



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

**PENGARUH PERBANDINGAN MOLAR Ca/P TERHADAP
PREKURSOR YANG BERBEDA DALAM PEMBUATAN KALSIMUM
FOSFAT DAN APLIKASINYA UNTUK LAPISAN TIPIS**

TESIS



**VENI DAYU PUTRI
0921207001**

**PROGRAM PASCASARJANA
UNIVERSITAS ANDALAS
2011**

**Pengaruh Perbandingan Molar Ca/P Terhadap Prekursor
yang Berbeda dalam Pembuatan Kalsium Fosfat
dan Aplikasinya untuk Lapisan Tipis**

Oleh: Veni Dayu Putri

(di bawah bimbingan Prof. Dr. Syukri Arief dan Prof. Dr. Novesar Jamarun)

RINGKASAN

Material bioaktif adalah material yang biasa digunakan untuk memperbaiki dan merekonstruksi bagian tubuh manusia. Keuntungan material seperti ini lebih stabil sebagai bahan implant dan lebih tahan lama. Material bioaktif relatif tidak sekuat bahan implan yang sudah umum digunakan seperti metal dan material keramik lain seperti alumina dan zirconia. Untuk itu material bioaktif biasanya digunakan sebagai pelapis substrat tergantung kekuatan dan kekerasan substrat. Senyawa kalsium fosfat merupakan fasa anorganik utama dari jaringan keras manusia seperti tulang dan gigi yang bersifat bioaktif dan dapat dengan cepat berintegrasi ke dalam tubuh manusia. Kalsium fosfat memiliki rumus molekul $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, dengan $0 \leq x < 2$.

Hydroxyapatite (HAP) dan *Calcium Pyrophosphat* (CPP) merupakan senyawa kalsium fosfat yang mempunyai kegunaan yang sangat menarik 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 senyawa kalsium fosfat secara luas digunakan dalam obat-obatan dan juga bisa sebagai bioaktif dan bioresorbable pada material.

Pada beberapa dekade terakhir telah dikembangkan metoda-metoda untuk menghasilkan senyawa kalsium fosfat, diantaranya metoda sol-gel. Metode sol-gel dikenal sebagai salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah untuk dilakukan. Beberapa kelebihan metoda sol-gel diantaranya adalah kehomogenan yang lebih baik, kemurnian yang relatif tinggi, suhu yang digunakan relatif rendah, tidak terjadi reaksi dengan senyawa sisa, dapat mengurangi pencemaran udara dan dapat digunakan untuk menghasilkan produk berupa lapisan tipis.

Dip-coating merupakan teknik pelapisan dalam pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat yang dapat dimanfaatkan nantinya dalam aplikasi biomedis seperti pelapisan tulang dan gigi dan coating untuk implant. Kelebihan teknik dip-coating yaitu sedikit menggunakan prekursor sehingga dapat menurunkan biaya produksi, mudah dilakukan dan dapat dikerjakan pada suhu rendah.

Penelitian ini bertujuan untuk: 1) Mengetahui pengaruh dari penggunaan prekursor yang berbeda dari CaCl_2 anhidrat dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada pembentukan kalsium fosfat. 2) Mengetahui pengaruh perbandingan molar Ca/P terhadap pembentukan kalsium fosfat. proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dengan metoda dip-coating. 3) Mengetahui proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dengan teknik dip-coating.

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Material Universitas Andalas sejak Juli 2010 hingga Desember 2010. Bahan-bahan yang digunakan adalah kalsium klorida anhidrat CaCl_2 , kalsium nitrat tetra hidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, etanol sebagai pelarut, dietanolamin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, asam fosfat H_3PO_4 0,6 M, dan NH_3 untuk mengontrol pH. Alat yang digunakan diantaranya peralatan gelas, kertas

saring Wathman 42, desikator, corong buchner, pompa vakum, buret, oven, furnace, hot plate stirrer, magnetic bar, kertas pH universal, plat kaca (Microscope slides, Sail Brand Cat No. 7101, ukuran 25,4 x 76,2 mm, tebal 1-1,2 mm), peralatan dip-coating, XRD (Philip type pw 1710), FTIR dan SEM (Jeol. JSM-6360LA).

Dalam penelitian ini digunakan dua prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaCl_2 anhidrat pada perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80. Selain itu proses sintesis juga dilakukan dengan menambahkan surfaktan DEA ke dalam larutan.

Dari hasil analisis FTIR terhadap sampel powder dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan mol Ca/P 1,80 memperlihatkan model karakteristik vibrasi gugus PO_4^{3-} , OH^- , CO_2 , H_2O , sedangkan spektrum gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tidak teramati pada perbandingan molar Ca/P ini. Berbeda dengan spektrum dari prekursor CaCl_2 anhidrat dimana pada semua perbandingan molar Ca/P teramati gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Dari hasil analisis awal XRD pada sample powder kalsium fosfat ini diperoleh produk yang berbeda. Untuk sample dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ produk yang dihasilkan merupakan hydroxyapatite (HAP) pada perbandingan molar Ca/P nya 1,80. Sedangkan untuk sample dengan prekursor CaCl_2 anhidrat menghasilkan produk *calcium pyrophosphate* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pada perbandingan molar Ca/P 1,60. Hasil pengukuran SEM pada sample powder didapatkan ukuran dan morfologi yang berbeda untuk masing-masing sampel. Sample dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ memiliki partikel yang berbentuk *spheric* dan distribusi partikel yang tidak merata (menggumpal) dengan ukuran partikel antara 0,17 – 1,17 μm .

Pada sample dengan prekursor CaCl_2 anhidrat partikel yang terbentuk berupa plat atau lempengan-lempengan tipis dengan panjang berkisar antara $1,875 - 6,67 \mu\text{m}$ dan ketebalan partikel $0,13 - 0,6 \mu\text{m}$.

Pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dilakukan dengan menggunakan teknik dip-coating yaitu dengan cara mencelupkan substrat yang akan dilapisi kedalam larutan dan kemudian ditarik dengan kecepatan konstant. Suhu yang digunakan untuk pemanasan sample lapisan tipis ini berbeda dengan suhu kalsinasi pada sample powder, dimana pada powder digunakan suhu 1000°C dan pada lapisan tipis 400°C . Pembuatan lapisan tipis ini hanya dilakukan pada sample dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan perbandingan molar Ca/P 1,80 yang didasarkan pada hasil analisis awal XRD yang telah dilakukan sebelumnya. Dari hasil analisis XRD lapisan tipis kalsium fosfat ini diperoleh senyawa yang berbentuk amorf. Hal ini mengindikasikan bahwa suhu memiliki pengaruh terhadap pembentukan kristalinitas dan ukuran partikel kalsium fosfat. Hasil pengukuran SEM pada sampel lapisan tipis memiliki morfologi permukaan yang halus, rapat, homogen dan berbentuk *spheric* dengan ukuran partikel $0,03 - 0,06 \mu\text{m}$. Sedangkan ketebalan lapisan tipis yang terbentuk setelah dilakukan perbesaran $40.000\times$ diperoleh ketebalan sekitar $0,92 - 1,17 \mu\text{m}$.

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa perbedaan prekursor memberikan pengaruh terhadap pembentukan produk kalsium fosfat. Dimana proses sintesis yang melibatkan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ternyata menghasilkan produk *hydroxyapatite* dan memiliki morfologi permukaan yang lebih bagus dan ukuran partikel yang lebih halus. Partikel dengan ukuran yang kecil yang berkisar $0,3 - 1 \mu\text{m}$ adalah bagus untuk digunakan pada aplikasi di bidang biomedis.

*Allah meninggikan orang yang beriman diantara kamu dan
orang yang diberi ilmu pengetahuan beberapa derajat
(Al-Mujadalah ayat 11)*

*Sesungguhnya dalam kesulitan ada kemudahan, bila engkau telah selesai dalam suatu
pekerjaan, bekerja keraslah kembali dan pada Tuhanmu*

tunjukkanlah semua harapan dan cita-citamu

(Al-Insyirah ayat 6-8)

Ya Allah...

Telah Engkau pilihkan jalan yang terbaik untukku

Telah Engkau kuatkan hatiku untuk menempuh cita-cita

Akhirnya kuraih setitik keberhasilan, kugapai sepenggal asa

Secercah harapan telah terwujud

Hanya atas kehendak MU aku bisa meneruskan perjalanan panjang ini

Ya Rabbi...

Berikanlah hamba restu Mu

Bimbing langkah hamba untuk menggapai asa dan cita-cita

Dimasa depan yang lebih baik

Jauhkan hamba dari kecewa dan keputusasaan

Sebuah karya kecil, namun bermakna besar bagiku

Kupersembahkan ini semua

Untuk Mama dan Papa tercinta,

Terimakasih tuk semua cinta, cita dan doa yang tiada tara,

Untuk keluarga besar serta sobat-sobat ku

Terimakasih untuk semua waktu dan kebersamaan yang telah kita lalui

Semua kan menjadi kenangan yang indah

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan pada tanggal 27 Agustus 1983 di Padang Sumbar, sebagai anak ke 6 dari pasangan Yusri Yunus dan Darni Nila. Penulis menamatkan Sekolah Dasar pada tahun 1995 di SD Negeri 26 Padang. Penulis melanjutkan pendidikan ke SLTP Negeri 25 Padang. Kemudian penulis melanjutkan ke SMA Negeri 3 Padang dan lulus pada tahun 2001. Tamat SMA penulis melanjutkan pendidikan di Universitas Andalas Jurusan Kimia dan memperoleh gelas sarjana pada bulan September tahun 2005.

Pada bulan Agustus 2009, penulis melanjutkan pendidikan S2 di Program Studi Kimia Pasacasarjana Universitas Andalas Padang. Penulis kemudian menyelesaikan studi pada Program Studi Kimia Pascasarjana Universitas Andalas Padang dan memperoleh gelas Magister pada tahun 2011.



PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

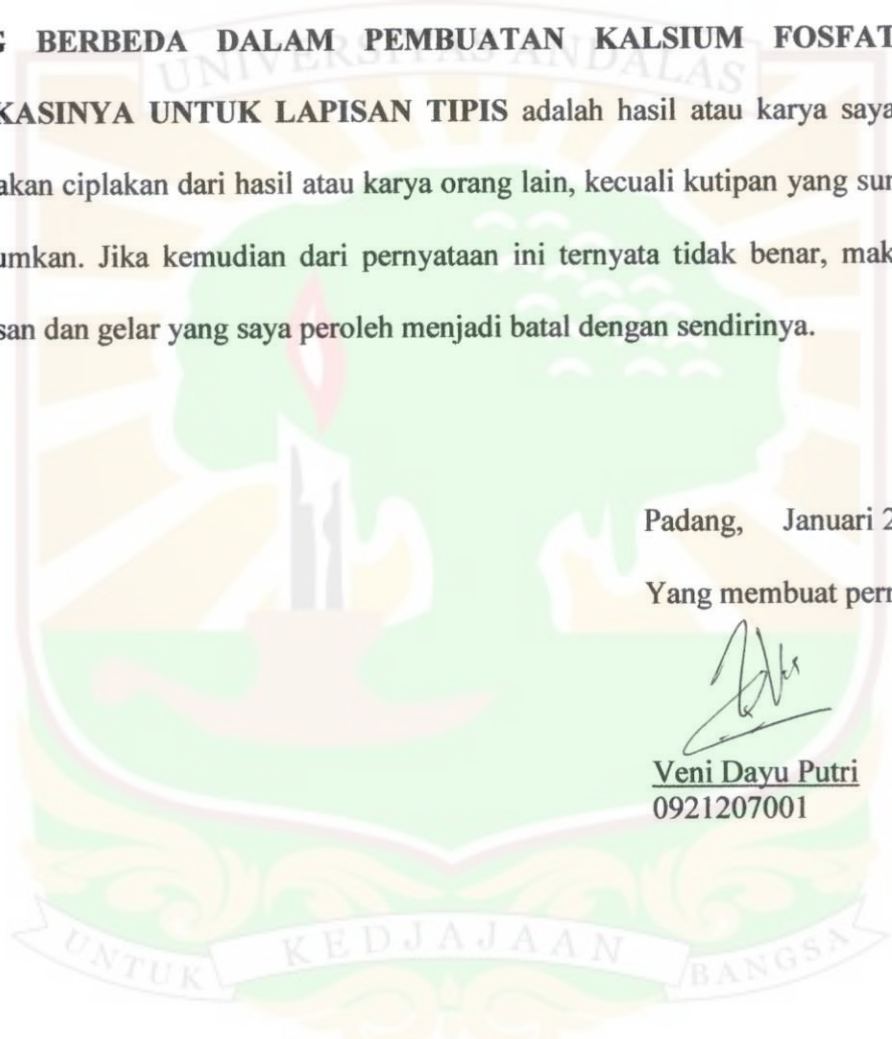
Dengan ini saya menyatakan bahwa isi tesis yang saya tulis dengan Judul **PENGARUH PERBANDINGAN MOLAR Ca/P TERHADAP PREKURSOR YANG BERBEDA DALAM PEMBUATAN KALSIMUM FOSFAT DAN APLIKASINYA UNTUK LAPISAN TIPIS** adalah hasil atau karya saya, bukan merupakan ciplakan dari hasil atau karya orang lain, kecuali kutipan yang sumbernya dicantumkan. Jika kemudian dari pernyataan ini ternyata tidak benar, maka status kelulusan dan gelar yang saya peroleh menjadi batal dengan sendirinya.

Padang, Januari 2011

Yang membuat pernyataan,



Veni Dayu Putri
0921207001



KATA PENGANTAR

Penulis mengucapkan puji dan syukur kehadiran Allah SWT atas taufik dan hidayahNya hingga penulis telah dapat menyelesaikan tesis ini. Tesis ini ditulis berdasarkan penelitian yang berjudul “Pengaruh Perbandingan Molar Ca/P Terhadap Prekursor yang Berbeda dalam Pembuatan Kalsium Fosfat dan Aplikasinya untuk Lapisan Tipis”.

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih banyak kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Syukri Arief, M. Eng sebagai ketua komisi pembimbing atas saran, arahan dan bimbingannya selama penelitian dan penulisan tesis ini.
2. Bapak Prof. Dr. Novesar Jamarun sebagai anggota komisi pembimbing yang telah memberikan saran, masukan dan kritik sehingga tesis ini terwujud.
3. Bapak Dr. Djaswir Darwis sebagai ketua Program Studi Kimia Pascasarjana Universitas Andalas.
4. Rekan-rekan peneliti di laboratorium kimia material Universitas Andalas terimakasih atas kontribusinya dalam memberikan masukan, kritik dan saran selama penelitian dan penulisan tesis ini,

Akhirnya penulis berharap semoga hasil penelitian yang dituangkan dalam tesis ini akan bermanfaat dalam pengembangan ilmu pengetahuan terutama dalam pembuatan dan aplikasi senyawa kalsium fosfat.

Padang, Januari 2011

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR.....	i
DAFTAR ISI.....	ii
DAFTAR TABEL.....	iv
DAFTAR GAMBAR.....	v
DAFTAR LAMPIRAN.....	vii
I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
II. TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Kalsium Fosfat.....	5
2.2 Hydroxyapatite (HAP).....	6
2.3 Pembuatan Senyawa Kalsium Fosfat.....	8
2.4 Metoda Sol-gel dalam Sintesis Material Anorganik.....	10
2.5 Reaksi-reaksi yang Terjadi dalam Sintesis Kalsium Fosfat.....	12
2.6 Senyawa Prekursor dalam Pembuatan Kalsium Fosfat.....	13
2.6.1 Kalsium Nitrat Tetradidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13
2.6.2 Kalsium Klorida anhidrat CaCl_2 anhidrat.....	13
2.6.3 Asam Fosfat.....	14
2.7 Etanol.....	15
2.8 Dietanol Amin (DEA).....	16
2.9 Teknik Pelapisan Dip Coating.....	17
2.10 Teknik Karakterisasi Material Anorganik.....	18
2.10.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	18
2.10.2 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR).....	20
2.10.3 Scanning Electron Microscopy.....	21
III. METODE PENELITIAN.....	23

3.1	Tempat dan Waktu Penelitian.....	23
3.2	Alat dan Bahan.....	23
3.3	Prosedur Kerja.....	23
3.3.1	Proses pelarutan CaCl_2 anhidrat.....	23
3.3.2	Proses pelarutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24
3.3.3	Proses pembuatan larutan asam fosfat H_3PO_4	24
3.3.4	Proses pembuatan sol.....	24
3.3.5	Analisis awal <i>powder</i> kalsium fosfat (sebelum proses Pelapisan).....	25
3.3.6	Proses pelapisan (dip-coating).....	25
3.3.7	Proses pemanasan lapisan tipis.....	25
3.4	Karakterisasi Sample Kalsium Fosfat.....	26
3.4.1	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	26
3.4.2	X-Ray Diffraction (XRD).....	26
3.4.3	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	26
IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4.1	Pembuatan Kalsium Fosfat.....	27
4.2	Analisis Powder Kalsium Fosfat.....	28
4.2.1	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	28
4.2.2	Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction).....	33
4.2.3	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	39
4.3	Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat.....	42
4.4	Analisis Lapisan Tipis Kalsium Fosfat.....	43
4.4.1	Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction).....	43
4.4.2	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	45
V.	KESIMPULAN DAN SARAN.....	48
5.1	Kesimpulan.....	48
5.2	Saran.....	49
	DAFTAR PUSTAKA.....	50
	LAMPIRAN.....	53

DAFTAR TABEL

Nomor		Halaman
1	Ukuran kristal kaslium fosfat dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36
2	Ukuran kristal kaslium fosfat dengan prekursor CaCl_2 anhidrat.....	38



DAFTAR GAMBAR

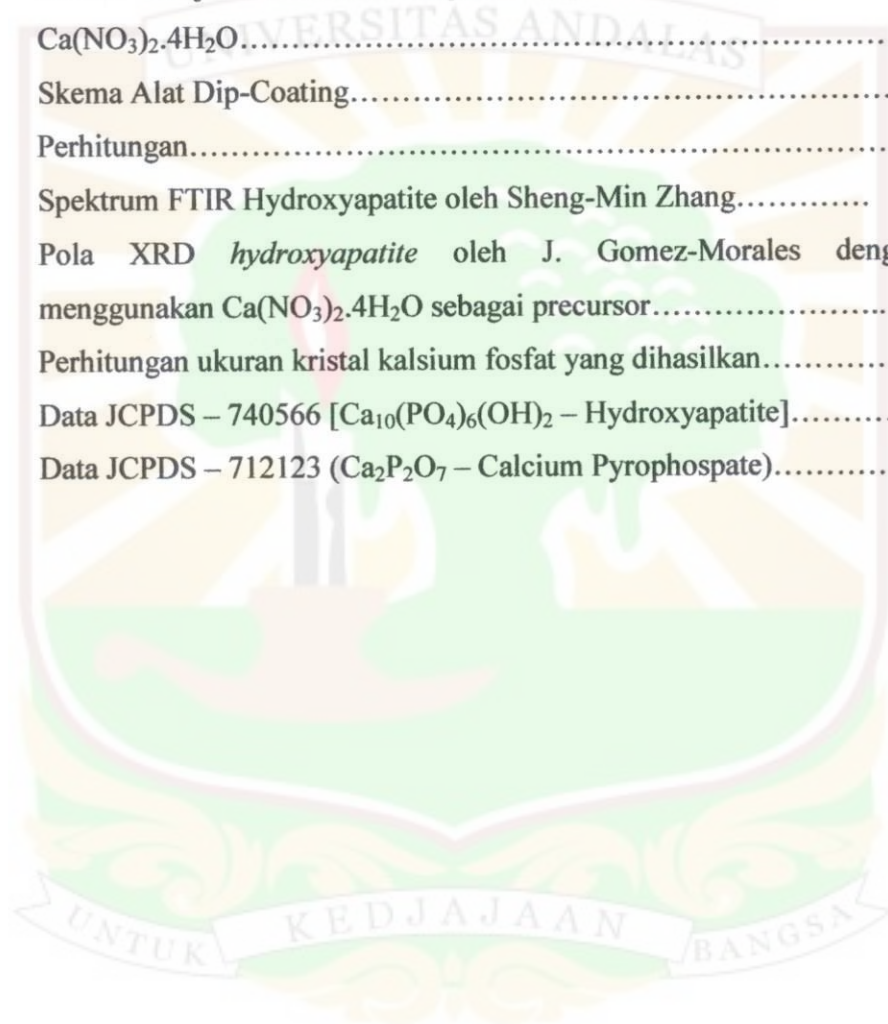
Nomor		Halaman
1	Struktur heksagonal HAP.....	7
2	Dietanolamine.....	17
3	Spektrum FTIR powder kalsium fosfat dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada variasi molar (a) Ca/P 1,50 ; (b) Ca/P 1,60 ; (c) Ca/P 1,67 ; (d) Ca/P 1,70 dan (e) Ca/P 1,80.....	30
4	Spektrum FTIR powder kalsium fosfat dengan prekursor CaCl_2 anhidrat pada variasi molar (a) Ca/P 1,50 ; (b) Ca/P 1,60 ; (c) Ca/P 1,67 ; (d) Ca/P 1,70 dan (e) Ca/P 1,80.....	32
5	Pola XRD powder kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80.....	34
6	Pola XRD powder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada Ca/P 1,80.....	35
7	Pola XRD powder kalsium fosfat dengan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P yang bervariasi.....	37
8	Pola XRD powder CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada Ca/P 1,60.....	38
9a	SEM powder kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80.....	39
9b	SEM powder kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada Ca/P 1,80 dengan perbesaran 20.000x dan 40.000x	40
10	SEM powder kalsium fosfat dengan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,60.....	41
11	SEM powder kalsium fosfat dengan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,60 pada perbesaran 5.000x dan 10.000x.....	41

12	Foto lapisan tipis kalsium fosfat dari prekursor (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan (b) CaCl_2 anhidrat.....	42
13	Pola XRD lapisan tipis kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80.....	44
14	Foto SEM permukaan lapisan tipis kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80.....	46
15	Foto SEM lapisan tipis dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada (a) <i>cross section</i> plat kaca dengan perbesaran 15.000x dan (b) perbesaran 40.000x.....	46



DAFTAR LAMPIRAN

Nomor		Halaman
1	Skema Kerja Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat dari CaCl_2 anhidrat.....	53
2	Skema Kerja Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	54
3	Skema Alat Dip-Coating.....	55
4	Perhitungan.....	56
5	Spektrum FTIR Hydroxyapatite oleh Sheng-Min Zhang.....	60
6	Pola XRD <i>hydroxyapatite</i> oleh J. Gomez-Morales dengan menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai precursor.....	61
7	Perhitungan ukuran kristal kalsium fosfat yang dihasilkan.....	62
8	Data JCPDS – 740566 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – Hydroxyapatite].....	65
9	Data JCPDS – 712123 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – Calcium Pyrophosphate).....	66



I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Material bioaktif adalah material yang biasa digunakan untuk memperbaiki dan merekonstruksi bagian tubuh manusia. Berbeda dengan material bio pada umumnya yang merupakan material inert karena hampir tidak bereaksi dengan jaringan tubuh, material bioaktif mempunyai kemampuan untuk terikat secara langsung dengan tulang. Keuntungan material seperti ini lebih stabil sebagai bahan implant dan lebih tahan lama (Vallet, R. M *et al.*, 2002 ; Carter, B. M *et al.*, 2007). Senyawa kalsium fosfat merupakan fasa anorganik utama dari jaringan keras manusia seperti tulang dan gigi yang bersifat bioaktif dan dapat dengan cepat berintegrasi ke dalam tubuh manusia. Kalsium fosfat dikenal juga dengan istilah "apatite", memiliki rumus molekul $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, dengan $0 \leq x < 2$.

Hydroxyapatite (HAP) dan *Calcium Pyrophosphat* (CPP) merupakan senyawa kalsium fosfat yang mempunyai kegunaan yang sangat menarik 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 kalsium fosfat secara luas digunakan dalam obat-obatan dan juga bisa sebagai bioaktif dan bioresorbable pada material.

Pada umumnya sintesa partikel apatite menggunakan metode reaksi fase padat yang merupakan proses yang relatif sulit untuk menghasilkan material

dengan komposisi yang homogen dan ukuran yang seragam. Disamping itu, metode ini membutuhkan reaksi pada suhu tinggi lebih dari 1000°C dan waktu reaksi yang lama (Kottaisany, M *et al.*, 1994). Selain itu, produk dari metode fase padat ini masih membutuhkan proses lanjutan untuk memperkecil ukuran hingga skala mikrometer seperti *ball mill* atau *grinding*. Proses memperkecil ukuran ini biasanya menyebabkan permukaan partikel mengalami kerusakan yang akan mengurangi kualitas produk. Metode lain untuk memproduksi partikel *apatite* adalah metode proses *liquid* diantaranya metode sol-gel dan metode pengendapan (Liou, S. C *et al.*, 2002).

Dari penelitian terdahulu telah banyak dilakukan sintesis powder HAP dengan metoda larutan-cair seperti pengendapan (Morales, J.Gomes *et al.*, 2000) dan hydrothermal. Untuk aplikasi bidang medis, seperti pada pelapisan tulang dan gigi pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dapat menjadi suatu hal yang menarik untuk dipelajari dengan teknik pelapisan *dip-coating*. Selain *dip-coating*, *spray drying* juga merupakan teknik pelapisan yang dapat digunakan untuk menghasilkan lapisan tipis kalsium fosfat, namun teknik pelapisan ini memerlukan biaya yang cukup tinggi (Hai H. Pam *et al.*, 2002). Dalam penelitian ini akan digunakan kaca (*glass*) sebagai substrat pelapisan dengan penambahan surfaktan pada proses sintesis. Perlakuan ini mungkin akan mempengaruhi morfologi dan komposisi kalsium fosfat yang dihasilkan terhadap pembentukan kalsium fosfat. Pada penelitian ini akan digunakan dua jenis prekursor sebagai sumber kalsium yaitu kalsium klorida CaCl_2 anhidrat dan kalsium nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Hal ini bertujuan untuk melihat pengaruh kedua

prekursor dalam pembentukan kalsium fosfat pada perbandingan molar Ca/P yang berbeda dan aplikasinya untuk lapisan tipis nantinya.

1.2 Perumusan Masalah

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

1. Mempelajari pengaruh prekursor yang berbeda dari CaCl_2 anhidrat dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada proses pembentukan senyawa kalsium fosfat. proses pembentukan kalsium fosfat dengan variasi perbandingan molar Ca/P.
2. Mempelajari proses pembentukan kalsium fosfat dengan variasi perbandingan molar Ca/P yang berbeda.
3. Mempelajari proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dengan teknik dip-coating.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui pengaruh dari penggunaan prekursor yang berbeda CaCl_2 anhidrat dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada pembentukan kalsium fosfat.
2. Mengetahui pengaruh perbandingan molar Ca/P terhadap pembentukan senyawa kalsium fosfat.
3. Mengetahui proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dengan teknik dip-coating.

1.4 Manfaat Penelitian

1. Memperoleh informasi tentang pengaruh perbandingan molar Ca/P terhadap prekursor yang berbeda dalam pembentukan kalsium fosfat.
2. Memperoleh teknik pembentukan lapisan tipis kalsium fosfat.
3. Memperoleh kondisi optimum dalam pembentukan lapisan tipis kalsium fosfat.



II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kalsium Fosfat

Telah diketahui bahwa komponen utama senyawa inorganik dalam jaringan keras kelompok vertebrata adalah senyawa kalsium fosfat. Kristal kalsium fosfat dalam jaringan keras tersebut dikenal sebagai kristal *apatite* dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, dengan $0 \leq x < 2$. Kalsium fosfat bersifat bioaktif dan dapat dengan cepat terintegrasi dalam tubuh manusia. Selain itu *apatite* juga bisa bersifat fotokatalis apabila mineral *apatite* dilapisi dengan unsur-unsur logam seperti titanium (Ti), zink (Zn), Indium (In) dan besi (Fe). Mineral *apatite* secara umum mempunyai bentuk sistem kristal heksagonal. Selain itu *apatite* juga dapat menjadi seperti plat, piringan tabung, kolom dan juga berbentuk bulat.

Pada beberapa dekade terakhir, biomaterial kalsium fosfat telah diaplikasikan secara klinis untuk memperbaiki kerusakan tulang, penambahan tulang dan coating untuk implan tulang. Kalsium fosfat memiliki berbagai macam turunan diantaranya Amorphous Calcium Phosphate (ACP), brushite atau Dicalcium Phosphate Dehydrate (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), monosite atau Dicalcium Phosphate Anhydrous (DCPA, CaHPO_4), Octacalcium Phosphate (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), whitelockite atau Tricalcium Phosphate (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Calcium Pyrophosphate (CPP, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dan hydroxyapatite (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Shaobing Zhou *et al.*, 2006).

Hydroxyapatite (HAP) dan *Calcium Pyrophosphate* (CPP) merupakan senyawa kalsium fosfat yang mempunyai kegunaan yang sangat menarik 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 kalsium fosfat secara luas digunakan dalam obat-obatan dan juga bisa sebagai bioaktif dan bioresorable pada material.

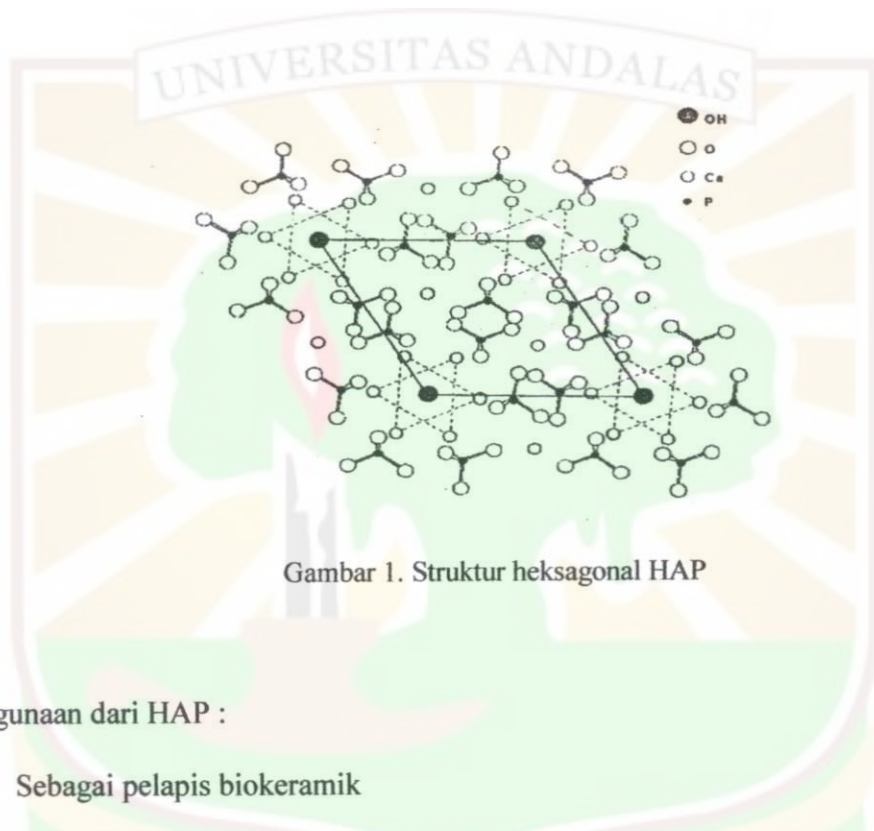
2.2 Hydroxyapatite (HAP)

Hydroxyapatite (HAP) dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah salah satu turunan kalsium fosfat yang mempunyai aplikasi yang cukup menarik dalam bidang kesehatan yaitu sebagai material pengganti bagi kerusakan gigi dan tulang. Hal ini dikarenakan kesamaan sifat kimia, struktur dan bentuk kristalnya dengan jaringan tulang vertebrata (Han, J. K *et al.*, 2006). Hal ini dibuktikan dari identifikasi struktur biomineral pertama kali yang dilakukan oleh de Jong dengan menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD) pada tahun 1926. Dia menetapkan bahwa biomineral kalsium fosfat dari vertebrata sesuai dengan struktur *apatite* dan sejak saat itu mineral tulang lebih sering dikenal dengan *hydroxyapatite* (HAP) yang terkristalisasi dalam struktur heksagonal (Eicherd, D *et al.*, 2009).

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 (Mobasherpour, 2007).



Gambar 1. Struktur heksagonal HAP

Kegunaan dari HAP :

1. Sebagai pelapis biokeramik

Lapisan HAP sering digunakan untuk penanaman logam (biasanya logam Ti, *alloy* Ti, *stainless steel*) dan *bioactive glass* untuk mengubah sifat permukaan. Namun penggunaan logam pada pelapisan biokeramik ini juga memiliki kekurangan, seperti sifat korosi yang dapat melepaskan sifat *toxic* pada logam tersebut (Koseoglu, Nihat C *et al.*, 2009). Sampai saat ini telah dilakukan beberapa metoda untuk pelapisan *hydroxyapatite* diantaranya plasma spraying dan dip-coating.

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 berhubungan dengan gigi). Pengisi tulang akan memberi pola (*scaffold*) dan mendorong pengisian yang cepat pada tulang yang kosong dan memberi alternatif untuk pencangkakan tulang. HAP akan menjadi bagian dari struktur tulang dan mengurangi masa penyembuhan dibandingkan dengan tidak digunakan *filler* tulang.

Banyak faktor yang mempengaruhi sifat *hydroxyapatite* selama proses sintesis, diantaranya material awal, pH, kecepatan pengadukan, temperatur dan waktu pendiaman (Road Paholyothin *et al.*, 2008).

2.3 Pembuatan Senyawa Kalsium Fosfat

Sintesis kalsium fosfat atau *apatite* merupakan suatu kajian yang menarik dalam pembuatan biokeramik berdasarkan *apatite* untuk substitusi, perbaikan dan augmentasi tulang. Semenjak tahun 80-an, beberapa rute sintesis telah ditemukan dan dimasa yang akan datang hal ini akan menjadi tantangan bagi proses konvensional yang masih memerlukan energi yang besar (temperatur tinggi). Diantara manfaat yang terbesar munculnya proses non konvensional adalah penggunaan temperatur yang rendah (dari temperatur ruang sampai sekitar suhu

400°C), fleksibilitas dan beragamnya komposisi kimia, sifat fisika, kimia dan biologi dari CaP yang nantinya dihasilkan.

Sintesis *apatite* dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya metode pengendapan dibawah kondisi konstan atau perubahan komposisi, hidrolisis, reaksi padat-padat pada temperature tinggi, dan metode hidrotermal dimana masing-masing metode menentukan jumlah dan jenis substitusi dalam *apatite*.

Berikut kelebihan dan kelemahan dari masing-masing metode sintesis *apatite* yang dibagi dalam 2 kelompok :

1. Metode basah (dalam media larutan)

Metode ini dapat dibagi lagi menjadi tiga kelompok yaitu pengendapan, hidrotermal, sol-gel dan hidrolisis dari jenis turunan kalsium fosfat yang lain. Pada metode pengendapan (Morales, J.Gomes *et al.*, 2000), temperatur yang digunakan tidak melebihi 100°C, kristal dengan ukuran nano bisa didapatkan. Kristalinitas dan perbandingan molar Ca/P sangat bergantung pada kondisi pembuatan dan biasanya lebih rendah jika dibandingkan dengan yang stoikiometri dan bentuk kristalnya yang baik. Untuk hidrotermal biasanya memberikan material dengan tingkat kristalinitas yang baik dan perbandingan molar Ca/P nya mendekati nilai stoikiometri. Ukuran kristalnya berada pada range nanometer sampai millimeter. Sedangkan pada metoda sol-gel reaksi kimia terjadi pada temperatur yang relatif rendah dan keberadaan senyawa kalsium fosfat yang lain bergantung pada waktu kontak dan temperature. Metoda sol-gel ini sering digunakan dalam pembuatan

keramik, komposit, polimer dan fiber karena kemampuannya menghasilkan bahan yang halus, homogen dan kemurniannya tinggi (Yiand,G, 1991). Yang terakhir, dengan cara hidrolisis trikalsium fosfat, *monetite*, *brushite* atau oktakalsium fosfat yang memerlukan proses pelarutan-pengendapan ulang yang bergantung pada pH, temperatur dan adanya ion lain. Ion lain ini dapat bertindak sebagai inhibitor (ion Mg^{+2} dan ion pirofosfat $P_2O_7^{4-}$) atau promoter (ion F^-) dari hidrolisis *brushite* dan oktakalsium fosfat misalnya menghasilkan kristal kalsium fosfat dengan ukuran mikron tapi produknya sangat tidak stoikiometrik.

2. Reaksi zat padat

Biasanya memberikan produk yang stoikiometri dan bentuk kristal yang baik, tapi memerlukan temperatur yang relatif tinggi dan waktu pemanasan yang lama. Terlebih lagi, kemampuan sinter bahan yang didapat biasanya rendah (Mobasherpour *et al.*, 2007 dan Eicherd *et al.*, 2009)

2.4 Metoda Sol-gel dalam Sintesis Material Anorganik

Sol-gel merupakan suatu metoda yang digunakan untuk pembuatan bahan-bahan anorganik melalui reaksi kimia pada temperatur yang relatif rendah. Prinsip dasar sol-gel adalah pembentukan larutan prekursor dari senyawa yang diinginkan dalam pelarut organik, polimerisasi larutan untuk pembuatan gel, pengeringan dan pembakaran gel untuk menghilangkan senyawa organik dan membentuk oksida anorganik terakhir.

Metoda sol-gel dikenal sebagai salah satu metoda sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah. Metode ini merupakan salah satu “*wet method*” karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai medianya. Pada metoda sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fasa menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi *solid* yang lebih besar daripada sol) (Brinker. C. J *et al.*, 1982).

Pada umumnya, metoda sol-gel melibatkan transisi sistem dari sebuah *liquid sol* menjadi *solid gel*. Melalui metoda sol-gel, maka produksi keramik atau material *glass* dalam berbagai jenis dan bentuk dapat dilakukan. Pada metoda sol-gel, prekursor menjadi subjek pada reaksi hidrolisis dan polimerisasi untuk membentuk suspensi koloid atau sol. Proses lebih lanjut dari sol ini dapat dibuat material keramik dalam bentuk yang berbeda. Film tipis dapat diproduksi dari selembar substrat dengan *spin-coating* atau *dip-coating*.

Metoda sol-gel mempunyai 2 metoda yang dikenal dengan metoda alkoksida dan koloid. Metoda alkoksida yaitu metoda sol-gel dengan menggunakan logam alkoksida sebagai prekursor, sedangkan metoda koloid yaitu metoda sol-gel yang menggunakan selain alkoksida sebagai prekursor, seperti nitrat, karboksilat, asetil asetonat dan klorida. Metoda sol-gel melibatkan dua proses reaksi yaitu hidrolisa dan kondensasi.

Secara umum reaksinya dapat ditulis sebagai berikut :

Hidrolisis :



Kondensasi :

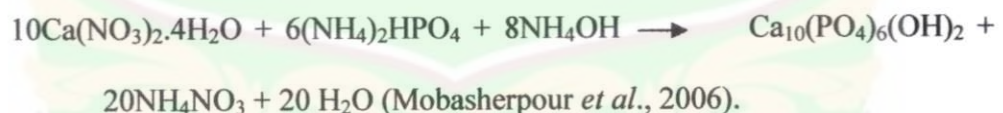


Beberapa kelebihan metoda sol-gel diantaranya adalah kehomogenan yang lebih baik, kemurnian yang relatif tinggi, suhu yang digunakan relatif rendah, tidak terjadi reaksi dengan senyawa sisa, dapat mengurangi pencemaran udara dan dapat digunakan untuk menghasilkan produk berupa lapisan tipis. Sehingga dengan kelebihan yang dimiliki metoda sol-gel sering digunakan dalam pembuatan keramik, komposit, polimer dan fiber (Yiand, G, 1991).

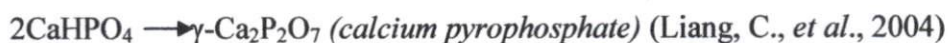
2.5 Reaksi-reaksi yang terjadi dalam sintesis kalsium fosfat

Sintesis senyawa kalsium fosfat telah banyak sekali dilakukan oleh para peneliti sebelumnya. Contoh reaksi-reaksi dalam sintesis senyawa kalsium fosfat yang biasa terjadi adalah:

1. Senyawa Hydroxyapatite



2. Senyawa Turunan Kalsium Fosfat yang lain



2.6 Senyawa Perkursor Pembuatan Kalsium Fosfat

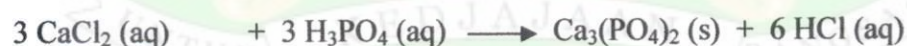
2.6.1 Kalsium Nitrat Tetrahidrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kalsium nitrat atau yang dikenal dengan kapur sendawa terdapat dalam alam dan dipakai sebagai rabuk. Pembuatannya secara besar-besaran adalah dengan mereaksikan batu kapur dengan asam nitrat encer. Juga dikenal sebagai sendawa *Norwegia*, merupakan hasil dari proses *Birkeland* dan *Eyde*.

2.6.2 Kalsium Klorida anhidrat, CaCl_2 anhidrat

Kalsium klorida, CaCl_2 dengan massa jenis $2,15 \text{ g/cm}^3$ adalah garam kimia kalsium dan klorin. Kalsium klorida larut dalam alkohol dan memiliki struktur kristal orthorombik. Aplikasi umum meliputi air garam untuk tanaman pendingin, es dan kontrol debu di jalan dan pengeringan. Karena sifat higroskopisnya, kalsium klorida anhidrat harus disimpan dalam kontainer rapat tertutup.

Kalsium klorida dapat berfungsi sebagai sumber ion kalsium dalam larutan, tidak seperti banyak senyawa kalsium lainnya, kalsium klorida larut. Hal ini dapat berguna untuk menggantikan ion dari larutan. Sebagai contoh, fosfat dipindahkan dari larutan oleh kalsium :



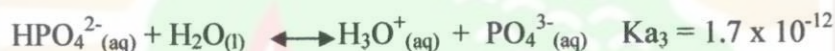
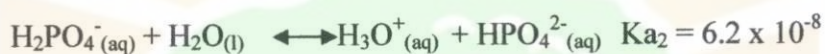
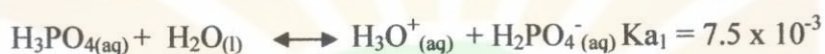
Kalsium klorida terjadi sebagai *sinjarite evaporite* mineral langka (dihidrat) dan *antarcticite* (heksahidrat).

Kalsium klorida dapat bersifat iritasi pada kulit. Kalsium klorida padat dapat dilarutkan dengan reaksi eksoterm. Mengonsumsi larutan atau produk

kalsium klorida padat dapat menyebabkan iritasi *gastrointestinal* (Ann Aorbor *et al.*, 1990).

2.6.3 Asam Fosfat

Asam fosfat adalah padatan putih yang meleleh pada 42,35°C berbentuk kental, cairan tidak berwarna. Dalam larutan, asam fosfat adalah asam lemah, yang mengalami tiga langkah ionisasi:



Asam fosfat bukanlah asam kuat sebagaimana ditunjukkan oleh konstanta disosiasi pertama. Asam fosfat lebih kuat dari asam asetat, tetapi lebih lemah daripada asam sulfat dan asam klorida. Dimana ion H_2PO_4^- adalah asam yang sangat lemah dan HPO_4^{2-} adalah asam yang jauh lebih lemah.

Asam fosfat murni dipersiapkan dengan membakar fosfat putih untuk menghasilkan tetraphosphorus decaoxide, kemudian perlakuan oxide dengan air:



Garam dari asam fosfat dapat dibentuk dengan mengganti satu, dua atau tiga ion hydrogen. Sebagai contoh, NaH_2PO_4 , dapat dibentuk dengan mereaksikan satu mol asam fosfat dengan satu mol natrium hidroksida.



Kebanyakan asam fosfat digunakan untuk produksi pupuk dan sebagai aditif dalam minuman ringan.

Asam fosfat digunakan dalam kedokteran gigi dan orthodonsi sebagai etsa larutan, untuk membersihkan permukaan gigi yang kasar. Asam fosfat juga merupakan bahan obat anti mual yang mengandung kadar gula yang cukup tinggi (glukosa dan fruktosa). Asam ini juga banyak digunakan untuk menghilangkan plak *whiteners* pada gigi.

2.7 Etanol

Etanol, disebut juga etil alkohol, alkohol murni, alkohol absolut, atau alkohol saja, adalah sejenis cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, tak berwarna, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Etanol termasuk ke dalam alkohol rantai tunggal, dengan rumus kimia C_2H_5OH dan rumus empiris C_2H_6O . Ia merupakan isomer dari dimetil eter. Etanol sering disingkat menjadi EtOH, dengan "Et" merupakan singkatan dari gugus etil (C_2H_5). Etanol banyak digunakan sebagai pelarut berbagai bahan-bahan kimia yang ditujukan untuk konsumsi dan kegunaan manusia. Contohnya adalah pada parfum, perasa, pewarna makanan, dan obat-obatan. Dalam kimia, etanol adalah pelarut yang penting sekaligus sebagai stok umpan untuk sintesis senyawa kimia lainnya. Dalam sejarahnya etanol telah lama digunakan sebagai bahan bakar.

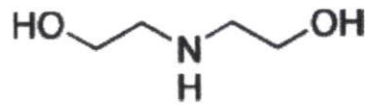
Etanol dengan titik didih $78,4^{\circ}C$ adalah cairan tak berwarna yang mudah menguap dengan aroma yang khas. Ia terbakar tanpa asap dengan lidah api berwarna biru yang kadang-kadang tidak dapat terlihat pada cahaya biasa. Sifat-sifat fisika etanol dipengaruhi oleh keberadaan gugus hidroksil dan pendeknya

rantai karbon etanol. Gugus hidroksil dapat berpartisipasi dalam ikatan hidrogen, sehingga membuatnya cair dan lebih sulit menguap dari pada senyawa organik lainnya dengan massa molekul yang sama.

Ikatan hidrogen menyebabkan etanol murni sangat higroskopis. Penambahan beberapa persen etanol dalam air akan menurunkan tegangan permukaan air secara drastis. Campuran etanol dengan air yang lebih dari 50% etanol bersifat mudah terbakar dan mudah menyala. Campuran yang kurang dari 50% etanol juga dapat menyala apabila larutan tersebut dipanaskan terlebih dahulu. Etanol termasuk dalam alkohol primer, yang berarti bahwa karbon yang berikatan dengan gugus hidroksil paling tidak memiliki dua hidrogen atom yang terikat dengannya juga. Reaksi kimia yang dijalankan oleh etanol kebanyakan terjadi pada gugus hidroksilnya.

2.8 Dietanolamin (DEA)

Dietanolamin atau yang sering disingkat dengan nama DEA adalah senyawa organik dengan rumus $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$. Menurut IUPAC senyawa organik ini memiliki nama 2,2'-Iminoetanol. DEA memiliki densitas $1,090 \text{ g/cm}^3$, titik leleh 28°C , dan titik didih 217°C . Senyawa yang berwarna kuning jernih ini bersifat polifungsional, sebagai amina sekunder dan sebagai diol. Seperti senyawa amina lainnya, DEA bertindak sebagai basa lemah. Sebagai senyawa yang juga tergolong dalam jenis alkohol, DEA sangat mudah larut dalam air bahkan bersifat higroskopis. DEA adalah bahan iritan terhadap kulit.



Gambar 2. Dietanolamine

Penggunaan umum DEA adalah sebagai surfaktan dan inhibitor korosi. Dalam industri penambangan minyak bumi dan gas, DEA digunakan untuk menghilangkan hydrogen sulfide dan karbon dioksida serta sebagai bahan anti korosi. DEA selain berfungsi sebagai penstabil (*stabilization agent*) juga dapat digunakan sebagai pengemulsi dan sebagai pendispersi dalam berbagai reaksi kimia dalam bidang pertanian, kosmetik dan farmasi. Dietanolamina adalah senyawa yang terdiri dari gugus amina dan dialkohol. Dialkohol menunjukkan adanya dua gugus hidroksil pada molekulnya. Berdasarkan muatan yang dimilikinya maka DEA termasuk pada surfaktan non ionic yang merupakan jenis surfaktan yang bermuatan netral.

2.9 Teknik Pelapisan Dip-Coating

Dip-coating merupakan salah satu teknik pelapisan yang populer digunakan untuk mendapatkan lapisan tipis dalam penelitian-penelitian. Teknik pelapisan secara dip-coating dilakukan dengan cara mencelupkan substrat kedalam larutan pelapis kemudian substrat ditarik dengan kecepatan tertentu. Ketebalan lapisan ditentukan oleh kecepatan penarikan substrat dari larutan, konsentrasi larutan, viskositas dan sudut penarikan yang normalnya 90° .

Teknik dip-coating dapat dipisahkan menjadi lima tahap (Rahaman. M. N, 2007) :

- a. Perendaman : substrat direndam dalam larutan bahan lapisan.
- b. Penarikan : substrat dibiarkan dalam larutan untuk sementara waktu dan mulai ditarik ke atas.
- c. Deposisi : saat substrat mulai ditarik lapisan tipis telah menempel pada lapisan tipis. Proses penarikan substrat dilakukan pada kecepatan konstant, dimana kecepatan menentukan ketebalan hasil coating (penarikan yang lebih cepat akan memberikan hasil lapisan yang lebih tebal).
- d. Pengeringan
- e. Penguapan : pada proses ini pelarut akan menguap dari cairan dan membentuk lapisan tipis. Untuk pelarut yang mudah menguap seperti alkohol, maka penguapan mulai terjadi saat proses deposisi.

Kelebihan teknik dip-coating yaitu sedikit menggunakan prekursor sehingga dapat menurunkan biaya produksi, mudah dilakukan dan dapat dikerjakan pada suhu rendah.

2.10 Teknik Karakterisasi Material Anorganik

2.10.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Merupakan teknik karakterisasi yang dapat memberikan informasi tentang susunan atom, molekul atau ion dalam bentuk padat atau kristal. Analisis XRD berdasarkan kepada pengukuran transmisi dan difraksi dari sinar X yang dilewatkan pada sampel padat. 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.

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.

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. Setelah diketahui ketiga variabel diatas maka detektor akan mempolakannya pada plat film. Dari pola inilah dapat ditentukan bentuk kristal suatu material (Weller. M. T, 1994).

2.10.2 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Merupakan suatu teknik analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dan mengetahui informasi struktur suatu senyawa yang dihasilkan dalam bentuk spektrum serapan FTIR yang merupakan *fingerprint* suatu molekul senyawa. Radiasi inframerah mengandung beberapa range frekuensi tetapi tidak dapat dilihat oleh mata. Pengukuran pada spektrum inframerah dilakukan pada daerah cahaya inframerah tengah (*mid-infrared*) yaitu pada panjang gelombang 2,5-50 μm atau bilangan gelombang 4000-200 cm^{-1} . Energi yang dihasilkan oleh radiasi ini akan menyebabkan vibrasi atau getaran pada molekul. Pita absorpsi inframerah sangat khas dan spesifik untuk setiap tipe ikatan kimia atau gugus fungsi.

Ada dua jenis spektroskopi inframerah yang dikenal sekarang yaitu metode dispersive dan fourier transform. Pada metode dispersif, prisma atau kisi yang dipakai untuk mendispersikan radiasi IR, sedangkan pada metode fourier transform, digunakan prinsip interferometri dimana spektrum frekuensi dirubah menjadi spektrum waktu menggunakan komputer. Kelebihan dari FT-IR adalah ukuran sampel yang digunakan kecil, perkembangan spektrum cepat dan dapat dihubungkan dengan komputer untuk menyimpan spectrum.

Setiap frekuensi cahaya termasuk inframerah mempunyai energi tertentu. Apabila frekuensi cahaya yang dilewatkan diserap oleh senyawa yang diinvestigasi, berarti energi tersebut ditransfer pada senyawa. Besarnya energi yang diserap senyawa akan mempengaruhi kondisi molekul senyawa tersebut.

Energi radiasi inframerah berhubungan dengan energi yang dibutuhkan untuk terjadinya vibrasi dari suatu ikatan.

Jenis-jenis vibrasi ikatan yaitu:

1. Peregangan ikatan (Bond Streching)

Pada suatu ikatan kovalen, atom tidak terikat dengan suatu hubungan yang rigid. Dua atom yang berhubungan satu sama lain disebabkan karena bisa mengalami vibrasi kedepan kebelakang dan kesamping atas satu sama lain. Energi yang terlibat pada vibrasi tergantung pada panjang ikatan dan massa atom-atom yang saling berikatan. Ini berarti bahwa setiap ikatan yang berbeda akan bervibrasi dengan cara yang berbeda dan jumlah energi yang berbeda pula.

2. Pengerutan ikatan (Bond Bending)

Seperti halnya peregangan, ikatan juga bisa bergerak naik turun. Ikatan bisa bervibrasi naik turun sepanjang waktu dan jika diberikan energi yang tepat pada ikatan ini maka vibrasinya akan semakin kuat. Naik turunnya suatu ikatan melibatkan sejumlah energi sehingga setiap ikatan akan menyerap energi pada frekuensi yang berbeda-beda dari radiasi inframerah (Dachriyanus, 2004).

2.10.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan teknik 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 pada layar. Emisi elektron dari sampel digunakan untuk mengatur kecemerlangan/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 menyelidiki morfologi permukaan partikel katalis dan struktur internal yang diamati secara melintang. 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 dekorder. Dengan SEM dapat dilihat mikrostruktur dan kehomogenan dari gel yang terbentuk (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 (Sibilia, 1996).

III. METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dari bulan Juni 2010 sampai bulan Desember 2010 di Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas Padang. Analisis FTIR di lakukan di Fakultas MIPA Jurusan Kimia Universitas Andalas. Analisis XRD di lakukan di PTBIN-BATAN, Tangerang dan analisis SEM dilakukan di ITB-Bandung.

3.2 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas, kertas saring Wathman 42, desikator, corong buchner, pompa vakum, buret, oven, furnace, hot plate stirrer, magnetic bar, kertas pH universal, plat kaca (Microscope slides, Sail Brand Cat No. 7101, ukuran 25,4 x 76,2 mm, tebal 1-1,2 mm), peralatan dip coating, XRD (Philip type pw 1710), FTIR dan SEM (Jeol. JSM-6360LA). Bahan-bahan yang digunakan adalah kalsium klorida anhidrat CaCl_2 , kalsium nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, etanol, dietanolamin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, asam fosfat H_3PO_4 0,6 M dan NH_3 untuk mengontrol pH.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Proses pelarutan CaCl_2 anhidrat

Sampel CaCl_2 anhidat ditimbang secara stoikiometri sebanyak 5,5 g (0,05 mol) dimasukkan kedalam erlenmeyer yang berisi 50 ml etanol 99,9%. Lalu

distirer pada kecepatan 700 rpm sambil dipanaskan pada suhu 50°C selama 30 menit sampai larut. Tambahkan Dietanolamin (DEA) secara perlahan sebanyak 9,6 ml dalam keadaan tetap distirer (perbandingan CaCl_2 terhadap DEA adalah 1 : 2), stirrer selama 3 jam. Larutan CaDEA yang telah larut disaring dengan corong Buchner menggunakan pompa vakum dan didapatkan larutan filtrat.

3.3.2 Proses pelarutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sampel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ditimbang secara stoikiometri sebanyak 11,8 g (0,05 mol) dimasukkan kedalam Erlenmeyer yang berisi 50 ml etanol 99,9%. Lalu distirer pada kecepatan 700 rpm sambil dipanaskan pada suhu 50°C selama 30 menit sampai larut. Tambahkan Dietanolamin (DEA) secara perlahan sebanyak 9,6 ml dalam keadaan tetap distirer (perbandingan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ terhadap DEA adalah 1 : 2), stirrer dilanjutkan selama 3 jam. Larutan CaDEA yang telah larut disaring dengan corong Buchner menggunakan pompa vakum, hingga didapatkan larutan filtrat.

3.3.3 Proses pembuatan larutan asam fosfat H_3PO_4

Asam fosfat sebanyak 2,25 ; 2,11 ; 2,02 ; 1,99 dan 1,87 ml yang didapatkan dari perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80 dilarutkan dalam labu ukur 50 ml. Larutan ini digunakan sebagai sumber prekursor fosfat dalam pembuatan senyawa kalsium fosfat.

3.3.4 Proses pembuatan sol

Larutan fosfat ditambahkan ke dalam larutan asam fosfat secara perlahan dengan menggunakan buret dan di stirer dengan kecepatan 700 rpm pada suhu 25°C. Ukur pH larutan dengan menggunakan kertas pH universal dan pH larutan

dikontrol dengan penambahan NH_3 (pH 9). Stirrer dilakukan selama 4 jam hingga terbentuk sol.

3.3.5 Analisis awal *powder* kalsium fosfat (sebelum proses pelapisan)

Sol yang telah didapatkan dikeringkan pada suhu 135°C selama 3 jam untuk menguapkan pelarut etanolnya hingga didapatkan gel. Kemudian dikalsinasi pada suhu 1000°C hingga terbentuk *powder* putih. Terhadap *powder* yang didapat dilakukan analisis XRD sebagai analisis awal untuk mengidentifikasi kalsium fosfat yang terbentuk. Selanjutnya hasil dari analisis XRD akan digunakan untuk proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat, yaitu untuk sol dengan perbandingan molar Ca/P yang menghasilkan hydroxyapatite atau turunan kalsium fosfat lainnya yang dominan.

3.3.6 Proses pelapisan (dip-coating)

Plat kaca (microscope slides) dibersihkan dengan aquades, bilas dengan etanol dan keringkan pada suhu 110°C selama 15 menit. Coating dilakukan dengan mencelupkan plat kaca kedalam sol (pada suhu kamar 25°C), kemudian plat kaca ditarik dengan peralatan dip-coating dengan kecepatan 20 cm/menit. Plat kaca yang telah dilapisi di keringkan pada suhu 110°C selama 15 menit. Proses pelapisan dilakukan berulang sebanyak tiga kali untuk mendapatkan ketebalan yang cukup untuk di karakterisasi.

3.3.7 Proses pemanasan lapisan tipis

Plat kaca yang telah dikeringkan setelah proses coating dipanaskan pada suhu 400°C selama 1 jam. Dan akan terbentuk lapisan tipis putih pada plat kaca.

3.4 Karakterisasi Kalsium Fosfat

3.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Analisis FTIR dilakukan sebagai analisis awal untuk mengidentifikasi kalsium fosfat yang terbentuk dengan melihat serapan senyawa pada daerah radiasi infrared 400-4000 cm^{-1} . Energi yang diserap akan menyebabkan keadaan vibrasi tereksitasi. Setiap tipe ikatan menyerap radiasi infrared pada panjang gelombang yang berbeda dan memiliki karakteristik yang dapat dibedakan. Untuk kalsium fosfat ini yang diidentifikasi adalah vibrasi ikatan molekul PO_4^{-3} , CO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ dan OH^- . Pada penelitian ini analisis FTIR dilakukan terhadap sampel *powder* yang telah dikalsinasi pada suhu 1000°C selama 1 jam.

3.4.2 X-Ray Diffraction (XRD)

Untuk melihat struktur kristal dari lapisan tipis kalsium fosfat yang terbentuk diamati dengan XRD (X-Ray Diffraction) dengan monokromator grafit radiasi $\text{Cu K}\alpha$. Dengan analisis XRD diketahui struktur dan ukuran kristal.

3.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pemotretan dengan SEM dilakukan terhadap lapisan tipis yang di dapat, dimana sepotong kecil sampel yang di lapsi dengan emas kemudian di tempatkan dalam wadah dan di ukur dengan SEM sehingga akan diketahui kehomogenan dari *powder* melalui permukaan sampel yang diamati.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Kalsium Fosfat

Penelitian pembuatan kalsium fosfat ini dilakukan dengan menggunakan metoda sol-gel, yang merupakan salah satu metoda sintesis nanopartikel yang cukup mudah dan sederhana, karena metoda sol-gel dilakukan melalui reaksi kimia pada temperatur yang relatif rendah. Dalam penelitian ini bahan dasar yang digunakan adalah senyawa murni yaitu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor, H_3PO_4 sebagai sumber fosfat, etanol sebagai pelarut, DEA sebagai surfaktan dan NH_4OH yang berfungsi untuk mengatur pH larutan. Dalam penelitian ini dilakukan variasi perbandingan molar Ca/P dari masing-masing senyawa prekursor.

Digunakannya senyawa murni yaitu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor karena ingin melihat pengaruhnya dalam pembentukan kalsium fosfat pada variasi perbandingan molar Ca/P yang berbeda. Pembuatan kalsium fosfat ini dilakukan dengan melarutkan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaCl_2 anhidrat dalam etanol dan ditambahkan dietanol amin (DEA) secara perlahan ke dalam larutan, setelah didapatkan filtrat maka ditambahkan larutan asam fosfat secara perlahan-lahan dengan perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80 (pH larutan diatur 9 dengan menggunakan NH_4OH). Larutan ini kemudian di stirrer selama 3 jam sehingga didapatkan larutan homogen berwarna putih. Larutan homogen yang telah didapatkan dikeringkan dengan oven pada suhu 100-115°C. Agregat yang terbentuk

kemudian dikalsinasi pada suhu 1000°C. Hasil kalsinasi yang diperoleh berupa *powder* halus yang berwarna putih.

Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Jamarun, Novesar dkk., 2009 pelarut yang digunakan dalam sintesis kalsium fosfat adalah air. Pada penelitian ini proses sintesis dilakukan dengan menggunakan etanol karena etanol memiliki daya adhesi yang lebih bagus daripada air, sehingga sifat ini baik untuk proses pelapisan (coating) nantinya. Sehingga dengan menggunakan pelarut etanol sol yang akan dilapisi nantinya akan lebih bagus menempel pada kaca sebagai substrat yang akan dilapisi. Holowacz, Iwona *et al.*, 2005 juga telah menjelaskan bahwa untuk sintesis suatu material melalui metoda sol-gel maka alkohol adalah pelarut yang baik untuk digunakan dan viskositas sol tergantung pada jumlah etanol yang digunakan dalam metoda sol-gel.

4.2 Analisis *Powder* Kalsium Fosfat

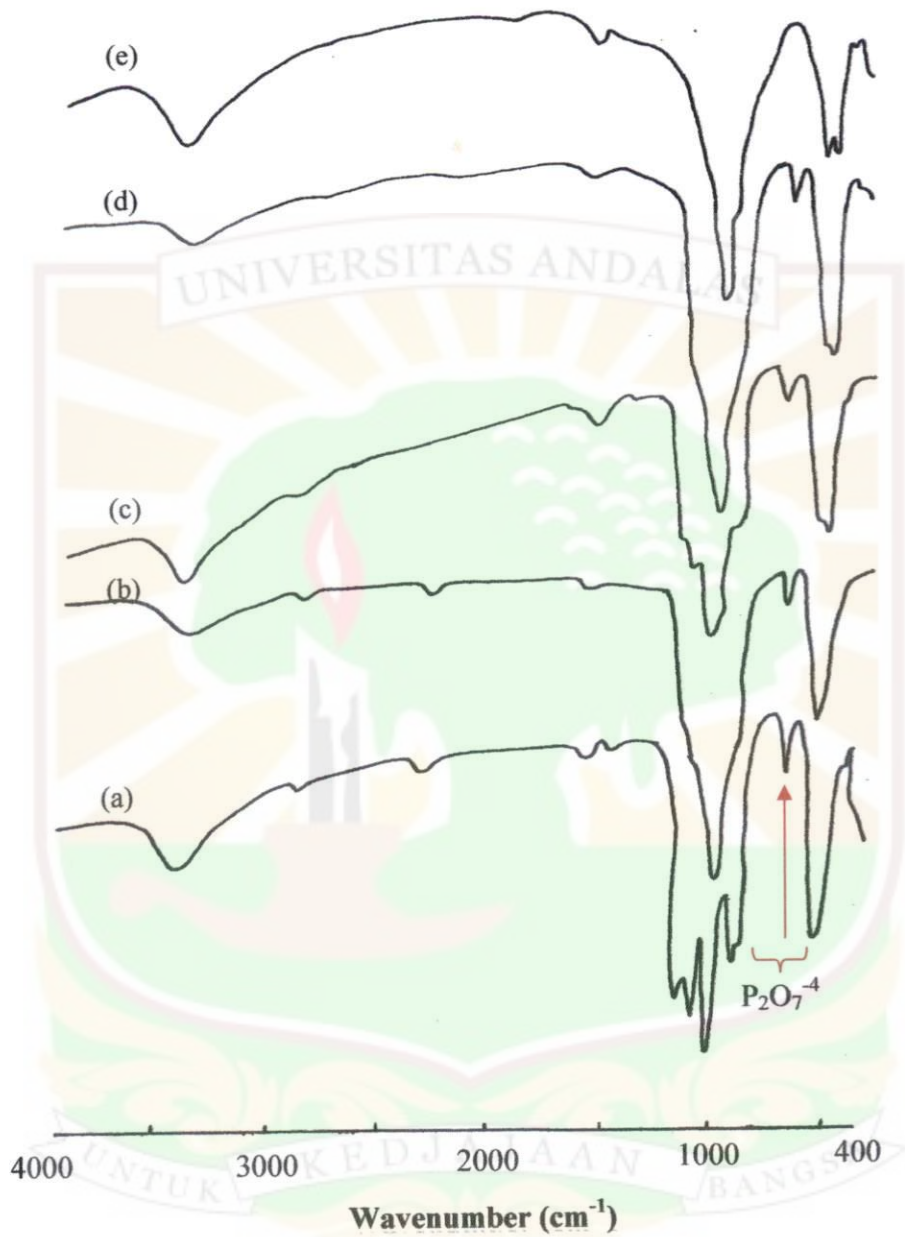
4.2.1 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Analisis FTIR ini dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi, komposisi kimia dan vibrasi ikatan dalam suatu senyawa. Analisis ini 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 400-4000 cm^{-1} . Pada penelitian ini dilakukan analisis FTIR pada *powder*

sampel kalsium fosfat yang menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P yang bervariasi.

Berdasarkan analisis FTIR pada Gambar 3 dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada variasi perbandingan molar Ca/P 1,50 (a) ; 1,60 (b) ; 1,67 (c) dan 1,70 (d) dapat menghasilkan senyawa *apatite*. Hal ini dapat dilihat dari kesamaan puncak spektrum FTIR nya. Pada daerah sekitar $563 - 604 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah bending P-O pada gugus PO_4^{-3} dan pada daerah sekitar $943 - 1210 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah stretching P-O dari PO_4^{-3} . Daerah sekitar $3439 - 3461 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah serapan O-H, sedangkan pada daerah sekitar $1635 - 1644 \text{ cm}^{-1}$ juga muncul puncak H_2O yang menandakan adanya molekul air yang masih terperangkap dalam *powder apatite*. Pada daerah sekitar 2358 cm^{-1} menandakan adanya ikatan CO_2 . Selain itu pada 727 cm^{-1} juga ditemukan gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ seperti pola spektrum yang juga didapatkan oleh Rao, R. R *et al.*, 1997.

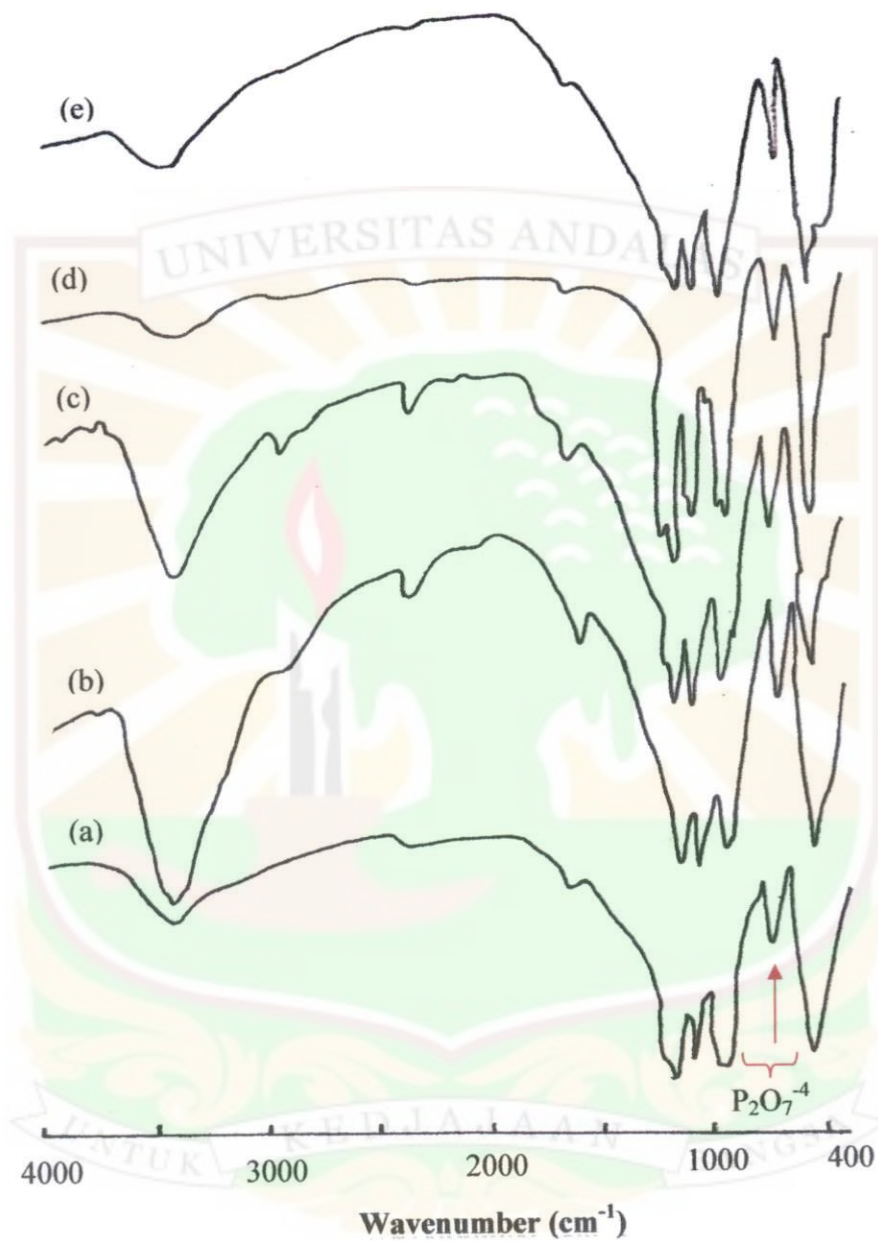
Pada perbandingan molar Ca/P 1,80 (Gambar 3e), spektrum FTIR yang didapatkan hampir sama dengan spektrum FTIR yang diperoleh pada perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 dan 1,70. Berdasarkan analisis FTIR ini didapatkan pola spektrum senyawa *apatite* yang ditunjukkan pada daerah sekitar $474 - 604 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah bending P-O dari PO_4^{-3} dan daerah sekitar 1046 cm^{-1} adalah daerah stretching P-O dari PO_4^{-3} . Sedangkan pada daerah sekitar 3453 cm^{-1} merupakan daerah stretching O-H dari air dan pada daerah sekitar 1635 cm^{-1} merupakan daerah bending molekul air.



Gambar 3. Spektrum FTIR *powder* kalsium fosfat dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada variasi molar (a) Ca/P 1,50 ; (b) Ca/P 1,60 ; (c) Ca/P 1,67 ; (d) Ca/P 1,70 ; (e) Ca/P 1,80

Berbeda dengan spektrum sebelumnya pada perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 dan 1,70 , pada Ca/P 1,80 ini tidak ditemukannya serapan gugus $P_2O_7^{4-}$ pada daerah sekitar 727 cm^{-1} . Spektrum FTIR yang seperti ini mempunyai kesamaan dengan hasil FTIR dari penelitian Sheng-Min Zhang (2005) yang melakukan sintesis partikel *hydroxyapatite*. Hal ini dapat dilihat pada Lampiran 5.

Untuk sampel *powder* yang berasal dari $CaCl_2$ anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80 juga dilakukan analisis FTIR. Dari Gambar 4 menunjukkan spektrum FTIR yang hampir sama yang memperlihatkan model karakteristik vibrasi gugus PO_4^{3-} , OH^- dan $P_2O_7^{4-}$. Hal ini terlihat pada daerah sekitar $496 - 572\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah bonding P-O dari PO_4^{3-} , dan daerah sekitar $939 - 1210\text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah stretching P-O dari PO_4^{3-} . Pada daerah sekitar $3432 - 3739\text{ cm}^{-1}$ adalah daerah stretching O-H pada air dan pada daerah sekitar $1638 - 1640$ merupakan daerah bending molekul air. Pada daerah sekitar 2358 cm^{-1} juga ditemukan adanya ikatan CO_2 . Dan selain itu juga ditemukan terdapatnya gugus $P_2O_7^{4-}$ pada $723 - 727\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan teramatinya gugus kalsium fosfat. Sehingga dari spektrum FTIR yang didapat, diketahui bahwa tidak ditemukannya senyawa *apatite* pada senyawa kalsium fosfat yang berasal dari sintesis $CaCl_2$ anhidrat sebagai prekursor.



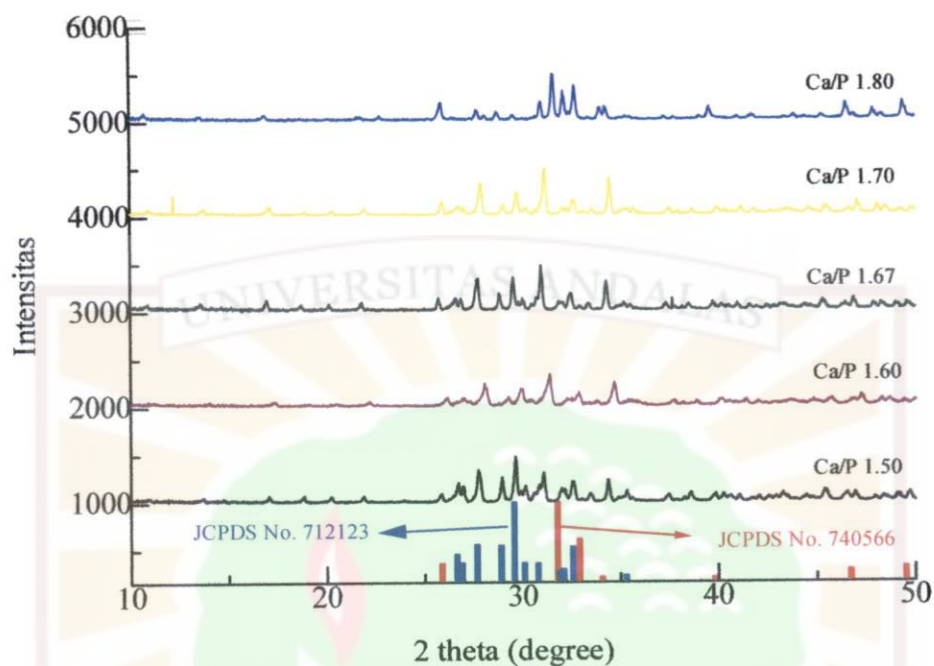
Gambar 4. Spektrum FTIR *powder* kalsium fosfat dari prekursor CaCl₂ anhidrat pada variasi molar (a) Ca/P 1,50 ; (b) Ca/P 1,60 ; (c) Ca/P 1,67 ; (d) Ca/P 1,70 dan (e) Ca/P 1,80

4.2.2 Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction)

Analisis XRD (X-Ray Diffraction) digunakan untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga dapat diketahui struktur, orientasi dan ukuran kristal (Weller, 1994). Untuk analisa XRD ini, sample yang di analisis adalah *powder* kalsium fosfat yang dibuat dengan menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor yang kemudian sampel *powder* nya dikalsinasi pada suhu 1000°C . Senyawa yang dihasilkan kemudian dibandingkan dan diperkuat menggunakan standar JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Dari Gambar 5 memperlihatkan difraksi sinar-X dari kalsium fosfat yang terbentuk memberikan puncak pada sudut 2θ yang berbeda-beda dan kemudian dibandingkan dengan JCPDS No. 740566 (produk yang terbentuk adalah *Calcium Pyrophosphate*, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dan JCPDS No. 712123 (produk yang terbentuk adalah *Hydroxyapatite*, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

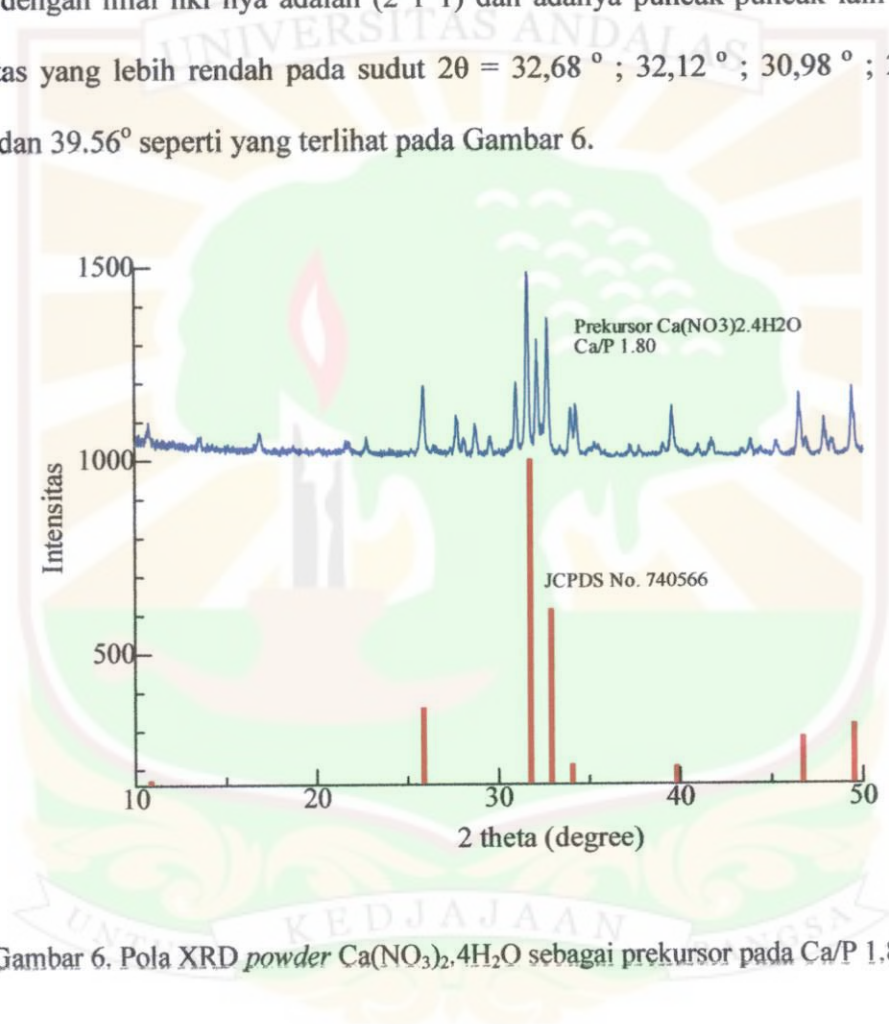
Pada *powder* kalsium fosfat dengan perbandingan molar Ca/P 1,50 ditemukan puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi pada sudut $2\theta = 29,61^\circ$ dan dengan merujuk pada JCPDS No. 712123 nilai hkl nya adalah (0 0 8). Puncak yang lain berada pada sudut $2\theta = 27,74^\circ$; $28,94^\circ$ dan $26,72^\circ$. Hal ini juga didukung oleh puncak-puncak yang lain antara lain $31,08$; $34,36$; $32,54$ dan $34,30$ yang merupakan puncak dari JCPDS No. 740566. Sesuai dengan JCPDS No. 712123 dan 740566 ini maka produk yang terbentuk pada *powder* kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,50 adalah *Calcium Pyrophosphate* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dan *hydroxyapatite* (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.



Gambar 5. Pola XRD *powder* kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80

Sama halnya dengan produk yang terbentuk pada *powder* kalsium fosfat dengan perbandingan molar Ca/P nya 1,60 ; 1,67 dan 1,70 , dimana produk yang terbentuk juga *Calcium Pyrophosphate* dan HAP yang ditunjukkan oleh puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi pada sudut $2\theta = 28,56^\circ$; $29,90^\circ$; $27,72^\circ$; $28,84^\circ$; $27,88^\circ$ dan $29,72^\circ$ yang merupakan puncak dari JCPDS No. 712123 yang nilai hkl nya (2 0 3). Puncak yang lain juga terdapat pada sudut $2\theta = 31,38^\circ$; $34,68^\circ$; $53,24^\circ$; $34,30^\circ$; $32,46^\circ$ dan $25,74^\circ$ yang merupakan puncak dari JCPDS No. 740566 dengan nilai hkl (1 2 3).

Dengan membandingkan masing-masing pola XRD pada setiap perbandingan molar Ca/P dengan JCPDS No. 740566 maka dapat dilihat bahwa perbandingan molar Ca/P 1.80 memiliki puncak-puncak yang sama dengan JCPDS No. 740566 tersebut. Puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 31,58^\circ$ dengan nilai hkl nya adalah (2 1 1) dan adanya puncak-puncak lain dengan intensitas yang lebih rendah pada sudut $2\theta = 32,68^\circ$; $32,12^\circ$; $30,98^\circ$; $25,86^\circ$; $49,38^\circ$ dan $39,56^\circ$ seperti yang terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Pola XRD *powder* $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada Ca/P 1.80

Dengan merujuk pada JCPDS No. 740566 maka produk yang terbentuk pada *powder* kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80 adalah *hydroxyapatite* $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Pola XRD yang didapatkan ini memiliki kesamaan dengan hasil yang diperoleh Morales, J.Gomes *et al.*, 2000

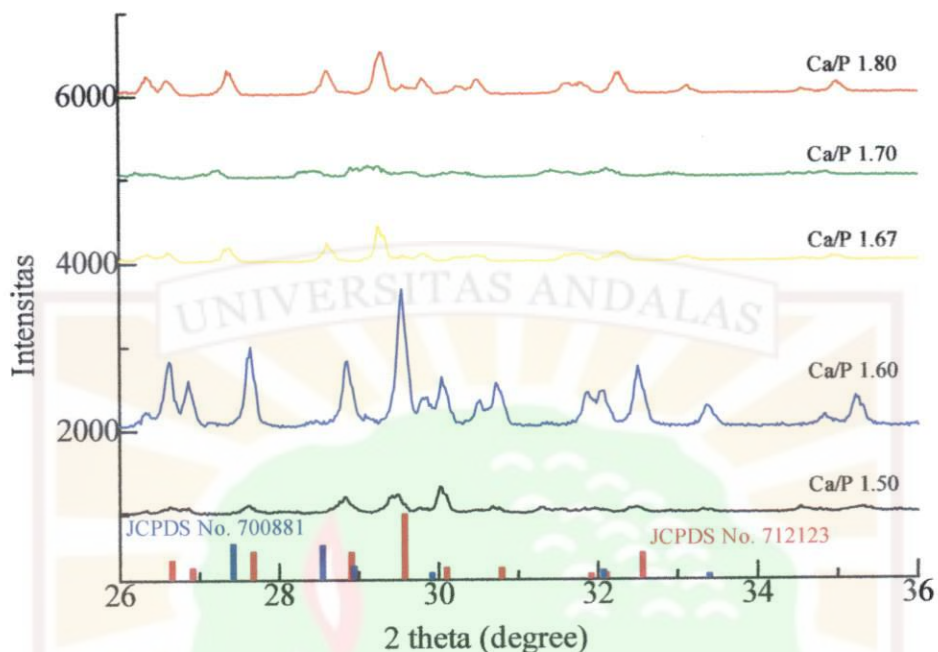
yang menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor melalui metoda pengendapan (Lampiran 6).

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 sampel *powder hydroxyapatite* (Gambar 6) adalah 38 nm (perhitungan pada Lampiran 7).

Tabel 1. Ukuran kristal kalsium fosfat dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berdasarkan Scherrer's Formula

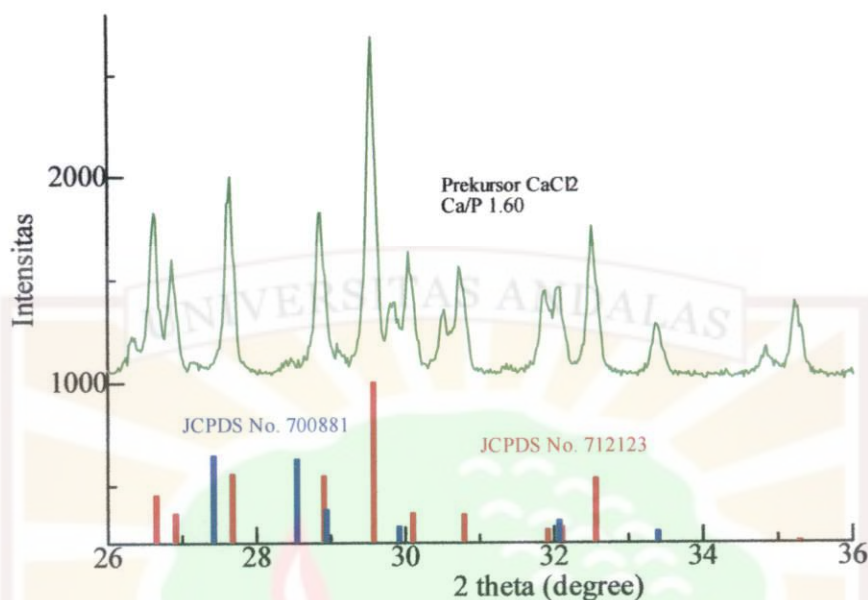
Perbandingan molar Ca/P	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	Ukuran Kristal (L) nm
1,50	29,677	0,252	32
1,60	31,380	0,440	18
1,67	30,922	0,234	34
1,70	31,140	0,216	37
1,80	31,613	0,210	38

Pola difraksi powder yang berasal dari sintesis CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor dapat dilihat pada Gambar 7, dimana dari perbandingan molar Ca/P 1,50 ; 1,60 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,80 memperlihatkan pada Ca/P 1,60 puncak yang terbentuk hampir sama dengan puncak pada JCPDS No. 712123 (produk *Calcium Pyrophosphate* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dan 700881 (produk *Calcium Pyrophosphate Hydrate* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) .



Gambar 7. Pola XRD *powder* kalsium fosfat dengan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P yang bervariasi

Puncak yang terbentuk tajam, sedangkan pada perbandingan molar Ca/P yang lainnya puncak yang terbentuk memiliki intensitas yang rendah dan melebar. Dari pola difraksi *powder* kalsium fosfat dengan perbandingan molar Ca/P 1,60 memiliki puncak yang cukup tajam dan sempit. Dari Gambar 8 memperlihatkan puncak pada $2\theta = 29,54^\circ$; $27,64^\circ$; $26,62^\circ$ dan $28,56^\circ$. Hal ini juga didukung oleh puncak-puncak pada sudut yang lain yaitu $32,50^\circ$ dan $29,60^\circ$. Sesuai dengan Gambar 5 diatas dan data JCPDS No. 712123 maka produk yang terbentuk adalah *Calcium Pyrophosphate* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Pola yang didapat juga didukung oleh puncak pada sudut yang lain yaitu $33,39^\circ$ yang merupakan puncak dari JCPDS No. 700881.



Gambar 8. Pola XRD powder CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada Ca/P 1.60

Dengan cara yang sama menggunakan persamaan Scherrer maka diperoleh ukuran kristalnya sebesar 22 nm (Lampiran 7). Dari Gambar 7 dan Gambar 8 diatas terlihat bahwa senyawa yang terbentuk dari sintesis CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor hanya *Calcium Pyrophosphate* atau $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

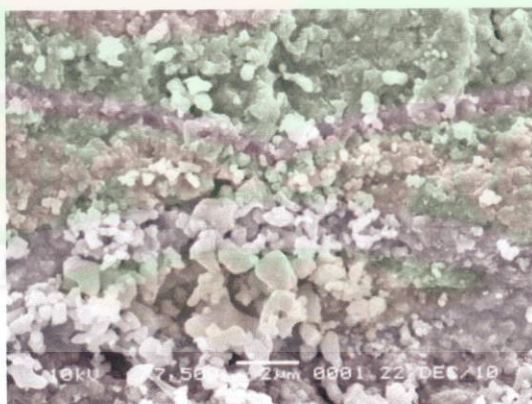
Tabel 2. Ukuran kristal kalsium fosfat dengan prekursor CaCl_2 anhidrat berdasarkan Scherrer's Formula

Perbandingan molar Ca/P	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	Ukuran Kristal (L) nm
1,50	30,012	0,220	16
1,60	29,540	0,360	22
1,67	29,613	0,200	36
1,70	24,736	0,178	45
1,80	29,312	0,214	38

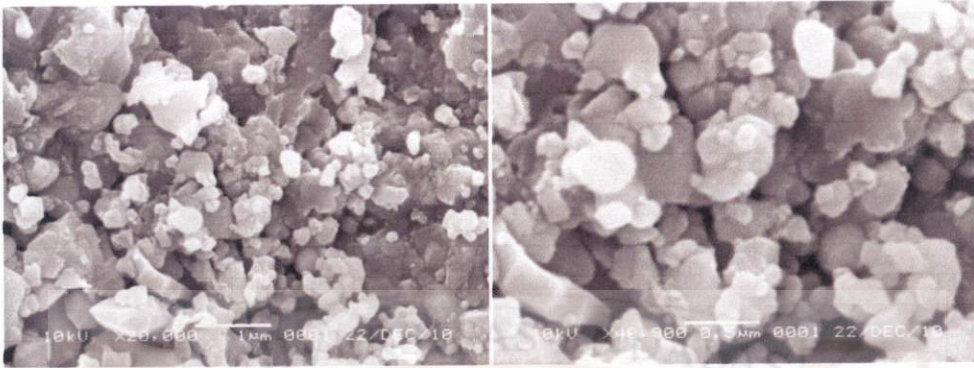
4.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi morfologi permukaan sampel. Karakterisasi dilakukan dengan cara menembaki permukaan sampel dengan elektron. Pada dasarnya analisis permukaan melibatkan radiasi permukaan dengan sumber energi (foton, electron atau ion) yang cukup untuk menembus dan menimbulkan beberapa transisi yang menghasilkan emisi dari permukaan berkas energi yang bisa dianalisis.

Pengukuran SEM dilakukan terhadap sampel *powder* dari kalsium fosfat yang disintesis dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80 dan juga dilakukan terhadap senyawa kalsium fosfat dari sintesis CaCl_2 anhidrat dengan perbandingan molar Ca/P 1,60. Dilakukannya analisis SEM pada kedua sampel *powder* ini didasarkan pada hasil analisis sampel *powder* XRD yang telah didapatkan, dimana sintesis *powder* kedua senyawa kalsium fosfat ini menghasilkan produk yang dominan yaitu *hydroxyapatite* dan *calcium pyrophosphate*.



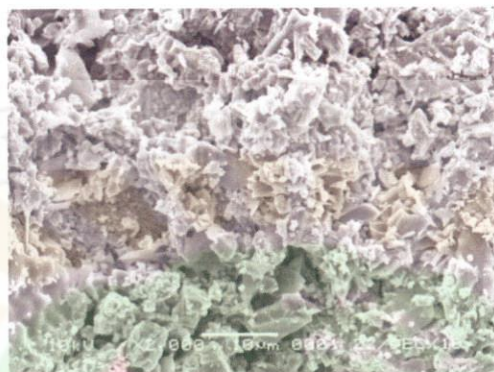
Gambar 9a. SEM *powder* kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80



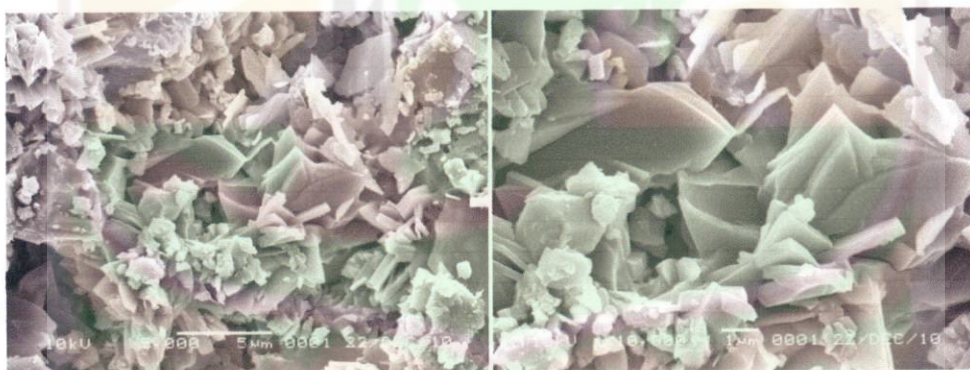
Gambar 9b. SEM *powder* kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada Ca/P 1.80 dengan perbesaran 20.000x dan 40.000x

Gambar 9a dan 9b diatas merupakan gambar foto SEM dari senyawa *apatite* pada perbandingan molar Ca/P 1,80 pada perbesaran 7.500x , 20.000x dan 40.000x. Dari gambar dapat dilihat bahwa *powder* senyawa *apatite* berbentuk *spheric* dan memiliki distribusi partikel yang tidak merata serta menggumpal dengan ukuran partikel berkisar antara 0,17 – 1,17 μm . Terjadinya penggumpalan partikel atau tidak terjadinya pemerataan partikel pada permukaan dapat disebabkan karena proses pengadukan selama proses sintesis tidak sempurna sehingga partikel larutan tidak tersebar merata. Selain itu hal ini juga mungkin disebabkan karena proses kalsinasi *powder* dilakukan pada temperatur yang cukup tinggi yaitu 1000°C yang meningkatkan aktivitas pertumbuhan partikel sehingga partikel memiliki kecenderungan untuk bergabung membentuk gumpalan. Hasil SEM yang didapatkan ini sama dengan hasil penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Lazar,*et al*, ketika *powder* dikalsinasi pada temperatur 1000°C , teramati gumpalan partikel dengan

ukuran yang hampir sama, dimana menurutnya pada kalsinasi 1000°C dimulai peningkatan ukuran partikel sehingga terjadi penurunan area permukaan spesifik.



Gambar 10. SEM *powder* kalsium fosfat dengan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,60



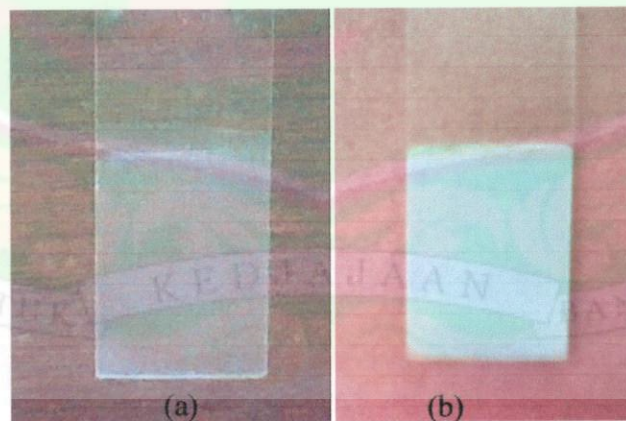
Gambar 11. SEM *powder* kalsium fosfat dengan CaCl_2 anhidrat sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,60 pada perbesaran 5.000x dan 10.000x

Gambar 10 dan 11 merupakan foto SEM senyawa CaP pada perbandingan molar Ca/P 1,50 pada perbesaran 2.000x , 5.000x dan 10.000x. Produk yang terbentuk merupakan senyawa $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Secara umum, hasil SEM dari produk ini berbentuk plat-plat atau lempengan-lempengan tipis. Bentuk dari plat ini tidak sama

besar, dan terjadi nya patahan-patahan seperti pada gambar 10 dan 11. Panjang plat partikel dari senyawa ini berkisar antara 1,875 – 6,67 μm dengan ketebalan plat partikel antara 0,13 – 0,6 μm .

4.3 Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat

Pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dilakukan dengan teknik dip-coating yaitu dengan cara mencelupkan substrat kaca yang akan dilapisi kedalam larutan dan kemudian ditarik dengan kecepatan tertentu yaitu 20cm/menit. Kalsium fosfat yang digunakan untuk pembuatan lapisan tipis ini didasarkan pada hasil yang telah diperoleh dari analisis XRD pada sampel *powder*. Sehingga dari hasil analisis XRD tersebut maka dilakukan pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat yaitu yang disintesis dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada Ca/P 1,80 dan yang disintesis dari CaCl_2 anhidrat pada Ca/P 1,60.



Gambar 12. Foto lapisan tipis kalsium fosfat dari prekursor (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan (b) CaCl_2 anhidrat

Proses pelapisan dilakukan pada plat kaca yang sebelumnya telah dibersihkan dengan menggunakan etanol dan dipanaskan pada suhu 105°C. Proses pelapisan (coating) dilakukan sebanyak 3x untuk mendapatkan ketebalan yang cukup untuk dilakukan analisa berikutnya, dan kemudian lapisan tipis dipanaskan pada suhu 400°C.

Dari gambar di atas dapat dilihat bahwa lapisan tipis kalsium fosfat dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan Ca/P 1,80 memiliki permukaan yang halus, tipis dan bening (Gambar 12a). Sedangkan lapisan tipis yang dihasilkan dari prekursor CaCl_2 anhidrat pada Ca/P 1,60 memiliki permukaan yang berwarna putih kecoklatan dan lebih tebal (Gambar 12b). Terjadinya warna putih kecoklatan pada lapisan tipis ini mengindikasikan bahwa masih terikatnya karbon pada sampel.

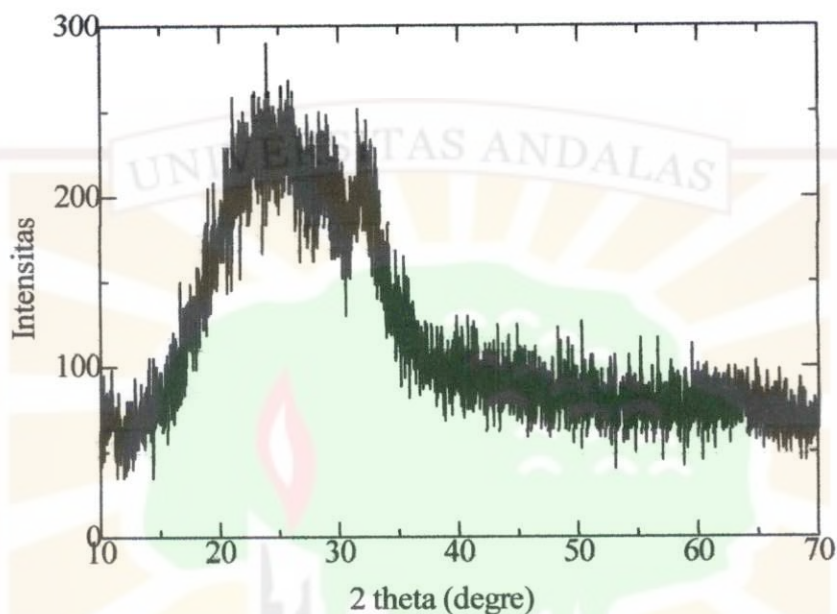
4.4 Analisis Lapisan Tipis Kalsium Fosfat

4.4.1 Difraksi Sinar-X (X-Ray Diffraction)

Pada dasarnya analisis XRD pada lapisan tipis kalsium fosfat memiliki prinsip yang sama dengan analisis XRD yang dilakukan pada sampel *powder*, yaitu untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga dapat diketahui struktur, orientasi dan ukuran kristal (Weller, 1994).

Sampel yang akan di analisa XRD yaitu hanya sampel lapisan tipis kalsium fosfat dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan Ca/P 1,80. Hal ini disebabkan karena dari hasil pemanasan pada lapisan tipis hanya sampel ini saja yang memiliki sifat bening, halus dan tipis karena pada prinsipnya pembuatan lapisan tipis ini nantinya

akan di aplikasikan pada bidang biomedis. Sehingga hanya sampel yang memiliki permukaan halus, bening atau berwarna putih akan di analisa lebih lanjut.



Gambar 13. Pola XRD lapisan tipis kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80

Dari hasil XRD yang di dapat di atas dapat dilihat bahwa belum terbentuk kalsium fosfat yang ditunjukkan dengan tidak adanya puncak yang tajam. Sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa yang terbentuk berbentuk amorf. Hal ini disebabkan karena suhu pemanasan yang digunakan relatif rendah yaitu 400°C , sehingga pada suhu tersebut pembentukan kristal belum terjadi. Pola XRD pada lapisan tipis ini sangat berbeda dengan pola XRD pada *powder*, dimana pada sampel *powder* terbentuk puncak-puncak senyawa *hydroxyapatite* yang tajam karena suhu yang

digunakan untuk proses kalsinasi adalah 1000°C. Tkalcec, E *et al.*, 2001 menjelaskan bahwa sampel *hydroxyapatite* (HAP) akan mulai membentuk kristal pada suhu 700°C dan pada suhu 400°C masih bersifat *amorf*. Suhu kalsinasi pada sampel *powder* tentu tidak bisa digunakan pada pemanasan lapisan tipis ini, karena pada suhu 1000°C tersebut kaca akan meleleh.

Pada Gambar 13 di atas dapat dilihat terbentuknya puncak-puncak kecil yang halus. Puncak-puncak tersebut kemungkinan adalah puncak dari kaca sebagai substrat yang digunakan pada proses pelapisan ini. Sebelumnya Koseoglu, Nihat C *et al.*, 2009 telah melakukan sintesis HAP pada *glass film* dan ditemukan bahwa pada suhu 600°C puncak kaca akan lebih banyak terbentuk daripada puncak *apatite*. Sehingga pemanasan pada suhu 400°C merupakan salah satu langkah yang diambil untuk mencegah kristalisasi kaca.

4.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

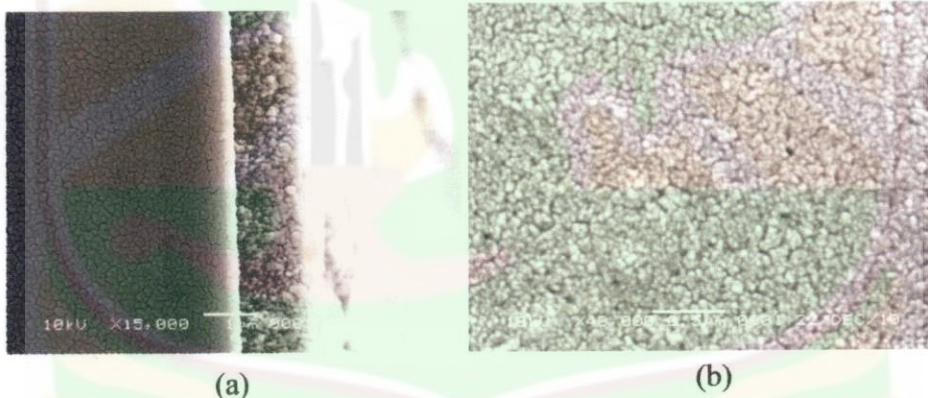
Analisis menggunakan SEM pada lapisan tipis juga memiliki prinsip yang sama dengan analisis SEM pada *powder*. Pada lapisan tipis ini akan dilakukan analisis SEM hanya pada sampel lapisan tipis kalsium fosfat dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan Ca/P 1,80. Dasar pemilihan sampel untuk analisis SEM ini yaitu dari hasil XRD sampel *powder* yang telah dilakukan sebelumnya, yaitu pada sampel yang memiliki morfologi yang mengkilat dan berwarna putih.

Gambar 14 dan 15 merupakan foto SEM senyawa kalsium fosfat pada perbandingan molar Ca/P 1,80 pada perbesaran 15.000x, 20.000x dan 40.000x. Dari hasil foto SEM (Gambar 14) dapat dilihat bahwa lapisan tipis kalsium fosfat yang

bersumber dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ini memiliki morfologi permukaan yang halus, rapat, homogen dan berbentuk *speric*.



Gambar 14. Foto SEM permukaan lapisan tipis kalsium fosfat dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor pada perbandingan molar Ca/P 1,80



Gambar 15. Foto SEM lapisan tipis dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor (a) *cross section* plat kaca dengan perbesaran 15.000x dan (b) perbesaran 40.000x

Jika dilihat lebih jauh lagi yaitu pada Gambar 15(a) yang merupakan foto SEM lapisan tipis kalsium fosfat yang dilihat dari samping (*cross section*) plat kaca maka dapat diindikasikan bahwa lapisan tipis yang terbentuk cukup rata dan memiliki ketebalan yang homogen yaitu sekitar $0,92 - 1,17 \mu\text{m}$. Dari gambar ini juga dapat

kita lihat bahwa permukaan lapisan tipis yang terbentuk mengkilat. Sedangkan dari Gambar 15(b) dengan perbesaran 40.000x memperlihatkan morfologi lapisan tipis yang cukup halus, rapat dan homogen dengan ukuran partikel berkisar antara 0,03 – 0,06 μm . Jika kita bandingkan hasil analisis SEM pada sampel *powder* dan lapisan tipis kalsium fosfat dari prekursor yang sama yaitu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan molar Ca/P 1,80 maka lapisan tipis memiliki ukuran partikel yang jauh lebih halus dari pada sampel *powder* nya. Sampel dengan ukuran partikel 0,3 – 1 μm bagus digunakan untuk aplikasi biomedis (Liu, Dean Mo *et al.*, 2001).



V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan, maka dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Analisis FTIR *powder* dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan mol Ca/P 1,80 memperlihatkan model karakteristik vibrasi gugus PO_4^{3-} , OH^- , CO_2 , H_2O , sedangkan spectrum gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tidak teramati.
2. Hasil spektrum XRD *powder* didapatkan bahwa dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan molar Ca/P 1,80 diperoleh produk *hydroxyapatite* $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, sedangkan dari CaCl_2 anhidrat dengan perbandingan molar Ca/P 1,60 diperoleh *calcium phosphate* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
3. Dari hasil foto SEM *powder* dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan Ca/P 1,80 menghasilkan partikel berbentuk *speric* dengan ukuran yang lebih besar 38 nm. Sedangkan sampel dari prekursor CaCl_2 anhidrat dengan Ca/P 1,60 diperoleh partikel berbentuk lempengan dengan ukuran 22 nm.
4. Hasil spektrum XRD lapisan tipis dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ menunjukkan bahwa senyawa masih berbentuk *amorf* (belum terbentuk nya kristal) pada pemanasan 400°C .
5. Hasil foto SEM dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diperoleh lapisan tipis kalsium fosfat yang lebih bagus dari *powder* nya karena produk yang terbentuk lebih tipis, halus dan homogen dengan ukuran partikel $0,03 - 0,06 \mu\text{m}$.

5.2 Saran

Untuk peneliti selanjutnya, supaya didapatkan senyawa *hydroxyapatite* dengan ukuran yang lebih kecil dan morfologi yang lebih bagus maka disarankan untuk :

1. Mencari alternatif lain sebagai pengganti CaCl_2 anhidrat dalam mensintesis senyawa *apatite*.
2. Mencari alternatif lain pada pemilihan substrat yang didapat digunakan pada pemanasan yang lebih tinggi sehingga dapat dihasilkan senyawa *apatite* pada lapisan tipis.

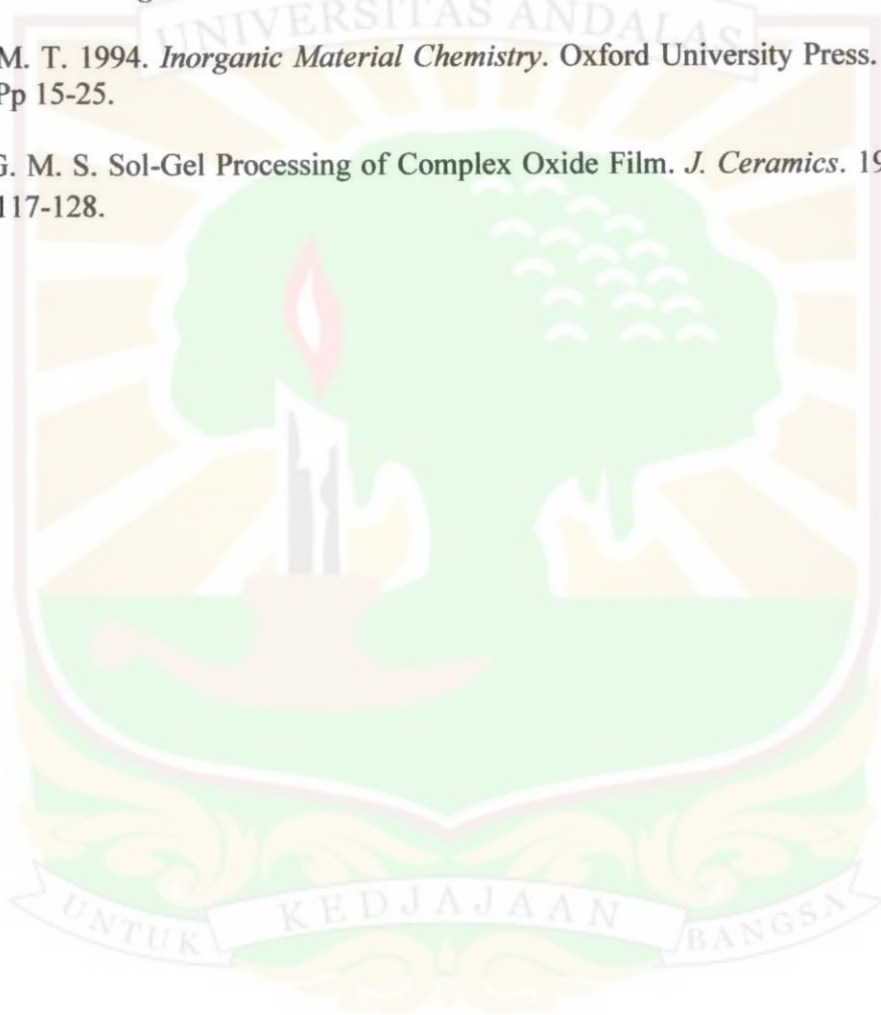


DAFTAR PUSTAKA

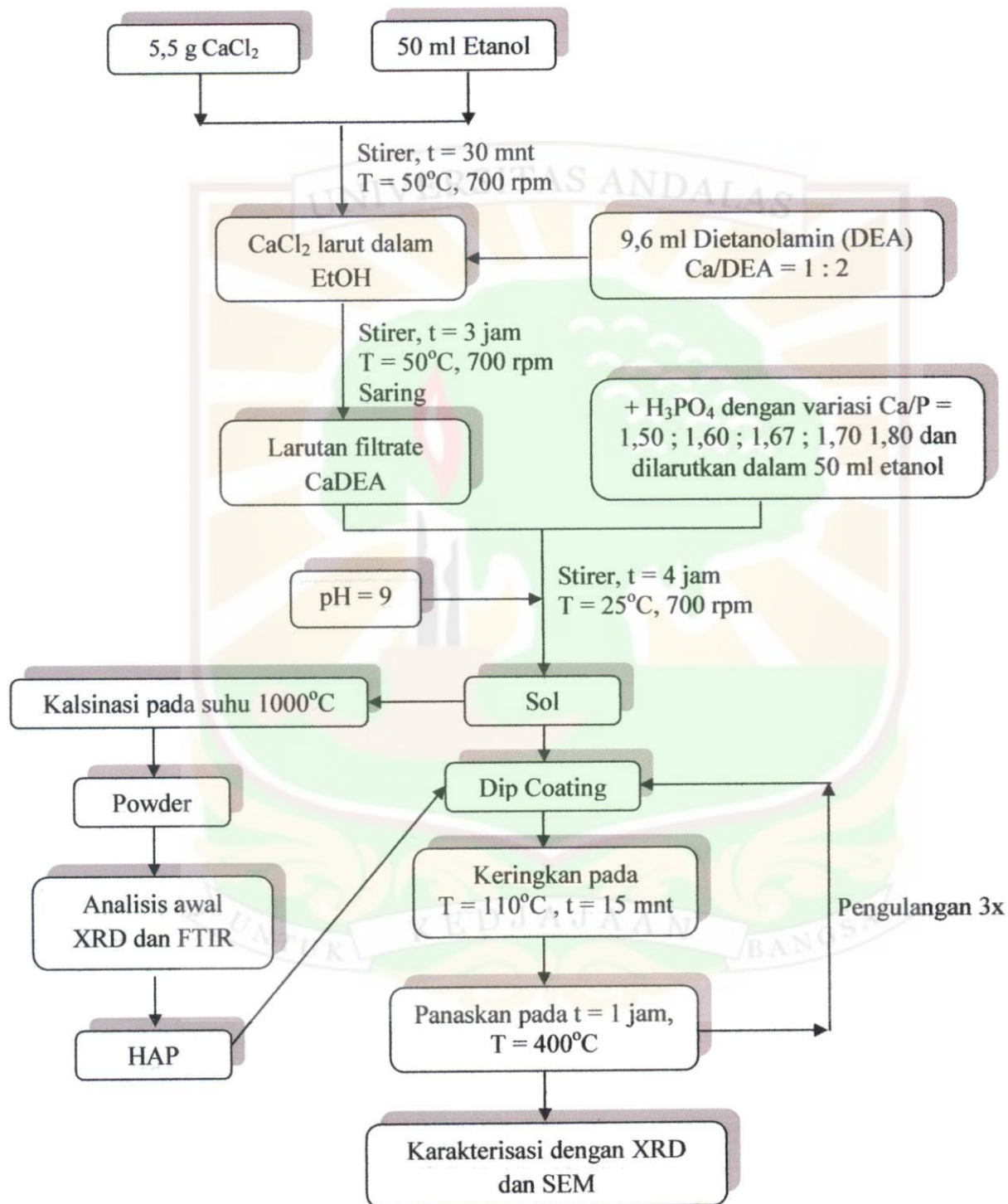
- Ann Arbor, Michigan, 1990. *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st edition, CRC Press.
- Brinker, C.J, G. W Scherer. Sol-Gel Transition in Simple Silicates. *J. Non-Crystalline Solids*. 1982. 48. 47.
- Carter, C. B. dan Norton, M. G. 2007. *Ceramic Materials, Science and Engineering*. Springer Science Business Media, LLC. New York. Pp 644-645.
- Dachriyanus. 2004. *Analisis Senyawa Organik Secara Spektroskopi*. Padang: Andalas University Press. Hal 21-25.
- Eicherd. 2009. Nanocrystalline Apatite-Based Biomaterial. *Nova Science Publisher Inc*. New York. Pp 3-4.
- Hai H. Pham, Ping Luo, François Génin, Alekha K. Dash. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Ciprofloxacin Delivery Systems by Precipitation and Spray Drying Technique. *AAPS PharmSciTech*. 2002. 3(1). 1-9.
- Holowacz, Iwona, Halina Podbielska, Joanna Bauer. Viscosity, surface tension and refractive index of tetraethylorthosilicate-based sol-gel materials depending on ethanol content. *J. Optica Applicata*, 2005. 35 (4). 691 – 699.
- Jae-Kil Han, Ho-Yeon Song, Fumio Saito, Byon-Tek Lee. Synthesis of High Purity Nanosized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method. *J. Materials Chemistry and Physic*. 2006. 99. 235-239.
- Koseoglu, Nihat C, Aligul Buyukaksoy, Ahmet Y. Oral, Muhammed H. Aslan. Hydroxyapatite/Bioactive Glass Films Produced by a Sol-Gel Method : In Vitro Behavior. *J. Advanced Engineering Materials*. 2009. 11 (11). B194 - B199.
- Kottaisamy, M., Jagannathan, R., Jeyagopal, P., Rao, R. P., dan Narayanan, R. L. Eu^{2+} luminescence in $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ apatites, where M is Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} , and X is F^- , Cl^- , Br^- and OH^- . *J. Phys. D*. 1994. 27. 2210 – 2215.

- Lazar, S. M. Chunha., V Ussui., E. Francio., N.B. deLima., A.H.A. Bressiani. Effect of Calcination Conditions on Phase Formation of Calcium Phosphates Ceramics Synthesized by Homogenous Precipitation. *J. Materials Science*. 2006. Vol 530-531. 612-617.
- Liang C., Yang, Y, Li, Z, Yang., and W, Lu. Synthesis of Calcium Phosphate/ Calcium Sulphate Powder. *J. Material Chemistry and Physics*. 2004. 285-289.
- Liou, S. C. dan Chen, S. Y. Transformation mechanism of different chemically precipitated apatitic precursor into β -tricalcium phosphate upon calcination. *J. Biomaterials*. 2002. 23. 4541-4547.
- Liu, Dean-Mo, T. Troczynski, Wenjea J. Tseng. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite : process development. *J Biomaterials*. 2001. 22. 1721 – 1730.
- Mobasherpour, M. S.Heshajin, A. Kazemzadeh, and M. Zakeri. Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method. *J. Alloy and Compound*. 2007. 430. 330-333.
- Morales., Gomez J, J. Torrent-Burgues, T. Boix, J. Fraile, R. Rodriguez-Clemente. Precipitation of Stoichiometric Hydroxyapatite by a Continuous Method. *Cryst. Res. Technol*. 2001. 36. 15 – 26.
- Jamarun, Novesar., Harmileni., Arief, Syukri. Pengaruh Ration Molar Ca/P pada Sintesis Senyawa Apatite menggunakan Batu Kapur Alam sebagai Sumber Kalsium. *Prosiding Semirata PTN Barat*. 2009. 1. 770 – 777.
- Rahaman, M.N. 2007. *Ceramic Processing*. Boca Raton: CRC Press. Pp 242– 244.
- Road Paholyothin and Luang Klong. Nano-size Hydroxyapatite Powders Preparation by Wet-Chemical Preparation Route. *J. Metals, materials and Minerals*. 2008. 15-20.
- Shaobing Zhou, Qiuxiang Su, Xiaohong Li, Jie Weng. A Novel in Situ Synthesis of Dicalcium Phosphate Dehydrate Nanocrystals in Biodegradable Polymer Matrix. *J. Material Science and Engineering*. 2006. 341-345.
- Sheng-Min, Zhang. 2005. *Fabrication and Characterization of Nano-hydroxyapatite/PDLLA Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering*. China.
- Sibilia, J.P. 1996. *A Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*. 2 rd ed. Mc Graw Hill, USA. Pp 143-174.

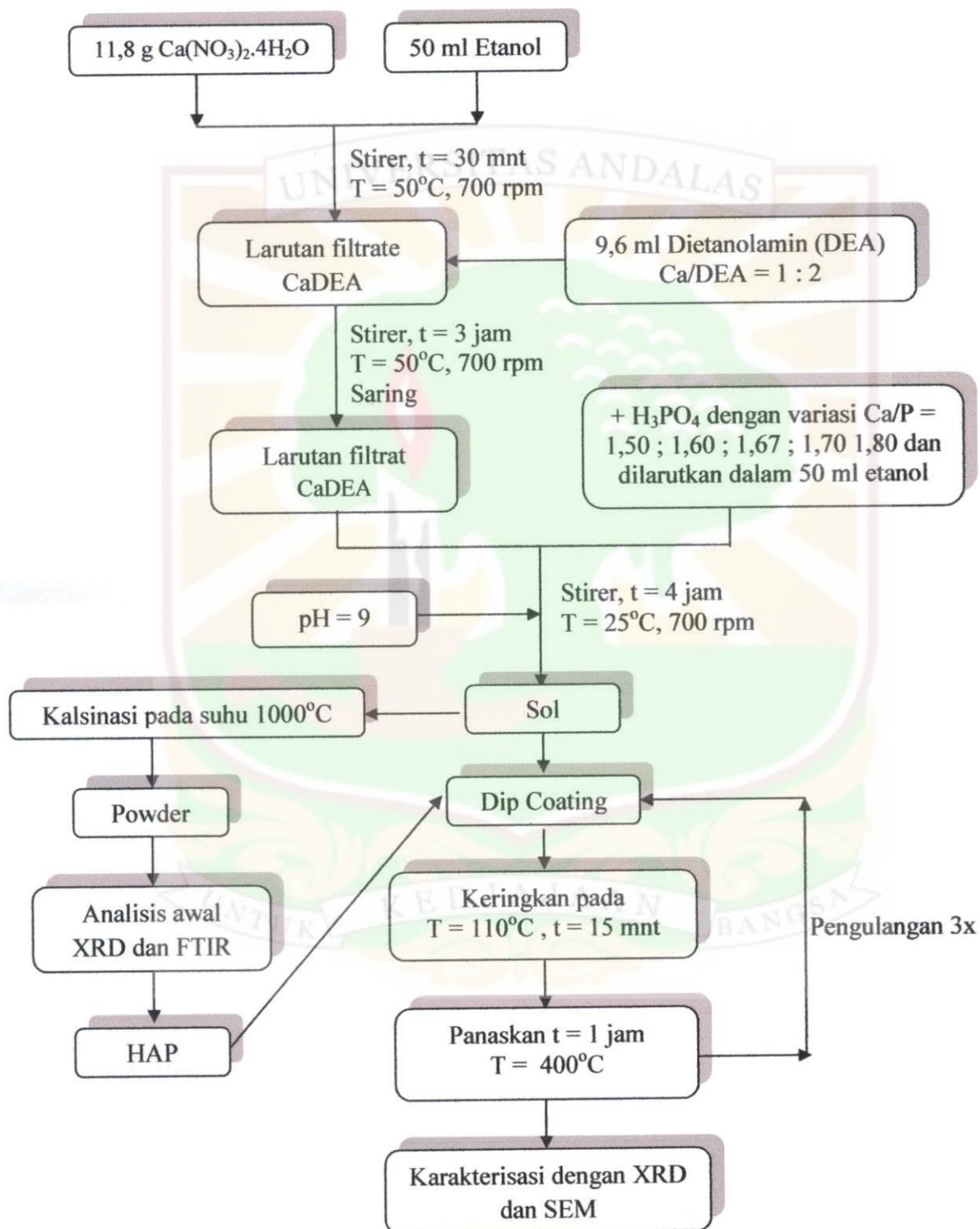
- Tkalcec, E., M. Sauer, R. Nonninger, H. Schmidt. Sol-gel-derived hydroxyapatite Powders and Coatings. *J. Materials Science*. 2001. 36. 5253 – 5263.
- T. S. Sampath Kumar, I. Manjubala, J. Gunasekaran. Synthesis of Carbonated Calcium Phosphate Ceramics Using Microwave Irradiation. *J. Biomaterial*. 2000. 21. 1623-1629.
- Vallet, R. M. dan Gonzalez, C. J. M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog.Solid St. Chem*. 2002. 32. 1-31
- Weller M. T. 1994. *Inorganic Material Chemistry*. Oxford University Press. Tokyo. Pp 15-25.
- Yiand G. M. S. Sol-Gel Processing of Complex Oxide Film. *J. Ceramics*. 1991. 70. 117-128.



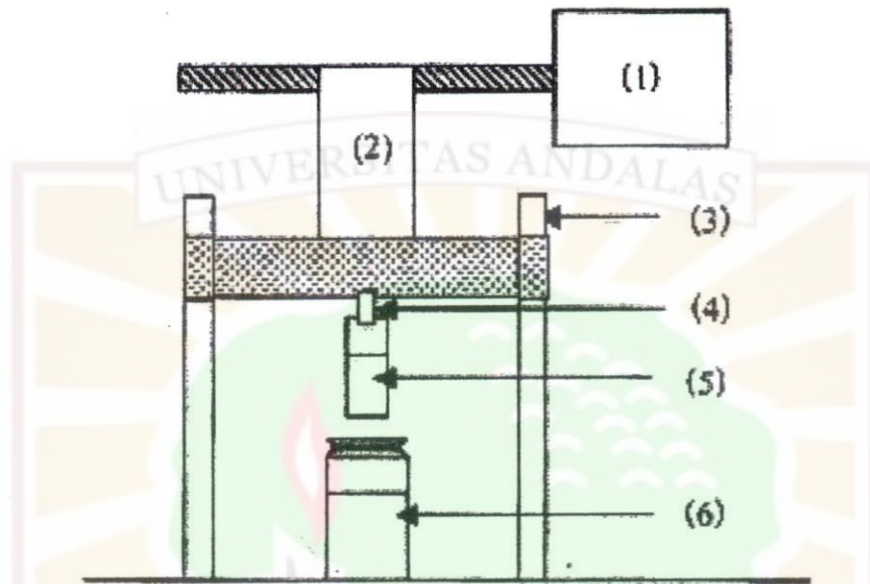
Lampiran 1. Skema Kerja Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat dari Prekursor CaCl_2 anhidrat



Lampiran 2. Skema Kerja Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat dari Prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Lampiran 3. Skema Alat Dip Coating



Gambar 1. Skema Peralatan Dip Coating

Keterangan alat :

- (1) Pull up roller
- (2) Tape
- (3) Fixed guide
- (4) Clip
- (5) Substrate
- (6) Dipping solution

Lampiran 4. Perhitungan

A. Perhitungan massa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Prekursor Ca)

$$\text{Diket} : \text{Mr } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 236,15 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mol } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ yang akan dibuat} = 0,05 \text{ mol}$$

Ditanya : Massa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \dots?$

$$\text{Jawab} : g = \text{mol} \times \text{BM}$$

$$g = 0,05 \text{ mol} \times 236,15 \text{ g/mol}$$

$$= 11,8075 \text{ g}$$

Jadi pengambilan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebanyak **11,8075 g**

B. Perhitungan massa CaCl_2 anhidrat (Prekursor Ca)

$$\text{Diket} : \text{Mr } \text{CaCl}_2 \text{ anhidrat} = 110,99 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mol } \text{CaCl}_2 \text{ anhidrat yang akan dibuat} = 0,05 \text{ mol}$$

Ditanya : Massa CaCl_2 anhidrat = ...?

$$\text{Jawab} : g = \text{mol} \times \text{BM}$$

$$g = 0,05 \text{ mol} \times 110,99 \text{ g/mol}$$

$$= 5,5495 \text{ g}$$

Jadi pengambilan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebanyak **5,5495 g**

C. Perhitungan volume H_3PO_4 (Precursor Fosfat)

$$\text{Mr } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85\%} = 98 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa jenis } (\rho) \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ 85\%} = 1,71 \text{ g/l}$$

$$\text{Konsentrasi } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85\%} = \frac{10 \times \% \times \rho}{\text{Mr}}$$

$$= \frac{10 \times 85 \times 1,71 \text{ g/l}}{98 \text{ g/mol}} = 14,8316 \text{ M}$$

- **Perbandingan Ca/P 1,50**

$$\text{Ca/P} = 1,50$$

$$\text{Ca} = 1 \text{ M}$$

$$\text{P} = \frac{1 \text{ M}}{1,50} = 0,6667 \text{ M}$$

$$\text{Konsentrasi awal H}_3\text{PO}_4 \text{ (M}_1\text{)} = 14,8316 \text{ M}$$

$$\text{Konsentrasi H}_3\text{PO}_4 \text{ yang diinginkan (M}_2\text{)} = 0,6667 \text{ M}$$

$$\text{Volume H}_3\text{PO}_4 \text{ yang digunakan (V}_2\text{)} = 50 \text{ ml}$$

$$\text{Volume awal H}_3\text{PO}_4 \text{ (V}_1\text{)} = \dots\dots?$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 = \frac{50 \text{ ml} \times 0,6667 \text{ M}}{14,8316 \text{ M}} = 2,25 \text{ ml}$$

Jadi volume awal H₃PO₄ 85% yang digunakan sebanyak 2,25 ml

- **Perbandingan Ca/P 1,60**

$$\text{Ca/P} = 1,60$$

$$\text{Ca} = 1 \text{ M}$$

$$\text{P (M}_2\text{)} = \frac{1 \text{ M}}{1,60} = 0,6250 \text{ M}$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 = \frac{50 \text{ ml} \times 0,6250 \text{ M}}{14,8316 \text{ M}} = 2,11 \text{ ml}$$

Jadi volume awal H₃PO₄ 85% yang digunakan sebanyak 2,11 ml

- **Perbandingan Ca/P 1,67**

$$\text{Ca/P} = 1,67$$

$$\text{Ca} = 1 \text{ M}$$

$$P (M_2) = \frac{1 M}{1,67} = 0,5988 M$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 = \frac{50 ml \times 0,5988 M}{14,8316 M} = 2,02 ml$$

Jadi volume awal H_3PO_4 85% yang digunakan sebanyak 2,02 ml

- **Perbandingan Ca/P 1,70**

$$Ca/P = 1,70$$

$$Ca = 1 M$$

$$P (M_2) = \frac{1 M}{1,70} = 0,5882 M$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 = \frac{50 ml \times 0,5882 M}{14,8316 M} = 1,983 ml$$

Jadi volume awal H_3PO_4 85% yang digunakan sebanyak 1,983 ml

- **Perbandingan Ca/P 1,80**

$$Ca/P = 1,80$$

$$Ca = 1 M$$

$$P (M_2) = \frac{1 M}{1,80} = 0,5556 M$$

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 = \frac{50 ml \times 0,5556 M}{14,8316 M} = 1,870 ml$$

Jadi volume awal H_3PO_4 85% yang digunakan sebanyak 1,870 ml

D. Perhitungan volume DEA ($C_4H_{11}NO_2$)

$$Mr \text{ DEA } (C_4H_{11}NO_2) = 105,14 \text{ g/mol}$$

$$\rho = 1,09 \text{ g/ml}$$

$$\text{Ca / DEA} = 1 : 2$$

$$\text{Molaritas DEA} = 2 \text{ M}$$

$$M = \frac{\text{massa}}{Mr} \times \frac{1000}{ml}$$

$$2 \text{ M} = \frac{\text{massa}}{105,14 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{50}$$

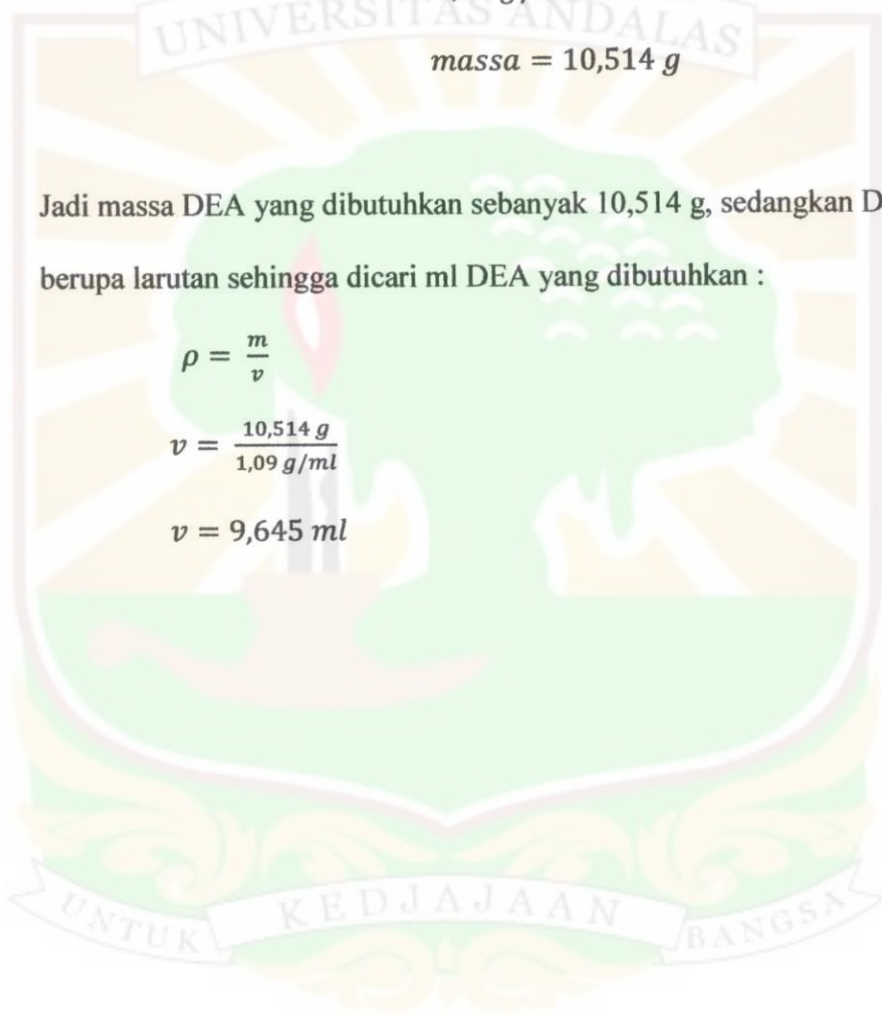
$$\text{massa} = 10,514 \text{ g}$$

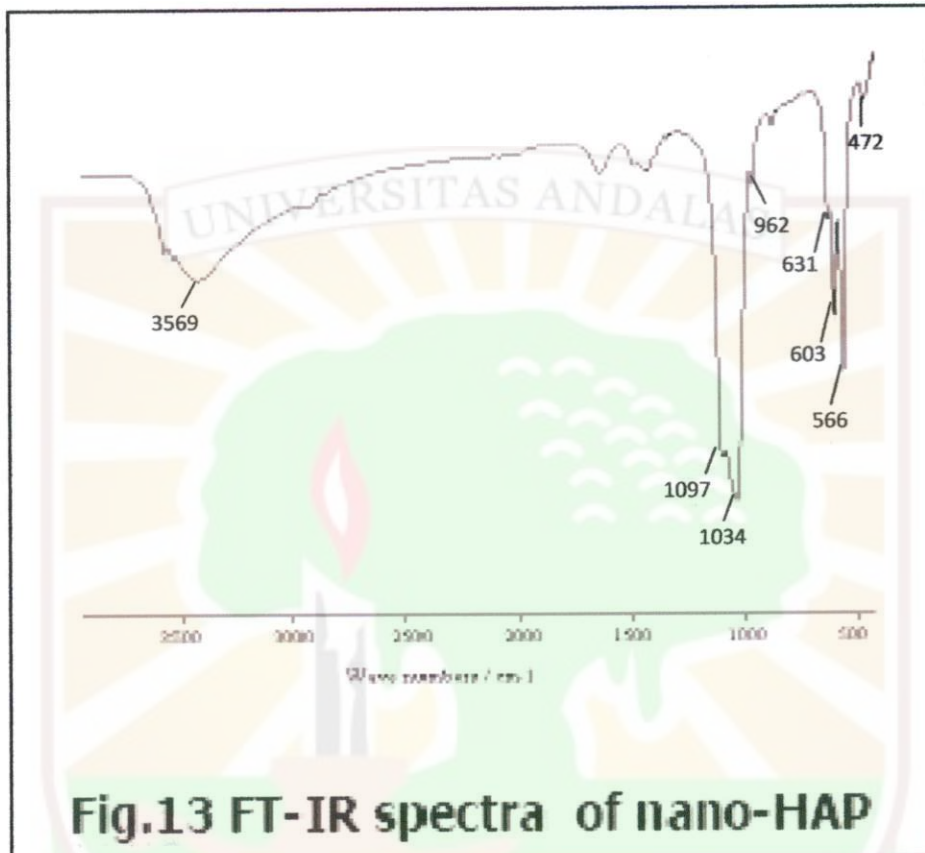
Jadi massa DEA yang dibutuhkan sebanyak 10,514 g, sedangkan DEA berupa larutan sehingga dicari ml DEA yang dibutuhkan :

$$\rho = \frac{m}{v}$$

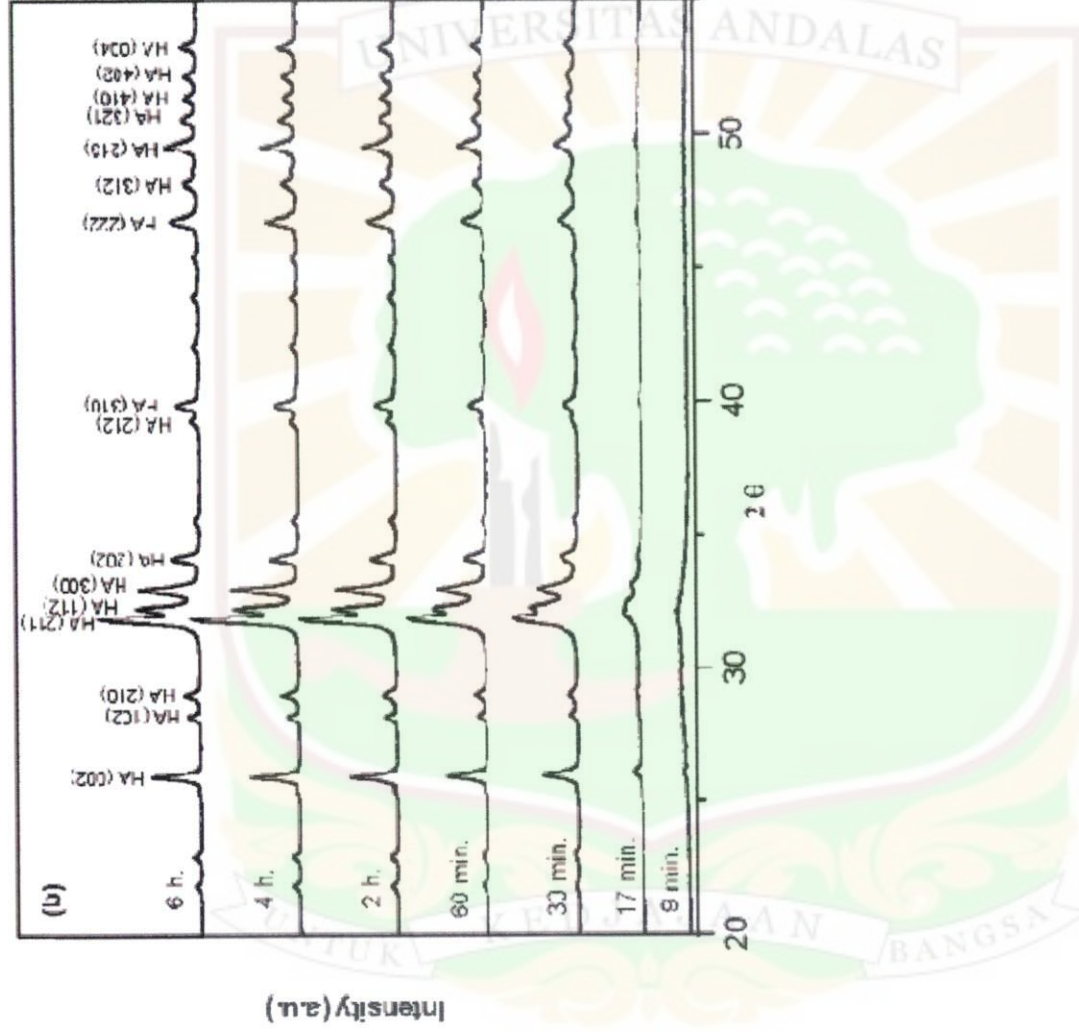
$$v = \frac{10,514 \text{ g}}{1,09 \text{ g/ml}}$$

$$v = 9,645 \text{ ml}$$



Lampiran 5. Spektrum FTIR Hydroxyapatite oleh Sheng-Min Zhang

Lampiran 6. Pola XRD *hydroxyapatite* oleh J. Gomez - Morales dengan menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor



Lampiran 7. Perhitungan ukuran kristal kalsium fosfat yang dihasilkan

Scherrer's Formula :

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dimana :

- L = Ukuran kristal (nm)
- K = Konstanta (0,89)
- λ = Panjang gelombang sinar-X untuk Cu K α (0,15405 nm)
- β = FWHM (Full Width at Half Maximum) pada $2\theta \times (\pi/180)$
- θ = Sudut Bragg

A. Ukuran kristal kalsium fosfat dengan prekursor Ca(NO₃)₂·4H₂O

1. Pada Ca/P = 1,50

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,252 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,677}{2}}$$

$$L = 32 \text{ nm}$$

2. Pada Ca/P = 1,60

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,440 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{31,38}{2}}$$

$$L = 18 \text{ nm}$$

3. Pada Ca/P = 1,67

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,234 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{30,922}{2}}$$

$$L = 34 \text{ nm}$$

4. Pada Ca/P = 1,70

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,216 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{31,14}{2}}$$

$$L = 37 \text{ nm}$$

5. Pada Ca/P = 1,80

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,210 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{31,613}{2}}$$

$$L = 38 \text{ nm}$$

B. Ukuran kristal kalsium fosfat dari dengan prekursor CaCl_2 anhidrat

1. Pada Ca/P = 1,50

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,220 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{30,012}{2}}$$

$$L = 16 \text{ nm}$$

6. Pada Ca/P = 1,60

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,360 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,54}{2}}$$

$$L = 22 \text{ nm}$$

7. Pada Ca/P = 1,67

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,200 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,613}{2}}$$

$$L = 36 \text{ nm}$$

8. Pada Ca/P = 1,70

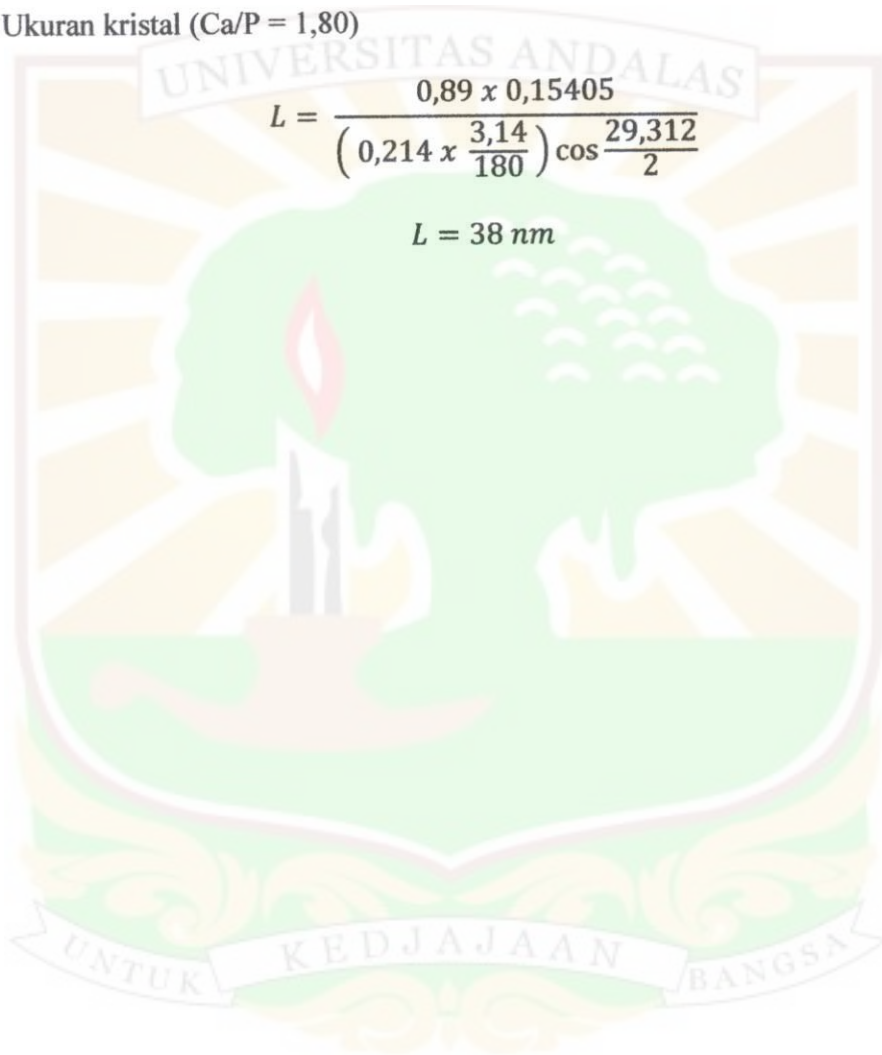
$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,178 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{24,736}{2}}$$

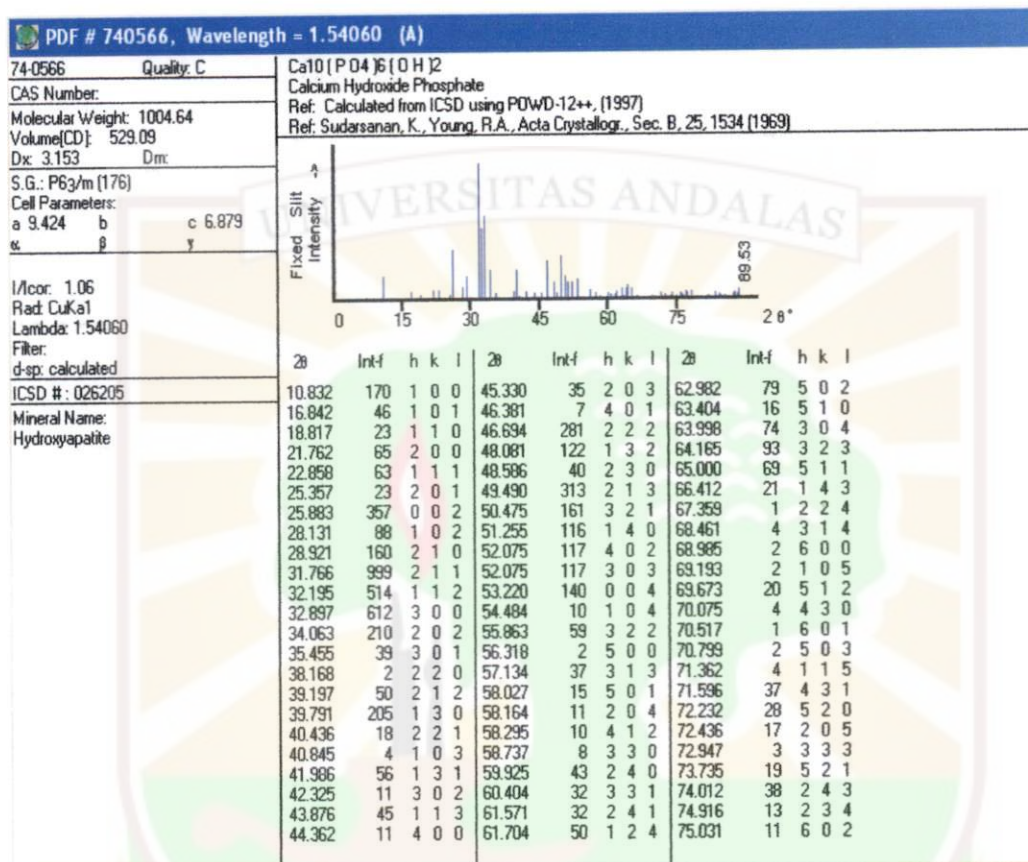
$$L = 45 \text{ nm}$$

9. Ukuran kristal (Ca/P = 1,80)

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,214 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,312}{2}}$$

$$L = 38 \text{ nm}$$



Lampiran 8. Data JCPDS – 740566 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ – Hydroxyapatite]


UNTUK KEDJAJAAN BANGSA

Lampiran 9. Data JCPDS – 712123 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – Calcium Phosphate)