

**PENGARUH *RATIO* MOLAR Ca/P PADA SINTESIS SENYAWA  
*APATITE* MENGGUNAKAN BATU KAPUR ALAM SEBAGAI  
SUMBER KALSIMUM**

**TESIS**

**Oleh :**

**HARMILENI**

**0821207010**



**PROGRAM PASCASARJANA  
UNIVERSITAS ANDALAS  
PADANG**

**2010**



**Pengaruh *Ratio* Molar Ca/P Pada Sintesis Senyawa *Apatite* Menggunakan Batu Kapur Alam Sebagai Sumber Kalsium**

**Oleh : Harmileni**

**(Di bawah bimbingan Syukri Arief, dan Novesar Jamarun,)**

**RINGKASAN**

Batu kapur merupakan salah satu jenis batuan yang paling banyak dikenal dan tersebar luas hampir diseluruh dunia. Sumatera Barat merupakan salah satu penghasil material ini dan tersebar diberbagai daerah, diantaranya adalah Bukit Tui Padang Panjang, Muaro Halaban Payakumbuh, Bukit Sumanik Sawahlunto Sijunjung, Bukit Gagawang Kabupaten Solok dan Gunung Tulas Muara Kiawai Pasaman Barat.

Selama ini batu kapur tersebut diolah secara tradisional sehingga nilai ekonomisnya rendah. Oleh sebab itu diperlukan suatu upaya untuk meningkatkan nilai ekonomis batu kapur dengan mengolahnya menjadi bahan baku dalam pembuatan biomaterial kalsium fosfat atau dikenal dengan mineral *apatite* yang mempunyai aplikasi yang cukup banyak dalam kehidupan sehari-hari, diantaranya adalah pada pembedahan tulang dan gigi. Penggunaan ini bertujuan karena senyawa ini bisa menghambat afinitas biologi dan aktifitas yang mencakup sejumlah besar jaringan ketika proses pembedahan tulang atau gigi tersebut. Selain itu mineral *apatite* juga bisa digunakan dalam obat-obatan dan sebagai *bioactive* dan *bioresorbable* pada material.



Proses pengolahan batu kapur alam ini menjadi mineral *apatite* dapat dilakukan dengan berbagai metoda, diantaranya adalah metoda pengendapan, metoda solvotermal/hidrotermal, metoda sol-gel dan hidrolisis dari bentuk kalsium posfat yang lain. Pada penelitian ini digunakan metoda pengendapan dengan menggunakan asam asetat sebagai pelarut. Oksida dari batu kapur yang terdiri dari sejumlah besar CaO dilarutkan terlebih dahulu dengan asam asetat sehingga didapatkan larutan filtrat yang kemudian secara perlahan-lahan ditambahkan dengan larutan diammonium hidrogen fosfat sehingga terbentuk larutan homogen yang kemudian disaring dan didapatkan endapan. Endapan tersebut dikeringkan dalam oven. Dalam penelitian ini dilakukan variasi *ratio* molar Ca/P dan juga variasi pH larutan.

Dari hasil penelitian ini didapatkan *powder apatite* yang berwarna putih dan halus untuk semua variasi *ratio* molar Ca/P dan juga variasi pH. Hasil dari FTIR memperlihatkan adanya gugus fosfat dalam produk yang dihasilkan tersebut. Hasil XRD menunjukkan bahwa terdapatnya campuran senyawa dari produk yang terbentuk. Untuk *ratio* molar Ca/P 1,1 - 1,2 didapatkan campuran senyawa  $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  dan  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Untuk *ratio* molar Ca/P = 1,3 untuk pH 7, pH 10 dan senyawa *apatite* yang menggunakan sumber kalsium sintesis didapatkan senyawa  $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Dengan *ratio* molar Ca/P = 1,4 - 1,5 maka didapatkan senyawa  $\text{CaHPO}_4$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Ukuran kristal dari senyawa ini didapatkan sebesar 20 nm - 52 nm.

Hasil dari SEM memperlihatkan morfologi senyawa *apatite* berbentuk plat atau lempengan untuk *ratio* molar Ca/P = 1,3, dengan ukuran partikel 4,25  $\mu\text{m}$  – 17,5  $\mu\text{m}$  dan tebal 0,25  $\mu\text{m}$ . *Ratio* molar Ca/P= 1,4 didapatkan bentuk morfologi berupa bongkahan-bongkahan dengan ukuran partikel 7,6  $\mu\text{m}$  - 19,4  $\mu\text{m}$ . Dengan *ratio* molar Ca/P = 1,5 didapatkan bentuk morfologi berupa plat atau lempengan yang bercampur dengan bentuk *speric* dengan ukuran partikel yang berbentuk plat 14,5  $\mu\text{m}$  dan yang berbentuk *speric* berukuran 12,5  $\mu\text{m}$ .

## I. PENDAHULUAN

### 1.1 Latar belakang

Batu kapur merupakan salah satu jenis batuan yang paling banyak dikenal yang termasuk pada kelompok sedimen dan metamorf, terjadi secara alami dan tersebar luas hampir diseluruh dunia. Sumatera Barat merupakan salah satu daerah penghasil material ini. Daerah penghasil batu kapur di Sumatera Barat adalah Gunung Tulas Muara Kiawai Kabupaten Pasaman Barat dengan cadangan deposit 1.300.000 ton (650 ha), Bukit Gagawang Desa Subarang Kabupaten Solok dengan cadangan deposit 6.237.000 ton (tareka), Dusun Pauh Tinggi Desa Halaban Kecamatan Luhak Kabupaten 50 kota dengan cadangan deposit 507.760.000 ton (415 ha), Bukit Sumanik Desa Tanjung Lolo Kecamatan Tanjung Gadang Kabupaten Sawahlunto Sijunjung dengan cadangan deposit 348.260.000 ton (210 ha) , dan Bukit Tui Kota Padang Panjang dengan cadangan deposit 9.200.000 M3 (tareka) (Dinas energi dan sumber daya mineral Provinsi Sumbar, 2008).

Potensi batu kapur yang ada di Sumatera Barat ini belum dimanfaatkan secara optimal. Salah satu contoh daerah penghasil batu kapur di Sumatera Barat adalah Padang Panjang dengan kandungan unsur kimianya yaitu : CaO (52,32-57,45 %), MgO (0,96-4,55 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,32-2,47%) dan SiO<sub>2</sub> (td-1,52 %) (Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Propinsi Sumatera Barat, 2008). Batu kapur yang ada di daerah Padang Panjang tersebut selama ini diolah secara tradisional sehingga nilai ekonomisnya rendah, padahal kegunaan batu kapur tersebut sangat luas seperti pada industri peleburan logam, industri semen dan gula, bahan bangunan, penetral keasaman tanah, pembuatan pupuk organik, pengolahan air



bersih serta untuk menetralkan air yang mengandung  $\text{CO}_2$ . Oleh sebab itu diperlukan suatu upaya untuk meningkatkan nilai ekonomis batu kapur di Bukit Tui Padang Panjang. Salah satu caranya adalah memanfaatkan batu kapur dengan mengolahnya menjadi bahan baku dalam pembuatan biomaterial kalsium fosfat atau dikenal dengan mineral *apatite* yang mempunyai aplikasi yang cukup banyak dalam kehidupan sehari-hari.

Umumnya batu kapur ditemukan berwarna putih, akan tetapi ada juga batu kapur yang berwarna putih kekuning-kuningan hingga berwarna kecoklatan, putih kebiruan, abu-abu, hingga kehitaman. Terjadinya perubahan warna tersebut disebabkan oleh adanya pengotor seperti oksida besi yang menyebabkan warna merah kekuningan hingga coklat dan karbon yang menyebabkan warna putih kebiruan, abu-abu hingga kehitaman serta magnesium yang memberikan warna abu-abu. Pembentukan warna ini sesuai dengan kondisi alam tempat batu kapur terbentuk (Ahn *et al.*, 2004).

Kalsium fosfat atau mineral *apatite* mempunyai banyak jenis turunan menurut perbandingan *ratio* mol Ca/P dan kondisi reaksinya. Turunan mineral *apatite* tersebut mempunyai banyak aplikasi, antara lain adalah *tricalcium phosphate* (TCP) yang berfungsi sebagai material pada tulang buatan dan juga bersifat *bioresorbable* pada material. Turunan yang lain yaitu *hydroxyapatite* (HAP) juga mempunyai aplikasi yang cukup menarik dalam aplikasi klinis yaitu sebagai material pengganti bagi kerusakan gigi atau tulang. Hal ini disebabkan oleh kesamaan sifat kimia dan bentuk kristalnya dengan berbagai jaringan tulang vertebrata.

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi manusia, menyebabkan penelitian tentang kalsium fosfat atau mineral *apatite* semakin banyak dilakukan, apalagi penelitian untuk membuat senyawa *tricalcium posfat* (TCP) dan juga *hydroxyapatite* (HAP), namun sulit untuk mendapatkan senyawa murninya dikarenakan kalsium fosfat mempunyai banyak turunan senyawa dan sintesis dari kalsium fosfat sangat bergantung pada kondisi reaksi dan perbandingan *ratio* mol Ca/P. Oleh karena itu, berbagai metoda telah dilakukan untuk pembuatan senyawa ini seperti yang telah dilaporkan dari berbagai jurnal penelitian. Pada dasarnya, ada dua cara utama dalam pembuatan mineral *apatite* yaitu dengan metode basah dan reaksi zat padat.

Pembuatan mineral *apatite* dengan metode basah dapat dibagi menjadi tiga kelompok yaitu pengendapan, teknik hidrotermal, dan hidrolisis dari jenis derivat kalsium fosfat yang lain. Tingkat kristalinitas bergantung pada metoda, 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. Pada kasus pengendapan, temperatur yang diperlukan tidak melebihi 100°C. Kristalinitas dan *ratio* Ca/P sangat bergantung pada kondisi pembuatan dan biasanya lebih rendah jika dibandingkan dengan mineral *apatite* yang stoikiometrik dan bentuk kristalnya yang baik. Untuk metoda hidrotermal biasanya memberikan material *apatite* dengan tingkat kristalinitas yang baik dan *ratio* Ca/P nya mendekati nilai stoikiometri. Ukuran kristalnya berada pada range nanometer sampai milimeter (I.Mobasherpour *et al.*, 2007).



Pada penelitian ini digunakan metoda pengendapan untuk membuat senyawa turunan mineral *apatite* dengan menggunakan variasi *ratio* molar Ca/P, dan juga variasi pH dari larutan. Sumber Ca berasal dari CaO batu kapur alam yang dilarutkan dalam asam asetat, dan sumber posfor berasal dari diammonium hidrogen fosfat yang dilarutkan dengan aquadest, baru kemudian masing-masing larutan dicampurkan. pH larutan dikontrol dengan menambahkan amoniak. Proses pengendapan ini dipilih karena mudah dilakukan dan peralatan yang digunakan juga sederhana.

### 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan diatas, maka rumusan masalah dari penelitian ini adalah :

1. Turunan mineral *apatite* apa saja yang bisa didapatkan dengan variasi *ratio* molar Ca/P ketika menggunakan batu kapur alam sebagai sumber kalsiumnya.
2. Bagaimana karakter dan morfologi hasil mineral *apatite* yang diperoleh tersebut.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mempelajari pembuatan mineral *apatite* menggunakan metoda pengendapan dengan bahan dasar kalsium adalah batu kapur alam.
2. Mempelajari karakterisasi dan morfologi senyawa turunan *apatite* yang dihasilkan dengan menggunakan variasi *ratio* molar Ca/P dan pH larutan.



#### 1.4 Manfaat Penelitian

1. Dapat membuat senyawa turunan *apatite* yang bahan dasarnya berasal dari batu kapur alam dan mempunyai fungsi yang cukup luas dalam kehidupan manusia.
2. Dapat mengetahui karakterisasi dan morfologi dari senyawa turunan *apatite* yang dihasilkan sehingga dapat diaplikasikan pada skala industri karena metodenya praktis dan sederhana.

## V. KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan berupa sintesis senyawa *apatite* dengan variasi *ratio* molar Ca/P = 1,1 – 1,5 melalui metoda pengendapan, dapat disimpulkan bahwa dengan *ratio* molar Ca/P = 1,1 - 1,2 didapatkan senyawa  $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  dan  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Untuk *ratio* molar Ca/P = 1,3 didapatkan senyawa  $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , sedangkan dengan *ratio* molar Ca/P = 1,4 – 1,5 didapatkan campuran antara senyawa  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dan senyawa  $\text{CaHPO}_4$  dengan ukuran kristal sebesar 20 nm- 52 nm. Dari penelitian ini juga diperoleh ukuran partikel dari produk dengan *ratio* molar Ca/P = 1,3 berukuran 4,25 $\mu\text{m}$  - 17,5  $\mu\text{m}$ . Untuk ukuran partikel dengan *ratio* molar Ca/P = 1,4 didapatkan 7,6 $\mu\text{m}$  - 19,4  $\mu\text{m}$ . Dengan *ratio* molar Ca/P = 1,5 didapatkan ukuran partikel untuk yang berbentuk plat yaitu 14,5  $\mu\text{m}$  dan berbentuk spheric berukuran 12,5  $\mu\text{m}$ .

### 5.2 Saran

Untuk peneliti selanjutnya, supaya didapatkan senyawa *apatite* dengan ukuran yang lebih kecil dan morfologi yang lebih bagus maka disarankan untuk melakukan variasi sumber fosfat dan variasi pemanasan dalam mensintesis senyawa *apatite*.



## DAFTAR KEPUSTAKAAN

- Ahn., J. W. 2004, *Manufacture of Aragonite Precipitated Calcium Carbonate By Carbonation Process Using Dust From a Stainless Refining Sludge Plant in POSCO*. J Ceramic Processing Research, Vol.3. No.2, 62-65.
- Aso,N., and Wakamura,M. 2003. *Method of Forming Antibacterial Layer Containing Metal-Modified Apatite*. United States Patent Application Publication.
- Bush, J. G. 1998, *Determinative Mineralogy and Blow Pipe Analysis*. John Willey & Sons, Inc, Chapman and Hall, 289.
- C.Liang., Z.Li., D.Yang., Y. Li., Z. Yang., and W. Lu., *Synthesis of Calcium Phosphate/Calcium Sulphate Powder*, J.Material Chemistry and Physics, 2004, 88, pp 285-289.
- Dachriyanus, Dr. 2004. *Analisis Senyawa Organik secara Spektroskopi*. Padang : Andalas University Press. Hal 21-25.
- D.Eicherd, et al. 2009. *Nanocrystalline Apatite-Based Biomaterial*. New York : Nova Science Publisher Inc. pp 3.
- Destainville, E. Champion, and E.Laborde, *Synthesis, Characterization dan Thermal Behaviour of Apatitic Tricalcium Phosphate*, J.Material Chemistry and Physics, 2003, 8, pp 269-277.
- Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Provinsi Sumatera Barat. 2008. *Informasi Potensi Sumber daya Mineral dan Energi Provinsi Sumatera Barat*.
- Emriadi. 2005. *Material Polimer*. Padang : Andalas University Press. Hal 26-29.
- Guanghua Yi and Michael Sayer, "Sol-Gel Processing of Kompleks Oxide Film", J.Ceramic Bulletin, 1991, 70, pp 117-128.
- Gross, Karlis, Dr. 2007. *Hydroxyapatite-Synthesis of Hydroxyapatite Powder*. Azom.com.
- Hans-Jurgen Butt, dkk., 2003. *Physics and Chemistry Interface*, Mainz
- Hassibi, M. 1993. *Factors Affecting Quality of CaO*, 3 RD International Sorbalyt symposium. Ner Orleans, USA.

- I. Mobasherpour, M.S.Heshajin, A.Kazemzadeh, dan M.Zakeri, *Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method*, J. Alloy and Compound, 2007, 430, pp 330 – 333.
- J.K.Han, H.Y.Song, F.Saito dan B.T.Lee, *Synthesis of High Purity Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method*, J.Materials Chemistry and Physics, 2006, 99, pp 235-239.
- Khopkar, S.M.1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta : UI Press.
- K. M. Mackay, and W. handerson. 2000. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. 6 th Edition, Neson Thomas Ltd, London.
- Lim, N.H, A.Kassim, N.M Huang, M.A Yarmo, P.S Khiew dan W.S Chiu, *Preparation and Characterization of Brushite Crystals Using High Internal Phase Emulsion*, J.Colloid, 2009, 71, pp 793-802.
- Mats S, Johnsson and George H.Nancollas, *The Role of Brushite and Octacalcium Phosphate in Apatite Formation*, *Critical Review in Oral Biology and Medicine*,1992, 3, pp 61-82.
- M.Helena, M. Oliveira, L.Palhares, Fi. Sander, and W. Luiz, *Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process*, J.Material Research, 2004, 7, pp 625-630.
- Natsir, Arsyad. 2001. *Kamus Kimia*. Gramedia Erlangga.
- Oates, T. 1990. *Lime and limestone*. In Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry. VolA 15, Germany. 247-261.
- O.E.Petrov, E.Dyulgerova, L.Petrov, *Characterization of Calcium phosphate phase obtained During the Preparation of Sintered biphas Ca-P Ceramic*, J.Material Letters, 2001, 48, 162-167.
- S. Kannan, J.H.G Rocha, J.M.G. Ventura, A.F. Lemos, and J.M.F Ferreira, *Effect of Ca/P of Precursors on the Formation of Different Calcium Apatitic Ceramics-An X-Ray Diffraction Study*. Scripta Materialia, 2005, 53, pp 1259-1262.
- S. Rattanachan, C.Lorprayon, and P. Boonphayek, *Synthesis of Chitosan/Brushite For Bone Cement Composites*, J.of Ceramic Society of Japan. 2008, 116, pp 36-41.



Sibilia, J. P. 1996. *A guide to Material Characterization and Chemical Analysis*. 2<sup>rd</sup> ed. Mc Graw Hill, USA, pp 143-174.

T.S. Sampath Kumar, I. Manjubala, and J.Gunasekaran, *Synthesis of Carbonated Calcium Phosphate Ceramics Using Microwave Irradiation*, *J. Biomaterial*, 2000, 21, pp 1623-1629.

Weller M. T. 1994. *Inorganic Material Chemistry*, Oxford University Press, Tokyo, pp 15-25.