

## KARAKTERISASI *DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY* HASIL SINTESIS BIOMATERIAL KALSIMUM SILIKOPOSFAT

Gede Agus Beni Widana<sup>1</sup>, Ni Wayan Martiningsih<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Jurusan Analis Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Ganesha, Singaraja

<sup>1</sup>Email: beniundiksha@gmail.com

### ABSTRAK

Kebutuhan biorestoratif material untuk tulang dan gigi semakin meningkat untuk semua kalangan dengan harga yang lebih murah dan kualitas yang semakin baik. Sementara itu ketersediaan bahan baku material anorganik dari deposit mineral untuk biomaterial semakin terbatas. Penelitian pengembangan biomaterial anorganik terbaru menjadi perhatian besar tidak saja para ahli kimia material tetapi juga ahli medis restoratif tulang dan gigi. Salah satu yang menjadi perhatian adalah penggunaan limbah tulang sapi sebagai precursor kalsium posfat dan abu sekam padi sebagai sumber silika amorph. Potensi pemanfaatan lanjutan dari silika amorph abu sekam padi dan kalsium posfat dari limbah tulang sapi menjadi senyawa baru adalah senyawa kalsium silikoposfat karena senyawa ini potensial sebagai salah satu biomaterial atau bioglass restoratif secara klinik seperti implan atau bahan tambal gigi. Karakteristik material bioglass atau gelas yang dapat dimanfaatkan sebagai salah satu semen gelas dengan kegunaan sebagai bahan baku bahan tambal gigi adalah suhu transisi gelas ( $T_g$ ). Suhu transisi gelas menunjukkan suhu kritis transisi struktur semikristalin dan struktur amorf. Perubahan struktur yang terjadi pada suhu transisi gelas ini ditunjukkan dengan perubahan kapasitas kalori pada suhu tersebut. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel hasil sintesis dengan nilai perbandingan Si:P = 1:2 menunjukkan karakteristik perubahan fisika dan kimia seperti dehidrasi, suhu transisi gelas dan kristalisasi pada suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel dengan perbandingan Si:P = 2:1. Suhu transisi gelas yang menunjukkan suhu kritis transisi struktur semikristalin dan struktur amorf masing-masing tiap sampel yaitu sampel A (Si:P = 1:2) adalah 323,4°C dan sampel B (Si:P = 2:1) adalah 234,12°C. Suhu yang ditetapkan dan digunakan untuk proses sintering atau penyusunan kisi-kisi kristal kalsium silikoposfat melalui pembakaran adalah mulai suhu 421°C.

Kata-kata kunci : limbah tulang sapi, abu sekam padi, kalsium silikoposfat, DSC.

### PENDAHULUAN

Kebutuhan terhadap biomaterial anorganik yang dipergunakan untuk merestorasi bagian-bagian tubuh manusia khususnya tulang dan gigi semakin meningkat baik kuantitas maupun kualitasnya. Hal ini seiring dengan semakin banyaknya berbagai kecelakaan, kerusakan, bencana alam dan berbagai penyakit yang menyebabkan kerusakan tulang dan gigi manusia. Di samping itu, hal tersebut juga seiring dengan kemajuan peradaban dan

kebudayaan, kebutuhan terhadap restorasi tulang dan gigi yang menjamin kenyamanan (*biocompatible*) dan estetika (khusus restorasi gigi) semakin menjadi trend. Oleh karena itu kebutuhan bioresoratif material untuk tulang dan gigi semakin meningkat untuk semua kalangan dengan harga yang lebih murah dan kualitas yang semakin baik. Sementara itu ketersediaan bahan baku material anorganik dari deposit mineral untuk biomaterial semakin terbatas. Penelitian pengembangan biomaterial anorganik terbaru menjadi perhatian besar tidak saja para ahli kimia material tetapi juga ahli medis restoratif tulang dan gigi. Oleh karena itu, penyediaan bahan baku material anorganik terbaru (yang diperoleh dari biomassa yang dapat ditanam atau ditanakkan) untuk mendukung pengembangan biomaterial anorganik restoratif tulang dan gigi perlu dikembangkan. Salah satu sumber bahan biomaterial anorganik adalah kalsium silikofosfat. Untuk menghasilkan kalsium silikofosfat terbaru diperlukan bahan baku sumber silika dan fosfat terbaru.

Material anorganik berbasis fosfat terbaru dapat dibuat secara ekonomis dengan memanfaatkan limbah tulang sapi dan uji potensinya sebagai sumber senyawa fosfat terbaru telah lama diteliti di FMIPA Universitas Pendidikan Ganesha antara lain, (1) isolasi dan karakterisasi hidroksiapatit dari limbah tulang sapi (Suta Mahardika, 2007). Di sisi lain, penyediaan material berbasis silika terbaru secara ekonomis dapat dilakukan dengan memanfaatkan limbah biomassa tropis kaya silikon, salah satunya adalah sekam padi. Sekam padi merupakan limbah pertanian yang kaya silikon dan jika dibakar mampu menghasilkan silika ( $\text{SiO}_2$ ) berupa bubuk putih dengan kemurnian 94-96 % b/b dengan pengotor  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pengotor tersebut dapat dengan mudah dilarutkan dengan asam-asam mineral sehingga diperoleh silika amorf yang reaktif dengan kemurnian sampai 99 % b/b (Real, et.al, 1996). Keunggulan silika yang berbahan baku sekam padi dibandingkan silika yang diperoleh dari deposit batuan (kuarsa) adalah (1) silika dari sekam padi memberi nilai tambah terhadap limbah pertanian, sedangkan silika dari batuan menyebabkan kerusakan lingkungan akibat penambangan deposit, (2) silika dari sekam padi amorf dan reaktif sehingga cocok untuk starting material dalam memproduksi senyawa turunannya, dan (3) silika dari abu sekam padi langsung dapat berupa bubuk dengan kemurnian tinggi serta memurnikannya mudah sedangkan untuk mendapatkan silika bubuk murni dari batuan kuarsa memerlukan banyak energi untuk penggilingan dan pemurnian.

Potensi pemanfaatan lanjutan dari silika amorph abu sekam padi dan kalsium fosfat dari limbah tulang sapi menjadi senyawa baru adalah senyawa kalsium silikofosfat karena senyawa ini potensial sebagai salah satu biomaterial atau bioglass restoratif secara klinik

seperti implan atau bahan tambal gigi (Galliano dan Lopez, 1995). Karakteristik material bioglass atau gelas yang dapat dimanfaatkan sebagai salah satu semen gelas dengan kegunaan sebagai bahan baku bahan tambal gigi adalah suhu transisi gelas ( $T_g$ ). Suhu transisi gelas menunjukkan suhu kritis transisi struktur semikristalin dan struktur amorf (West, 1984). Pada penelitian ini dikaji mengenai perubahan kapasitas kalori pada suhu transisi gelas sebagai salah satu karakteristik bioglass restoratif.

## **METODE**

Percobaan ini dilakukan di laboratorium Analis Kimia dan Instrumenal FMIPA UNDIKSHA, dengan menggunakan alat Differential Scanning Calorimetry (DSC) Type 60 Shimadzu dan bahan HCl (Merck, 37%),  $H_2SO_4$  (Merck, 96%),  $Ca(OH)_2$  (Merck) dan Etanol (Merck, 95%).

Tahapan penelitian, meliputi: (A) isolasi kalsium silikoposfat dari limbah tulang sapi, melalui pemanasan secara hidrotermal dengan autoklap. (B). isolasi silika amorph dari abu sekam padi melalui proses hidrotermal hasil pengabuan sekam padi dalam autoklap. (C) sintesis kalsium silikoposfat, melalui tahapan pembuatan sol kalsium silikat dengan perbandingan molar kalsium hidroksida dan silika yang tepat, pengadukan dan suhu aduk yang cukup sehingga diperoleh sol kalsium silikat yang homogen. Disisi lain dibuat juga sol kalsium fosfat dari bubuk superhalus halus apatit tulang. Dilakukan reaksi sol-gel dari sol kalsium silikat dengan sol kalsium fosfat kemudian dipanaskan sampa diaduk pelan-pelan pada suhu  $100^\circ C$  sehingga masing-masing akan terbentuk gel kalsium silikofosfat. Kemudian kalsium silikofosfat *diaging* secara hidrotermal dengan autoklap pada suhu  $100^\circ C$  selama 24 jam. Produk aging dikalsinasi atau dipanaskan kembali pada suhu  $100^\circ C$  selama 2 jam sehingga diperoleh bubuk halus kalsium silikofosfat. Kemudian (D) karakterisasi DSC.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Isolasi Silika dari Abu Sekam Padi**

Sekam padi yang digunakan berasal dari padi yang diambil dari daerah pertanian di Karangasem. Selanjutnya sekam padi dicuci dengan air untuk menghilangkan kotoran-kotoran pertanian yang masih tertinggal. Kemudian, sekam padi ditumbuk sampai halus untuk memperkecil ukuran partikel sehingga memudahkan proses pembakaran (Gambar 1). Kemudian dilakukan pembakaran pada suhu tertentu dan dihasilkan serbuk berwarna putih

seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Proses *bleaching* dilakukan pada serbuk putih hasil pembakaran dengan menggunakan HCl untuk menghilangkan sisa mineral selain silika.



Gambar 1. Sekam Padi hasil *bleaching* siap dibakar



Gambar 2. Silika amorph hasil pembakaran.

### Isolasi Kalsium Posfat dari Tulang Sapi

Kalsium posfat diisolasi dari tulang sapi pada bagian kaki, karena kepadatan tulang pada bagian kaki paling tinggi seperti pada Gambar 3. Serbuk tulang sapi ukuran  $150\ \mu\text{m}$  dicuci dengan asam sulfat encer dan etanol untuk menghilangkan sisa-sisa kolagen yang menempel pada tulang. Kalsium posfat hasil isolasi seperti ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 3. Tulang Sapi bagian kaki



Gambar 4. Kalsium posfat dari Tulang Sapi

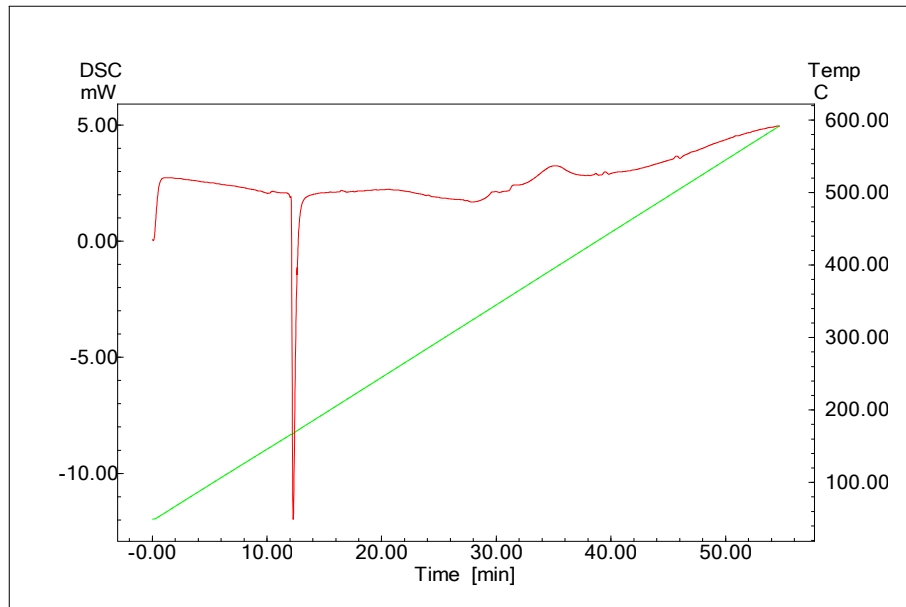
### **Sintesis Kalsium Silikoposfat**

Sintesis kalsium silikoposfat dilakukan dengan perbandingan sol kalsium silikat dan sol kalsium posfat dengan perbandingan mol P dengan Si yaitu 1:2 (sampel A) dan 2:1 (sampel B). Proses sintesis dilakukan dalam dua tahap yaitu mekanisme sol-gel antara sol kalsium silikat dan sol kalsium posfat dalam satu waktu tertentu sampai terbentuk campuran sol yang homogen berwarna putih. Selanjutnya, disintesis melalui mekanisme hidrotermal suhu tertentu selama 24 jam. Hasil sintesis kalsium silikoposfat ditunjukkan pada Gambar 5

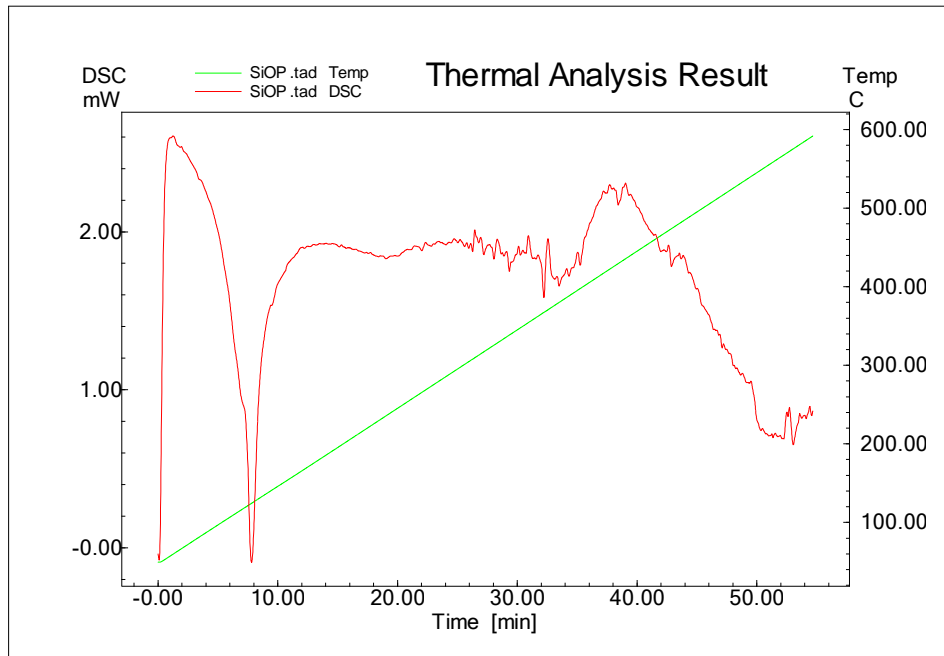


Gambar 5. Kalsium silikoposfat hasil sintesis hidrotermal

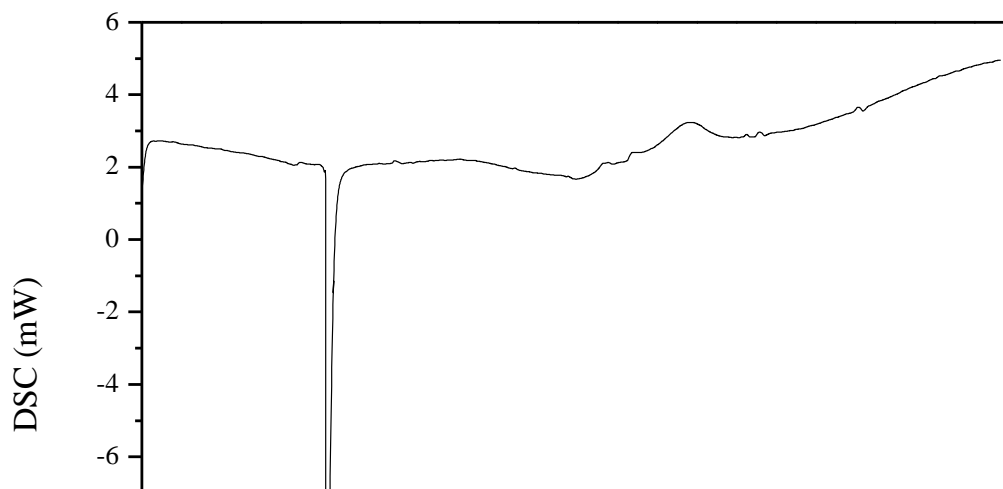
Serbuk hasil sintesis, selanjutnya di analisis dengan menggunakan instrumen DSC untuk mendapatkan data pengaruh suhu tertentu terhadap perubahan karakteristik fisika maupun kimia pada sampel. Data DSC tiap-tiap sampel ditunjukkan pada Gambar 6 dan 7.



Gambar 6. Profil Termogram DSC Sampel kalsium silikoposfat dengan perbandingan Si:P = 2:1.



Gambar 7. Profil Termogram DSC Sampel kalsium silikoposfat dengan perbandingan Si:P = 1:2



Gambar 8. Profil Termogram DSC sampel hasil sintesis dengan perbandingan Si:P = 1:2 (hasil olahan menggunakan Origin7 Pro)

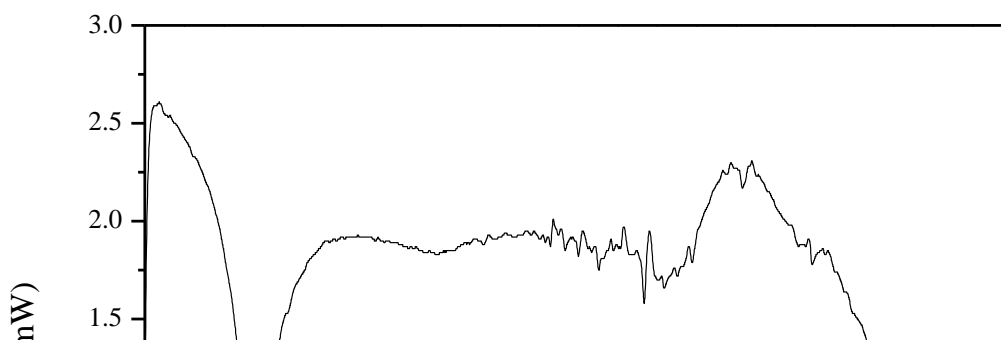
Sampel hasil sintesis antara kalsium silikat dari abu sekam padi dan kalsium posfat dari tulang sapi, diserbukkan. Selanjutnya sejumlah mg sampel dimasukkan ke dalam pan dan dianalisis menggunakan instrumen DSC dengan rentangan suhu dimulai dari 50°C sampai dengan 590°C. Profil DSC seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6 untuk sampel dengan perbandingan mol Si:P = 1:2 dan perbandingan Si:P = 2:1 pada Gambar 7 diolah kembali dengan menggunakan *software origin7 pro* untuk mengetahui korelasi suhu dengan puncak puncak termogram DSC berturut-turut untuk sampel A dan B ditunjukkan pada Gambar 8 dan 9 dan Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Korelasi Suhu dengan puncak-puncak termogram DSC sampel hasil sintesis dengan perbandingan Si:P = 1:2

Suhu (°C)	Puncak termogram DSC (aliran kalor/mW)	Identifikasi
166	-11,99	Dehidrasi
323,4	1,67	Transisi Gelas
393,76	3,23	Kristalisasi

Tabel 2. Korelasi Suhu dengan puncak-puncak termogram DSC sampel hasil sintesis dengan perbandingan Si:P = 2:1.

Suhu (°C)	Puncak termogram DSC (aliran kalor/mW)	Identifikasi
123,86	-0,1	Dehidrasi
234,12	1,83	Transisi gelas
421,68	2,3	Kristalisasi



Gambar 9. Profil Termogram DSC sampel hasil sintesis dengan perbandingan Si:P = 2:1

Pada termogram sampel kalsium silikoposfat dengan perbandingan Si:P = 1:2 menunjukkan beberapa artifak yaitu pada suhu 166°C menunjukkan pucak termogram yang sangat tajam. Puncak ini menunjukkan perubahan fisika, yaitu hilangnya gugus air yang masih ada pada hasil sintesis. Diketahui bahwa air mulai menguap pada suhu 100°C. Pada suhu 323,4°C mulai terjadi puncak endotermik. Hal ini menunjukkan keadaan transisi gelas. Titik ini penting bagi penyusunan kisi-kisi senyawa bioglas. Kristalisasi atau penyusunan kisi kisi kristal yang semakin teratur untuk membentuk senyawa baru terjadi pada suhu 393,76°C.

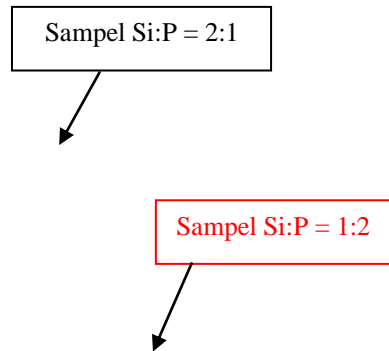
Sampel kalsium silikoposfat dengan perbandingan Si:P = 2:1 menunjukkan termogram DSC yang berbeda dengan sampe kalsium silikoposfat dengan perbandingan Si:P = 1:2 yaitu, terbentuk puncak endotermik pada suhu 123,86°C yang menunjukkan profil dehidrasi sampel. Dehidrasi ini berhubungan dengan kehilangan molekul H<sub>2</sub>O dari sampel yang terikat secara fisika pada permukaannya. Pada suhu 234,12°C terbentuk puncak yang melandai yang merupakan karakteristik entalpi endotermik dan ini dapat diidentifikasi sebagai transisi gelas. Pada suhu 421,68°C muncul puncak termogram dengan karakter entalpi eksotermik menunjukkan suatu proses kristalisasi. Pada suhu ini, proses penyusunan kisi kisi kristal dari bentuk semulaadalah amorph telah terjadi. Perbandingan profil kedua sampel kalsium silikoposfat ini ditunjukkan pada Tabel 3 dan Gambar 10.

Tabel 3. Perbandingan karakteristik perubahan fisika dan kimia sampel hasil sintesis

<b>Sampel</b>	<b>Karakteristik pada suhu tertentu (°C)</b>
---------------	--



	Dehidrasi	Transisi gelas	Kristalisasi
A / Si:P = 1:2	166	323,4	421,68
B / Si:P = 2:1	123,86	234,12	393,76



Gambar 10. Profil Termogram DSC Sampel dengan perbandingan Si:P = 1:2 dan 2:1

Menurut data pada Tabel 3 dan Gambar 10, menunjukkan bahwa suhu tertentu dengan karakteristik perubahan fisika kimia pada sampel kalsium silikoposfat dengan perbandingan Si:P = 1:2 (dinotasikan dengan sampel A) lebih tinggi dibandingkan dengan sampel dengan perbandingan Si:P = 2:1 (dinotasikan dengan sampel B). Suhu dehidrasi atau suhu yang diperlukan untuk melepaskan molekul air dari sampel A lebih besar dibandingkan sampel B menunjukkan bahwa semakin besar kandungan posfor maka suhu dehidrasi semakin meningkat. Hal ini mungkin berhubungan dengan struktur dasar dari tulang sapi yang merupakan apatit sebagai sumber posfat dengan gugus OH (hidroksil) atau yang disebut dengan hidroksiapatit yang terlepas mulai suhu 166°C dengan puncak yang sangat tajam. Pada sampel B suhunya lebih kecil dan profil termogram lebih landai mungkin berhubungan dengan lepasnya gugus hidroksil yang lebih banyak terbentuk sebagai silanol (Si-OH) yang terikat pada permukaan padatan dan puncak termogram berakhir di sekitar suhu 170°C yang mungkin berhubungan dengan hilangnya gugus hidroksil dari hidroksiapatit.

Suhu transisi gelas dan suhu kristalisasi juga lebih kecil pada sampel A dibandingkan sampel B yang mungkin berhubungan dengan besarnya apatit yang telah kehilangan gugus

hidroksil menjadi kalsium posfat dengan karakteristik suhu transisi gelas dan proses pembentukan kristalnya memerlukan suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel yang mengandung gugus silika lebih banyak yang diisolasi secara hidrotermal sudah membentuk polimer kovalen Si-O-Si dengan karakteristik suhu transisi gelas dan kristalisasinya pada suhu rendah. Dari termogram DSC dapat ditentukan bahwa suhu yang diperlukan untuk sintesis selanjutnya adalah mulai suhu 421°C karena pada suhu tersebut proses penyusunan kisi-kisi kristal dimulai untuk membentuk material baru Kalsium Silikoposfat.

## **PENUTUP**

Sampel hasil sintesis dengan nilai perbandingan Si:P = 1:2 menunjukkan karakteristik perubahan fisika dan kimia seperti dehidrasi, suhu transisi gelas dan kristalisasi pada suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel dengan perbandingan Si:P = 2:1. Suhu transisi gelas yang menunjukkan suhu kritis transisi struktur semikristalin dan struktur amorf masing-masing tiap sampel yaitu sampel A (Si:P = 1:2) adalah 323,4°C dan sampel A (Si:P = 2:1) adalah 234,12°C. Suhu yang ditetapkan dan digunakan untuk proses sintering atau penyusunan kisi-kisi kristal kalsium silikoposfat melalui pembakaran adalah mulai suhu 421°C.

Saran yang dapat diajukan untuk penelitian berikutnya adalah pengujian kebenaran unsur penyusun material hasil sintesis kalsium silikoposfat dan prosentase komposisi antara Si, O, Ca dan P dibandingkan dengan perbandingan mol prekursor yang digunakan pada awal sintesis dengan menggunakan instrumen *X-ray fluorescence*.

## **UCAPAN TERIMA KASIH**

Terima kasih penulis ucapkan kepada Kepala Laboratorium Instrumen FMIPA UNDIKSHA atas ijin penggunaan alat DSC.

## **DAFTAR PUSTAKA**

- Galliano, P.G., Lopez., J.M.Porto. (1995). Thermal Behaviour of Bioactive Alkaline-Earth Silicophosphate Glasses. *Journal of Materials Science: Material in Medicine*. Volume 6. Halaman 353-359.
- Real, C., Alcala, M.D., & Criado, J.M. (1996). Preparation of Silika from Rice Husks, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(8), 2012-16.
- Suta Mahardika, I K. (2007). Isolasi dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Tulang Sapi. *Skripsi*. Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Undiksha (tidak diterbitkan).

West, A.R. (1984), *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley and Son, Inc., New York.