitated Calcium Carbonated By Carbonation Process Using Dust From a Stainless Refining Sluge Plant in POSCO*. J Ceramic Processing Rearch, Vol 3. No.2. pp: 62-65.
- Bojan Jokic, Dusanka Tanaskovic, Ivona Jankovic-Castvan, Sasa Drmanic, Rada Petrovic, Djordje Janackovic. 2006. *Synthesis of nanosized calcium hydroxyapatite particles by the catalytic decomposition of urea with urease*
- Deepak K. Pattanayak, Rajalaxmi Dash, R. C. Prasad, B.T. Rao, T.R. Rama Mohan. 2006. *Synthesis and Sintered Properties Evaluation of Calcium Phosphate Ceramics*. Department of Metallurgical and Materials Science, Indian Institute of Technology, Bombay, Mumbai, 400076, India.
- Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Propinsi Sumatera Barat. 2008. *Informasi Potensi Sumber Daya Mineral dan Energi Propinsi Sumatera Barat*. Hal. 1-5.
- Dr. Karlis Gross.2007. *Hydoxyapatite-Synthesis of Hydroxyapatite Powder*. Azom.com.
- Emriadi. 2005. *Material Polimer*. Padang : Andalas University Press. Hal 26-29.
- “Fourier Transform Infrared Spektroskopi”, [http: //info-wcas@bodycote.com](http://info-wcas@bodycote.com), (14/06/2008).
- Hans-Jurgen Butt, dkk.2003. *Physics and Chemistry Interface*, Mainz.
- Hidekazu Tanaka, Masatoshi Chikazawqa, Kazuhiko Kandori and Tatsuo Ishikawa. 2000. *Influence of Thermal Treatment on The Structure of Calcium Hydroxyapatite*.
- Khopkar, S.M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press.
- K.M. Mackay, R.A. Mackay, and W. Handerson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6 th Edition, Neson Thomas Ltd, London, 2000.
- I. Mobasherpour, M. Soulati Heshajin, A. Kazemdeh, M. Zakeri. 2007. *Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method*. *Journal of Alloys and Compounds*. pp: 330-337.
- M.T.Weller, 1994. *Inorganic Chemistry*, Tokyo : Oxford University Press, pp.15-25.

Natsir, Arsyad. 2001. *Kamus Kimia*. Gramedia Erlangga.

Sibilia, J.P.1996. *A Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*. 2^{rd ed.} Mc Graw Hill, USA. Pp: 143-174.

Skoog, O.A. 1985. *Principles of Instrumental Analysis*. Edisi 3. Sounders Collage Publishing, USA.

Yu-Shiang Wu, Yuan-Haun Lee, Hou-Cheng Chang. 2008. *Preparation and characteristics of nanosized carbonated apatited by urea addition with coprecipitation method*.