



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

DIP-COATING SENYAWA KALSIUM FOSFAT DARI BATU KAPUR BUKIT TUI DENGAN VARIASI RATIO MOL Ca/P MELALUI METODE SOL-GEL

TESIS



LIA ANGGRESANI
0921207002

**PROGRAM STUDI KIMIA
PASCASARJANA
UNIVERSITAS ANDALAS
2011**

Dip-Coating Senyawa Kalsium Fosfat Dari Batu Kapur Bukit Tui Dengan Variasi Ratio Mol Ca/P Melalui Metode Sol-Gel

Oleh: Lia Anggresani

(dibawah bimbingan Syukri Arief dan Novesar Jamarun)

RINGKASAN

Dewasa ini kebutuhan masyarakat akan bahan rehabilitasi jaringan tulang dan gigi cukup besar, sehingga berbagai upaya dikembangkan untuk mencari alternatif bahan rehabilitasi jaringan tulang dan gigi yang baik, terjangkau bagi masyarakat serta dapat menggantikan struktur jaringan yang hilang tanpa menimbulkan efek negatif. Pengembangan bahan biomaterial sintesis sebagai bahan rehabilitasi jaringan tulang dan gigi diharapkan dapat meningkatkan pertumbuhan sel-sel yang akan melanjutkan fungsi daur kehidupan jaringan yang digantikan.

Salah satu bahan yang sedang dikembangkan sebagai biomaterial sintesis adalah biokeramik kalsium fosfat. Kalsium fosfat merupakan suatu subjek yang menarik dari beberapa penelitian ilmiah karena aplikasinya yang luas sebagai pengganti tulang dan gigi dalam bentuk keramik dan polimer matriks komposit.

Dalam penelitian ini penulis memanfaatkan batu kapur dengan mengolahnya menjadi bahan baku untuk sintesis kalsium fosfat yaitu sebagai sumber kalsium. Dengan cara ini maka batu kapur dapat dimanfaatkan dalam sektor kesehatan yaitu dalam aplikasi klinis untuk penelitian dibidang medis dan untuk perkembangan dalam pembuatan biomaterial yang berguna untuk *implant*. Dari semua daerah penghasil batu kapur tersebut, batu kapur Bukit Tui, Kota

Padang Panjang merupakan daerah yang paling banyak pemanfaatan potensi batu kapurnya.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk sintesis kalsium fosfat. Akan tetapi penulis pada penelitian kali ini menggunakan metode pelapisan dip-coating melalui proses sol-gel untuk menghasilkan senyawa kalsium fosfat. Pada penelitian ini juga dipelajari pengaruh variasi ratio mol Ca/P untuk melihat perubahan struktur dan morfologi yang dihasilkan dengan berbagai variasi tersebut.

Penelitian ini bertujuan untuk: 1) Mempelajari pembuatan kalsium fosfat dari batu kapur bukit tui dengan metode sol-gel, 2) Mempelajari proses pembuatan lapisan tipis senyawa kalsium fosfat dengan metode dip-coating melalui proses sol-gel.

Penelitian dilakukan di laboratorium kimia material Universitas Andalas sejak Juni 2010 hingga Desember 2010. Bahan-bahan yang digunakan adalah batu kapur bukit tui sebagai sumber kalsium, diamonium hidrogen fosfat sebagai sumber fosfat, Etanol sebagai pelarut, HNO_3 , DEA (dietanolamine) sebagai penstabil dan akuades. Alat yang digunakan diantaranya peralatan gelas, magnetik bar, stirer, kertas saring Whatman 42, Corong Buchner, Pompa vakum, Oven, kertas pH, plat kaca, Buret, Peralatan dip-coating dan Furnace, XRF, FTIR, XRD dan SEM.

Sampel yang dianalisis FTIR merupakan powder kalsium fosfat dengan berbagai variasi ratio mol Ca/P. Dari hasil FTIR teridentifikasi adanya vibrasi gugus ikatan P-O pada PO_4^{3-} , ikatan CO_2 dan O-H. Hal ini menandakan bahwa adanya gugus kalsium fosfat pada sampel yang dibuat.

Dari hasil XRD powder dengan berbagai variasi ratio mol Ca/P didapatkannya struktur $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (kalsium posfat) sesuai dengan JCPDS – 712123 dan pada variasi mol Ca/P 1,7 terbentuk juga struktur lain yaitu hydroxyapatite (HA) sesuai dengan JCPDS – 740566. Ukuran kristal pada masing-masing variasi ratio mol Ca/P adalah 28 ; 29 ; 21 ; 21 dan 31nm.

Dengan adanya struktur lain pada variasi ratio mol Ca/P 1,7 menyebabkan pada variasi inilah akan dilakukan tahap selanjutnya yaitu pencelupan (dip-coating) dan hasil XRD lapisan tipis hanya menunjukkan 1 puncak, ini diindikasikan adanya kristal walaupun belum sempurna. Puncak tersebut merupakan puncak dari kalsium fosfat dan ukuran kristalnya sebesar 45 nm.

Hasil pengukuran SEM dilakukan terhadap powder dan lapisan tipis dengan variasi ratio mol Ca/P 1,7. Hasil SEM powder berbentuk spherical dan memiliki distribusi partikel yang merata dan rapat. Distribusi ukuran partikel berkisar antara 0,25 – 0,75 μm . Sedangkan hasil SEM lapisan tipis memiliki sebaran partikel kurang merata dengan adanya sedikit bongkahan dan bongkahan itu ketika diperbesar memperlihatkan bentuk yang seperti bunga. Distribusi ukuran partikel berkisar antara 0,11 – 3,7 μm .

Adanya perbedaan hasil SEM powder dan hasil SEM lapisan tipis ini disebabkan karena pada powder pengkalsinasian dilakukan pada suhu 950°C sedangkan pada lapisan tipis pengkalsinasian dilakukan pada suhu 400°C sehingga pada lapisan tipis masih adanya karbon yang melekat pada kaca yang menyebabkan hasil SEM yang kurang bagus dibandingkan hasil SEM powder.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Hari takkan indah tanpa mentari dan rembulan, begitu juga hidup takkan indah tanpa tujuan, harapan serta tantangan. Meski terasa berat, namun manisnya hidup justru akan terasa, apabila semuanya terlalui dengan baik, meski harus memerlukan pengorbanan.

Kupersembahkan karya kecil ini :

- Untuk cahaya hidup Abah dan Mama tercinta yang senantiasa ada saat suka maupun duka, selalu setia mendampingi saat kulemah tak berdaya, yang selalu memberikan dorongan untuk dapat menyelesaikan studi pada waktunya, yang selalu memanjatkan doa kepada putri tercinta dalam setiap sujudnya. Terima kasih ma en bah.
- Untuk Dia yang selalu mendampingi dalam hari ke hari, yang senantiasa mendengar segala keluh kesah yang ada. Tengkyu..
- Untuk semua keluarga besarku yang selalu memotivasi dalam perjalanan studiku ini. Makasih semua, I luv u all.

Untuk ribuan tujuan yang harus dicapai, untuk jutaan impian yang akan dikejar, untuk sebuah pengharapan dan agar hidup jauh lebih bermakna karena tragedi terbesar dalam hidup bukanlah kematian tapi hidup tanpa tujuan. Teruslah bermimpi untuk sebuah tujuan, pastinya juga harus diimbangi dengan tindakan nyata, agar mimpi dan juga angan, tidak hanya menjadi sebuah bayangan semu.

Wassalam

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan pada tanggal 23 Juni 1986 di Padang Sumatera Barat, sebagai anak pertama dari pasangan Drs. H. Herry Zulman, Akt. MStr dan Hj. Kamastati, S.Pd. Penulis menamatkan Sekolah Dasar pada tahun 1997 di SD Negeri 01 Ulak Karang Padang. Penulis melanjutkan pendidikan ke SLTP Negeri 7 Padang. Kemudian penulis melanjutkan ke SMA Negeri 7 Padang dan lulus pada tahun 2003. Setamat SMA Penulis melanjutkan pendidikan di Universitas Andalas Jurusan Kimia dan memperoleh gelar sarjana pada bulan Oktober tahun 2007.

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

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Dengan ini saya menyatakan bahwa isi tesis yang saya tulis dengan judul DIP-COATING SENYAWA KALSIUM FOSFAT DARI BATU KAPUR BUKIT TUI DENGAN VARIASI RATIO MOL Ca/P MELALUI METODE SOL-GEL adalah hasil / karya saya bukan merupakan jiplakan dari hasil / 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,



LIA ANGGRESANI
0921207002



KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirrahim,

Alhamdulillah penulis ucapkan kehadiran Allah SWT, karena atas rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan tesis ini dengan judul **“Dip-Coating Senyawa Kalsium Fosfat Dari Batu Kapur Bukit Tui Dengan Variasi Ratio Mol Ca/P Melalui Metode Sol-Gel”**.

Penyelesaian tugas akhir ini tidak terlepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada :

1. Orang tua dan keluarga tercinta, terima kasih atas segala dukungan moril maupun materil.
2. Bapak Prof. Dr. Syukri Arief M. Eng sebagai ketua komisi pembimbing yang telah menyumbangkan pikiran dan dukungan yang penuh kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan tesis ini
3. Bapak Prof. Dr. Novesar Jamarun yang telah memberikan saran, masukan dan kritikan kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan tesis ini.
4. Serta kepada rekan-rekan peneliti di laboratorium kimia material universitas andalas atas kontribusinya dalam memberikan masukan, kritikan 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. Amin.

Padang, Januari 2011

Penulis

DAFTAR ISI

	Hal
KATA PENGANTAR.....	i
DAFTAR ISI.....	ii
DAFTAR TABEL.....	iv
DAFTAR GAMBAR.....	v
DAFTAR LAMPIRAN.....	vi
I. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan masalah.....	4
1.3. Tujuan Penelitian.....	4
1.4. Manfaat Penelitian.....	4
II. TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Kalsium Fosfat.....	5
2.2. Hydroxyapatite (HA).....	7
2.3. Bahan Baku Penyusun Senyawa Kalsium Fosfat.....	9
2.3.1. Batu Kapur.....	9
2.3.2. Kalsium Oksida.....	11
2.3.3. Diammonium Hidrogen Fosfat.....	12
2.3.4. Etanol.....	12
2.3.5. Asam Nitrat.....	13
2.3.6. Dietanolamine (DEA).....	13
2.4. Metode Sol-Gel.....	14
2.5. Metode Dip-Coating.....	15
2.6. Karakterisasi.....	16
2.6.1. X-Ray Fluoresence.....	16
2.6.2. Fourier Transform Infra Red Spectroscopy.....	17
2.6.3. X-Ray Diffraction.....	19
2.6.4. Scanning Electron Microscopy.....	21
III. METODOLOGI PENELITIAN.....	23
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian.....	23
3.2. Alat dan Bahan.....	23

3.3. Prosedur Kerja.....	24
3.3.1. Pengambilan sampel dan kalsinasi.....	24
3.3.2. Proses pelarutan CaO.....	24
3.3.3. Proses pelarutan diammonium hydrogen fosfat.....	24
3.3.4. Pencampuran larutan A dan larutan B.....	25
3.3.5. Analisa awal senyawa kalsium fosfat sebelum Proses pencelupan (dip-coating).....	25
3.3.6. Proses Dip-Coating (Pencelupan).....	25
3.4. Karakterisasi.....	26
3.4.1. Fourier Transform Infra Red Spectroscopy.....	26
3.4.2. X-Ray Diffraction.....	26
3.4.3. Scanning Electron Microscopy.....	27
IV. HASIL DAN DISKUSI.....	28
4.1. Analisis komposisi batu kapur.....	28
4.2. Pembuatan Senyawa Kalsium Fosfat.....	29
4.3. Hasil analisis powder senyawa kalsium fosfat....	30
4.3.1. Hasil analisis Fourier Transform Infra Red Spectroscopy.....	30
4.3.2. Hasil analisis X-Ray Diffraction.....	32
4.3.3. Hasil analisis Scanning Electron Microscopy.....	35
4.4. Pembuatan Lapisan Tipis Senyawa Kalsium Fosfat.....	36
4.5. Hasil Analisis Lapisan Tipis Senyawa Kalsium Fosfat.....	37
4.5.1. Hasil analisis X-Ray Diffraction.....	37
4.5.2. Hasil analisis Scanning Electron Microscopy.....	38
V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	41
DAFTAR PUSTAKA.....	42
LAMPIRAN.....	45

DAFTAR TABEL

Nomor		Halaman
1.	Komposisi kimia dari batu kapur bukit tui Padang Panjang.....	28
2.	Ukuran kristal senyawa kalsium fosfat berdasarkan Scherrer's Formula.....	33

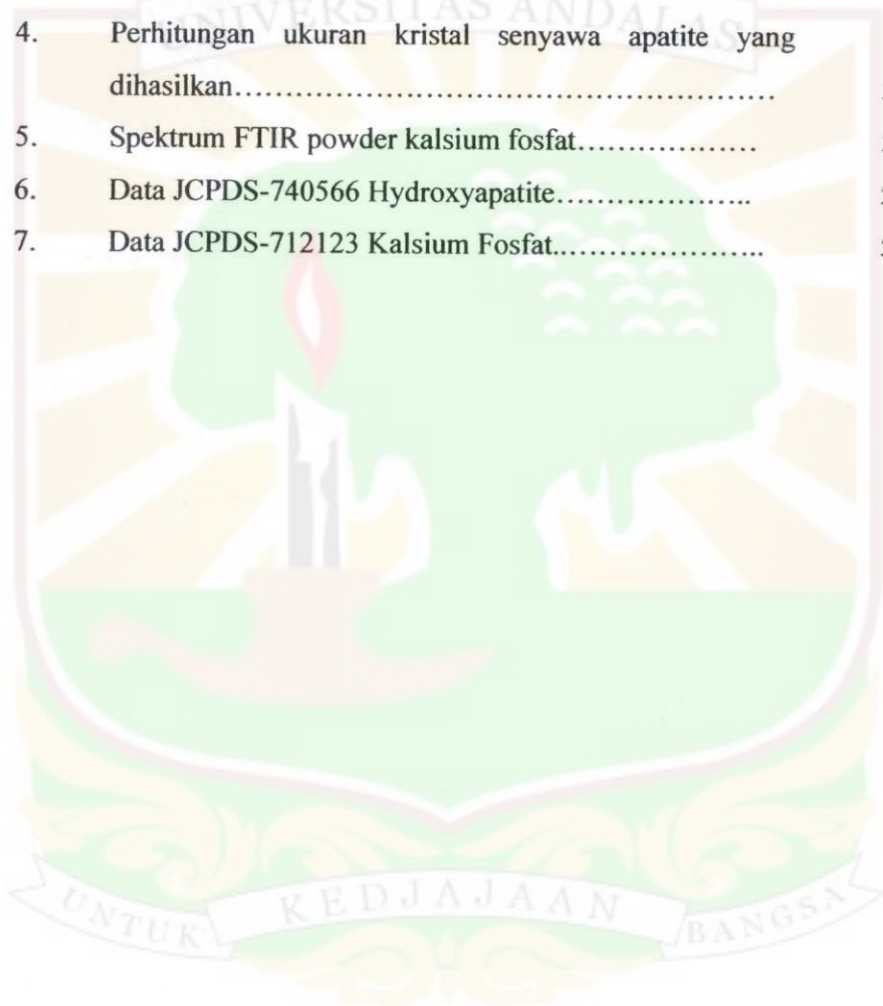


DAFTAR GAMBAR

Nomor		Halaman
1.	Spektrum FTIR powder kalsium fosfat dengan variasi <i>ratio</i> mol Ca/P 1,5 ; 1,6 ; 1,67 ; 1,7 dan 1,8.....	30
2.	Pola XRD powder kalsium fosfat dengan variasi <i>ratio</i> mol Ca/P 1,5 ; 1,6 ; 1,67 ; 1,8.....	32
3.	Pola XRD powder kalsium fosfat dengan variasi <i>ratio</i> mol Ca/P 1,7.....	34
4.	Mikrograf SEM terhadap powder senyawa kalsium fosfat.....	35
5.	Foto lapisan tipis senyawa kalsium fosfat.....	37
6.	Pola XRD lapisan tipis kalsium fosfat dengan variasi <i>ratio</i> mol Ca/P 1,7.....	37
7.	Mikrograf SEM terhadap lapisan tipis senyawa kalsium fosfat.....	39
8.	Mikrograf SEM <i>cross section</i> lapisan tipis senyawa kalsium fosfat.....	40

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor		Halaman
1.	Skema kerja Skema Kerja Pengaruh Ratio Molar Ca/P Pada dip-Coating Senyawa Kalsium Fosfat dari Batu Kapur Bukit Tui Dengan Metode Sol-Gel.....	45
2.	Skema alat dip-coating.....	46
3.	Perhitungan.....	47
4.	Perhitungan ukuran kristal senyawa apatite yang dihasilkan.....	50
5.	Spektrum FTIR powder kalsium fosfat.....	52
6.	Data JCPDS-740566 Hydroxyapatite.....	53
7.	Data JCPDS-712123 Kalsium Fosfat.....	54



I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dewasa ini kebutuhan masyarakat akan bahan rehabilitasi jaringan tulang dan gigi cukup besar, sehingga berbagai upaya dikembangkan untuk mencari alternatif bahan rehabilitasi jaringan tulang dan gigi yang baik, terjangkau bagi masyarakat serta dapat menggantikan struktur jaringan yang hilang tanpa menimbulkan efek negatif.

Pengembangan bahan biomaterial sintesis sebagai bahan rehabilitasi jaringan tulang dan gigi diharapkan dapat meningkatkan pertumbuhan sel-sel yang akan melanjutkan fungsi daur kehidupan jaringan yang digantikan. Salah satu bahan yang sedang dikembangkan sebagai biomaterial sintesis adalah biokeramik. Belakangan ini keramik tidak hanya digunakan sebagai komponen kendaraan bermotor, peralatan rumah tangga, bahan bangunan dan lain-lain. Akan tetapi teknologi keramik telah diarahkan sebagai bahan penambahan dan rehabilitasi jaringan.

Di dalam bahan biokeramik tersebut dikenal dengan adanya bahan bioaktif (ion Ca^{2+}). Bahan bioaktif tersebut adalah bahan yang dapat menimbulkan respon biologis spesifik pada pertemuan bahan dengan jaringan yang akan menimbulkan proses pembentukan tulang (osteogenesis) antara bahan dengan jaringan. Berbeda dengan bahan bio pada umumnya yang merupakan material inert karena hampir tidak beraksi dengan jaringan tubuh, bahan bioaktif mempunyai kemampuan untuk terikat secara langsung dengan tulang. Keuntungan material ini lebih stabil sebagai bahan implant dan lebih tahan lama (Vallet *et al.*, 2004 and Carter *et al.*, 2007).

Kalsium fosfat (CaP) merupakan suatu subjek yang menarik dari beberapa penelitian ilmiah dikarenakan aplikasinya yang luas sebagai pengganti tulang dan gigi dalam bentuk keramik dan polimer matriks komposit (Chong *et al.*, 2004). Untuk menghasilkan biokeramik CaP yang berkualitas tinggi untuk pengganti tulang buatan, powder CaP yang sangat halus biasanya digunakan. Namun sulit untuk mendapatkan senyawa murninya dikarenakan kalsium fosfat mempunyai banyak turunan dan sintesis dari kalsium fosfat sangat bergantung pada kondisi reaksi dan perbandingan *rasio* mol Ca/P (Lee *et al.*, 1997).

Dalam penelitian ini dilakukan pemanfaatan batu kapur dengan mengolahnya menjadi bahan baku pada sintesis kalsium fosfat yaitu sebagai sumber kalsium. Seperti yang diketahui bahwa batu kapur mengandung sebagian besar mineral kalsium karbonat yaitu sekitar 95%. Kandungan kalsium karbonat akan diubah menjadi oksida yaitu kalsium oksida dengan kalsinasi sehingga lebih mudah dimurnikan untuk mendapatkan kalsiumnya. Dengan cara ini maka batu kapur dapat dimanfaatkan dalam sektor kesehatan yaitu dalam aplikasi klinis untuk penelitian dibidang medis dan untuk perkembangan dalam pembuatan biomaterial yang berguna untuk *implant* adalah senyawa kalsium fosfat.

Dari semua daerah penghasil batu kapur tersebut, batu kapur Bukit Tui, Kota Padang Panjang merupakan daerah yang paling banyak pemanfaatan potensi batu kapurnya. Potensi batu kapur Bukit Tui di Padang Panjang memiliki kandungan unsur kimia yaitu CaO (52,32-57,45 %), MgO (0,96-4,55%), Fe₂O₃ (0,32-2,47%) dan SiO₂ (0,49-1,52%) (Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Propinsi Sumatera Barat, 2008). Bentuk produksinya berupa kapur bakar dan giling yang dikelola oleh

penduduk sekitar secara tradisional dengan menggunakan peralatan yang sangat sederhana.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk sintesis kalsium fosfat. Pada umumnya sintesis partikel kalsium fosfat 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 (Kottaisamy *et al.*, 1997). Selain itu produk dari metode fase padat ini masih membutuhkan proses lanjutan untuk memperkecil ukuran hingga skala micrometer seperti ball mill atau grinding. Proses memperkecil ukuran ini biasanya menyebabkan permukaan partikel mengalami kerusakan yang akan mengurangi kualitas produk.

Metode lain yang digunakan adalah metode proses liquid diantaranya metode sol-gel. Sehingga pada penelitian ini digunakan metoda pelapisan dip-coating melalui proses sol gel untuk menghasilkan senyawa kalsium fosfat yang homogen dan ukuran yang seragam. Metode sol-gel merupakan metode yang digunakan untuk pembentukan bahan-bahan anorganik melalui suatu reaksi kimia dalam suatu larutan pada temperatur relatif rendah. Metode sol-gel adalah metoda flexible untuk mempersiapkan film biokompatibel dengan struktur kompleks. Adapun substrat yang digunakan adalah kaca (*glass*) dengan penambahan surfaktan pada proses sintesis. Penelitian ini menggunakan variasi *ratio* molar Ca/P 1,5 ; 1,6 ; 1,67 ; 1,7 dan 1,8. Dilakukannya variasi ini untuk melihat perubahan struktur dan morfologi yang dihasilkan dengan berbagai variasi tersebut.

1.2 Rumusan Masalah

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

- a. Mempelajari pembuatan kalsium fosfat dari batu kapur bukit tui dengan metode sol-gel.
- b. Mempelajari proses pembuatan lapisan tipis senyawa kalsium fosfat dengan metode dip-coating melalui proses sol-gel.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

- a. Mengetahui pembuatan kalsium fosfat dari batu kapur bukit tui dengan metode sol-gel.
- b. Mengetahui pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dengan metode dip-coating melalui proses sol-gel.
- c. Mengetahui karakterisasi dan morfologi kalsium fosfat yang dihasilkan dengan variasi *ratio* molar Ca/P.

1.4 Manfaat Penelitian

- a. Memberikan informasi tentang pengolahan batu kapur Bukit Tui menjadi kalsium fosfat dengan metode sol-gel.
- b. Memberikan informasi tentang pembentukan lapisan tipis kalsium fosfat.
- c. Dapat mengetahui kondisi optimal dalam pembentukan lapisan tipis senyawa kalsium fosfat.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kalsium Fosfat

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 $0 \leq x < 2$ (Lim *et al.*, 2010). 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. Material bioaktif relatif tidak sekuat bahan implant yang sudah umum digunakan seperti logam dan material keramik lain seperti alumina dan zirconia (Vallet and Gonzales., 2004).

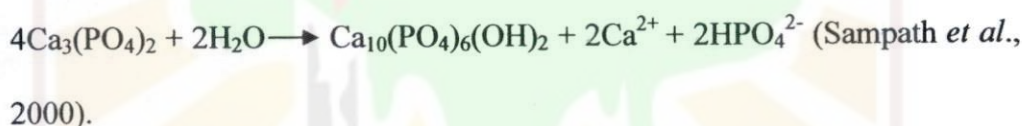
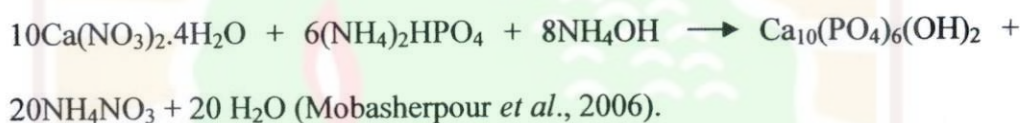
Kalsium fosfat dikenal juga dengan istilah "*apatite*". Kalsium fosfat secara umum mempunyai bentuk sistem kristal heksagonal, bisa panjang atau pendek. Selain itu kalsium fosfat juga dapat menjadi seperti plat, piringan tabung, kolom, dan juga berbentuk bulat. Kalsium fosfat mempunyai banyak kegunaan diantaranya adalah sebagai sumber utama dari fosfor. Selain itu kegunaan kalsium fosfat sangat banyak pada aplikasi bidang medis yaitu sebagai material pada tulang buatan. Kalsium fosfat bisa digunakan sebagai substitusi pada tulang dalam bentuk keramik dan matrik komposit polimer (Chong *et al.*, 2004).

Hydroxyapatite (HA) dan *tricalcium phosphate* (TCP) merupakan senyawa kalsium fosfat yang mempunyai kegunaan yang sangat menarik pada pembedahan

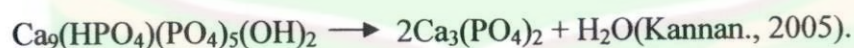
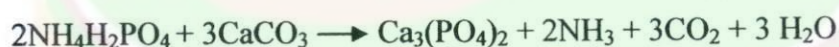
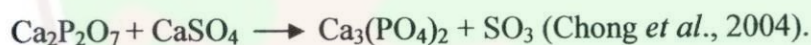
tulang dan gigi. Penggunaan ini bertujuan karena senyawa ini bisa menghambat afinitas biologi dan aktifitas yang mencakup sejumlah besar jaringan ketika proses pembedahan tulang atau gigi tersebut. Selain itu senyawa kalsium fosfat secara luas digunakan dalam obat-obatan dan juga bisa sebagai *bioactive* dan *bioresorbable* pada material (M.Helena *et al.*, 2004).

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

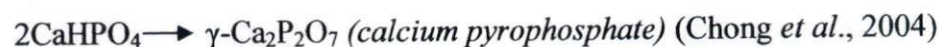
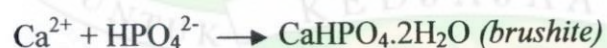
1. Senyawa Hydroxyapatite



2. Senyawa Tricalcium Phosphate (TCP)



3. Senyawa Turunan Kalsium Fosfat yang lain



2.2 Hydroxyapatite (HA)

Hydroxyapatite memiliki rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ yang biasa disingkat dengan HA. Hydroxyapatite merupakan komponen anorganik dengan komposisi kimia yang mirip dengan komposisi tulang (Mahabole *et al.*, 2005). Hydroxyapatite merupakan salah satu bahan yang amat menjanjikan sebagai bahan implantasi karena memiliki biokompatibilitas dan bioaktif yang baik. Secara struktur kristal dan kimia, sifat-sifat HA mendekati sifat-sifat yang dimiliki tulang dan gigi. Selain itu, HA dapat langsung terikat dengan jaringan dan memungkinkan terbentuknya pertumbuhan jaringan. Karena sifat-sifat inilah yang menyebabkan HA banyak digunakan untuk aplikasi di bidang tulang dan gigi (Nindhia., 2007).

Hydroxyapatite terdiri atas gugus kompleks *apatite* dengan gugus akhir hidroksil. Ion OH^- dapat diganti dengan F^- , Cl^- , atau CO_3^{2-} . HA membentuk kristal dalam sistem hexagonal. HA secara kimia mempunyai sifat yang sama dengan mineral yang tergantung dalam komponen tulang dan jaringan keras pada mamalia. Ini merupakan salah satu dari sedikit material yang dapat dikelompokkan sebagai bioaktif, yaitu suatu material yang dapat mendorong pertumbuhan tulang dan pengikatan tulang seperti pada ortopedik, aplikasi yang berhubungan dengan gigi dan maxillofacial. Sekitar 70% tulang terdiri dari mineral anorganik HA. Oleh karena itu, HA dapat dipakai sebagai pengisi untuk menggantikan tulang yang rusak atau sebagai pelapis untuk mendorong pertumbuhan tulang dan dapat terikat kuat dengan tulang yang asli. Sifat-sifat utama dari Hydroxyapatite :

- a. Mampu untuk menyatu ke dalam struktur tulang dan mendorong pertumbuhan tulang tanpa merusak atau larut (ini yang disebut bioaktif).

- b. Hydroxyapatite secara termal merupakan senyawa yang tidak stabil, mudah terurai pada temperatur antara 800 – 1200°C tergantung pada stoikiomterinya.
- c. Mempunyai kekuatan mekanik yang rendah sehingga tidak dapat digunakan dalam jangka waktu lama untuk menopang beban (Mobasherpour., 2007)

Aplikasi hidroxyapatite ini sangat luas diberbagai bidang seperti kromatografi, *solid state ionics*, katalis, dan *fuel cells*. HA dapat diaplikasikan sebagai sensor gas kimia (Mahabole *et al.*, 2005). Proses pembuatan HA membutuhkan pengontrolan yang tepat. Komposisi dan sifat-sifat dari produk akhir sangat dipengaruhi oleh *starting materials* yang digunakan, pH dari larutan, waktu reaksi dan temperatur.

Metode pembuatan HA terbagi atas 3 yaitu :

- a. Wet Chemical Method (presipitasi dan hidrolisis) dengan temperatur yang relatif rendah.
- b. Metode hidrotermal menggunakan temperature dan tekanan tinggi.
- c. Metode konvensional *solid-state reaction* (proses basah dan kering).

Kay, Young dan Posner menentukan struktur kristal dari hidroxyapatite (HA). Pada awal tahun 1970an, HA memperlihatkan sistem dua kristal, heksagonal dan monoclinic. HA yang terkandung dalam gigi, tulang dan mineral HA memiliki struktur heksagonal. HA yang dibuat di laboratorium strukturnya tergantung pada metode pembuatan HA (Vazquez *et al.*, 2005).

2.3 Bahan Baku Penyusun Senyawa Kalsium Fosfat

2.3.1 Batu Kapur

Batu kapur terbentuk karena proses pengendapan fosil binatang dan tumbuhan yang hidup di laut dan bertumpuk pada dasar lautan. Di bawah tekanan tinggi akan mengeras menjadi batuan dan karena proses alam seperti pergeseran maka akan timbul kepermukaan laut dan akan terangkat menjadi pegunungan batu kapur (Oates,1990).

Umumnya batu kapur ditemukan berwarna putih, akan tetapi ada juga batu kapur yang berwarna putih kekuning-kuningan hingga berwarna kecoklatan, putih kebiruan, abu-abu hingga kehitaman. Terjadinya perubahan warna tersebut disebabkan karena adanya pengotor seperti oksida besi yang menyebabkan warna merah kekuningan hingga coklat dan karbon yang menyebabkan warna putih kebiruan, abu-abu hingga kehitaman serta magnesium yang memberikan warna abu-abu. Pembentukan warna ini sesuai dengan kondisi alam tempat batu kapur terbentuk. Secara umum batu kapur terdiri dari kalsium karbonat (CaCO_3), magnesium karbonat (MgCO_3), besi karbonat (FeCO_3), aluminium oksida (Al_2O_3) dan silika oksida (SiO_2), dari banyak komponen penyusunnya kalsium karbonat merupakan komponen utama.

Berdasarkan komposisi kimia yang menyusun suatu mineral dan sifat fisik mineral maka batu kapur dibedakan atas (Bush,1998):

a. Kalsit

Kalsit merupakan jenis batu kapur dengan kandungan utama senyawa CaCO_3 , mempunyai BM 100, berwarna putih, coklat atau abu-abu, karena

ketidakmurnian, memiliki bentuk struktur rombohedral dengan berat jenis 2,7 dan kekerasan 5 mohs.

b. Dolomit

Dolomit adalah jenis batu kapur dengan komposisi utama $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ yang mengandung CaCO_3 sebanyak 55,5-58% dan MgCO_3 20-44%, memiliki berat jenis 2,85, bentuk struktur rombohedral dan kekerasan 3,5-4 mohs.

c. Aragonit

Aragonit merupakan senyawa CaCO_3 yang berwarna putih dan adakalanya berwarna kekuning-kuningan, kecoklatan dan kemerahan, bentuk struktur ortorombik dengan berat jenis 2,93 dan kekerasan 3,5-4 mohs.

d. Magnesit

Magnesit merupakan senyawa MgCO_3 yang berwarna putih, coklat atau merah kecoklatan, memiliki bentuk struktur rombohedral dengan berat jenis 3 dan kekerasan 3,5-4,5 mohs.

Setelah proses kalsinasi batu kapur CaCO_3 akan didapatkan kalsium oksida (CaO) yang merupakan zat padat berwarna putih dengan titik leleh 2572°C dan titik didihnya 2858°C . Jika direaksikan dengan air akan membentuk kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), bisa juga didapatkan melalui pemanasan Ca dan O_2 atau melalui dekomposisi termal CaCO_3 atau CaC_2O_4 pada suhu 800°C . CaO yang dihasilkan dari proses kalsinasi memiliki warna abu-abu, coklat atau kuning tergantung pada tingkat kemurniannya.

2.3.2 Kalsium Oksida (CaO)

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

Kalsium oksida biasanya dibuat melalui dekomposisi termal batu kapur yang mengandung kalsium karbonat dalam dapur kapur atau tempat pembakaran dengan pemanasan sampai di atas suhu 825°C. Proses ini dinamakan kalsinasi atau pembakaran batu kapur untuk melepaskan CO₂ dan menghasilkan CaO. Proses ini reversibel, karena disaat kapur didinginkan maka senyawa ini akan menyerap CO₂ dari udara dan kembali menjadi bentuk CaCO₃.

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

2.3.3 Diammonium Hidrogen Fosfat

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

2.3.4 Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Etanol adalah senyawa alkohol yang mempunyai rumus kimia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Etanol merupakan zat cair jernih tak berwarna, berbau khas, mudah terbakar, dan mudah bercampur dengan air. Digunakan sebagai antiseptic (alkohol 70%), sebagai bahan bakar, dan sebagai bahan mentah dalam beberapa industry kimia. Etanol memiliki titik leleh $-117,3^{\circ}\text{C}$, titik didih $78,5^{\circ}\text{C}$, dan density 0,789.

Etanol adalah pelarut yang serbaguna, larut dalam air dan pelarut organik lainnya, meliputi asam asetat, aseton, benzena, karbon tetraklorida, kloroform, dietil eter, etilena glikol, gliserol, nitrometana, piridina, dan toluena. Ia juga larut dalam hidrokarbon alifatik yang ringan, seperti pentana dan heksana, dan juga larut dalam senyawa klorida alifatik seperti trikloroetana dan tetrakloroetilena.

2.3.5 Asam Nitrat (HNO_3)

Asam nitrat adalah asam anorganik dengan rumus molekul HNO_3 . Asam nitrat ini merupakan zat cair yang tidak berwarna tapi agak sedikit kekuningan, berasap, dan bersifat sangat korosif. Asam yang bersifat oksidator ini menyerang (bereaksi) hampir semua logam. Asam ini digunakan pada industri ammonium nitrat, industri pupuk, dan untuk pembuatan bahan peledak. Asam nitrat memiliki titik leleh -41°C , titik didih 83°C dan density 1,5 g/ml.

2.3.6 Dietanolamine (DEA)

Dietanolamin (DEA) dengan rumus molekul $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ merupakan turunan amoniak dimana dua atom hidrogennya digantikan oleh gugus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. DEA mempunyai massa molekul relative sebesar 105,14 g/mol dan massa jenis sebesar 1,09 g/ml. Titik didih DEA adalah 217°C . 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 (Ulmann's., 1987).

Dietanolamin adalah senyawa yang terdiri dari gugus amina dan dialkohol. Dialkohol menunjukkan adanya dua gugus hidroksil pada molekulnya. Dietanolamine tidak berwarna dan bertindak sebagai basa lemah. Dietanolamina larut dalam air. Dietanolamine digunakan sebagai surfaktan dan inhibitor korosi.

2.4 Metode Sol – Gel

Metode sol-gel merupakan suatu metode yang digunakan untuk pembentukan bahan-bahan anorganik melalui suatu reaksi kimia dalam suatu larutan pada temperature relative rendah. Metode sol-gel muncul sebagai metode pembentukan keramik dan kaca dengan kualitas tinggi (Schmidt., 1998 dan Yi *et al.*, 1991). Metode ini sering kali digunakan dibidang keramik, komposit, polimer, kontak lensa dan fiber karena kemampuannya menghasilkan bahan yang halus, seragam homogen serta kemurniannya tinggi.

Judeinstein Sanches mendefinisikan metode sol-gel merupakan suatu metode untuk penyebaran bahan anorganik dalam suatu larutan melalui pertumbuhan logam oksopolimer (Wenzel., 1985). Prinsip dasar sol-gel adalah pembentukan larutan perkusor 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.

Metode ini merupakan salah satu “wet method” karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai medianya. Pada metode sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fase menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar daripada sol) (Klein *et al.*, 1980 and Brinker *et al.*, 1982).

Metode sol-gel mempunyai dua metode yang dikenal dengan metode alkoksida dan metode koloid. Metode alkoksida yaitu metode sol-gel yang menggunakan logam alkoksida sebagai precursor, sedangkan metode koloid yaitu metode sol-gel yang

menggunakan selain alkoksida sebagai precursor seperti nitrat, karboksilat, asetil asetonat, dan klorida (Guigilemi and Carturan., 1998).

Proses sol-gel melibatkan dua proses reaksi yaitu hidrolisis dan kondensasi. Secara umum reaksinya dapat ditulis sebagai berikut :

Hidrolisis :



Kondensasi :



Material yang digunakan dalam proses sol-gel biasanya adalah garam logam inorganik (*inorganic metal salt*) atau campuran logam organik (*metal organic compound*) misalnya *metal alkoxide*. Pada proses sol-gel, precursor 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 selebar substrat dengan *spin-coating* atau *dip-coating*.

2.5 Metode Dip-Coating

Pembentukan lapisan tipis dengan proses dip-coating merupakan aplikasi tertua dari teknologi sol-gel. Paten pertama diterbitkan atas nama Jenaer Glaswerkn Schott & Gen pada tahun 1939 untuk pembuatan film silica. Saat ini, coating cara sol-gel dipelajari untuk aplikasi yang lebih luas seperti protektif coating, ferroelektrik, sensor dan membran.

Dalam proses dip-coating biasanya substrat diangkat secara vertical dari coating bath dengan kecepatan yang konstan. Setelah substrat diangkat, pelarutnya diuapkan dan dikeringkan. Setelah pengeringan selesai maka akan terbentuk gel kering atau xerogel. Dalam proses sol-gel dip-coating dipelajari hubungan antara struktur dan sifat dari precursor sol dan mikrostruktur dari deposit film yang berhubungan dengan film yang dihasilkan (Brinker and Hurd., 1994). Ketebalan lapisan ditentukan oleh kecepatan penarikan substrat dari larutan, konsentrasi larutan, viskositas dan sudut penarikan yang normalnya 90° .

2.6 Karakterisasi

2.6.1 X-Ray Fluorescence(XRF)

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

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

2.6.2 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

FTIR merupakan suatu metode analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dan mengetahui informasi struktur suatu senyawa yang dihasilkan dalam bentuk spectrum serapan FTIR yang merupakan *fingerprint* suatu molekul senyawa. Analisa FTIR dapat digunakan untuk identifikasi senyawa kimia organik maupun inorganik secara kualitatif. Selain itu dapat digunakan untuk analisis zat padat, cairan, dan gas. Istilah *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) mengacu pada pengembangan baru dari alat dimana data dikumpulkan dan diubah dari pola interferensi menjadi bentuk spectrum.

Radiasi inframerah mengandung beberapa range frekuensi tetapi tidak dapat dilihat oleh mata. Pengukuran pada spectrum 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.

Untuk analisa kualitatif dilakukan dengan menginterpretasikan spectrum IR, sehingga dapat diketahui vibrasi ikatan kimia dalam suatu molekul. Spektrum FTIR dari senyawa organik lebih rumit dan detail jika dibandingkan dengan senyawa anorganik. Untuk senyawa umum, spectrum yang tidak diketahui bias diidentifikasi dengan membandingkan dengan referensi spectrum senyawa yang telah diketahui. Secara prinsip fisika, molekul mengalami vibrasi ikatan pada frekuensi yang beragam bergantung pada unsur dan tipe ikatan.

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 (Dachriyanus., 2004).

Dalam molekul sederhana ber-atom dua atau ber-atom tiga tidak sukar untuk menentukan jumlah dan jenis vibrasinya dan menghubungkan vibrasi – vibrasi tersebut dengan energi serapan. Tetapi untuk molekul- molekul ber-atom banyak, analisa jumlah dan jenis vibrasi itu menjadi sukar sekali atau tidak mungkin sama sekali, karena bukan saja disebabkan besarnya jumlah pusat –pusat vibrasi, melainkan juga karena harus diperhitungkan terjadinya saling mempengaruhi (interaksi) beberapa pusat vibrasi.

Vibrasi molekul itu dapat dibagi dalam dua golongan nama, yakni vibrasi regang (*stretching vibrations*) dan vibrasi lentur (*bending vibrations*).

1. Vibrasi Regang

Disini terjadi terus-menerus perubahan jarak antara dua atom di dalam suatu molekul. Vibrasi regang ini ada dua macam yaitu, vibrasi regang simetris dan tak simetris.

2. Vibrasi Lentur

Di sini terjadi perubahan sudut antara dua ikatan kimia. Ada empat macam vibrasi lentur, yakni vibrasi lentur dalam bidang (*in-plane bending*) yang dapat berupa vibrasi "scissoring" (deformasi) atau vibrasi "rocking" dan vibrasi keluar

bidang (out of plane bending) yang dapat berupa "waging" atau berupa "twisting".

2.6.3 X- Ray Diffraction (XRD)

Sinar X adalah gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang 0,5-2,0 Å. Sinar X dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron energi tinggi. Elektron itu mengalami perlambatan saat masuk ke dalam logam dan menyebabkan elektron pada kulit atom logam tersebut terpental membentuk kekosongan. Elektron dengan energi yang lebih tinggi masuk ke tempat kosong dengan memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar-X.

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

Ketika pancaran elektron berenergi tinggi mengenai suatu target material, maka akan terjadi interaksi dengan elektron-elektron dari target. Pancaran tersebut berhubungan dengan energi maksimum dari elektron untuk menembus target. Elektron pada kulit dalam atom material tersebut akan terpental dan kekosongan akan diisi oleh elektron berenergi lebih tinggi sambil memancarkan kelebihan energinya sebagai foton sinar-X. Energi yang hilang akan dikonversikan ke dalam radiasi sinar-X disebut dengan Bremsstrahlung (Sibilia., 1996).

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

Dasarnya hukum Bragg dengan persamaan :

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

dimana :

n = bilangan bulat (1, 2, 3,...)

λ = panjang gelombang sinar

d = jarak antar bidang Bragg yang dipilih sebagai bidang quantum

θ = sudut datang terhadap bidang Bragg

Persamaan ini memberikan hubungan jarak antara bidang dalam kristal dan sudut yang radiasi refleksinya menunjukkan intensitas maksimum untuk panjang gelombang tertentu. Sistem, bentuk, serta sel satuan dari kristal menentukan arah difraksi atau sudut θ dalam kristal.

Kegunaan difraksi sinar-x :

1. Membedakan antara material yang bersifat kristal dan amorf.
2. Menentukan struktur kristal (sudut kristal, ukuran, dan bentuk kristal).
3. Menentukan distribusi elektron di dalam atom.
4. Menentukan orientasi kristal tunggal.
5. Menentukan tekstur material yang berupa bubuk.
6. Mengidentifikasi fasa kristal.
7. Mengukur limit kelarutan padatan dalam penentuan diagram fasa.
8. Mengukur ukuran butiran-butiran material.

9. Mengukur macam-macam keacakan dan penyimpangan kristal.

Menentukan fungsi distribusi radial untuk padatan amorf dan cairan (Weller., 1994).

2.6.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan metode analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi permukaan sampel. Prinsip kerjanya adalah piston electron memproduksi sinar electron yang difokuskan dengan lensa elektromagnetik kepada permukaan sampel. Sinar akan sampai pada seluruh permukaan sampel yang disetarakan dengan sinar katoda yang ditujukan kepada layar. Emisi electron 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 electron difokuskan pada suatu noda kecil dengan diameter 50 – 100 Å pada permukaan sampel. Bentuk permukaan yang berbeda akan menghasilkan pantulan elektron yang berbeda pula. Elektron itulah yang membentuk gambar dari permukaan sampel yang kemudian diperlihatkan pada layar rekorder. Dengan SEM dapat dilihat mikrostruktur dan kehomogenan dari gel yang terbentuk (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 disperse dalam campuran, keretakan lapisan, batas-batas fasa dalam polipaduan yang tidak tercampur dan kerusakan yang timbul pada permukaan sampel (Sibilia., 1996).



III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Material, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas pada bulan Juni sampai bulan Desember 2010. Analisis XRF dilakukan di PT. Semen Padang. Analisis FTIR dilakukan di FMIPA jurusan Kimia. Analisis XRD dilakukan di PTBIN-BATAN, Tangerang dan SEM dilakukan di ITB Bandung.

3.2 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas, magnetik bar, stirer, kertas saring Whatman 42, Corong Buchner, Pompa vakum, Oven, kertas pH, plat kaca (mikroskop slides, sail brand Cat No.7101 ukuran 25,4 x 76,2 mm, tebal 1-1,2 mm), Buret, Peralatan dip-coating dan Furnace. Untuk melihat bentuk kristal yang terbentuk digunakan X-Ray Diffraction (XRD) Philips PW 1710 sedangkan permukaan lapisan atau powder yang terbentuk diamati dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL JSM-6360 LA. Untuk mengidentifikasi gugus fungsi dan mengetahui informasi struktur suatu senyawa yang dihasilkan dalam bentuk spektrum serapan FTIR.

Adapun bahan-bahan yang diperlukan pada penelitian ini adalah batu kapur bukit tui, diamonium hidrogen fosfat, Etanol 99,9% , HNO_3 65%, DEA (dietanolamine) dan akuades.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pengambilan sampel dan kalsinasi

Sampel berupa batu kapur di ambil dari Bukit Tui Padang Panjang. Sampel digiling dan dianalisis awal dengan XRF di PT. Semen Padang untuk mengetahui kadar CaO dan oksida-oksida lain yang terkandung dalam sampel tersebut. Sampel yang sudah digiling kemudian dibakar dalam furnace dengan suhu 1000°C selama 1 jam, lalu sampel disimpan dalam desikator.

3.3.2 Proses Pelarutan CaO (Larutan A)

Sampel hasil kalsinasi (CaO) secara stoikiometri ditimbang sebanyak 2,8 g (0,05 mol) dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan dilarutkan dengan 50 ml etanol dan 7ml HNO_3 . Larutan distirer selama 30 menit dengan suhu 50°C sehingga didapatkan suspensi. Tambahkan DEA perlahan-lahan sebanyak 9,6 mL sambil distirer (Ca : DEA = 1 : 2), lanjutkan stirrer hingga 3 jam. Larutan CaDEA yang telah larut tersebut disaring dengan corong Buchner menggunakan pompa vakum sehingga didapatkan larutan filtrat.

3.3.3 Proses Pelarutan Diammonium Hidrogen Fosfat (Larutan B)

Diammonium hydrogen fosfat ditimbang sesuai dengan perbandingan *rasio* molar Ca/P yaitu 1,5 ; 1,6 ; 1,67 ; 1,70 dan 1,8. Diammonium hydrogen fosfat yang ditimbang sebanyak 4,4017 g ; 4,1265 g ; 3,9535 g ; 3,8835 g dan 3,6681 g dan masing-masingnya dilarutkan dalam 50 ml akuades sampai larut.

3.3.4 Pencampuran Larutan A dengan Larutan B

Larutan B ditambahkan perlahan-lahan ke dalam larutan filtrat (larutan A) dengan menggunakan buret supaya reaksi yang terjadi lebih sempurna. Setelah dilakukan penambahan larutan B, larutan campuran tetap distirer selama 4 jam dengan suhu kamar dan pH diatur sehingga didapatkan sol.

3.3.5 Analisis Awal Senyawa Kalsium Fosfat Sebelum Proses Pencelupan (dip-coating)

Sol yang didapatkan dari berbagai variasi *rasio* molar Ca/P dikalsinasi pada suhu 135°C selama 3 jam untuk menguapkan pelarut etanolnya hingga didapatkan gel. Kemudian dikalsinasi suhu 950°C hingga terbentuk *powder* putih. Terhadap powder-powder yang didapat, dilakukan analisa XRD untuk melihat struktur kristal yang terbentuk dan analisa FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan vibrasi ikatan yang terbentuk. Disini kita melihat hasil XRD yang bagus untuk kalsium fosfat, sehingga selanjutnya akan dilakukan proses dip-coating (pencelupan) terhadap powder kalsium fosfat yang bagus serta dilakukannya analisa SEM terhadap powder dengan hasil XRD yang bagus.

3.3.6 Proses Dip-Coating (Pelapisan)

Plat kaca dibersihkan terlebih dahulu dengan aqudest dan bilas dengan etanol, keringkan dengan menggunakan oven selama 15 menit suhu 110°C. Sol dimasukkan ke dalam coating bath. Coating dilakukan dengan mencelupkan plat kaca ke dalam sol, kemudian plat kaca ditarik dengan peralatan dip-coating kecepatan 20 cm/menit.

Plat yang telah dilapisi dikeringkan dengan oven selama 15 menit suhu 110°C. Proses pencelupan ini dilakukan sebanyak tiga kali untuk mendapatkan ketebalan yang cukup. Plat kaca yang telah dikeringkan di oven setelah proses pencelupan dipanaskan pada furnace suhu 400°C selama 1 jam maka akan terbentuk lapisan tipis putih pada plat kaca.

3.4 Karakterisasi

3.4.1 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Analisis FTIR dilakukan sebagai analisis awal untuk mengidentifikasi senyawa 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 berlainan dan memiliki karakteristik yang dapat dibedakan. Untuk senyawa kalsium fosfat ini yang diidentifikasi adalah vibrasi ikatan molekul PO_4^{-3} , CO_3^{2-} , P_2O_7 dan OH^- . Analisis ini dilakukan di Laboratorium Biokimia Fakultas MIPA, Universitas Andalas.

3.4.2 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) digunakan untuk mengetahui susunan atom dalam suatu material kristalin sehingga diketahui struktur, orientasi, dan ukuran kristal hidroxyapatite yang dihasilkan. Pengukuran dilakukan di Badan Tenaga Atom Nasional, Serpong Tangerang.

3.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

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



IV. HASIL DAN DISKUSI

4.1 Analisis Komposisi Batu Kapur

Komposisi kimia yang terdapat dalam batu kapur menentukan kualitas dari batu kapur. Untuk itu dilakukan analisis dari batu kapur Bukit Tui dengan menggunakan alat X-Ray Fluorescence (XRF). Hasil analisis komposisi kimia batu kapur bukit tui dengan menggunakan XRF ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia dari batu kapur bukit tui Padang Panjang

Senyawa	Komposisi Kimia (%)
CaO	53,15
SiO ₂	2,70
Al ₂ O ₃	0,87
MgO	0,75
Fe ₂ O ₃	0,58
*LOI	42,55

*Loss On Ignition / hilang pijar (CO₂)

Hasil analisis XRF menunjukkan bahwa kandungan CaO dalam sampel batu kapur adalah lebih dari 50% sehingga dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan senyawa kalsium fosfat. Karena batu kapur yang memiliki kualitas yang baik itu adalah yang memiliki kandungan CaO minimal 50% (Hassibi, 1993).

Apabila persentase CaO dikonversikan berdasarkan kandungan oksida logam saja tanpa gas karbondioksida, maka kandungan CaO dalam batu kapur adalah 91,60%. Jumlah ini tidak jauh berbeda jika kita memakai sumber kalsium sintesis seperti kalsium asetat sintesis dengan kadar Ca sekitar 90% (Jamarun *et al.*, 2010).

4.2 Pembuatan Powder Senyawa Kalsium Fosfat

Dalam penelitian ini, pembuatan senyawa kalsium fosfat dibuat dari sampel batu kapur Bukit Tui Padang Panjang yang telah dikalsinasi sebagai sumber kalsium dan diammonium hidrogen fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sebagai sumber fosfat. Pembuatan senyawa kalsium fosfat ini dilakukan dengan metode sol-gel. DEA (dietanolamin) digunakan sebagai penstabil (stabilization agent) dimana pada proses sol-gel, larutan mengalami perubahan fase menjadi sol dan kemudian menjadi gel. Menurut Holowacz *et al*, material sol-gel berasal dari alkoksida $\text{M}(\text{OR})_n$ dimana M adalah metal dan R adalah alkil. Pelarut yang biasa digunakan untuk proses sol-gel adalah alcohol karena alcohol merupakan pelarut yang baik daripada air sehingga pada penelitian ini digunakanlah etanol sebagai pelarut.

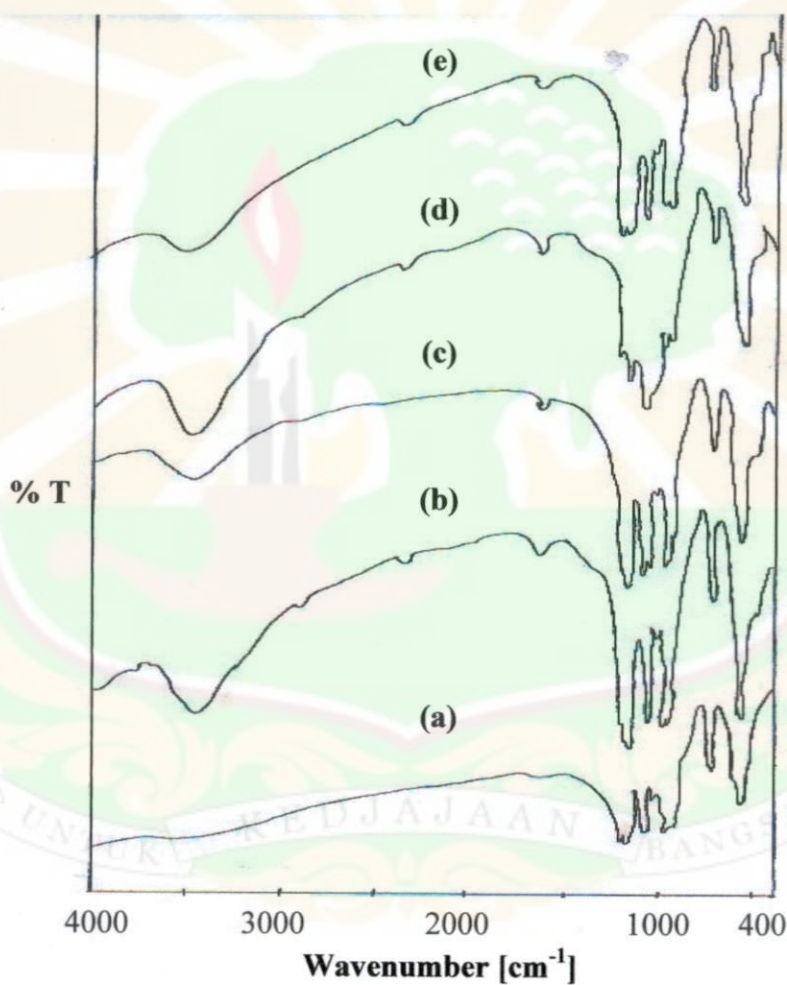
Pada pembuatan senyawa kalsium fosfat dilakukan variasi ratio mol Ca/P 1,5 ; 1,6 ; 1,67 ; 1,7 dan 1,8. Dilakukannya variasi perbandingan mol Ca/P, untuk melihat turunan apa saja yang akan dihasilkan pada sintesis senyawa kalsium fosfat. Telah kita ketahui bahwa sintesis senyawa kalsium fosfat sangat tergantung pada kondisi reaksi dan perbandingan mol Ca/P (Lee *et al*, 1997).

Senyawa kalsium fosfat ini dibuat dengan melarutkan CaO, Etanol dan HNO_3 . Setelah itu ditambahkan perlahan-lahan dietanolamin (DEA) ke dalam larutan tersebut hingga didapatkan suspensi. Saring suspensi tersebut dan ambil filtrat. Ke dalam filtrat dimasukkan diammonium hidrogen fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ secara perlahan dengan menggunakan buret hingga didapatkan sol. Sol dikalsinasi pada suhu 950°C hingga didapatkan *powder* berwarna putih dan halus. Selanjutnya dilakukan analisa FTIR, XRD dan SEM teradap powder yang didapatkan.

4.3 Hasil Analisis Powder Senyawa Kalsium Fosfat

4.3.1 Hasil Analisis Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Analisis FTIR digunakan 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. Untuk senyawa kalsium fosfat ini yang diidentifikasi adalah vibrasi ikatan P-O pada PO_4^{3-} , ikatan CO_2 dan O-H.



Gambar 1. Spektrum FTIR powder Kalsium Fosfat dengan variasi ratio mol (a) Ca/P1,5 (b) Ca/P1,6 (c) Ca/P1,67 (d) Ca/P1,7 dan (e) Ca/P1,8

Sampel yang dianalisis adalah *powder* kalsium fosfat dengan berbagai variasi ratio mol Ca/P. Analisis FTIR ini dilakukan pada daerah $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Berdasarkan analisis FTIR dengan variasi ratio mol Ca/P 1,5, memperlihatkan pada daerah sekitar 491 dan 567 cm^{-1} merupakan daerah bending P-O pada gugus PO_4^{-3} dan pada daerah sekitar 968 , 1024 , 1078 , 1162 , 1215 cm^{-1} merupakan daerah stretching P-O pada gugus PO_4^{-3} . Sedangkan pada daerah 1641 cm^{-1} merupakan daerah bending molekul air. Selain itu pada daerah 727 cm^{-1} ditemukan gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ seperti pola spektrum yang didapatkan oleh Utami *et al* dimana mendapatkan pola spectrum FTIR yang sama pada pembuatan senyawa kalsium fosfat yaitu adanya gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ pada daerah sekitar 726 cm^{-1} .

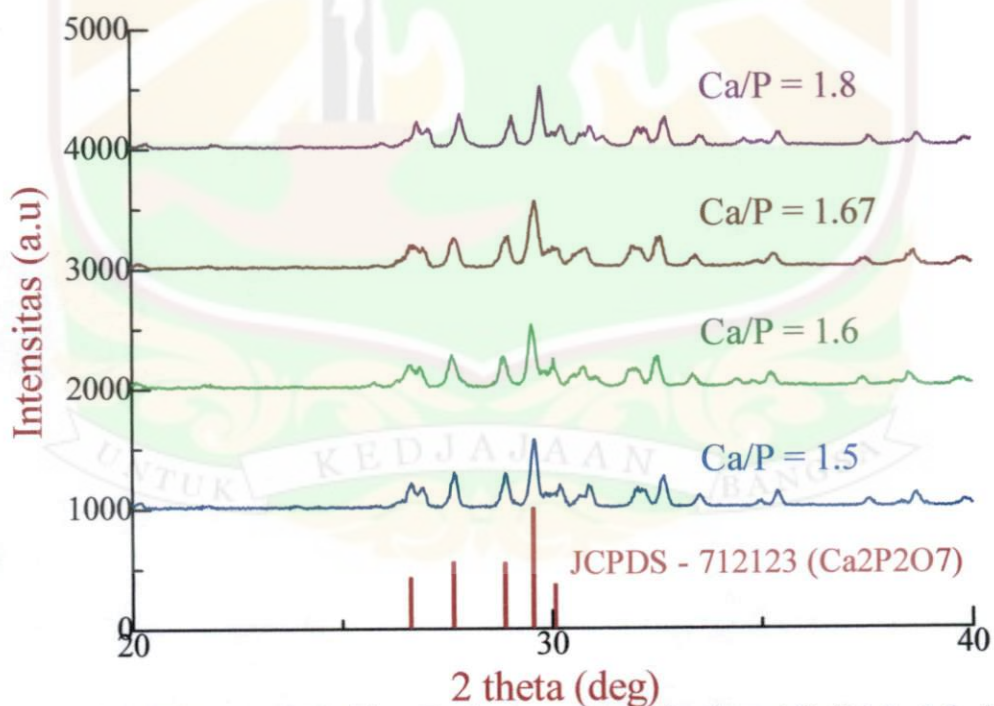
Spektrum FTIR dengan variasi ratio mol Ca/P 1,6 dan Ca/P 1,67 memperlihatkan pada daerah sekitar 569 cm^{-1} merupakan daerah bending P-O pada gugus PO_4^{-3} dan pada daerah sekitar 965 , 1025 , 1081 , 1159 , 1209 cm^{-1} merupakan daerah stretching P-O pada gugus PO_4^{-3} . Sedangkan pada daerah 3461 cm^{-1} merupakan daerah stretching O-H dari air dan pada daerah sekitar 1639 cm^{-1} merupakan daerah bending molekul air. Selain itu juga ditemukan gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ pada 726 cm^{-1} yang menunjukkan teramatinya gugus kalsium fosfat.

Analisis FTIR pada variasi ratio mol Ca/P 1,7 dan 1,8 memperlihatkan pada daerah sekitar 566 cm^{-1} merupakan daerah bending P-O pada gugus PO_4^{-3} , dan pada daerah 972 , 1071 , 1158 , 1212 cm^{-1} yang merupakan daerah stretching P-O pada gugus PO_4^{-3} . Sedangkan pada daerah 1640 dan 3456 cm^{-1} merupakan daerah serapan O-H molekul air dan pada daerah sekitar 2358 cm^{-1} merupakan daerah CO_2 dan ditemukan juga gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ pada 727 cm^{-1} yang menunjukkan teramatinya gugus

kalsium fosfat. Dari kelima spectrum FTIR ini didapatkan kesamaan dengan hasil FTIR dari penelitian Costa Hermes *et al* yang melakukan karakterisasi pengcoatingan kalsium fosfat (Lampiran 5).

4.3.2 Hasil Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction merupakan suatu instrument yang digunakan untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga akan diketahui struktur, orientasi, dan ukuran kristal (Weller, 1994). Analisa XRD pada penelitian ini dilakukan terhadap powder pada semua variasi ratio mol Ca/P dan lapisan tipis hanya pada variasi ratio mol Ca/P 1,7 dengan sumber kalsium dari batu kapur bukit tui dan sumber fosfat dari diammonium hydrogen fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.



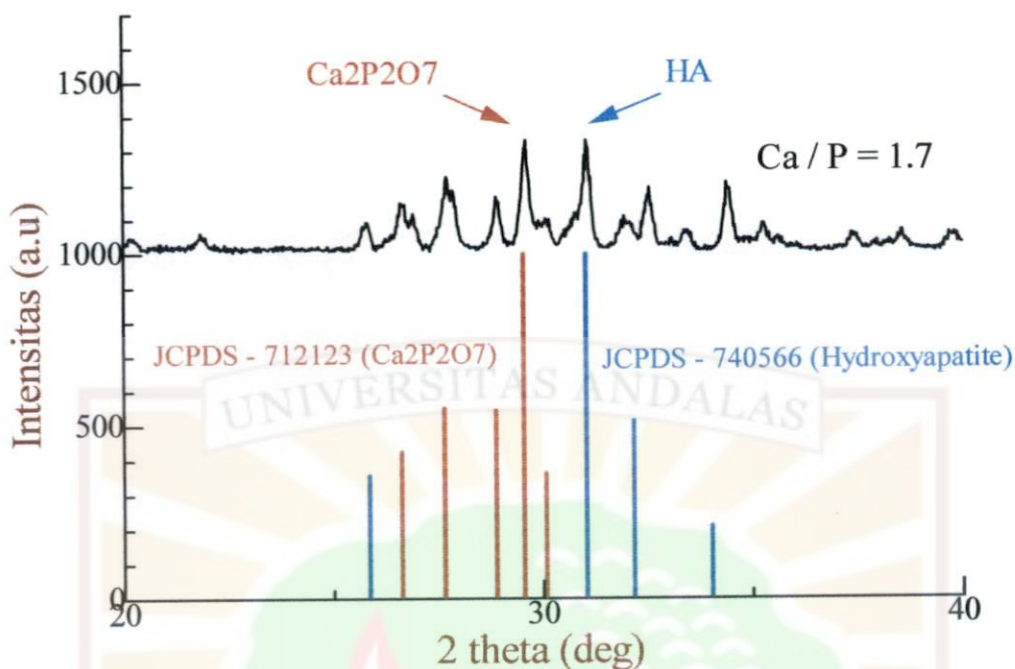
Gambar 2. Pola XRD powder Kalsium Fosfat dengan variasi ratio mol Ca/P 1,5 ; 1,6 ; 1,67 dan 1,8

Dari pola XRD pada gambar 2 dengan variasi ratio mol Ca/P 1,5 ; 1,6 ; 1,67 dan 1,8 didapatkan puncak-puncak yang sama dengan JCPDS – 712123 dimana puncak ini merupakan puncak Kalsium Fosfat $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi terdapat pada sudut $2\theta = 29,58^\circ$ dan adanya puncak-puncak lain dengan intensitas yang lebih rendah pada sudut $2\theta = 28,9^\circ$; $27,68^\circ$; $26,66^\circ$; dan $30,2^\circ$. Sesuai dengan data pada JCPDS 71-2123, maka produk yang terbentuk adalah $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Kalsium Fosfat).

Pola difraksi sinar-X juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran kristal. Ukuran kristal ini bisa diketahui dengan menggunakan metode 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 (Gambar 2), diperoleh ukuran kristalnya sebesar 28 ; 29 ; 21 dan 31 nm (perhitungan pada lampiran 4).

Tabel 2. Ukuran kristal senyawa kalsium fosfat berdasarkan Scherrer's Formula

Ratio mol Ca/P	$2\theta (^\circ)$	FWHM ($^\circ$)	Ukuran Kristal (L) nm
1,5	29,615	0,282	28
1,6	29,591	0,279	29
1,67	29,668	0,385	21
1,7	29,652	0,382	21
1,8	29,813	0,262	31
Lap. Tipis	29,500	0,180	45

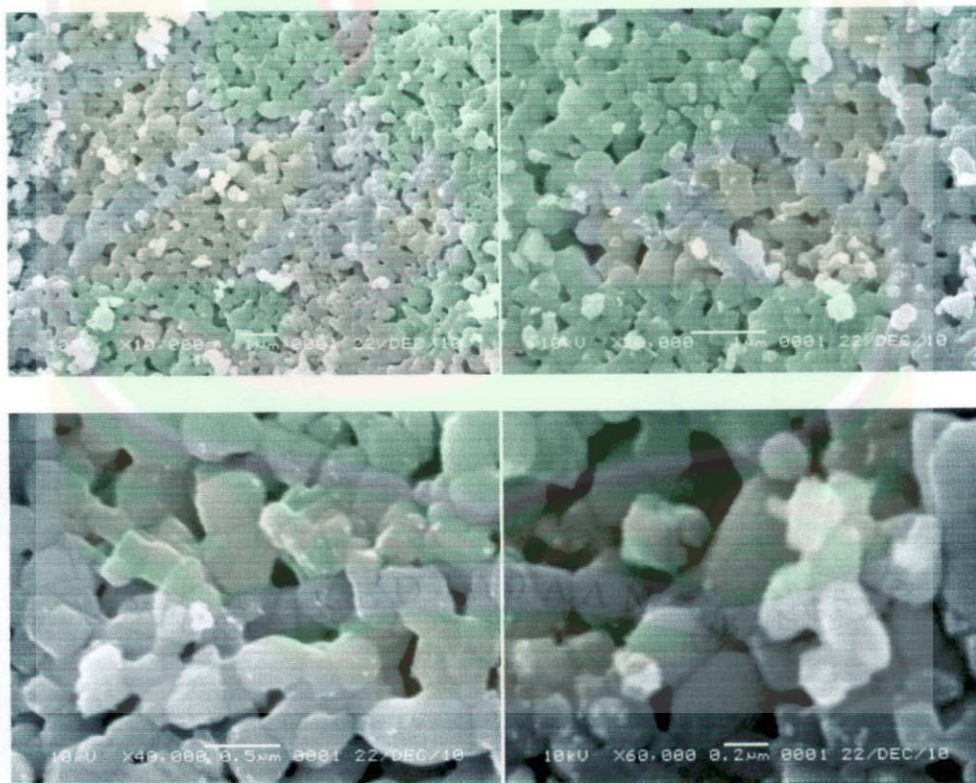


Gambar 3. Pola XRD powder Kalsium Fosfat dengan variasi *ratio* mol Ca/P 1,7

Dapat dilihat dari gambar 3 dengan variasi *ratio* mol Ca/P 1,7 didapatkan senyawa Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dan Kalsium Fosfat $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dengan merujuk pada JCPDS – 740566 dan JCPDS 712123. Puncak-puncak Hydroxyapatite ditunjukkan pada sudut $2\theta = 31,07^\circ$; $25,80^\circ$; $32,56^\circ$; $34,40^\circ$; $52,88^\circ$;. Sedangkan puncak Kalsium Fosfat ditunjukkan pada sudut $2\theta = 29,62^\circ$; $26,62^\circ$ dan $27,72^\circ$. Disini didapatkan perbedaan struktur yang dihasilkan pada gambar 4 dan gambar 5, hal ini disebabkan adanya pengaruh perbandingan mol Ca/P dimana untuk mendapatkan senyawa kalsium fosfat sangat tergantung pada kondisi reaksi, temperature dan pH. Dan ukuran kristal yang didapatkan pada Ca/P 1,7 ini adalah sebesar 21 nm (perhitungan pada lampiran 4).

4.3.3 Hasil Analisis Scanning Electron Microscopy (SEM)

Senyawa kalsium fosfat ini dikarakterisasi permukaannya dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM). SEM merupakan analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi morfologi permukaan sampel dengan menembaki sampel menggunakan electron dan bayangan sampel ditangkap sebagai gambar dengan perbesaran yang jauh lebih besar dari mikroskop biasa sehingga SEM digunakan pada penelitian ini. Analisa SEM pada penelitian ini hanya dilakukan terhadap variasi ratio mol Ca/P 1,7. Dilakukannya analisis SEM ini didasarkan pada hasil analisis sampel powder XRD yang telah didapatkan, dimana didapatkannya dua struktur yaitu Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dan Kalsium Fosfat $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Gambar 4. Mikrograf SEM terhadap powder senyawa kalsium fosfat

Gambar 4 menunjukkan foto SEM dari powder senyawa kalsium fosfat. Perbesaran yang digunakan dalam foto SEM ini adalah 10.000, 20.000, 40.000 dan 60.000 kali. Dapat dilihat powder senyawa kalsium fosfat berbentuk spherical dan memiliki distribusi partikel yang merata dan rapat. Distribusi ukuran partikel berkisar antara $0,25 - 0,75\mu\text{m}$.

4.4 Pembuatan Lapisan Tipis Senyawa Kalsium Fosfat

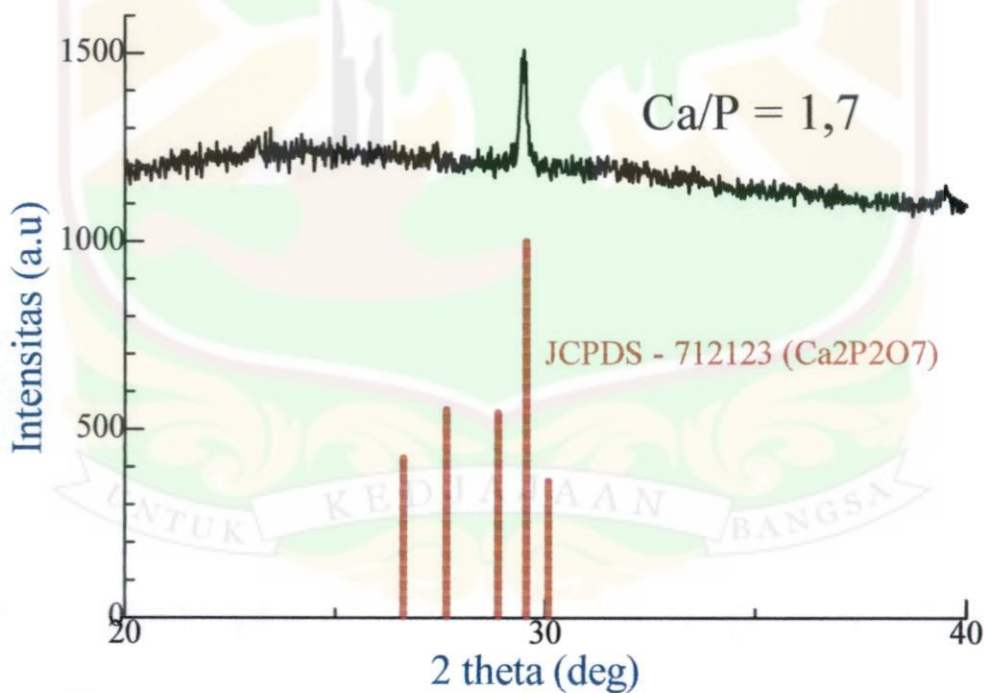
Pembuatan lapisan tipis senyawa kalsium fosfat dilakukan dengan metoda dip-coating yaitu dengan cara mencelupkan substrat kaca yang akan dilapisi kedalam larutan sol dan kemudian ditarik dengan kecepatan 20 cm/menit. Senyawa kalsium fosfat yang digunakan untuk pembuatan lapisan tipis ini didasarkan pada hasil yang telah diperoleh dari analisis XRD pada sample powder. Sehingga dari hasil analisis XRD tersebut dilakukan pembuatan lapisan tipis senyawa kalsium fosfat pada variasi ratio Ca/P 1,7. Proses pelapisan dilakukan pada plat kaca yang telah dibersihkan dengan menggunakan etanol dan dipanaskan pada suhu 105°C . Proses pelapisan (coating) dilakukan sebanyak 3x untuk mendapatkan ketebalan yang setelah itu difurnace pada suhu 400°C . Berikut ini merupakan gambar hasil pengcoatingan senyawa kalsium fosfat.



Gambar 5. Foto lapisan tipis senyawa kalsium fosfat

4.5 Hasil Analisis Lapisan Tipis Senyawa Kalsium Fosfat

4.5.1 Hasil Analisis X-Ray Diffraction (XRD)



Gambar 6. Pola XRD Lapisan tipis Kalsium Fosfat dengan *ratio* mol Ca/P 1,7

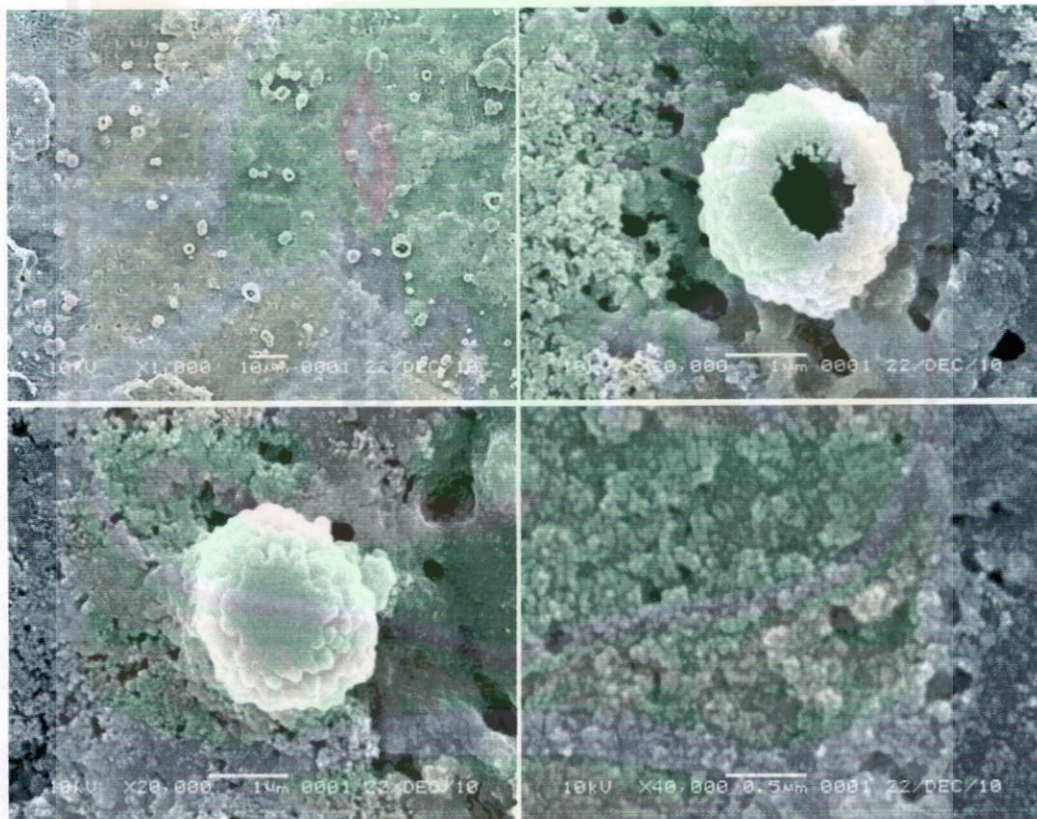
Pada gambar 6 yang merupakan hasil XRD lapisan tipis hanya didapatkan 1 puncak. Ini menandakan bahwa ada indikasi kristal walaupun belum sempurna. Menurut Tkalec *et al*, ketika sampel kalsium fosfat dikalsinasi pada 400°C maka struktur yang dihasilkan akan berbentuk amorf, sedangkan pada 535°C akan menghasilkan kristal β -tri-calcium phosphate (β -TCP) dan kristal hydroxyapatite dimana pembakaran lapisan tipis ini dilakukan pada 400°C.

Dapat dilihat adanya puncak pada $2\theta = 29,50^\circ$ dimana puncak ini menunjukkan puncak Calsium Fosfat sesuai dengan JCPDS – 712123. Dari pola XRD ini masih banyaknya *noise*, hal ini dapat disebabkan oleh pengaruh suhu yang dilakukan pada saat melakukan pembakaran (furnace) sampel lapisan tipis. Pembakaran (pengkalsinasian) dilakukan pada suhu 400°C dimana pada suhu ini masih adanya karbon yang terikat pada sampel. Jika pembakaran (pengkalsinasian) dilakukan pada suhu diatas 400°C dikhawatirkan plat kaca (*glass*) yang digunakan untuk melapisi sampel akan meleleh. Oleh sebab itu pembakaran (pengkalsinasian) dilakukan pada suhu 400°C dan didapatkan juga ukuran kristal sebesar 45 nm (perhitungan lampiran 4).

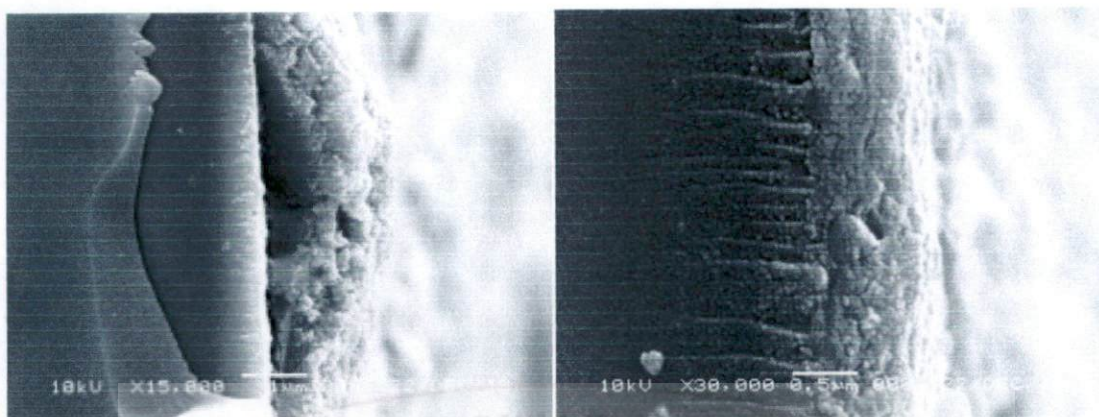
4.5.2 Hasil Analisis Scanning Electron Microscopy (SEM)

Dari hasil SEM pada gambar 7 menunjukkan foto lapisan tipis senyawa kalsium fosfat tampak dari muka. Pembesaran yang dilakukan pada foto SEM ini adalah 1.000, 20.000 dan 40.000 kali. Dapat dilihat pada permukaan lapisan tipis ini sebaran partikel kurang merata dengan adanya sedikit bongkahan dan bongkahan itu ketika diperbesar memperlihatkan bentuk yang seperti bunga. Adanya sedikit bongkahan

pada permukaan lapisan tipis ini disebabkan oleh pada saat melakukan coating masih adanya partikel yang tidak homogeny sehingga pada proses pemanasan terjadi penggumpalan. Distribusi ukuran partikel berkisar antara $0,11 - 3,7\mu\text{m}$. Fasa kristal Hydroxyapatite hanya terbentuk pada pemanasan suhu 1200°C . Bagaimanapun pengendapan dengan cepat selama titrasi larutan fosfat menunjukkan ketidakhomogenan produk akhir. Titrasi yang lambat harus dilakukan untuk menghasilkan kehomogenan dan stoikiometri dari hasil hydroxyapatite (Liu *et al.*, 2001).



Gambar 7 . Mikrograf SEM terhadap lapisan tipis senyawa kalsium fosfat



Gambar 8. Mikrograf SEM *cross section* lapisan tipis senyawa kalsium fosfat

Gambar 8 menunjukkan foto SEM *cross section* lapisan tipis senyawa kalsium fosfat tampak dari samping. Pembesaran yang dilakukan pada lapisan tipis ini adalah 15.000 dan 30.000 kali. Dapat dilihat sebaran partikel yang merata dan adanya bongkahan yang seperti bunga pada pembesaran 15.000 kali. Distribusi ukuran partikel berkisar antara 0,78 - 2,1 μm .

Dapat dilihat dari hasil SEM powder berbeda dengan hasil SEM lapisan tipis. Hal ini disebabkan karena pada powder pengkalsinasian dilakukan pada suhu 950°C sedangkan pada lapisan tipis pengkalsinasian dilakukan pada suhu 400°C sehingga pada lapisan tipis masih adanya karbon yang melekat pada kaca yang menyebabkan hasil SEM yang kurang bagus dibandingkan hasil SEM powder.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka diperoleh kesimpulan bahwa :

1. Pembuatan senyawa kalsium fosfat dapat dibuat dengan menggunakan batu kapur Bukit Tui sebagai precursor kalsium dan diammonium hydrogen fosfat sebagai precursor fosfat dengan metode sol-gel.
2. Dari Pola XRD powder didapatkan struktur Kalsium Fosfat dan pada variasi *ratio* mol Ca/P 1,7 didapatkan juga struktur lain yaitu Hydroxyapatite (HA) sedangkan dari pola XRD lapisan tipis didapatkan 1 puncak yang mengindikasikan adanya kristal Kalsium Fosfat walaupun belum sempurna.
3. Hasil powder SEM memperlihatkan kalsium fosfat yang berbentuk spherical dan memiliki distribusi partikel yang merata serta rapat sedangkan hasil lapisan tipis memperlihatkan sebaran partikel kurang merata dan sedikit bongkahan.

5.2 Saran

Adapun saran yang diberikan untuk peneliti selanjutnya adalah :

1. Peneliti selanjutnya sebaiknya mengontrol baik penambahan precursor.
2. Peneliti selanjutnya dapat menggunakan metode pelapisan yang lain dan menggunakan substrat yang dapat digunakan pada pemanasan tinggi

DAFTAR PUSTAKA

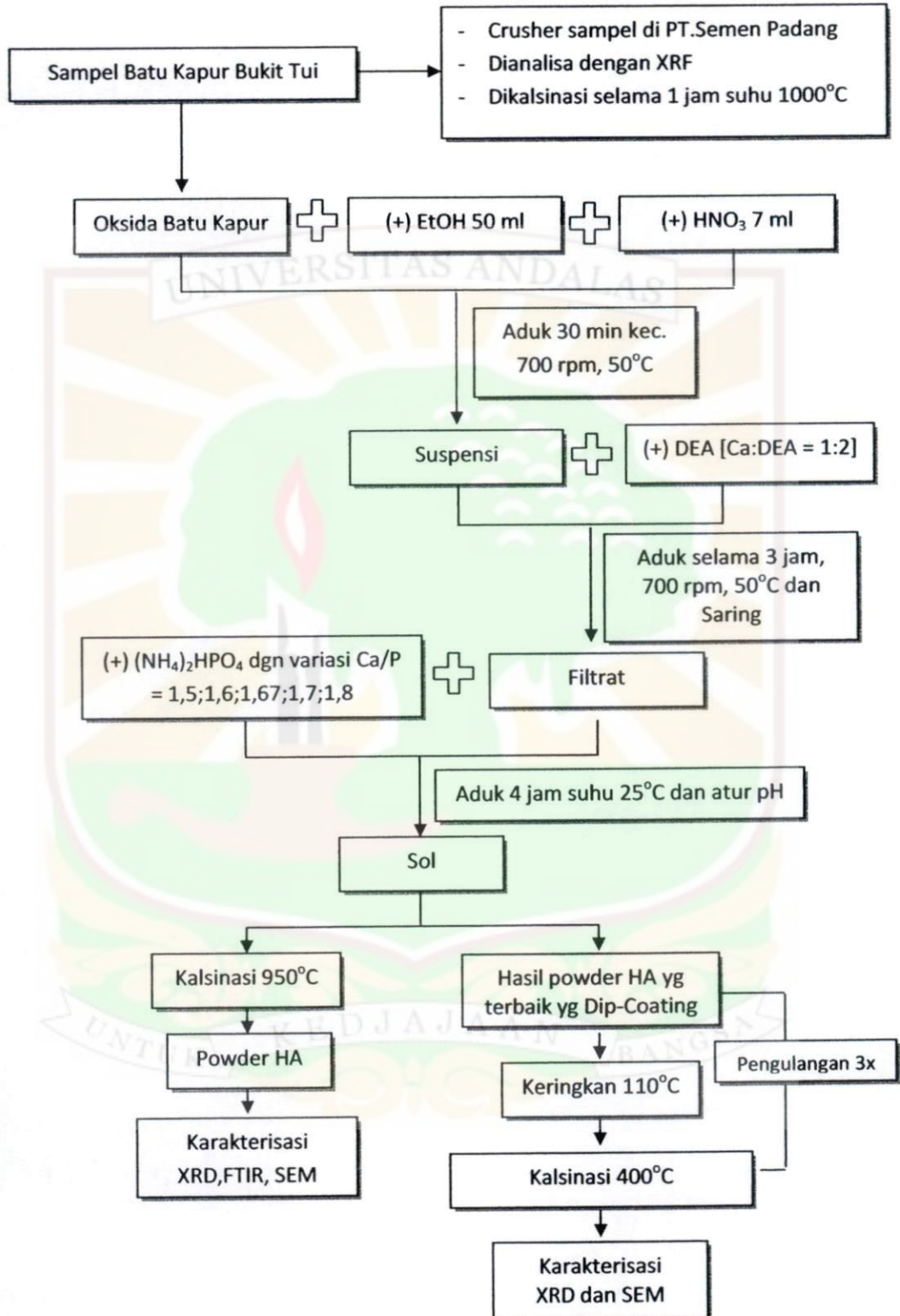
- Brinker C. J, Sol-Gel Transition in Simple Silicates, *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 48, 47.
- Brinker C. J, and Hurd Alan J, Fundamentals of sol-gel dip-coating, *J. Phys III France*, 1994, 4, 1231-1242.
- Bush J.G, 1998, *Determinative Mineralogy and Blow Pipy Analysis*, John Willey and Sons, Inc, Champman and Hall, 289.
- Carter C. B, and M. G, *Ceramic Materials, Science and Engineering*, Springer Science Business Media, LLC, New York, 2007, 644-645.
- Chong Liang, Zhaoyang Li, De'an Yang, Yuanyuan Li, Zi Yang, and William W. Lu, Synthesis of Calsium Phosphate / Calsium Sulphate Powder, *J. Materials Chemistry and Physics*, 2004, 88, 285-289.
- Costa Hermes de Souza, Pereira Magalhaes Marivalda, Mansur Herman Sander, Characterization of Calsium Phosphate Coating and Zinc Incorporation on the Porous Alumina Scaffolds, *Materials Research Vol 10*, 2007, 1, 27-29.
- Dachriyanus, 2004, *Analisis Senyawa Organik Secara Spektroskopi*, Andalas University Press, Padang. 21-25.
- Dinas Energi dan Sumber Daya Mineral Provinsi Sumatera Barat. 2008. *Informasi Potensi Sumber Daya Mineral dan Energi Provinsi Sumatera Barat*.
- Guigilemi M, and G. Carturan, Precursor for Sol-Gel Preparation, *J.Non Cryst Solid*, 1998, 100,16-30.
- Hassibi M, 1993, *Factors Affecting Quality of CaO*, 3rd International Sorbalyt Symposium, New Orleans, USA.
- Holowacz Iwona, Podbielska Halina, Bauer Joanna, and Ulatowska-Jarza Agnieszka, Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index of Tetraethylorthosilicate-based Sol-Gel Materials Depending On Ethanol Content, *Optica Applicata Vol. XXXV*. 2005, 4, 691 – 699.
- Jamarun Novesar, Harmileni dan Arief Syukri, *Sintesis Senyawa Apatite Dengan Menggunakan Batu Kapur Sebagai Sumber Kalsium*. Prosiding Semirata PTN Barat Bidang Ilmu MIPA. Universitas Andalas. 2010, 770 -777.

- Kannan S, J.H.G Rocha, J.M.G. Ventura, A.F. Lemos and J.M.F Ferreira, Effect of Ca/P of Precursors on The Formation of Different Calcium Apatite Ceramics-An X-Ray Diffraction Study, *Scripta Materialia*, 2005, 1259-1262.
- Klein L. C, and Garvey G. J, Kinetics of the Sol-Gel Transition, *Journal of Non Crystalline Solids*, 1980, 38, 46.
- 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.
- Lim N. H, Kassim A, and Huang N. M, Preparation and Characterization of Calcium Phosphate Nanorods Using Reverse Microemulsion and Hydrothermal Processing Routes, *Sains Malaysia*, 2010, 39 , 267 – 273.
- Liu Dean-Mo, Troczynski T, and Tseng Wenjea T, Water-based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite : Process Development, *Biomaterials*, 2001, 22 , 1721-1730
- Lee DD, Rey C, and Aiolo M, 1997, Synthesis of Reactive Amorphous Calcium Phosphate, *United States Patent 5676976*.
- M. Helena, M. Oliveira, L. Palhares, H. Sander, and W. Luiz, Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process, *J. Material Research*, 2004, 7 , 625-630.
- Mackay K, and W, Handerson, 2000, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6th Edition, Nelson Thomas Ltd, London.
- Mahabole M. P, Aiyer R. C, Ramakrishna C. V, Sreedhar B, and Khairnar R. S, Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic, *Journal of Bull. Mater. Sci*, 2005, 535-545.
- Mobasherpour M, Soulati Heshajin, A. Kazemdeh, M. Zakeri, Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 330-337.
- Nindhia T. G. Tirta, Proses Pembuatan Dan Karakterisasi Biomaterial Functionally Graded Material Hydroxyapatite- Sutra Dengan Teknik Pulsa Electric Current Sintering, *Jurnal teknologi Edisi no.2 Tahun XXI*, 2007, 111-116.
- Oates T, 1990, Lime and Limestone, *In Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry Germany*, 15, 247-261.

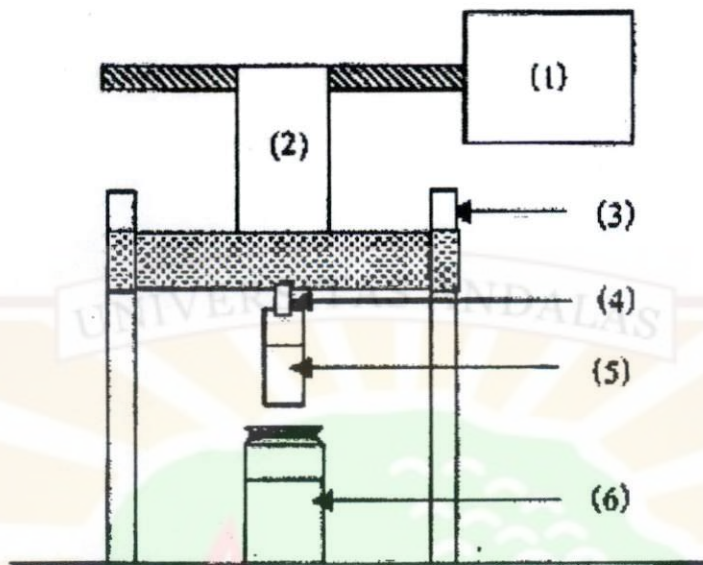
- Sampath Kumar T, S. I. Manjubala, and J. Gunasekaran, Synthesis of Carbonated Calcium Phosphate Ceramics Using Microwave Irradiation. *J. Biomaterial*, 2000, 1623-1629.
- Schmidt, Chemistry of Material Preparation by Sol-Gel, *J.Non Cryst Solids*, 1998, 100, 51-64.
- Skoog O. A, 1985, *Principles of Instrumental Analysis*. Edisi 3. Sounders Collage Publishing, USA.
- Sibilia J. P, 1996, *A Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*. 2 rd ed. Mc Graw Hill, USA. 143-174.
- Tkalcec E, Sauer M, Nonninger R, and Schmidt H, Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite Powders and Coating, *Journal of Materials Science*, 2001, 5253-5263.
- Ulmann's, 1987, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A 10. Chambridge. New York USA. 3-6.
- Utami Lisa, 2010, Pengaruh Kondisi Kalsinasi dan Penggunaan Prekursor yang Berbeda Pada Sintesis Senyawa Kalsium Fosfat Melalui Metode Pengendapan. *Tesis*. Padang. Universitas Andalas.
- Vallet R. M, dan Gonzalez C. J. M, Calcium phosphates as substitution of bone tissues, *Prog.Solid St.Chem*, 2002, 32, 1-31.
- Vazquez C. Guzman, Barba C. Pina, and Munguia N, Stoichiometric Hydroxyapatite Obtained By Precipitation and Sol-Gel Processes, *Revista Mexicana De Fisica*, 2005, 51 , 284-293.
- Weller M. T, 1994, *Inorganic Material Chemistry*, Oxford University Press, Tokyo. 15-25.
- Wenzel J, Trends in Sol-Gel Processing, *J.Non Cryst. Solids*, 1985, 73, 693-699.
- Yi G, and M. Sayer, Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films, *Ceramic Bulletin*, 1991, 3, 1281-1287.

Lampiran 1 : Skema Kerja Pengaruh Ratio Molar Ca/P Pada dip-Coating

Senyawa Kalsium Fosfat dari Batu Kapur Bukit Tui Dengan Metode Sol-Gel



Lampiran 2. 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 3. Perhitungan

1. Perhitungan jumlah kalsium oksida (CaO) (Prekursor Ca)

Diket : Mr CaO = 56 g/mol

Mol CaO yang akan dibuat = 0,05 mol

Dit : Massa CaO = ...?

Jawab : $g = mol \times BM$

$$\begin{aligned} g &= 0,05 \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol} \\ &= 2,8 \text{ g} \end{aligned}$$

Jadi pengambilan CaO sebanyak 2,8 g.

2. Perhitungan precursor Fosfat

Mr $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ = 132,05 g/mol

- **Ratio Ca/P = 1,5**

mol Ca : mol P

0,05 mol : 0,03333 mol

$$\begin{aligned} \text{Massa } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 &= 0,03333 \text{ mol} \times 132,05 \text{ g/mol} \\ &= 4,4016 \text{ g} \end{aligned}$$

- **Ratio Ca/P = 1,6**

mol Ca : mol P

0,05 mol : 0,03125 mol

$$\begin{aligned} \text{Massa } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 &= 0,03125 \text{ mol} \times 132,05 \text{ g/mol} \\ &= 4,1265 \text{ g} \end{aligned}$$

- **Ratio Ca/P = 1,67**

mol Ca : mol P

0,05 mol : 0,02994 mol

$$\begin{aligned}\text{Massa } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 &= 0,02994 \text{ mol} \times 132,05 \text{ g/mol} \\ &= 3,9535 \text{ g}\end{aligned}$$

- **Ratio Ca/P = 1,7**

mol Ca : mol P

0,05 mol : 0,02941 mol

$$\begin{aligned}\text{Massa } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 &= 0,02941 \text{ mol} \times 132,05 \text{ g/mol} \\ &= 3,8835 \text{ g}\end{aligned}$$

- **Ratio Ca/P = 1,8**

mol Ca : mol P

0,05 mol : 0,02777 mol

$$\begin{aligned}\text{Massa } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 &= 0,02777 \text{ mol} \times 132,05 \text{ g/mol} \\ &= 3,6681 \text{ g}\end{aligned}$$

3. Perhitungan jumlah DEA ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$)

Mr DEA ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) = 105,14 g/mol

ρ = 1,09 g/ml

Ca / DEA = 1 : 2

Molaritas DEA = 2 M

$$\begin{aligned}M &= \frac{\text{massa}}{\text{Mr}} \times \frac{1000}{\text{ml}} \\ 2 \text{ M} &= \frac{\text{massa}}{105,14 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{50} \\ \text{massa} &= \frac{2 \text{ M} \times 105,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 50}{1000} \\ \text{massa} &= 10,514 \text{ g}\end{aligned}$$

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

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

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

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

4. Perhitungan jumlah HNO_3

$$\rho \text{ HNO}_3 = 1,39 \text{ g/ml}$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi HNO}_3 \text{ 65\% (M}_1\text{)} &= \frac{\% \times 10 \times \rho}{M_r} \\ &= \frac{65 \times 10 \times 1,39 \text{ g/ml}}{63 \text{ g/mol}} \\ &= 14,34 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{Konsentrasi yang diinginkan (M}_2\text{)} = 2 \text{ M}$$

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

$$V_1 \times 14,34 \text{ M} = 50 \text{ ml} \times 2 \text{ M}$$

$$V_1 = 6,97 \text{ ml HNO}_3 \text{ 65 \%}$$

Jadi volume HNO_3 yang dibutuhkan 6,97 ml.

Lampiran 4. Perhitungan ukuran kristal senyawa apatite 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 $K\alpha$ (0,15405 nm)

β = FWHM (Full Width at Half Maximum) pada $2\theta \times (\pi/180)$

θ = Sudut Bragg

1. Ukuran kristal (Ca/P = 1,5)

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

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,282 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,615}{2}}$$

$$L = 28,83 \text{ nm}$$

2. Ukuran kristal (Ca/P = 1,6)

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,279 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,591}{2}}$$

$$L = 29,14 \text{ nm}$$

3. Ukuran kristal (Ca/P = 1,67)

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,385 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,668}{2}}$$

$$L = 21,12 \text{ nm}$$

4. Ukuran kristal ($\text{Ca/P} = 1,7$)

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,382 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,652}{2}}$$

$$L = 21,28 \text{ nm}$$

5. Ukuran kristal ($\text{Ca/P} = 1,8$)

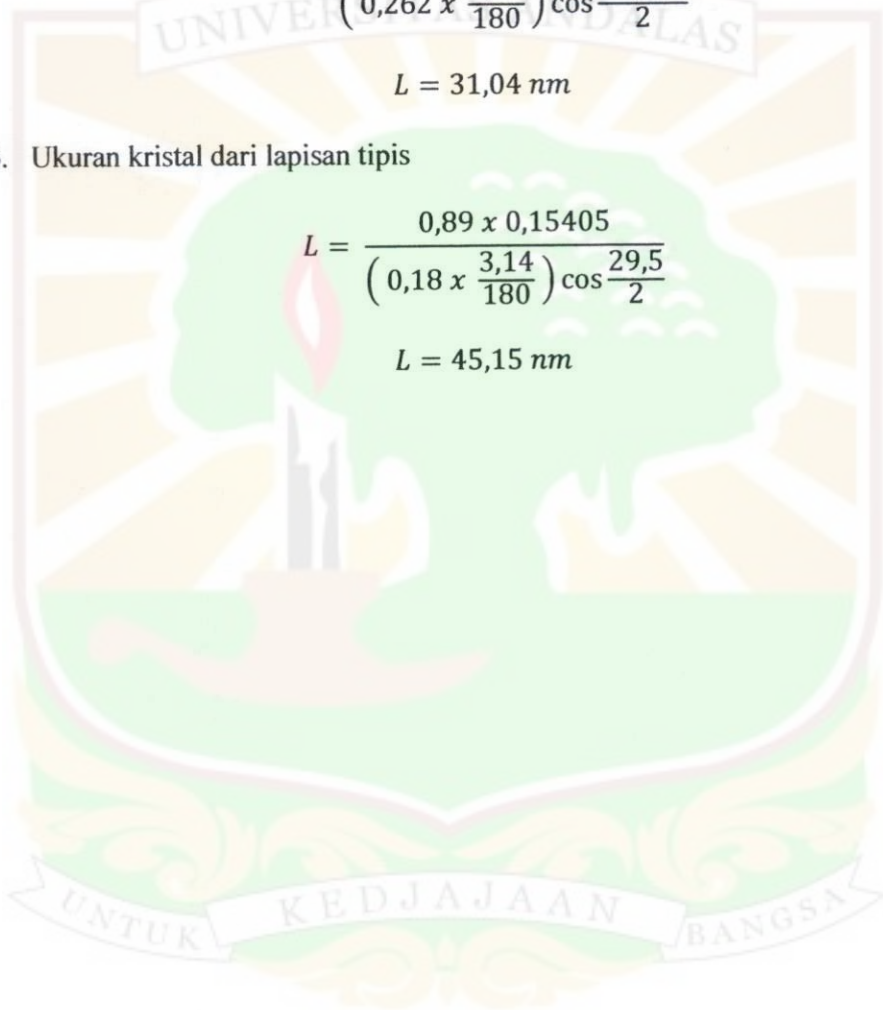
$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,262 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,813}{2}}$$

$$L = 31,04 \text{ nm}$$

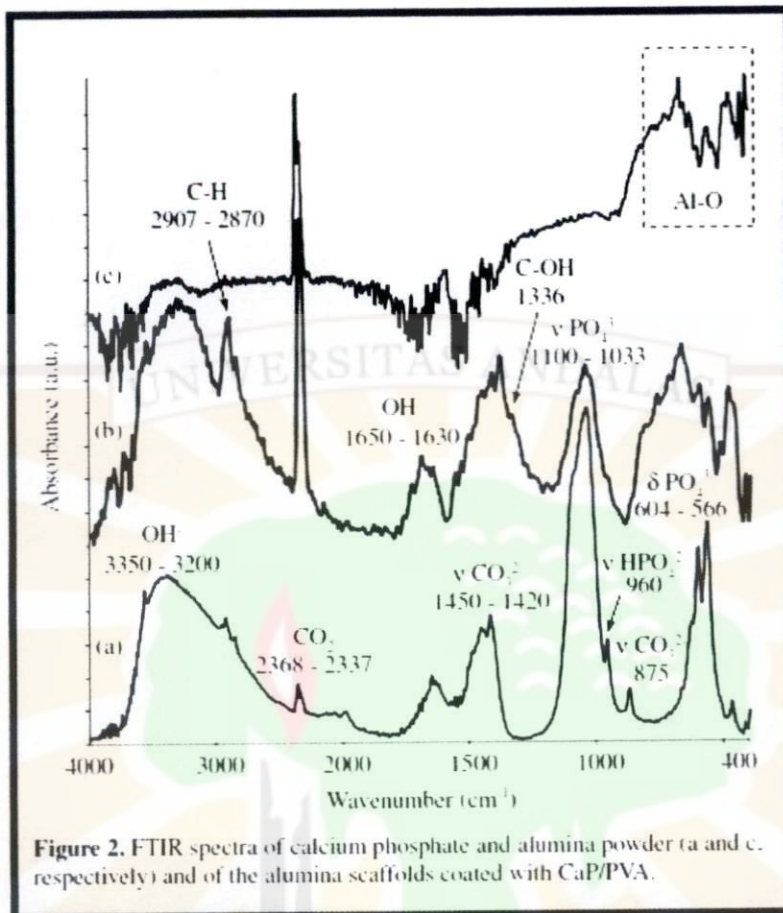
6. Ukuran kristal dari lapisan tipis

$$L = \frac{0,89 \times 0,15405}{\left(0,18 \times \frac{3,14}{180}\right) \cos \frac{29,5}{2}}$$

$$L = 45,15 \text{ nm}$$



Lampiran 5. Spektrum FTIR powder Kalsium Fosfat



Hasil FTIR Kalsium Fosfat (Hermes de Souza Costa et. al., 2007)

Lampiran 6. Data JCPDS – 740566 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – Hydroxyapatite]

PDF # 740566, Wavelength = 1.54060 (Å)

74-0566 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 1004.64

Volume(CD): 529.09

Dx: 3.153 Dm:

S.G.: P63/m (176)

Cell Parameters:

a 9.424 b c 6.879

α β γ

I/Cor: 1.06

Rad: CuK α 1

Lambda: 1.54060

Filter:

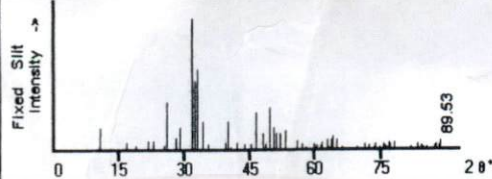
d-sp: calculated

ICSD #: 026205

Mineral Name:

Hydroxyapatite

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Calcium Hydroxide Phosphate
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Sudarsanan, K., Young, R.A., Acta Crystallogr., Sec. B, 25, 1534 (1969)



2 θ	Int-I	h	k	l	2 θ	Int-I	h	k	l	2 θ	Int-I	h	k	l
10.832	170	1	0	0	45.330	35	2	0	3	62.982	79	5	0	2
16.842	46	1	0	1	46.381	7	4	0	1	63.404	16	5	1	0
18.817	23	1	1	0	46.694	281	2	2	2	63.998	74	3	0	4
21.762	65	2	0	0	48.081	122	1	3	2	64.165	93	3	2	3
22.858	63	1	1	1	48.586	40	2	3	0	65.000	69	5	1	1
25.357	23	2	0	1	49.490	313	2	1	3	66.412	21	1	4	3
25.883	357	0	0	2	50.475	161	3	2	1	67.359	1	2	2	4
28.131	88	1	0	2	51.255	116	1	4	0	68.461	4	3	1	4
28.921	160	2	1	0	52.075	117	4	0	2	68.985	2	6	0	0
31.766	999	2	1	1	52.075	117	3	0	3	69.193	2	1	0	5
32.195	514	1	1	2	53.220	140	0	0	4	69.673	20	5	1	2
32.897	612	3	0	0	54.484	10	1	0	4	70.075	4	4	3	0
34.063	210	2	0	2	55.863	59	3	2	2	70.517	1	6	0	1
35.455	39	3	0	1	56.318	2	5	0	0	70.799	2	5	0	3
38.168	2	2	2	0	57.134	37	3	1	3	71.362	4	1	1	5
39.197	50	2	1	2	58.027	15	5	0	1	71.596	37	4	3	1
39.791	205	1	3	0	58.164	11	2	0	4	72.232	28	5	2	0
40.436	18	2	2	1	58.295	10	4	1	2	72.436	17	2	0	5
40.845	4	1	0	3	58.737	8	3	3	0	72.947	3	3	3	3
41.986	56	1	3	1	59.925	43	2	4	0	73.735	19	5	2	1
42.325	11	3	0	2	60.404	32	3	3	1	74.012	38	2	4	3
43.876	45	1	1	3	61.571	32	2	4	1	74.916	13	2	3	4
44.362	11	4	0	0	61.704	50	1	2	4	75.031	11	6	0	2

UNTUK

KEDJAJAAN

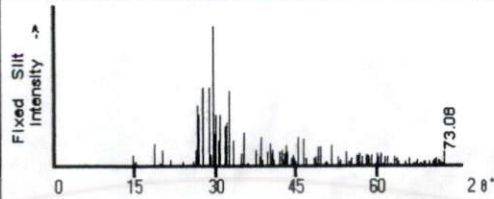
BANGSA

Lampiran 7. Data JCPDS – 712123 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – Calcium Phosphate)

PDF # 712123, Wavelength = 1.54060 (Å)

71-2123 Quality: C
 CAS Number:
 Molecular Weight: 254.10
 Volume[CD]: 1078.65
 D_x: 3.129 D_m: 3.120
 S.G.: P4₁ (76)
 Cell Parameters:
 a 6.684 b c 24.14
 α β γ

Ca₂P₂O₇
 Calcium Phosphate
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Webb, N.C., Acta Crystallogr., 21, 942 (1966)



I/Cor: 0.78
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54060
 Filter:
 d-sp: calculated
 ICSD #: 014313

2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l
13.236	1	1	0	0	30.551	176	2	0	4	42.046	91	1	1	10
13.736	2	1	0	1	30.791	358	2	1	2	42.046	91	3	0	3
14.664	77	0	0	4	31.912	283	1	2	3	42.533	113	2	1	8
15.139	34	1	0	2	32.100	296	1	1	7	42.746	34	3	1	0
17.232	5	1	0	3	32.557	532	1	0	8	42.918	85	1	3	1
18.760	157	1	1	0	32.557	532	2	0	5	43.210	143	2	0	9
19.119	4	1	1	1	33.424	173	1	2	4	43.210	143	3	0	4
19.803	18	1	0	4	34.869	80	2	0	6	43.356	97	1	0	11
20.160	103	1	1	2	35.285	229	1	2	5	43.429	84	1	3	2
21.790	45	1	1	3	36.047	13	1	0	9	44.271	51	1	3	3
22.699	5	1	0	5	37.440	107	2	0	7	44.422	75	2	2	6
23.893	29	1	1	4	37.440	107	1	2	6	44.762	51	3	0	5
25.822	24	1	0	6	38.048	8	2	2	0	45.021	28	0	0	12
26.365	107	1	1	5	38.237	62	2	2	1	45.389	189	1	2	9
26.652	425	2	0	0	38.558	196	1	1	9	45.389	189	1	3	4
26.911	362	2	0	1	38.799	38	2	2	2	45.529	200	1	1	11
27.674	553	2	0	2	39.720	91	1	0	10	46.356	91	2	0	10
28.905	545	2	0	3	39.720	91	2	2	3	46.548	182	2	2	7
29.122	74	1	0	7	39.876	67	2	1	7	46.548	182	3	0	6
29.122	74	1	1	6	40.230	154	2	0	8	46.884	53	1	3	5
29.575	999	0	0	8	40.453	78	3	0	0	48.425	52	2	1	10
29.867	226	2	1	0	40.633	109	3	0	1	48.618	59	3	1	6
30.100	363	2	1	1	40.981	44	2	2	4	48.913	20	2	2	8

UNTUK KEDJAJAAN BANGSA