

SINTESA HYDROXYAPATITE ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) BERBASIS BATU KAPUR

Mailinda Ayu Hana Margareta, Abdulloh Fuad, Siti Alfiah Ilmiawati, dan Surjani
Wonorahardjo

Laboratorium Sentral FMIPA Universitas Negeri Malang
email : dandelion_chan@yahoo.com, afuadum@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang sintesa Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) menggunakan Batu gamping atau yang disebut dengan batu kapur. Batu kapur selain dimanfaatkan sebagai bahan bangunan juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam pembuatan Hydroxyapatite yang dapat digunakan sebagai tulang buatan. Batu kapur yang kandungan utamanya adalah kalsium dalam bentuk CaCO_3 dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan Hydroxyapatite yang digunakan sebagai sumber kalsium. Dalam pembuatan Hydroxyapatite sumber utama yang dibutuhkan adalah Ca dan P. Dalam pembuatan Hydroxyapatite batu gamping dilarutkan terlebih dahulu dengan air. Batu gamping yang diperoleh kemudian ditambahkan HNO_3 . Larutan yang diperoleh ditambahkan Diamonium Hydrogen Phosphate sebagai sumber P dan dalam prosesnya kondisi dijaga dalam keadaan basa. Hasil yang diperoleh dilakukan variasi pH dan variasi suhu pemanasan yang kemudian dianalisis dengan XRD dan XRF. Hydroxyapatite yang diperoleh memiliki pH optimal dalam pembuatannya yaitu pada pH10 yang dilihat dari hasil analisis menggunakan High Score Plus dari hasil XRD yang memiliki score 22. Dalam variasi suhu pemanasan, kondisi pembuatan digunakan pH 10 dan dari hasil yang diperoleh suhu optimum dalam memanaskan hasil Hydroxyapatite adalah suhu 700°C selama 3 jam dengan score 49 yang hampir mirip dengan Hydroxyapatite sintetik yang memiliki score 59.

Kata kunci : Batu gamping, Hydroxyapatite, XRD, XRF

Abstract

A research about synthesizing Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) using limestone had been conducted. Limestone was used as building material and basic material in making Hydroxyapatite which usually used as artificial bone. The limestone of which its main component inside is calcium in form of CaCO_2 could be used as basic material in making Hydroxyapatite. Noted that Hydroxyapatite is known as calcium source. In Hydroxyapatite making process, limestone was dissolved in water first. HNO_3 was added into it. P source (Diamonium Hydrogen Phosphate) was added into the existed solution and base condition was kept along the process. The variation of pH and heating temperature was held on the existed results. XRD dan XRF was used to analyze the results. The existed Hydroxyapatite had optimum pH about 10 in its making process which could be seen from analyzing XRD result of 22 score using High Score Plus. In heating temperature variation, the pH along the making condition was 10 and the optimum temperature to heat Hydroxyapatite result was 700°C for 3 hours with score of 49 which was relatively similar to synthetic Hydroxyapatite with score of 59.

Keywords: Limestone, Hydroxyapatite, XRD, XRF

I. PENDAHULUAN

Batu gamping (Limestone) juga sering disebut dengan batuan kapur merupakan batuan yang umumnya digunakan masyarakat Indonesia sebagai salah satu bahan bangunan. Batu gamping sendiri termasuk kedalam golongan batuan sediment ataupun batuan endapan. Batu gamping banyak mengandung kalsium dalam bentuk CaCO_3 (Kalsium Karbonat) yang dapat dimanfaatkan lebih jauh untuk sumber daya manusia.

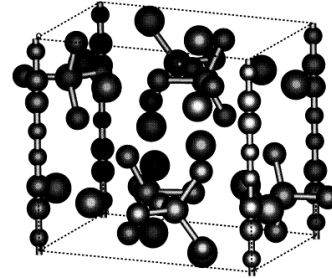
Pada saat ini terjadinya kasus kerusakan tulang yang terjadi di dunia kedokteran semakin meningkat, hal inilah yang mendorong para ilmuwan untuk melakukan penelitian untuk pembuatan tulang buatan. Saat ini yang paling mendekati dengan sifat tulang dan gigi salah satunya adalah Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) yang sering digunakan sebagai tulang buatan. Hidroksiapatit (HA) merupakan kelompok apatit yang paling sering digunakan di dunia medis sebagai tulang buatan karena sifatnya yang biokompatibel dan osteokonduktif.

Proses pembuatan HA yang paling sering digunakan adalah dengan cara pengendapan dan hidrotermal. Hidroksiapatit dapat dibuat dengan menggunakan bahan dasar yang mengandung kalsium tinggi dan direaksikan dengan senyawa fosfat pada kondisi basa, dimana rasio antara Ca:P adalah 1,67. Batu gamping yang cukup tinggi mengandung kalsium dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan Hydroxyapatite sehingga dapat meningkatkan manfaat dari batu gamping.

Hydroxyapatite

Tingginya kasus kerusakan tulang yang terjadi mendorong manusia untuk membuat tulang buatan. Seiring berkembangnya teknologi material telah ditemukan hidroksi apatit yang strukturnya hampir sama dengan struktur tulang manusia. Hidroksiapatit (HA) termasuk kelompok

apatit yang paling banyak digunakan dibidang medis karena memiliki sifat biokompatibel dan osteokonduktif. Hidroksi apatit (HA) memiliki rumus struktur $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

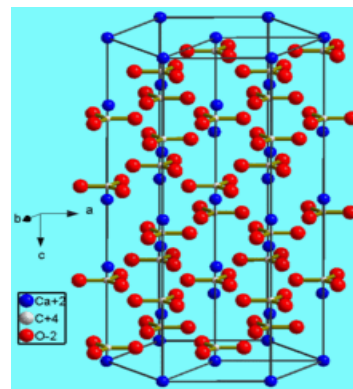


Gambar 1. Struktur kristal Hydroxyapatite [8]

Sintesis HA telah banyak dilakukan oleh para peneliti. Berbagai metode dan prekursor sudah ditemukan untuk menghasilkan HA. Metode yang dapat dilakukan yaitu metode basah melalui presipitasi dan metode kering dengan menggunakan temperatur tinggi dan hidrotermal. *Raw material* yang digunakan pada sintesis HA berasal dari bahan alam atau sintetik.

Batu Kapur

Batu gamping yang kandungan utamanya CaCO_3 yang pada dasarnya berwarna putih dan umumnya sering dijumpai pada batu kapur, kalsit, marmer, dan batu gamping. Selain itu kalsium karbonat juga banyak dijumpai pada stalaktit dan stalagmit yang terdapat di sekitar pegunungan.



Gambar 2. Struktur kristal CaCO_3
http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate (19 januari 2013)

CaCO₃ apabila ditambahkan air, reaksinya akan berjalan dengan sangat kuat dan cepat apabila dalam bentuk serbuk, serbuk kalsium karbonat akan melepaskan kalor. Molekul dari CaCO₃ akan segera mengikat molekul air (H₂O) yang akan membentuk kalsium hidroksida, zat yang lunak seperti pasta. Kalsium karbonat secara luas digunakan sebagai suplemen kalsium pada keadaan defisiensi, sebagai tambahan terapi osteoporosis, serta untuk mengobati hiperfosfatemia pada pasien gagal ginjal kronis atau hiperparatiroidisme sekunder yang terkait.

II. METODE PENELITIAN

Pada bagian ini diuraikan bahan yang digunakan dan metodologi penelitian sintesa hydroxyapatite..

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah Batu Kapur, (NH₄)₂HPO₄, NH₄OH, HNO₃, Indicator Phenolphthalein. Alat yang digunakan adalah XRD merk PANalytical X'pert PRO, XRF merk PANalytical Minipal4 dan Furnish merk Brother XD-1700M yang berada di Laboratorium Sentral FMIPA Universitas Negeri Malang.

Metodologi Penelitian

5 g batu kapur dilarutkan dalam air kemudian ditambahkan 136 ml larutan HNO₃ 1M kemudian disaring. Larutan yang sudah disaring diberi indikator phenolphthalein dan ditetesi secara periodic larutan (NH₄)₂HPO₄ sebanyak 68 ml dan pH dijaga antara 9-11 dengan menambahkan NH₄OH, setelah itu larutan didiamkan 24 jam dan disaring.

Endapan yang diperoleh dipanaskan dengan furnish. Untuk variasi pembuatan HA dibuat pebedaan pH pada proses pembuatan yaitu 9, 10 dan 11 serta pengaruh suhu pemanasan endapan yang diperoleh. Untuk variasi suhu pemanasan digunakan suhu 150, 300, 700, 800, 900 dan 1000°C Hasil yang diperoleh dianalisis

XRD, XRF dan dibandingkan dengan hasil dari Hydroxyapatite komersial.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

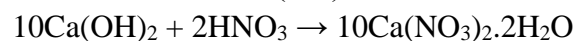
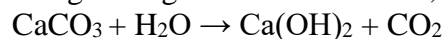
Batu Gamping

Batu gamping yang banyak mengandung kalsium dalam bentuk CaCO₃ dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan Hydroxyapatite.

Tabel 1. Hasil XRF Batu Gamping

Compound	Batuan Gamping (%)
Ca	98.2
Fe	0.65
Mo	0.75
Tm	0.64
Yb	0.6

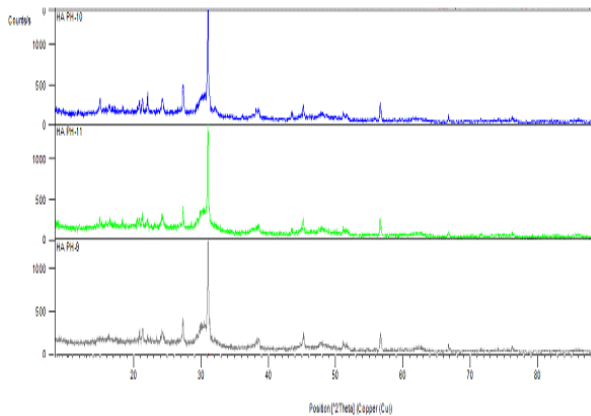
Batu gamping sebelum digunakan sebagai bahan dasar Hydroxyapatite terlebih dahulu dengan air agar membentuk CaO. CaO yang diperoleh kemudian dilarutkan dalam HNO₃ untuk membebaskan kalsium dengan pengotor-pengotor lain dalam batu kapur tersebut. Dari hasil XRF diketahui batu gamping mengandung kalsium sebesar 98,2 %.



Variasi pH

Tabel 2. Hasil XRF pada pembuatan Hydroxyapatite dengan Variasi pH.

Compound	pH 9(%)	pH 10 (%)	pH 11 (%)
P	7.95	7.27	6.73
Ca	60.9	52.5	54
Fe	0.2	0.21	0.17
Cu	0.021	0.036	0.022
Yb	0.06	0.06	0.07
Ni	0.02	0.02	-
Cl	30.8	39.9	39.1



Gambar 3. Hasil XRD pada pembuatan Hydroxyapatite dengan Variasi pH

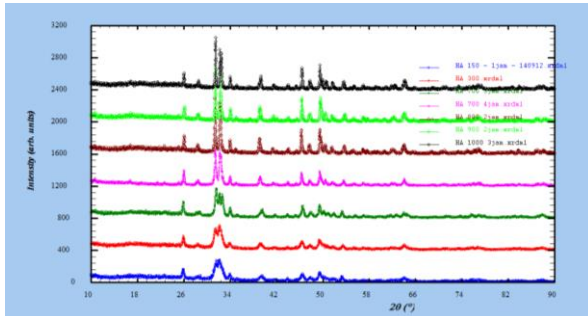
Dari data yang diperoleh dari hasil XRF dan analisis XRD menggunakan High Score diperoleh score untuk pembuatan pH 9,10 dan 11 adalah 15, 22 dan 21. Score yang paling tinggi diperoleh pada pembuatan hydroxyapatite pH 10, sehingga untuk perlakuan selanjutnya digunakan pH 10 sebagai pH optimum pada pembuatan hydroxyapatite yang dilakukan. Pada pembuatan HA sebelumnya diperoleh score

yang relatif rendah sehingga untuk variasi suhu pemanasan pada pembuatan hydroxyapatite dilakukan dengan cara menambahkan larutan diamonium hydrogen fosfat secara kontinyu dan konstan selama 1 jam dan proses dilakukan dengan menggunakan blower untuk mencegah perubahan dari larutan diamonium hydrogen fosfat ketika proses dilakukan.

Tabel 3. Hasil XRF dari pembuatan Hydroxyapatite variasi suhu pemanasan pada Furnish.

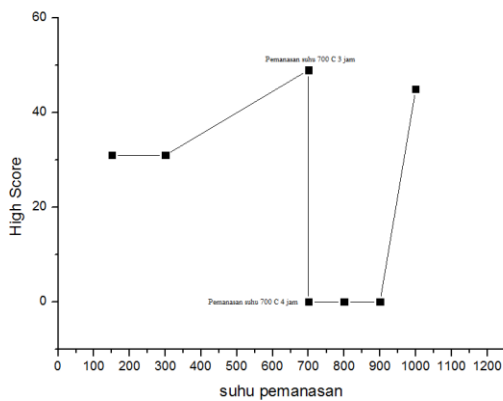
Compound	HA 150 jam (%)	HA 300 (%)	HA 700 3 jam ((%)	HA 700 4 jam (%)	HA 800 2 jam (%)	HA 900 2 jam (%)	1000 3 jam (%)
P	16.4	17.1	16.9	17.5	17.1	17.1	16.7
Ca	81.89	81.43	81.44	81.7	82.24	81.74	80.97
Cr	-	-	-	-	-	-	0.11
Fe	0.1	0.11	0.093	0.17	0.1	0.25	0.17
Co	0.05	0.05	-	-	-	-	0.05
Cu	0.042	0.03	0.04	0.097	0.11	0.13	0.23
Mo	0.8	0.85	0.92	-	-	-	0.97
Er	0.08	0.07	-	-	-	-	0.05
Tm	-	-	-	-	-	-	0.27
Yb	0.42	0.4	0.39	0.33	0.44	0.23	0.39
Os	-	-	-	-	-	-	0.06
Ln	-	-	-	-	-	-	-
Sm	0.24		0.26	-	-	0.4	-
Ni	-	-	-	0.14	-	0.11	-

Dari hasil XRF yang diperoleh kandungan kalsium yang paling tinggi terdapat pada pembuatan Hydroxyapatite 800°C 2 jam dan hasil fosfor paling tinggi pada suhu 700°C 4 jam.



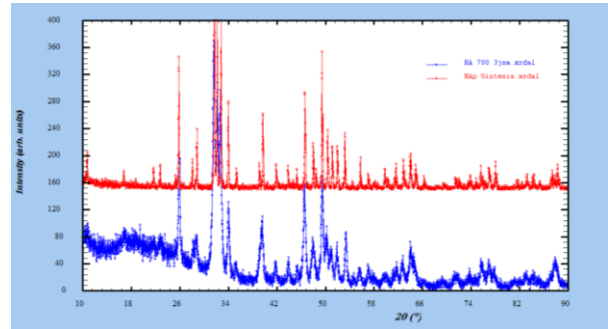
Gambar 4. Grafik Gabungan Hasil XRD dari pembuatan Hydroxyapatite variasi suhu pemanasan pada furnish.

Sampel yang diperoleh kemudian dilakukan pemanasan dengan berbagai variasi suhu mulai dari suhu rendah yaitu 150°C sampai 1000 °C. Hasil yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan software High Score Plus dengan mencocokkan dengan standar Hydroxyapatite.



Gambar 5. Kurva Hubungan antara suhu pemanasan dan hasil analisis XRD menggunakan High Score Plus

Dari hasil analisis dengan High Score Plus diperoleh data seperti pada Tabel 4. Dari score yang diperoleh pembuatan Hydroxyapatite pada suhu pemanasan 700°C selama 3 jam dengan score 49 yang bila dibandingkan dengan Hydroxyapatite komersial yang hampir mirip yaitu 59.



Gambar 6. Hasil XRD dari Hydroxyapatite komersial dan dengan pemanasan pada furnish 700°C 3jam.

Dari Gambar 3. dapat dilihat bahwa puncak dari pembuatan Hydroxyapatite suhu 700°C 3 jam dibandingkan dengan Hydroxyapatite sintesis, menunjukkan bahwa lebar puncak Hydroxyapatite 700°C 3 jam lebih besar dibandingkan dengan Hydroxyapatite sintesis yang berarti Hydroxyapatite 700°C 3 jam memiliki ukuran kristal lebih kecil. Hydroxyapatite 700°C 4 jam tidak membentuk Hydroxyapatite melainkan membentuk Hydroxylapatite dan Chloroapatite hal ini dimungkinkan karena pemanasan yang lebih lama menyebabkan Hydroxyapatite berubah menjadi Hydroxylapatite dan Chloroapatite.

IV. KESIMPULAN

Dari hasil pengujian dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Batu Gamping dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan Hydroxyapatite.
2. Kondisi optimum dalam pembuatan Hydroxyapatite dengan bahan dasar batu gamping yaitu pada ph 10 dan difurnish pada suhu 700°C 3 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Monmaturapoj, N. 2008. Nano-size Hydroxyapatite Powders Preparation by Wet Chemical Precipitation Route. *Journal of Metals, Material and Minerals*. Vol. 18 No. 1 pp. 15-20, 2008.

- [2] Ungureanu, D. N. 2011. Thermal Stability of Chemically Precipitated Hydroxyapatite Nanopowders. *International Journal of Biology and Biomedical Engineering*, Volume 5.
- [3] Purnama, E.F., Nikmatin, S., Langenati, R. 2006. Pengaruh Suhu Reaksi Terhadap Derajat Kristalinitas dan Komposisi Hidroksiapatit dibuat dengan Media Air dan Cairan Tubuh Buatan (Synthetic Body Fluid). *Jurnal Sains Materi Indonesia*, hal 154-162.
- [4] Santos, M. H. et al. 2004. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process. *Materials Research*, Vol.7, No.4, hal.625-630.
- [5] Nayak, A. K. 2010. Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview. *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 2, No. 2, hal. 903-907.
- [6] Mukti, K. 2012. Makalah fabrikasi dan karakterisasi xrd (x-ray diffractometer). Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- [7] *Molecular modeling of inhibition of hydroxyapatite by phosphocitrate*, A Wierzbicki^a, H. S Cheung^{ba} Department of Chemistry, University of South Alabama, Mobile, AL 36688, USA, Research Service and Geriatric Research, Education, and Clinical Center, VA Medical Center and Department of Medicine (Arthritis), University of Miami School of Medicine, Miami, FL 33135, USA.