

PENGARUH PERBANDINGAN MOLAR Ca/P DALAM PEMBUATAN LAPISAN TIPIS KALSIMUM FOSFAT DARI PREKURSOR $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MELALUI METODE SOL-GEL

Veni Dayu Putri

Program Studi Ilmu Keperawatan STIKES Payung Negeri Pekanbaru

Email : venidayu@yahoo.com

Submitted : 22-08-2016, Reviewed: 25-08-2016, Accepted: 22-09-2016

ABSTRAK

Pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dari kalsium nitrat tetrahidrad ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sebagai prekursor kalsium dan asam fosfat (H_3PO_4) sebagai prekursor fosfat dengan variasi perbandingan mol Ca/P 1.50 , 1.60 , 1.67 , 1.70 dan 1.80 melalui metode sol-gel telah dilakukan. Sol yang didapat dibakar pada suhu 1000°C sehingga terbentuk powder kalsium fosfat berwarna putih. Powder yang didapat dianalisis menggunakan Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscopy (SEM). Analisis FTIR menunjukkan adanya serapan gugus PO_4^{3-} , O-H, H_2O , CO_2 , dan $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Difraksi sinar-X dari powder yang terbentuk memberikan puncak pada sudut 2θ yang berbeda yaitu Calcium Pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dan Hydroxyapatite HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) pada perbandingan molar Ca/P 1.80 . Analisis SEM menghasilkan Hydroxyapatite dan Calcium Pyrophosphate dengan distribusi partikel yang tidak merata dan berbentuk spheric. Proses pelapisan dilakukan pada plat kaca yaitu pada perbandingan mol Ca/P 1.80 menggunakan metode dip-coating dan kemudian dipanaskan pada suhu 400°C . Hasil analisa XRD pada lapisan kalsium fosfat memperlihatkan bahwa senyawa yang terbentuk berbentuk amorf. Sedangkan analisis menggunakan SEM memperlihatkan bahwa lapisan tipis kalsium fosfat memiliki morfologi permukaan yang halus, rapat, homogen dan berbentuk spheric.

Kata kunci : kalsium fosfat, hydroxyapatite, dip-coating, metode sol-gel

ABSTRACT

Preparation a thin layer of calcium phosphate using tetrahidrad calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) as a precursor of calcium and phosphoric acid (H_3PO_4) as a precursor of phosphate with a variation of the mole ratio Ca/P 1.50; 1.60, 1.67, 1.70 and 1.80 through the sol-gel method have been done. Sol obtained burned at a temperature of 1000°C to form white powder of calcium phosphate. Powder obtained was analyzed using Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). FTIR analysis showed absorption PO_4^{3-} group, O-H, H_2O , CO_2 , and $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. X-ray diffraction from powder formed providing a peak at an angle 2θ different namely Calcium Pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) and Hydroxyapatite HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) at a molar ratio of Ca/P 1.80. Analysis of SEM produces Hydroxyapatite and Calcium Pyrophosphate with particle distribution is uneven and shaped spheric. The coating process performed on glass plates with mole ratio of Ca/P 1.80 using a dip-coating and then heated at a temperature of 400°C . XRD analysis on a layer of calcium phosphate showed that the compound formed shaped amorphous. While using

SEM analysis showed the morphology of thin layer of calcium phosphate are smooth, dense, homogeneous and shaped spheric.

Keywords : *calcium phosphate, hydroxyapatite, dip-coating, sol-gel method*

PENDAHULUAN

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).

Beberapa metode telah banyak dilakukan dalam sintesis *powder* HAP diantaranya dengan metode basah 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*. *Dip-coating* merupakan salah satu teknik pelapisan yang populer digunakan untuk mendapatkan lapisan tipis (J.Philipavicius *et al.*, 2008). 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. Kelebihan teknik *dip-coating* yaitu sedikit menggunakan prekursor sehingga dapat menurunkan biaya produksi, mudah dilakukan dan dapat dikerjakan pada suhu rendah. 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 digunakan kaca (*glass*) sebagai substrat pelapisan dengan penambahan surfaktan pada proses sintesis. Perlakuan ini mempengaruhi morfologi dan komposisi kalsium fosfat yang dihasilkan terhadap pembentukan kalsium fosfat.

Pada penelitian ini digunakan kalsium nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber kalsium dengan variasi perbandingan molar Ca/P yang berbeda yaitu 1.50 , 1.60 , 1.67 , 1.70 dan 1.80 serta aplikasinya pada lapisan tipis. Adapun tujuan dari penelitian ini adalah

untuk mengetahui pengaruh perbandingan molar Ca/P terhadap pembentukan senyawa kalsium fosfat dan mengetahui proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat dengan teknik *dip-coating*.

METODOLOGI

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode sol-gel. Senyawa prekursor kalsium yaitu kalsium nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ditimbang secara stoikiometri sebanyak 11,8 g (0,05 mol) dimasukkan ke dalam 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. 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.

Larutan fosfat ditambahkan ke dalam larutan asam fosfat secara perlahan dengan menggunakan buret dan di stirrer dengan kecepatan 700 rpm pada suhu 25°C. pH larutan diukur menggunakan kertas pH universal dan pH larutan dikontrol dengan penambahan NH_3 sampai pH nya 9. Stirrer dilakukan selama 4 jam hingga terbentuk sol. Sol yang didapat dikeringkan pada suhu 135°C selama 3 jam hingga menjadi gel dan kemudian dikalsinasi pada suhu 1000°C hingga terbentuk powder putih. Analisis XRD dilakukan untuk mengidentifikasi kalsium fosfat yang terbentuk yang selanjutnya hasil dari XRD ini digunakan untuk proses pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat.

Proses pelapisan dilakukan pada plat kaca yang sebelumnya telah dibersihkan dengan aquades, dibilas dengan etanol dan dikeringkan pada suhu 110°C selama 15 menit. Pelapisan dilakukan dengan mencelupkan plat kaca ke dalam sol, kemudian plat kaca ditarik dengan peralatan *dip-coating* dengan kecepatan 20 cm/menit. Plat kaca yang telah dilapisi dikeringkan pada suhu 110°C selama 15 menit. Proses pelapisan dilakukan berulang sebanyak 3 kali untuk mendapatkan ketebalan yang cukup untuk dikarakterisasi dan kemudian dipanaskan pada suhu 400°C selama 1 jam.

Karakterisasi FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi *powder* kalsium fosfat yang terbentuk dengan melihat serapan senyawa pada daerah radiasi *infrared* 400-4000 cm^{-1} . Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal. Sedangkan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan untuk menentukan morfologi dari permukaan sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pembuatan Kalsium Fosfat

Pembuatan senyawa kalsium fosfat dilakukan dengan menggunakan metoda sol-gel yang merupakan salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup mudah dan sederhana karena dilakukan melalui reaksi kimia pada suhu yang relatif rendah. Pembuatan kalsium fosfat ini dilakukan dengan melarutkan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam etanol dan ditambahkan dietanol amin (DEA) secara perlahan ke dalam larutan, setelah didapatkan filtrat ditambahkan larutan asam fosfat secara perlahan dengan perbandingan molar Ca/P 1.50, 1.60, 1.67, 1.70 dan 1.80 (pH larutan diatur 9 dengan menggunakan NH_4OH). Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Jamarun, Novesar dkk., 2009 pelarut yang digunakan dalam sintesis kalsium fosfat adalah air.

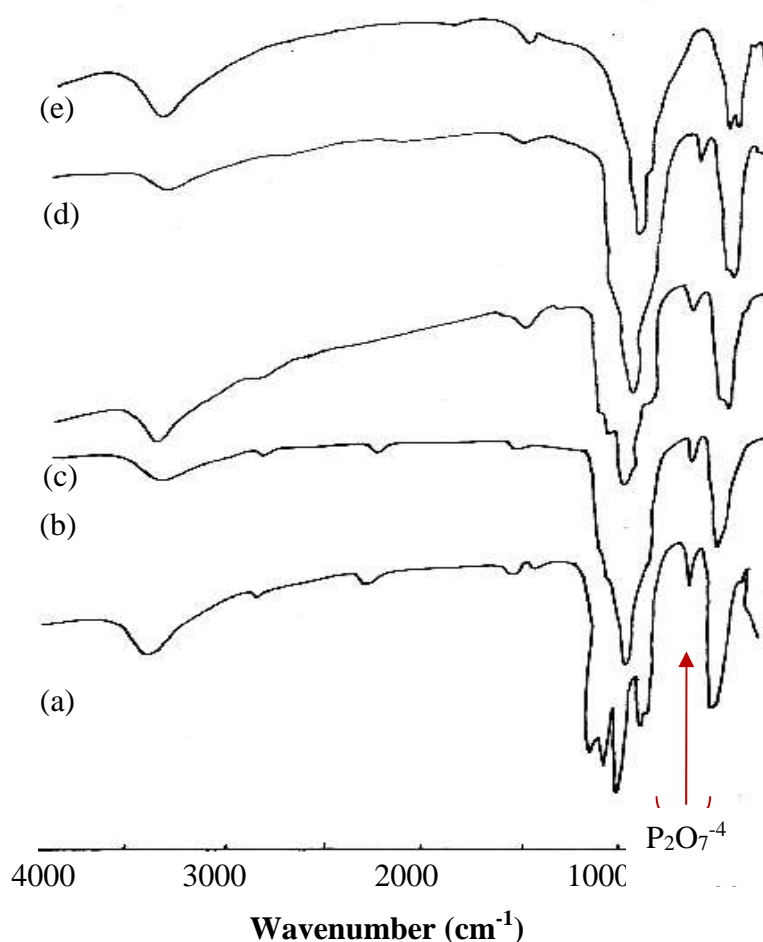
Pada penelitian ini proses sintesis dilakukan dengan menggunakan etanol karena memiliki daya adhesi yang lebih bagus daripada air, sehingga sifat ini baik untuk proses pelapisan. Holowacz, Iwona *et al.*, 2005 juga telah menjelaskan bahwa untuk sintesis suatu material melalui metoda sol-gel, alkohol adalah pelarut yang baik untuk digunakan.

2. Analisis Powder Kalsium Fosfat

2.1 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi, komposisi kimia dan vibrasi ikatan dalam suatu senyawa. Analisis ini merupakan langkah awal untuk membuktikan apakah senyawa yang dihasilkan mengandung molekul yang diinginkan atau tidak. Vibrasi spektroskopi dapat memberikan informasi lingkungan kimia dari fosfat, molekul air dan ion hidroksida. Analisis FTIR dilakukan pada daerah 400-4000 cm^{-1} .

Berdasarkan analisis FTIR pada Gambar 1 pada perbandingan molar Ca/P 1.50(a) ; 1.60(b) ; 1.67(c) dan 1.70(d) menghasilkan senyawa *apatite*. Hal ini dilihat dari kesamaan puncak spektrum FTIR nya. Pada daerah sekitar 563 – 604 cm^{-1} merupakan daerah bending P-O pada gugus PO_4^{3-} dan pada daerah sekitar 943 – 1210 cm^{-1} merupakan daerah stretching P-O dari PO_4^{3-} .



Gambar 1. Spektrum FTIR powder kalsium fosfat pada variasi molar Ca/P (a) 1.50, (b) 1.60, (c) 1.67, (d) 1.70, (e) 1.80

Daerah sekitar 3439 – 3461 cm^{-1} merupakan daerah serapan O-H, sedangkan pada daerah sekitar 1635 – 1644 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 P_2O_7 .

Pada perbandingan molar Ca/P 1.80 (Gambar 1e), 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.

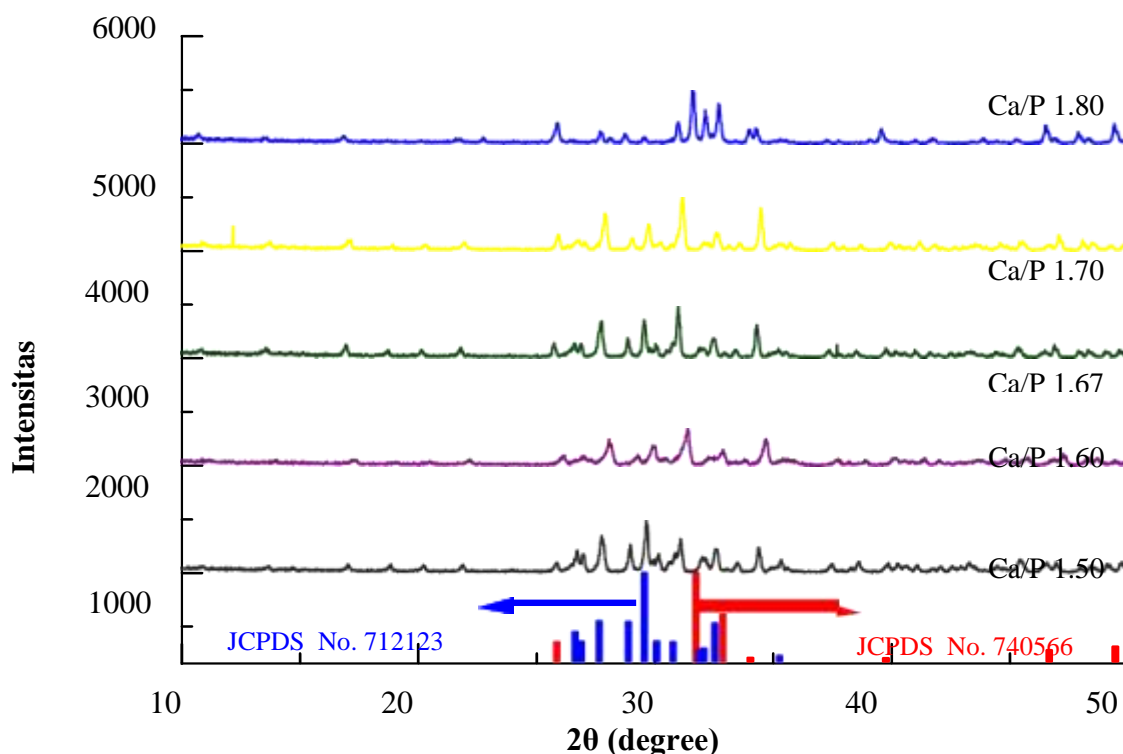
Berbeda dengan spektrum sebelumnya pada perbandingan molar Ca/P 1.50, 1.60, 1.67 dan 1.70, pada Ca/P 1.80 ini tidak ditemukannya serapan gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pada daerah sekitar 727 cm^{-1} . Spektrum FTIR yang seperti ini mempunyai kesamaan dengan hasil FTIR dari penelitian Sheng-Min Zhang (2005) yang melakukan sintesis partikel *hydroxyapatite*.

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). Senyawa yang dihasilkan dibandingkan dan diperkuat menggunakan JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Gambar 2 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*, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

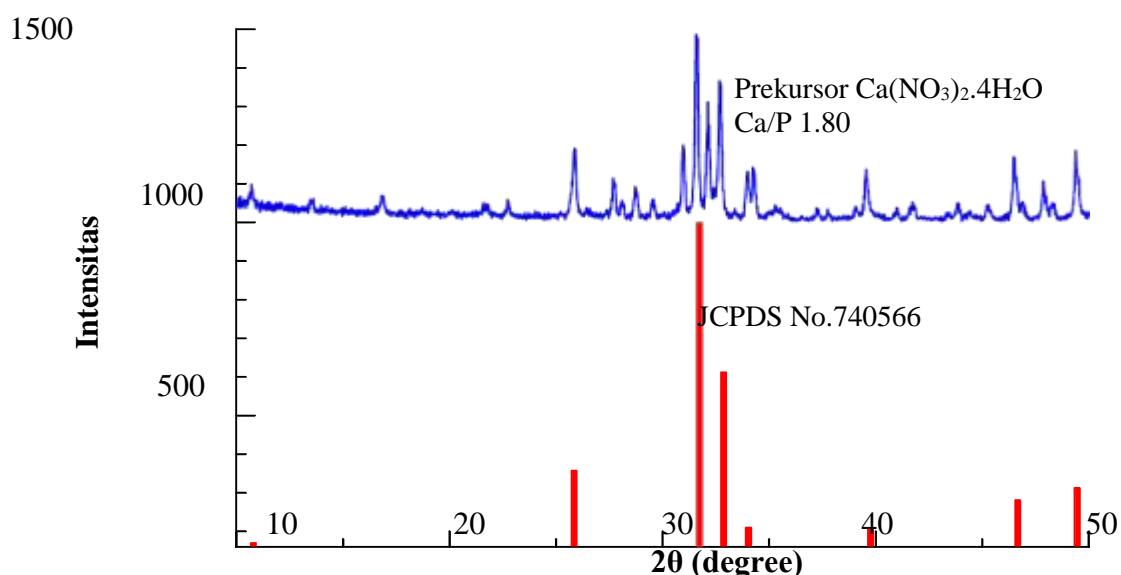
Pada *powder* kalsium fosfat dengan perbandingan molar Ca/P 1.50 ditemukan puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi pada sudut $2\theta = 29,61^\circ$ dan merujuk pada JCPDS No. 712123 nilai hkl nya adalah (0 0 8). Puncak yang lain berada pada sudut $2\theta = 27,74^\circ$; $28,94^\circ$ dan $26,72^\circ$. 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 pada perbandingan molar Ca/P 1.50 adalah *Calcium Pyrophosphate* dan *hydroxyapatite*.



Gambar 2. Pola XRD powder kalsium fosfat 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 3.

**Gambar 3. Pola XRD powder pada Ca/P 1.80**

Mengacu pada JCPDS No. 740566 maka produk yang terbentuk pada *powder* kalsium fosfat pada perbandingan molar Ca/P 1.80 adalah *hydroxyapatite*. 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. 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 3) adalah 38 nm .

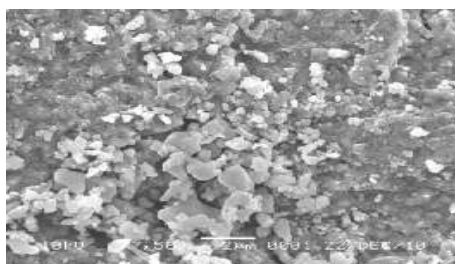
Tabel 1. Ukuran kristal kalsium fosfat dengan prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berdasarkan Scherrer's Formula

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

2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

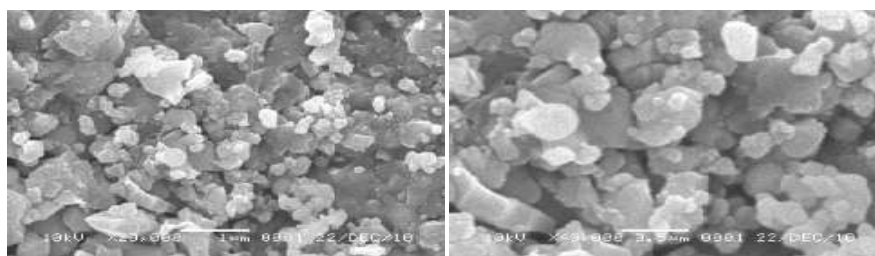
SEM merupakan analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi morfologi permukaan sampel, dengan cara menembaki permukaan sampel dengan elektron. Pada dasarnya analisis permukaan melibatkan radiasi permukaan dengan sumber energi (foton, elektron atau ion) yang cukup untuk menembus dan menimbulkan beberapa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

Pengukuran SEM dilakukan terhadap sampel *powder* dari kalsium fosfat dengan perbandingan molar Ca/P 1.80. Dilakukan analisis pada sampel *powder* ini didasarkan pada hasil analisis XRD sampel *powder* yang telah didapatkan, yang menghasilkan produk dominan yaitu *hydroxyapatite* dan *calcium pyrophosphate*.



Gambar 4. SEM *powder* kalsium fosfat pada perbandingan molar Ca/P 1,80 (perbesaran 7.500x)

Dari Gambar 4 dan 5 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 pada permukaan disebabkan karena proses pengadukan selama proses sintesis tidak sempurna sehingga partikel larutan tidak tersebar merata.



Gambar 5. SEM *powder* kalsium fosfat pada Ca/P 1.80 dengan perbesaran 20.000x dan 40.000x

Selain itu hal ini juga disebabkan karena proses kalsinasi *powder* dilakukan pada suhu tinggi yaitu 1000 $^\circ\text{C}$ yang meningkatkan aktivitas pertumbuhan partikel sehingga partikel memiliki kecenderungan untuk bergabung membentuk gumpalan. Hasil SEM yang didapat ini sama dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Lazar, *et al*, ketika *powder* dikalsinasi pada

suhu 1000°C, teramati gumpalan partikel dengan ukuran yang hampir sama, dimana menurut Lazar, *et al* kalsinasi pada 1000°C mulai terjadi peningkatan ukuran partikel sehingga terjadi penurunan area permukaan spesifik.

3. Pembuatan Lapisan Tipis Kalsium Fosfat

Kalsium fosfat yang digunakan untuk pembuatan lapisan tipis didasarkan pada hasil analisis XRD pada sampel powder yaitu pada Ca/P 1.80.



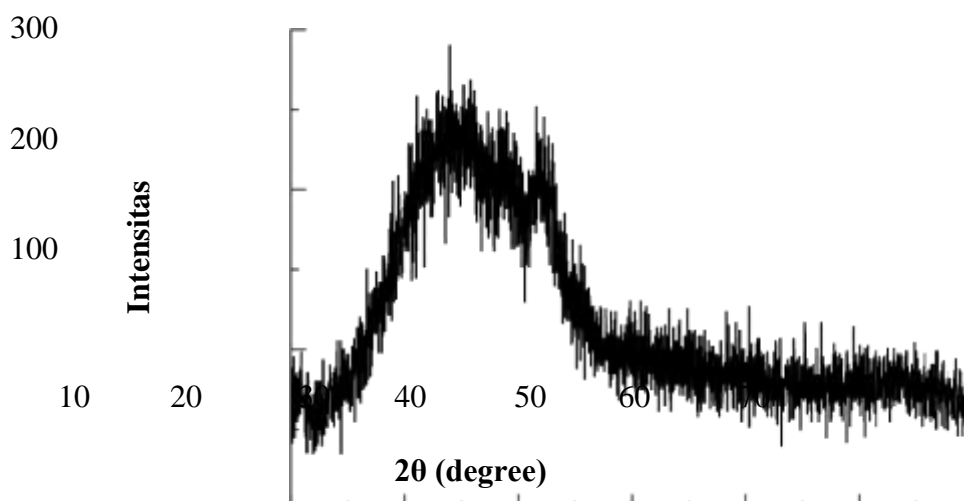
Gambar 6. Foto lapisan tipis kalsium fosfat dari Ca/P 1.80

Dari Gambar 6 dapat dilihat bahwa lapisan tipis kalsium fosfat dengan Ca/P 1,80 memiliki permukaan yang halus, tipis dan bening.

4. Analisis Lapisan Tipis Kalsium Fosfat

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 hanya sampel lapisan tipis kalsium fosfat dengan Ca/P 1.80 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 diaplikasikan pada bidang biomedis. Sehingga hanya sampel yang memiliki permukaan halus, bening atau berwarna putih akan dianalisa lebih lanjut.



Gambar 7. Pola XRD lapisan tipis kalsium fosfat pada perbandingan molar Ca/P 1.80

Dari Gambar 7 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* tidak bisa digunakan pada pemanasan lapisan tipis ini karena pada suhu 1000°C tersebut kaca akan meleleh.

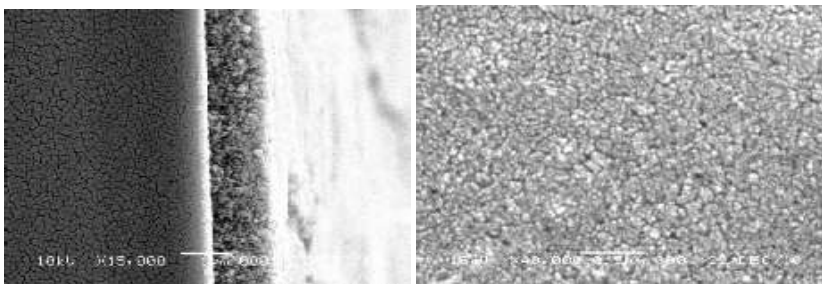
Pada Gambar 7 di atas dapat dilihat terbentuknya puncak-puncak kecil yang halus. Puncak-puncak tersebut adalah puncak dari kaca sebagai substrat yang digunakan pada proses pelapisan ini. Sebelumnya Koseoglu, Nihat C *et al.*, 2009 telah melakukan sintesis HAP pada *glass film* dan ditemukan bahwa pada suhu 600°C puncak kaca akan lebih banyak terbentuk daripada puncak *apatite*, sehingga pemanasan pada suhu 400°C merupakan salah satu langkah yang di ambil untuk mencegah kristalisasi kaca.

4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

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 yaitu lapisan tipis kalsium fosfat dengan Ca/P 1.80.



Gambar 8. Foto SEM permukaan lapisan tipis kalsium fosfat pada perbandingan molar Ca/P 1.80



(a)

(b)

Gambar 9. Foto SEM lapisan tipis kalsium fosfat secara (a) *cross section* plat kaca dengan perbesaran 15.000x dan (b) 40.000x

Gambar 9(a) yang merupakan foto SEM lapisan tipis kalsium fosfat yang dilihat dari samping (*cross section*). Lapisan tipis yang terbentuk cukup rata dan memiliki ketebalan yang homogen yaitu sekitar 0,92 – 1,17 μm serta mengkilat. Gambar 9(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*. Sampel dengan ukuran partikel 0,3 – 1 μm bagus digunakan untuk aplikasi biomedis (Liu, Dean Mo *et al.*, 2001).

SIMPULAN

Analisis FTIR powder kalsium fosfat pada perbandingan mol Ca/P 1.80 memperlihatkan model karakteristik vibrasi gugus PO_4^{3-} , OH^- , CO_2 dan H_2O . sedangkan spektrum gugus $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tidak teramati. Hasil spektrum XRD sampel *powder* menunjukkan bahwa kalsium fosfat dari prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan molar Ca/P 1.80 diperoleh produk *hydroxyapatite* HAP. Dan hasil foto SEM *powder* kalsium fosfat pada perbandingan Ca/P 1.80 menghasilkan patikel berbentuk *spheric* dengan ukuran 38nm. Pembuatan lapisan tipis kalsium fosfat didasarkan pada hasil analisis XRD pada sampel powder dimana pada perbandingan molar Ca/P 1.80 diperoleh hasil yang domain yaitu HAP. Analisis XRD lapisan tipis kalsium fosfat menunjukkan bahwa senyawa masih berbentuk *amorf*. Sedangkan dari hasil dari foto SEM diperoleh lapisan tipis kalsium fosfat yang lebih bagus dari sampel *powder* karena produk yang terbentuk lebih tipis, halus dan homogen dengan ukuran partikel 0,03 – 0,06 μm .

DAFTAR PUSTAKA

- Carter, C. B. dan Norton, M. G. 2007. *Ceramic Materials, Science and Engineering*. Springer Science Business Media, LLC. New York. Pp 644-645.
- Hai H. Pham, Ping Luo, François Génin, Alekha K. Dash. 2002. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Ciprofloxacin Delivery Systems by Precipitation and Spray Drying Technique. *AAPS PharmSciTech*. 3(1). Pp 1-9.
- Holowacz, Iwona, Halina Podbielska, Joanna Bauer. 2005. Viscosity, surface tension and refractive index of tetraethylorthosilicate-based sol-gel materials depending on ethanol content. *J. Optica Applicata*. 35(4). Pp 691–699.
- J. Philipavicius, I. Kazadojev, A. Beganskiene, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis, A. Kareiva. 2008. Hydrophobic Antireflective Silica Coatings via Sol-Gel Process. *Materials Science (Medziagotyra)*. 14. Pp 283-287.
- Koseoglu, Nihat C, Aligul Buyukaksoy, Ahmet Y. Oral, Muhammed H. Aslan. 2009. Hydroxyapatite/Bioactive Glass Films Produced by a Sol-Gel Method : In Vitro Behavior. *J. Advanced Engineering Materials*. 11(11). Pp 194-199.
- Kottaisamy, M., Jagannathan, R., Jeyagopal, P., Rao, R. P., dan Narayanan, R. L. 1994. 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*. 27. Pp 2210–2215.
- Lazar, S. M. Chunha., V Ussui., E. Francio., N.B. deLima., A.H.A. Bressiani. 2006. Effect of Calcination Conditions on Phase Formation of Calcium Phosphates Ceramics Synthesized by Homogenous Precipitation. *J. Materials Science*. 530-531. Pp 612-617.

Liou, S. C., Chen, S. Y. 2002. Transformation mechanism of different chemically precipitated apatitic precursor into β -tricalcium phosphate upon calcination. *J. Biomaterials*. 23. Pp 4541-4547.

Liu, Dean-Mo, T. Troczynski, Wenjea J. Tseng. 2001. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite : process development. *J Biomaterials*. 22. Pp 1721–1730.

Morales., Gomez J, J. Torrent-Burgues, T. Boix, J. Fraile, R. Rodriguez-Clemente. 2001. *Precipitation of Stoichiometric Hydroxyapatite by a Continuous Method*. *Cryst. Res. Technol.* 36. 15–26.

Jamarun, Novesar., Harmileni., Arief, Syukri. 2009. Pengaruh Ration Molar Ca/P pada Sintesis Senyawa Apatite menggunakan Batu Kapur Alam sebagai Sumber Kalsium. *Proseding Semirata PTN Barat*. 1. Pp 770–777.

Sheng-Min,Zhang. 2005. *Fabrication and Characterization of Nano- hydroxyapatite/PDLLA Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering*. China.

Tkalcec, E., M. Sauer, R. Nonninger, H. Schmidt. 2001. Sol-gel-derived hydroxyapatite Powders and Coatings. *J. Materials Science*. 36. Pp 5253– 5263.

Vallet, R. M. dan Gonzalez, C. J. M. 2002. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog.Solid St. Chem*. 32. P p 1-31

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