

PEMANFAATAN BATU KAPUR SEBAGAI BAHAN BAKU HIDROKSIAPATIT

UTILIZATION OF LIMESTONE AS HYDROXYAPATITE RAW MATERIAL

*Aprita Erin Wardiana, Fadlilah Gita Shalli, Eka Candra Saputra, and Sari Edi Cahyaningrum**

Departement of Chemistry, Faculty of Matematics and Natural Sciences

State University of Surabaya

Jl. Ketintang Surabaya (60231), telp 031-8298761

**Corresponding author, email: saricahyaningrum@unesa.ac.id*

Abstrak. Batu kapur memiliki kandungan kalsium karbonat (CaCO_3) yang tinggi, sehingga tepat digunakan sebagai prekursor kalsium pada sintesis Hidroksiapatit. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap karakteristik fisika (kemurnian fasa dan kristalinitas) dari hidroksiapatit hasil sintesis. CaO diperoleh dari hasil kalsinasi batu kapur pada suhu 900°C selama 4 jam, hasil analisis menggunakan XRF menghasilkan kandungan CaO sebesar 99,75%. Hidroksiapatit dapat disintesis dengan mereaksikan CaO sebagai prekursor kalsium dan H_3PO_4 sebagai prekursor fosfat menggunakan metode sol gel dengan variasi Ph 9, 10, dan 11. Kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa sintesis hidroksiapatit dengan pH 10 merupakan pH optimum dengan kristalinitas sebesar 91,27% dan kemurnian 83%.

Kata Kunci: Batu kapur, hidroksiapatit, sol gel

Abstract. Limestone has a high content of calcium carbonate (CaCO_3), so it is rightly used as a calcium precursor in hydroxyapatite synthesis. This research conducted to know the effect of pH on physical characteristics (phase purity and crystallinity). CaO obtained from the calcination of limestone at 900°C for 4 hours, the results of analysis using XRF produced a CaO content of 99,75%. Hydroxyapatite can be synthesied by reacting CaO as a precursor of calcium and H_3PO_4 as phosphate precursors using the sol gel method with variations in pH 9, 10, and 11. Then the results were characterized using XRD. The characterization results that hydroxyapatite synthesis with pH 10 was the optimum pH with crystallinity of 91,27% and purity of 83%.

Key words: Limetone, hydroxyapatite, sol gel

PENDAHULUAN

Kasus kecelakaan semakin meningkat setiap tahunnya. Akibat dari kecelakaan tersebut terdapat kerusakan pada jaringan keras tubuh seperti kecacatan struktur tulang. Proses pemulihan yang cukup lama dan seting mengalami gangguan, dapat dipercepat menggunakan teknologi implantasi tulang.

Salah satu bahan yang digunakan dalam teknologi implantasi tulang adalah biomaterial. Biomaterial merupakan material yang dapat digunakan sebagai pengganti fungsi dari jaringan atau organ yang rusak [1]. Salah satu biomaterial yang dikembangkan adalah biokeramik berjenis Hidroksiapatit (HAp).

Hidroksiapatit adalah senyawa kalsium fosfat yang stabil dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dan rasio molar Ca/P sebesar 1,67 [2]. Hidroksiapatit memiliki sifat bioaktif, biokompatibel, osteokonduktif, dan tidak beracun [3]. Hingga saat ini, produk HAp masih berjumlah sedikit, namun banyak digunakan. Oleh sebab itu diperlukan perkembangan riset tentang sintesis hidroksiapatit.

Sintesis hidroksiapatit dapat berasal dari bahan alami yang memiliki kandungan kalsium yang tinggi seperti cangkang kerang, cangkang kepiting, tulang sapi, dan tulang ikan. Pada penelitian ini menggunakan batu kapur yang selama ini hanya dimanfaatkan sebagai bahan bangunan, penjernih air, dan bahan campuran pembuatan kertas. Batu kapur

mengandung kalsium karbonat (CaCO_3) mencapai 98,2% dari berat keringnya [4], sehingga sangat berpotensi sebagai prekursor kalsium pada sintesis HAp.

Penelitian ini difokuskan pada pemanfaatan batu kapur sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit untuk substitusi tulang.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan meliputi toples, palu, mortar alu, ayakan 100 mesh, peralatan gelas, neraca analitik (Ohaus), *stopwatch*, *magnetic stirrer*, pHmeter, oven, *furnance*, buret, desikator, statif, dan klem. Instrumen yang meliputi *X-ray Fluorescence* (XRF), *Fourier Transform Infrared* (FT-IR), *X-ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan alat uji kuat tekan (*Autograph*).

Bahan

Bahan yang digunakan meliputi batu kapur yang diperoleh dari pegunungan Rangel Tuban, larutan H_3PO_4 85%, Etanol 96%, Akuademin, larutan NH_4OH 2M, dan Aluminium foil.

PROSEDUR PENELITIAN

Preparasi serbuk batu kapur

Batu kapur dibersihkan dari kotoran seperti kerak, pasir, dan lumut hingga bersih. Kemudian dihancurkan menjadi bongkahan kecil. Batu kapur yang telah hancur dihaluskan menggunakan mortar alu dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Serbuk yang dihasilkan disimpan dalam tempat tertutup.

Kalsinasi batu kapur

Serbuk batu kapur ditimbang sebanyak 6 gram dan dikalsinasi menggunakan *furnance* pada suhu 900°C selama 4 jam. Serbuk yang telah dikalsinasi, dimasukkan ke dalam desikator dan ditimbang massanya sampai konstan untuk memperoleh hasil rendemen, kemudian disimpan dalam tempat tertutup. Serbuk CaO yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRF.

Sintesis hidroksiapatit

Serbuk CaO hasil kalsinasi sebagai prekursor kalsium dan H_3PO_4 85% masing-masing direaksikan dengan etanol 96%, sehingga menghasilkan suspensi

$\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 0,5M dan larutan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ 0,3M masing-masing sebanyak 50 mL. Larutan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ 0,3M sebanyak 50 mL dalam buret ditambahkan ke dalam suspensi $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 0,5M dengan metode *wise drop* pada suhu 37°C dengan kecepatan 300 rpm dan laju alir 1 mL per menit selama 2 jam, serta diatur pH dengan variasi pH 9, 10, dan 11 dengan larutan NH_4OH 2M. Suspensi yang diperoleh dipanaskan dalam penangas air pada suhu 60°C selama 1 jam, kemudian diendapkan selama 24 jam. Hasil aging diaduk kembali pada suhu 60°C dengan kecepatan 300 rpm sampai terbentuk gel berwarna putih. Gel disaring menggunakan corong buchner dan dicuci dengan aquademin hingga netral. Gel dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 1 hari hingga terbentuk serbuk berwarna putih. Serbuk yang dihasilkan disintering menggunakan *furnance* pada suhu 900°C selama 3 jam. Setelah terbentuk hidroksiapatit, didinginkan dalam desikator, kemudian ditimbang massa untuk memperoleh rendemen hasil.

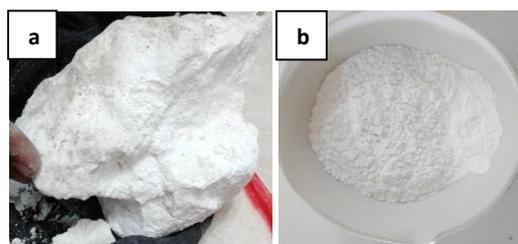
Hidroksiapatit yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM, dan *Autograph*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi dan kalsinasi batu kapur

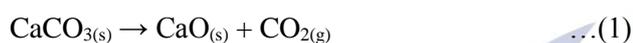
Batu kapur dibersihkan untuk menghilangkan pasir-pasir, lumut, dan kerak pengotor yang menempel karena mengandung senyawa organik yang dapat mengganggu proses sintesis hidroksiapatit.

Kemudian dihancurkan dengan cara ditumbuk dan dihaluskan menggunakan mortar alu hingga menjadi serbuk, serta diayak menggunakan ayakan 100 mesh untuk memperbesar luas permukaan yang dapat mempercepat reaksi dalam proses kalsinasi, sehingga dihasilkan serbuk putih seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Bongkahan batu kapur (a) dan serbuk batu kapur ukuran 100 mesh (b)

Proses kalsinasi pada suhu 900°C bertujuan untuk menghilangkan kandungan air, senyawa organik, dan menguraikan CaCO_3 menjadi CaO dan CO_2 sesuai pada persamaan (1). Selain itu juga untuk menghilangkan ion karbonat agar tidak mengganggu hasil sintesis [5]. Panas dalam *furnance* menyebabkan terjadinya regangan ikatan kimia antar atom dalam material, sehingga mengalami pemutusan ikatan dan terurai pada suhu tertentu. Hasil penelitian Amri dkk. (2004) [1] melaporkan bahwa suhu optimum proses kalsinasi batu kapur untuk mencapai kondisi kesetimbangan yaitu pada suhu 900°C.



Setelah proses kalsinasi, batu kapur didinginkan dalam *furnance* sampai suhu menunjukkan suhu ruang karena penurunan panas yang secara tiba-tiba dapat mengakibatkan struktur material menjadi tidak stabil yang ditandai dengan morfologi permukaan yang berubah menjadi gumpalan yang retak dan terpecah [6].

Hasil kalsinasi diperoleh serbuk batu kapur yang berwarna putih seperti yang disajikan pada Gambar 2. Kemudian disimpan dalam desikator agar kandungan uap air dapat terserap oleh *silica gel*, sehingga menghasilkan berat yang konstan.



Gambar 2. Serbuk CaO dari batu kapur

Proses kalsinasi menyebabkan terjadi penurunan massa antara batu kapur sebelum kalsinasi sebesar 6,0003 gram menjadi 5,3237 gram. Rendemen CaO yang diperoleh sebesar 88,72%, karena terdapatnya partikel-partikel yang terbakar dan masih terdapat kandungan ion karbonat sebagai pengotor yang dapat mempengaruhi hasil sintesis hidroksiapatit. Hasil penelitian Habibie dkk. (2017) [7] menghasilkan rendemen CaO dari batu kapur sebesar 76,08%. Perbedaan rendemen dikarenakan komposisi kandungan air dan zat organik yang berbeda, sebab batu kapur yang digunakan berasal dari lokasi yang berbeda.

Berdasarkan hasil XRF pada Tabel 1, Hasil kalsinasi batu kapur mengandung senyawa CaO dengan komposisi sebesar 99,75% yang mendekati komposisi CaO komersial. Kandungan CaO yang tinggi menandakan bahwa sebagian besar kandungan batu kapur adalah Ca, sedangkan sisanya adalah mineral lain seperti Cr, Fe, Cu, Sr, dan Mo.

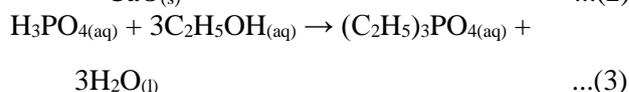
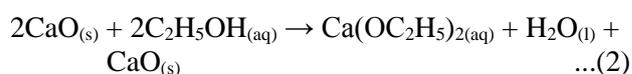
Tabel 1. Komposisi batu kapur hasil kalsinasi

Komposisi unsur	Berat (%)	
	CaO hasil kalsinasi	CaO komersial
Ca	99,75	99,78
Cr	0,038	0,020
Fe	0,120	0,082
Cu	0,042	0,048
Sr	0,030	0,060
Mo	0,010	0,010

Tingginya kandungan Ca menunjukkan bahwa CaO hasil kalsinasi batu kapur yang berasal dari pengunungan Rangel Tuban berpotensi sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit.

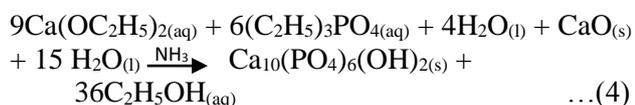
Sintesis hidroksiapatit

CaO sebagai prekursor kalsium dan larutan H_3PO_4 sebagai prekursor fosfat masing-masing direaksikan dengan etanol 96% menghasilkan suspensi $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ dan larutan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ berdasarkan persamaan (2) dan (3). Larutan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ ditambahkan ke dalam suspensi $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ menggunakan metode *wise drop* (tetes demi tetes agar tidak terjadi penurunan pH secara drastis. Penurunan pH yang drastis menyebabkan proses sintesis berada dalam keadaan asam, akibatnya terbentuk fasa β -trikalsium fosfat (β -TCP), sedangkan HAp dapat terbentuk dalam kondisi netral atau sedikit basa. Akhir penambahan larutan dihasilkan pH 6.



Saat kedua prekursor dicampurkan, suspensi $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ diaduk menggunakan stirrer dengan

suhu 37°C selama 2 jam dengan kecepatan 300 rpm agar homogen. Secara bersamaan, ditambahkan pula larutan NH₄OH 2M sampai menghasilkan sol pada pH 9, 10, dan 11 untuk mempercepat proses pembentukan hidroksiapatit (persamaan 4). Proses ini disebut dengan proses hidrolisis, dimana logam prekursor dilarutkan dalam alkohol membentuk ligam alkoksida dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid [8].



Hasil pencampuran diperoleh sol berwarna putih. Kemudian dipanaskan dalam penangas air pada suhu 60°C selama 1 jam, karena menurut penelitian Suryadi (2011) [2] pada suhu tersebut menghasilkan HAp dengan struktur seperti tulang yaitu berbentuk heksagonal. Apabila digunakan suhu di bawah 60°C akan menghasilkan struktur yang monoklinik dan bersifat amorf.

Tahap tersebut disebut dengan proses kondensasi yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut yang tidak diinginkan dalam produk melalui penguapan. Selain itu juga terjadi proses perubahan fase dari sol menjadi gel [9]. Lalu didiamkan (*aging*) pada suhu ruang selama satu hari yang bertujuan untuk memaksimalkan pertumbuhan kristal HAp [4]. Hasil *aging* diperoleh lapisan gel dan larutan. Larutan hasil *aging* didekantasi, sedangkan gel diaduk kembali pada suhu 60°C selama 1 jam untuk memperoleh fase gel yang memadat.

Gel disaring menggunakan corong buchner kemudian NH₄OH yang masih tersisa dihilangkan dengan cara dicuci menggunakan aquademin sampai netral. Kemudian gel dipindahkan ke dalam cawan krusibel kemudian disintering pada suhu 900°C selama 3 jam untuk memaksimalkan proses pembentukan HAp [10]. Naik (2014) [3] mengungkapkan bahwa dalam sintesis HAp perlu dilakukan sintering sampai suhu tertentu, sebab HAp yang digunakan sebagai implan tulang diharapkan memiliki fasa yang stabil.

Berdasarkan hasil sintesis HAp pada pH 9, 10, dan 11, diperoleh rendemen pada 80,88% sampai 91,23%. HAp pada pH 10 memiliki rendemen tertinggi sebesar 91,08% seperti yang disajikan pada Tabel 2.

Perbedaan massa dari perhitungan stoikiometri dan hasil sintesis disebabkan adanya proses

penyusutan dalam proses sintering yang dikarenakan adanya penguapan zat-zat yang bersifat *volatile*.

Tabel 2. Rendemen Hidroksiapatit

Kode Sampel	Massa HAp perhitungan stoikiometri (gram)	Massa HAp (gram)	% Hasil
HAp 9		2,03	80,88
HAp 10	2,51	2,29	91,23
HAp 11		2,15	85,66

Hidroksiapatit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD dan diperoleh pH optimum 10 dengan kristalinitas sebesar 91,27% dan kemurnian sebesar 83%.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa batu kapur memiliki potensi sebagai prekursor kalsium dalam pembuatan hidroksiapatit dan menghasilkan CaO sebesar 99,75%. Sintesis hidroksiapatit menggunakan metode sol gel terdiri dari beberapa tahap, meliputi hidrolisis, kondensasi, *aging*, dan pengeringan. Diharapkan pH optimum yang digunakan untuk sintesis hidroksiapatit menggunakan metode sol gel adalah pH 10 melalui hasil XRD yang menunjukkan bahwa fasa utama berupa HAp sebesar 83% dengan kristalinitas tertinggi sebesar 91,27%.

DAFTAR PUSTAKA

- Amri, Amun., Saputra, Edy., Utama, Panca Setia. (2004). Kinetika Kalsinasi Batu Gamping dalam Kalsinator Fluidisasi Pada Proses Pembuatan Kapur Tohor (CaO). *Laporan Penelitian*. Pekanbaru: Universitas Riau.
- Suryadi. (2011). Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah. *Tesis*. Depok: UI.
- Naik, Kiran S. (2014). Sintering of Ceramic Materials Under Electric Field. *Thesis*. Trento: University of Trento.
- Margareta, Mailinda Ayu H., Fuad, Abdulloh, Ilmiawati, Siti A, dan Wonorahardjo, Surjani. (2015). Sintesa *Hydroxyapatite*

- (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) Berbasis Batu Kapur. *Jurnal Penelitian Fisika dan Aplikasinya*, 5(1), 15-20.
5. Savitri, Bela Devina dan Cahyaningrum, Sari Edi. (2016). Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Cangkang Telur Bebek (*Anas Plathyrnchos*) Menggunakan Metode Pengendapan Basah. *Skripsi*. Universitas Negeri Surabaya.
 6. Supangat, Dicky dan Cahyaningrum, Sari Edi. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Cangkang Kepiting (*Scylla serrata*) dengan Metode Pengendapan Basah. *Skripsi*. Universitas Negeri Surabaya.
 7. Habibie, Sudirman., Wargadipura, Agus Hadi S., Gustiono, Dwi., Herdianto, Nendar., Riswoko, Asep., Nikmatin, Siti., and Clarke, Stephen. *International Journal of Biomedical Engineering and Science*, 4(1), 11-23.
 8. Fernandez, Benny Rio. (2011). *Makalah Sintesis Nanopartikel*. Padang: Pascasarjana Universitas Andalas.
 9. Wijaya, Karna. (2002). Multifunction of Layered and Porous Materials. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2(3), 142-154.
 10. Ningsih, Rini Purwo., Wahyuni, Nelly., Destiarti, Lia. (2014). Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Kepah (*Polymesoda Erosa*) dengan Variasi Waktu Pengadukan. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 3(1): 22-26.

