SINTESIS DIKALSIUM FOSFAT ANHIDRAT UNTUK PREKURSOR BAHAN KERAMIK APATIT DARI BAHAN ALAM

*Synthesis of Anhydrous Dicalcium Phosphate for Precursor of Natural
Ceramic Apatite Material*

M. Syaifun Nizar*, Rizky Berliana W*, Kristanto Wahyudi*

*) Kontributor Utama, **) Kontributor Anggota

Balai Besar Keramik

Jln. Jend Ahmad Yani No 392, Bandung, Indonesia

Naskah masuk : 26 November 2020, Revisi: 30 Desember 2020, Diterima: 11 Januari 2021

ABSTRAK

B

ahan dikalsium fosfat merupakan salah satu bahan apatit yang digunakan untuk prekursor pembuatan bahan apatit lain seperti trikalsium fosfat, tetrakalsium fosfat, dan hidroksiapatit.

Bahan apatit tersebut memiliki kegunaan yang cukup luas di bidang medis dan industri farmasi. Penelitian ini bertujuan untuk menyiapkan bahan dikalsium fosfat dari bahan baku mineral kapur alam dengan metode yang mudah diterapkan untuk skala produksi industri. Dikalsium fosfat dibuat dengan cara presipitasi basah pencampuran asam fosfat dan *slaked lime* atau kalsium hidroksida dengan pengaturan suhu reaksi sekitar 60°C dan pH 3-4 dan pengeringan dilakukan pada suhu sekitar 180°C. Bahan yang dihasilkan diuji kandungan mineral dengan XRD dan EDX. Perhitungan semi kuantitatif bahan hasil sintesis mengandung lebih dari 90% dikalsium fosfat anhidrat, sisanya adalah mineral apatit lain. Bahan dikalsium fosfat ini sudah bisa digunakan sebagai prekursor pembuatan bahan apatit.

Kata Kunci: kapur, asam fosfat, apatit, dikalsium fosfat anhidrat, prekursor

ABSTRACT

D

icalcium phosphate is one of the apatite materials used for precursors to synthesize other apatite materials such as tricalcium phosphate, tetracalcium phosphate, and hydroxyapatite.

Apatite materials are widely used in the medical field and pharmaceutical industry. This study aims to prepare dicalcium phosphate from natural limestone as a precursor for apatite with an easy-to-apply method for industrial scale. Wet precipitation process was performed to prepare dicalcium phosphate from phosphoric acid and slaked lime or calcium hydroxide with reaction temperature control at around 60°C and at pH of 3-4, then drying is carried out at about 180°C. The product is characterized for its mineral content by XRD and EDX. Semi-quantitative calculation of the synthesized material

contains more than 90% dicalcium phosphate anhydrous, the rest is other apatite minerals. It can be used as a precursor for apatite production.

Keywords: *slaked lime, phosphoric acid ,apatite, dicalcium phosphate anhydrous, precursor.*

I. PENDAHULUAN

Dikalsium fosfat anhidrat (DCPA) merupakan salah satu keluarga senyawa apatit. Bahan apatit lainnya yaitu trikalsium fosfat, tetrakalsium fosfat dan hidroksiapatit [1]. Penggunaan bahan tersebut di dunia medis dan farmasi saat ini sudah cukup luas, misalnya untuk bahan semen tulang, *scaffold* tulang, pembuatan tulang buatan, obat, dan juga *drug carrier* [2]. Beberapa semen gigi dan *scaffold* menggunakan bahan dikalsium fosfat sebagai salah satu komponennya bersamaan dengan komponen apatit lain karena memiliki karakteristik *bio-resorbable* yang tinggi sehingga bersifat bio-kompatibel dan juga osteo-kompatibel [3][4]. Di industri farmasi, bahan dikalsium fosfat digunakan sebagai perekat dan pengisi pada tablet dan kapsul.

Batu kapur yang melimpah di Indonesia berpotensi sebagai bahan baku untuk sintesis material yang digunakan pada industri biomaterial dan farmasi. Pengolahannya

menghasilkan nilai tambah yang tinggi karena saat ini di Indonesia permintaan untuk bahan biomaterial dan *fine chemical* untuk farmasi masih ketergantungan dari bahan impor [5]. Bahan dikalsium fosfat digunakan untuk industri pangan, kimia, medis dan farmasi, akan tetapi aplikasi yang menunjukkan peningkatan nilai tambah yang signifikan adalah untuk keperluan medis dan farmasi. Maka dari itu perlu dikembangkan teknologi yang sesuai untuk mengembangkan industri medis dan farmasi berbasis kapur yang menghasilkan bahan-bahan dengan taraf sesuai standar medis dan farmasi.

Senyawa dikalsium fosfat memiliki perbandingan Ca/P 1:1, sehingga bahan ini dapat digunakan sebagai prekursor senyawa apatit lain dengan cara menambahkan kadar kalsium agar memiliki perbandingan molar lebih tinggi dari Ca/P 1:1 yang sesuai dengan senyawa apatit yang diinginkan [6]. Teknologi pembuatan produk apatit sebelumnya

menggunakan umpan bahan baku ke dalam reaktor yang berbeda-beda untuk setiap produk apatit, sedangkan dengan menerapkan teknologi pada tulisan ini umpan bahan baku biasa dibuat sederhana atau hanya satu macam saja akan tetapi keluaran produk apatit bisa bervariasi, untuk membuat produk apatit dibuat dengan satu alur jalur produksi yang unik untuk setiap produk. Teknologi ini tidak hanya menghasilkan satu jenis bahan, akan tetapi mendorong terciptanya industri bahan-bahan medis dan farmasi yang lain [7]. Bahan dikalsium fosfat merupakan salah satu bahan dasar yang dapat dijadikan prekursor untuk bahan *fine chemical* berbasis kapur atau bahan apatit. Dengan mengatur proses produksi yang dimodifikasi sesuai dengan kebutuhan, teknologi pembuatan dikalsium fosfat ini dapat dijadikan landasan untuk pembuatan bahan apatit lain [7]. Masing-masing bahan apatit tersebut memiliki fungsi dan karakteristik yang berbeda-beda yang dapat digunakan sesuai dengan kebutuhan aplikasi yang akan diterapkan akan tetapi proses dasar pembuatannya secara garis besar dapat dihimpun dan dikelompokkan sesuai dengan keperluan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk

menyiapkan teknologi pembuatan prekursor DCPA sebagai bahan dasar untuk pembuatan bahan apatit lain dengan penyederhanaan teknologi sintesis yang sudah ada, dimana teknologi sebelumnya bahan baku apatit dapat berbeda-beda garam kalsium dan sumber fosfatnya untuk tiap produk apatit yang berbeda, yaitu penyederhanaan sumber bahan baku untuk membuat prekursor yang bisa diolah untuk sintesis produk apatit lain sehingga *line* produksi pembuatan apatit dapat dibuat paralel untuk dapat membuat berbagai macam produk apatit berbeda dengan teknologi saat ini dengan *line* produksi satu produk apatit satu *line* produksi.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan yang digunakan untuk pembuatan dikalsium fosfat adalah *slaked lime* dari kapur alam yang berasal dari Cirebon dan Padalarang dengan kemurnian diatas 68% kadar berat, dan asam fosfat teknis dengan kadar 85% berat. Bahan *slaked lime* diukur kadar air untuk menentukan jumlah perbandingan mol jumlah asam fosfat yang akan dicampurkan. Rata-rata pengukuran kadar air *slaked lime* berkisar antara 68-77% menjadi dasar perhitungan jumlah asam fosfat yang akan dipakai. Asam fosfat yang dipakai

memiliki kadar 85% berat yang diencerkan dengan akuades menjadi 4 kali volume. Jumlah mol kalsium dan fosfat dihitung dengan perbandingan Ca/P 1:1. Kalsium hidroksida dicampurkan dengan asam fosfat dengan cara titrasi asam fosfat dengan kecepatan yang lambat, reaksi titrasi ini terjadi proses presipitasi basah pada suhu 60°C-80°C [8] pH 3-4 dan 10-11 [9] dengan pengadukan selama 6 jam. Setelah diaduk, campuran tersebut diendapkan selama 12 jam lalu dikeringkan pada suhu 180°C.

Setelah kering bahan tersebut diayak sampai dengan 200 *mesh*.

Reaksi kimia pada saat titrasi adalah sebagai berikut :

Produk reaksi tersebut dikarakterisasi menggunakan *X-ray diffraction* untuk melihat fasa mineral dan menghitung secara semi kuantitatif kadar dikalsium fosfat. Uji *Energy Dispersive X-ray* dilakukan untuk mengetahui perbandingan Ca/P bahan dikalsium fosfat hasil sintesis. Sampel bahan DCPA komersial diuji juga sebagai perbandingan.

Gambar 1. Diagram alir proses pembuatan dikalsium fosfat

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampel nomor 1 adalah sampel kalsium hidroksida yang dikeringkan

pada temperatur 180°C tanpa dicampur dengan asam fosfat sebagai sampel kontrol, untuk melihat perubahan kandungan bahan kalsium

yang dipanaskan dan juga melihat perubahan kalsium hidroksida yang berubah menjadi CaCO_3 . Pada Tabel 1 dihitung kandungan mineralnya

menggunakan pendekatan semi kuantitatif metode *Rietveld* dari difraktogram XRD.

Tabel 1. Hasil perhitungan semi-kuantitatif XRD.

No Sampel	Kuantitas Fasa Mineral (% berat)				
	CaCO_3	CaOH_2	DCPD	DCPA	CaO
1	63,05	35,34	0,75	0,55	0,3
2	60,00	38,00	1,00	1,00	-
3	45,61	52,10	1,86	0,49	-
4	-	0,16	1,41	98,23	-

Sampel no 1 mengandung fasa kalsit 63,05% karena bahan kalsium hidroksida kehilangan air sehingga berubah menjadi kalsit. Fasa kalsium hidroksida masih tersisa sebanyak 35,34%. Proses pengeringan dapat mengurangi kadar air cukup signifikan. Analisis sampel kontrol ini untuk melihat perbandingan apakah ada kalsium hidroksida yang tersisa pada sampel yang dicampur dengan asam fosfat.

Sampel nomor 2 merupakan sampel komersial dikalsium fosfat. Sampel ini diuji untuk melihat kandungan dan bentuk difraktogram XRD yang akan dibandingkan dengan hasil uji sampel produk hasil sintesis. Kandungan sampel komersial adalah 60% dikalsium fosfat anhidrat dan 38% dikalsium fosfat dihidrat. Dikalsium fosfat dihidrat mengandung molekul air

hidrat $2\text{H}_2\text{O}$ yang akan hilang karena pemanasan menjadi dikalsium fosfat anhidrat. Struktur kristal keduanya berbeda, dikalsium fosfat dihidrat berstruktur kristal monoklinik sedangkan dikalsium fosfat anhidrat berstruktur triklinik. Oleh karena itu, keduanya memiliki difraktogram XRD yang berbeda.

Sampel No.3 merupakan hasil sintesis dari campuran perbandingan mol sesuai stoikiometri Ca/P 1:1, pH yang terukur pada akhir reaksi sekitar 10-11 atau bersifat basa. Pada Tabel 1 kandungan yang dimiliki sampel No. 3 masih dominan kalsit dan kalsium hidroksida, sedangkan dikalsium fosfat masih dibawah 2%. Maka dari itu percobaan diulang dengan metode yang sama akan tetapi dengan penambahan asam fosfat berlebih yaitu pada sampel nomor 4. Hasil

sintesis sampel dikalsium fosfat yang paling tinggi hasil kadar DCPA-nya adalah sampel nomor 4.

Sampel DCPA nomor 4, yang disintesis dengan suhu 40-80°C dengan pH 10-11 dengan rasio mol Ca/P 1 :1 akan tetapi ditambahkan asam fosfat berlebih sampai pH campuran 3-4 menghasilkan kadar DCPA yang paling banyak yaitu diatas 95%. Analisis semi kuantitatif dilakukan dengan menggunakan *software* Profex berbasis *Rietveld refinement* [11]. Ada kemungkinan asam fosfat yang direaksikan tidak dapat bereaksi semua dengan kalsium hidroksida sesuai dengan reaksi stoikiometri, terdapat asam fosfat yang terlarut dalam air yang belum bereaksi dan hilang setelah dikeringkan pada suhu lebih dari 212°C [12]. Indikator telah terjadi reaksi mudah diamati pada reaksi pencampuran basa kuat dan asam lemah ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan asam fosfat) adalah dari nilai pH produk atau endapan yang semakin mendekati asam, terjadi peningkatan suhu reaksi mencapai 80°C atau reaksi

eksotermis. Pada pH 3-4 reaksi sudah mulai menurun, yaitu sedikit buih dan suhu cenderung turun tidak ada lagi reaksi eksotermis menuju suhu 40°C.

Tabel 2. Hasil uji analisis EDX sampel DCPA nomor 4

Unsur	Jumlah (%)
CaO	57,85%
P ₂ O ₅	36,26%
SiO ₂	4,59%

Hasil uji EDX hanya mengidentifikasi senyawa yang berada dipermukaan dan luasan area yang diidentifikasi hanya berupa titik yang tidak merepresentasikan senyawa keseluruhan. Selain itu terdapat perbedaan antara sampel serbuk dan sampel lapisan tipis pada akurasi pengukuran EDX. Pada sampel DCPA No. 4 didapat perbandingan Ca/P mol 1,6 lebih banyak kandungan Ca, sedangkan idealnya DCPA memiliki perbandingan molar Ca/P 1:1, maka dari itu perlu karakterisasi lebih lanjut dengan XRF untuk memastikan perbandingan Ca/P.

Gambar 2. Difraktogram XRD DCPA sampel 4

Hasil uji XRD DCPA sampel 4 sudah sesuai dengan puncak-puncak DCPA dan juga sudah sesuai dibandingkan dengan difraktogram XRD produk komersil yaitu pada puncak 26.4 dan 30.28 2θ JCPDS pdf No. 70-1425. Mineral lain yang ditemukan adalah sisa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dan dikalsium fosfat dihidrat. Melihat puncak difraktogram yang lancip mengindikasikan bahwa fasa DCPA dominan fasa kristalin dengan sistem kristal triklinik sedangkan DCPD

merupakan kristal monoklinik[13]. Berdasarkan analisis *software* Profex kristalinitas DCPA adalah 99,13%. Ketidakteraturan puncak difraktogram mungkin dikarenakan oleh efek dari morfologi partikel [14]. Dari hasil analisis XRD baik semi kuantitatif kadar berat dan kristalinitas, dapat dikatakan telah terjadi konversi bahan kalsium hidroksida dan asam fosfat berubah menjadi bahan dikalsium fosfat sebanyak diatas 95%.

Gambar 3. Pola difraktogram sampel 1,2,3,4 yang menunjukkan puncak kalsit, kalsium hidroksida, dikalsium fosfat dihidrat dan dikalsium fosfat anhidrat.

Dengan membandingkan pola difraktogram yang dimiliki sampel 1,2,3, dan 4 dapat dilihat bahwa sampel nomor 1 sebagai basis pola bahan kalsium dibandingkan dengan pola sampel nomor 3 mirip karena sampel nomor 3 masih belum terbentuk dikalsium fosfat, sedangkan sampel nomor 2 yaitu sampel komersial yang memiliki puncak dikalsium fosfat menyerupai puncak sampel nomor 4 produk dikalsium fosfat hasil sintesis. Perbedaannya adalah terdapat puncak dikalsium fosfat dihidrat pada sampel nomor 3, sedangkan pada sampel nomor 4 hampir seluruh puncak milik dikalsium fosfat anhidrat. Bahan DCPA dapat diubah menjadi bahan trikalsium fosfat (TCP), tetrakalsium fosfat (TTCP), dan hidroksiapatit (HA) dengan proses

kalsinasi dan penambahan kadar perbandingan kalsium [15] [16] [17].

KESIMPULAN

Bahan baku pembuatan dikalsium fosfat bersumber dari bahan baku alam lokal mineral kapur yang dipadatkan menjadi *slaked lime*. Pembuatan bahan dikalsium fosfat anhidrat dengan suhu reaksi 40°-80°C pH 3-4 dan dikeringkan 180°C menghasilkan bahan dikalsium fosfat dengan kadar yang tinggi diatas 95%. Dengan memvariasikan kadar kalsium pada proses presipitasi basah yang sesuai dengan teknologi pada tulisan ini, bahan DCPA dapat dijadikan sebagai prekursor apatit lain seperti TCP, TTCP, dan HA. Metode ini cocok untuk dikembangkan sebagai metode pengolahan mineral kapur untuk bahan baku medis atau farmasi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Rey C, Combes C, Drouet C, Grossin D. "Bioactive ceramics : Physical Chemistry", *Comprehensive Biomaterials*, Vol. 1, page 187–221, 2011.
- [2] Eshtiagh-Hosseini H, Houssain dokht MR, Chahkandhi M, Youssefi A. "Preparation of anhydrous dicalcium phosphate, DCPA, through sol-gel process, identification and phase transformation evaluation". *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 354 (32), page 3854–3857, 2008.
- [3] Shu Y, Zhou Y, Ma P, Li C, Ge C, Wang Y, et al. "Degradation in vitro and in vivo of β -TCP/MCPM-based premixed calcium phosphate cement", *J Mech Behav Biomed Mater*, Vol 90, pages 86–95, 2019.
- [4] Liu C, He H. "Developments and Applications of Calcium Phosphate Bone Cements", Vol. 9, Singapore: Springer Nature, 2018.
- [5] Perindustrian K. Statistik Impor Barang BPS diolah oleh Kemenperin [Internet]. Jakarta; 2018 [cited 2018 Nov 18]. Available from: <http://www.kemenperin.go.id/statistik/barang.php?ekspor=&kode=202032008%0D%0A>
- [6] Hirayama S, Takagi S, Markovic M, Chow LC, "Properties of calcium phosphate cements with different tetracalcium phosphate and dicalcium phosphate anhydrous molar ratios". *J Res Natl Inst Stand Technol*, Vol 13(6), page 311–20, 2008.
- [7] Jessen LA, "Process for Producing Hydroxyapatite", United States Patent (19):58–61, 1982.
- [8] Freche M, Heughebaert Jc. "Calcium Phosphate Precipitation In The 60-80°C Range", *Journal of Crystal Growth*, Vol 94, Issue 4, pages 947-954, 1989.
- [9] Matsuya S, "Effect of mixing ratio and pH on the reaction between $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ and CaHPO_4 ", *J Mater Sci Mater Med*, 11:305–311, 2000.
- [10] Bui Quoc Huy, Nguyen Thi Thanh, Le Thi Nga, Le Xuan, "Study For Synthesis Of Dicalcium Phosphate From Various Grades Of Phosphatic Materials", *Vietnam Journal of Science and Technology* 54 (5A), 1-8, 2016.

- [11] Doebelin N, Kleeberg R. Profex,” A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN”. *J Appl Crystallogr*, 48:1573–80, 2015.
- [12] www.chemspider.com/Chemical-Structure.979.html. (diakses pada tanggal 13 Januari 2020)
- [13] I.A.Karampas, C.G.Kontoyannis. “Characterization of calcium phosphates mixtures,” *Vibrational Spectroscopy*, Vol 64, pages 126-133, 2013.
- [14] Landín M, Rowe RC, York P. “Particle size effects on the dehydration of dicalcium phosphate dihydrate powders”. *Int J Pharm.*, 104 (3):271–275, 1994.
- [15] Takagi S, Chow LC, Ishikawa K. “Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements”. *Biomaterials*. 19(17):1593–9, 1998.
- [16] Telle R. “Bone Cements in TTCP, DCPA, β -TCP and PHA System”. *Journal of the Korean Ceramic Society*; 39(1):57-67, 2002.
- [17] Wang X, Ye J, Wang Y. “Hydration mechanism of a novel PCCP + DCPA cement system”. *J Mater Sci Mater Med*, 19(2):813–6, 2008