SINTESIS DAN KARAKTERISASI SERBUK HIDROKSIAPATIT SKALA SUB-MIKRON MENGGUNAKAN METODE PRESIPITASI

Bambang Sunendar Purwasasmita dan Ramos Samuel Gultom
Laboratorium Proses Material
Program Studi Teknik Fisika - Fakultas Teknolgi Industri - ITB
Lab. Tek. VI, Lt-1, Jl. Ganesha No. 10 Bandung-40132
e-mail : *purwa@tf.itb.acid*

ABSTRAK

Sintesa serbuk hidroksiapatit menggunakan metode presipitasi telah berhasil dilakukan. Metode presipitasi adalah pencampuran asam dengan basa yang menghasilkan padatan kristalin dan air. Penelitian ini bertujuan untuk membuat hidroksiapatit, yakni sebuah biokeramik dari bahan baku *Calcium Oxide* serta *Phosphoric Acid*. Parameter proses sintesis yang dikontrol adalah pH dari larutan yakni pH 9 dan 11, sedangkan variabel yang dibandingkan adalah suhu perlakuan panas pada rentang suhu 800–1100°C. Perlakuan panas dilakukan untuk mempelajari efek perubahan temperatur terhadap ukuran partikel serta kristalinitas hidroksiapatit hasil sintesa. Karakterisasi hidroksiapatit hasil sintesa dilakukan dengan XRD, FTIR, dan SEM. Ukuran kristalit dihitung menggunakan metode Scherrer dan didapatkan rata-rata ukuran kristalit antara 80–120nm dan termasuk skala sub-mikron. Kristalinitas hidroksiapatit hasil sintesa didekati menggunakan perhitungan metode Landi dan didapatkan kristalinitas antara 32–92%. Hasil SEM menunjukkan bentuk partikel hidroksiapatit hasil sintesa adalah *spherical* menuju *granular* dengan rentang ukuran partikel antara 30–750nm. Pengotor utama dalam hidroksiapatit hasil sintesa adalah karbonat yang diidentifikasi dari hasil FTIR. Fasa sekunder dalam hidroksiapatit hasil sintesa adalah *Calcium Oxide* yang merupakan hasil degradasi termal perlakuan panas pada hidroksiapatit.

Kata kunci: Hidroksiapatit, kristalinitas, partikel, presipitasi

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUB-MICRON SCALE HYDROXYPATITE POWDER VIA PRECIPITATION METHOD

ABSTRACT

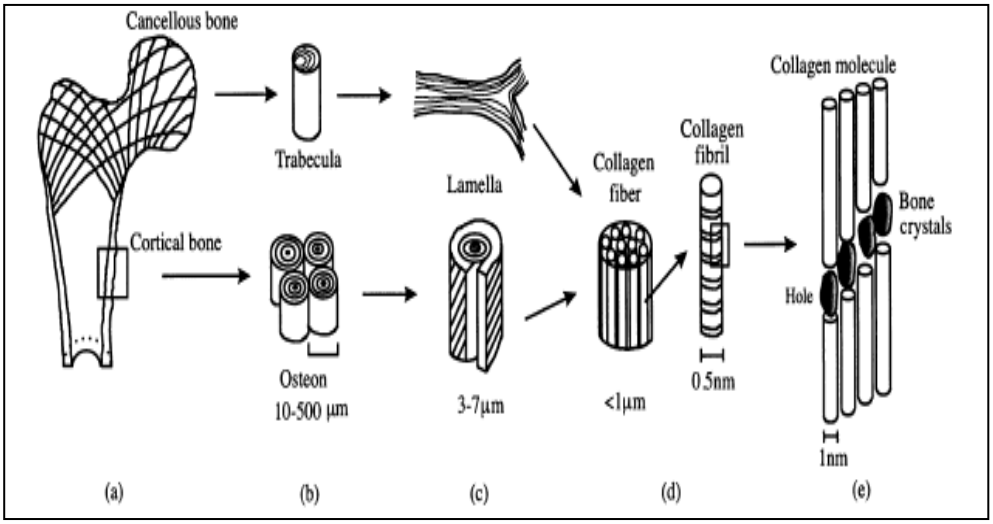
Hydroxyapatite has been synthesized using a precipitation method. Precipitation method is a reaction between acid and base that produces a crystalline solid upon drying. Raw materials that were used are Calcium Oxide and Phosphoric acid. Controlled Synthesis process parameters are pH 9 and 11 of solution while variables being compared are in the range of 800–1100^{o}C heat treatment temperatures. Heat treatments were conducted to obtain a study of the efect of

heat treatment temperatures towards the particle size and crystallinity of synthesized hydroxyapatite. Characterization of hydroxyapatite powder were obtained using XRD, FTIR and SEM. Scherrer method was used to obtain mean crystallite size which were between 80–120nm. Landi method was used to obtain the crystallinity of synthesized hydroxyapatite and the crystallinity were between 32–92%. Morphological investigation using SEM showed particle size in the range of 30nm up to 750nm with spherical to granular shape. The main impurity was carbonate identified by FTIR. The secondary phase was Calcium Oxide which is a thermal degredation of hydroxyapatite upon heat treatment.

Key words: Hydroxyapatite, crystallinity, particle, precipitation

PENDAHULUAN

Tulang manusia merupakan organisasi struktur hirarkis atau bertingkat yang tersusun dari level sub-mikron hingga mikron seperti terlihat pada Gambar 1. Komposisi penyusun tulang, pada % berat, terdiri dari 60% fasa anorganik, 30% fasa organik dan 10% air, sedangkan pada % volume yaitu 40% fasa anorganik, 35% fasa organik dan 25% air (Keaveny, Tony M. et al., 2004). Fasa organik utama dari tulang adalah kolagen tipe I (90 % berat), beberapa kolagen minor serta variasi dari protein-protein non-kolagen. Fasa anorganik dari tulang adalah sebuah mineral kristalin yang merupakan kalsium fosfat alamiah, dan seringkali diidealkan sebagai hidroksiapatit dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, mengingat kompleksnya senyawa mineral kalsium fosfat penyusun tulang. Kristal-kristal hidroksiapatit terletak di sepanjang serat-serat kolagen pada celah antar ujung-ujung molekul kolagen seperti terlihat pada Gambar 1 e.



Gambar 1. Struktur Hirarkis Tulang (Rho, J. Y., 2001)

Hidroksiapatit (HAp) atau kalsium hidroksiapatit merupakan jenis material apatit [$M_{10}(XO_4)_6Z_2$] dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ yang sering diaplikasikan dalam bidang medis dan kedokteran gigi. Pada umumnya struktur kisi kristalnya adalah heksagonal, sedangkan komposisi unsur penyusun (% berat ideal) yaitu Ca 39,9%, P 18,5%, H 0,2%, O 41,41% dan rasio ideal antara kalsium-fosfat (Ca-P) adalah 1,67 (Kohn, David H., 2004). Alasan digunakannya HAp sebagai biokeramik dalam bidang medis yaitu kemiripannya dengan fasa mineral pada tulang dan gigi, sehingga memiliki sifat biokompatibilitas *bioactive*, yakni memungkinkan jaringan sekitar untuk tumbuh ke dalam implan serta adanya porositas, sehingga ikatan lebih baik dengan jaringan dapat diperoleh. Selain itu, ada beberapa keuntungan potensial tambahan, antara lain konduktifitas listrik dan termal rendah, sifat elastik mirip dengan tulang, dan dapat berfungsi sebagai lapisan penghambat apabila menggunakan material logam sebagai substrat implan tulang. Aplikasi penggunaan HAp dalam bidang medis biasanya adalah sebagai pelapis untuk material implan berbasis logam untuk meningkatkan biokompatibilitasnya.

Sintesis serbuk HAp dapat dilakukan dengan berbagai cara, beberapa di antaranya adalah metoda presipitasi, sol-gel, serta solid solution. Proses sintesis yang berbeda tentunya akan menghasilkan serbuk HAp yang berbeda pula seperti ukuran partikel, homogenitas ukuran partikel, serta bentuk partikel yang didapat. Ukuran partikel hidroksiapatit yang semakin kecil akan memperluas bidang kontak antara implan dengan jaringan sekitar, sehingga ikatan yang diperoleh dapat lebih baik.

Pada penelitian ini proses sintesis yang dipilih yaitu proses presipitasi, di mana proses tersebut merupakan reaksi asam-basa yang menghasilkan padatan kristalin (garam hasil reaksi) serta air. Beberapa alasan dipilihnya proses ini adalah bahan baku yang murah, reaksi kimia yang relatif sederhana serta ukuran dan homogenitas ukuran partikel yang didapat cenderung cukup baik.

Pada masa yang akan datang diharapkan perkembangan aplikasi hidroksiapatit menuju ke arah *tissue engineering* yakni mereplikasi dan merekonstruksi tulang buatan untuk berbagai aplikasi.

BAHAN DAN METODE

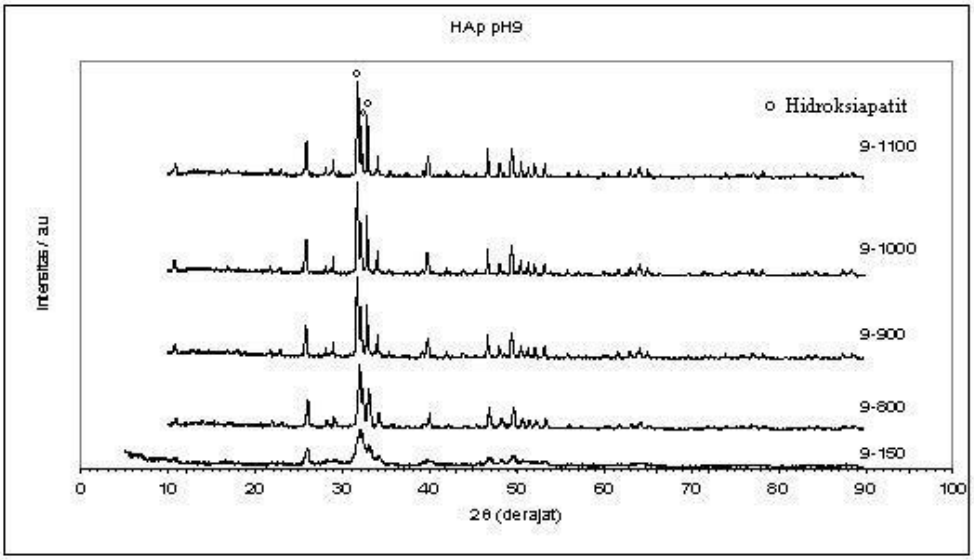
Bahan baku untuk percobaan adalah CaO dan H_3PO_4 yang diperoleh serta Aquades. Bahan baku yang digunakan merupakan grade teknis. Bahan baku CaO direaksikan dengan Aquades berlebih pada suhu 40°C untuk menghasilkan $Ca(OH)_2$. Pengadukan dilakukan secara manual dan pengeringan dilakukan pada suhu 105°C untuk mendapatkan serbuk $Ca(OH)_2$. Serbuk $Ca(OH)_2$ kemudian dilarutkan dalam aquades terkontrol dan diteteskan H_3PO_4 secara perlahan (0.25 L/menit), pengadukan dilakukan selama 24 jam pada 200 rpm serta pada temperatur 40°C. pH larutan dijaga berada pada pH 9 serta pH 11 yang diukur dengan menggunakan pH-meter elektrik. Larutan dikeringkan pada suhu 105°C selama 5 jam kemudian setelah itu diberikan perlakuaan panas. Perlakuan panas

dilakukan pada suhu 150, 800, 900, 1000 dan 1100°C dengan laju pemanasan 7,5°C /menit serta *holding time* 2 jam. Pendinginan dilakukan secara normal di dalam tungku sampai temperatur ruang.

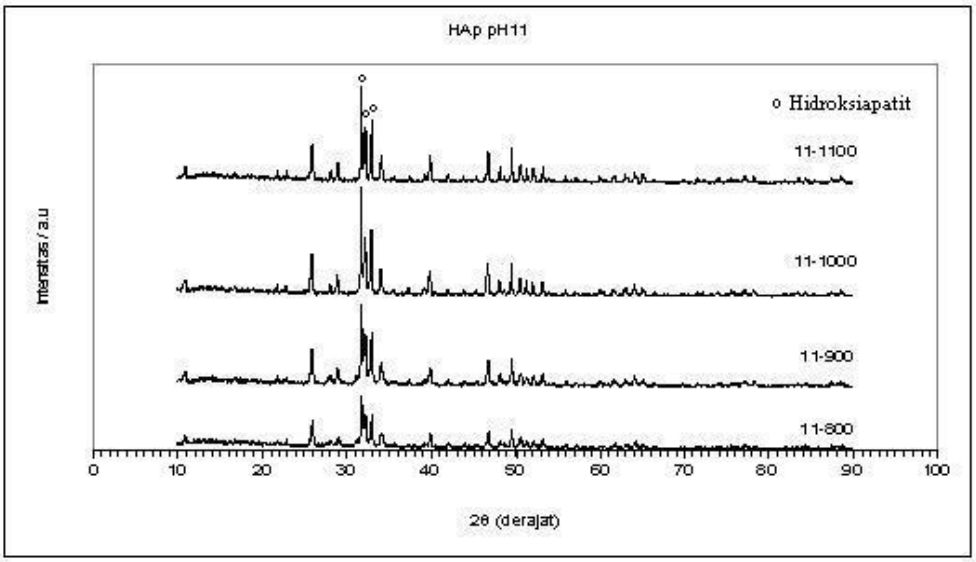
Serbuk hasil sintesis dan perlakuan panas dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dengan radiasi CuKα dan panjang gelombang 1.54 Angstrom. XRD yang digunakan adalah Philips Analytical X-Ray B.V. di Teknik Metalurgi, Departemen Pertambangan, ITB. Ikatan kimia diinvestigasi menggunakan FTIR yang dilakukan di Sekolah Farmasi, ITB. Data FTIR didapatkan menggunakan teknik pelet KBr dari bilangan gelombang antara 4000-400cm^{-1}. Morfologi sampel diinvestigasi menggunakan SEM Philips XL-20 yang dilengkapi dengan EDS DX40 di Laboratorium Metalurgi Mekanik, Teknik Material, ITB.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Menurut de Wolf (JCPDS 09-0432), tiga puncak utama dari hidroksiapatit adalah pada 2θ; 31.77, 32.90 dan 32.19 secara berurutan. Gambar 2 dan Gambar 3. Berikut adalah grafik 2θ terhadap Intensitas untuk setiap pH dengan masing-masing suhu perlakuan panasnya.



Gambar 2. Pola XRD untuk sampel pada pH 9 dengan suhu pemanasan yang bervariasi



Gambar 3. Pola XRD untuk sampel pada pH 11 dengan suhu pemanasan yang bervariasi

Dari hasil XRD didapatkan bahwa variasi pH pada proses presipitasi sama-sama menghasilkan HAp. HAp yang dihasilkan merupakan HAp non-stoikiometris dimana hasil pH9 memiliki perbandingan Ca/P=1.51 sedangkan hasil Ph 11 memiliki perbandingan Ca/P=1.55. Dari hasil XRD tidak ditemukan adanya puncak Tri-Calcium Phosphate (TCP) yang apabila terbentuk akan terlihat pada 2θ; 31.03° (JCPDS 09-0169). Setiap sampel kecuali sampel perlakuan panas 150°C menunjukkan adanya puncak CaO pada kisaran 2θ; 37.36° (JCPDS 43-1001). Hal ini adalah indikasi bahwa CaO yang terbentuk merupakan hasil degredasi termal dari HAp.

Kristalinitas HAp hasil sintesa dan perlakuan panas diperiksa menggunakan metoda Landi (Landi, E. et al., 2004):

$$Xc = 1 - \left(V112 - 300 / I300 \right) \times 100\%$$

di mana Xc merupakan % kristalinitas, V-112-300 merupakan puncak terendah antara puncak hasil difraksi (112) dan (300), dan I-300 merupakan intensitas puncak yang dihasilkan oleh (300), seperti terlihat pada Tabel 1.

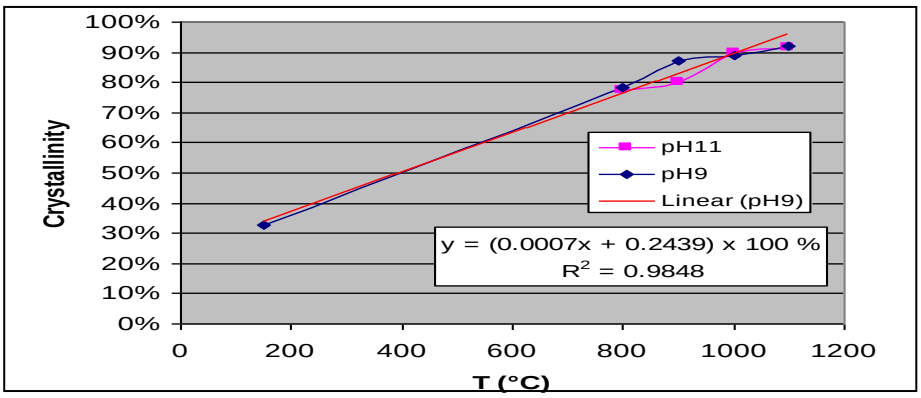
Tabel 1. Nilai Kristalinitas HAp Sintesis pada pH 9 dan pH 11 untuk Suhu Pemanansan yang Bervariasi

	V112/300	at 2θ°	I300	at 2θ°	Kristalinitas
pH9-150	172	32,71	256	33,03	32,81%
pH9-800	104	32,71	475	33,03	78,11%
pH9-900	79	32,51	610	32,83	87,05%
pH9-1000	76	32,43	681	32,87	88,84%
pH9-1100	56	32,47	708	32,89	92,09%
pH11-800	71	32,61	313	32,93	77,32%
pH11-900	98	32,51	488	32,93	79,92%
pH11-1000	62	32,49	600	32,93	89,67%
pH11-1100	48	32,55	576	32,93	91,67%

Dari tabel 1 terlihat bahwa kristalinitas HAp yang didapatkan adalah antara 32-92%. Kurva kristalinitas terhadap temperatur perlakuan panas ditunjukkan pada Gambar 4.
Ukuran kristalit dari HAp hasil sintesa dan perlakuan panas dihitung menggunakan metoda Scherrer (Suryanarayana, C. dan Norton, M.G.. 1998):

$$L = k\lambda/B\cos\theta$$

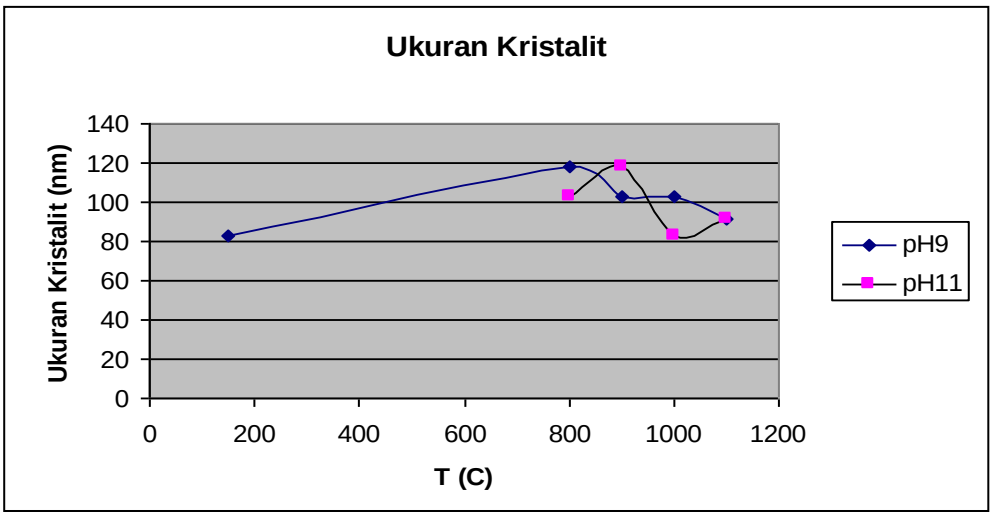
di mana L merupakan diameter kristalit, k merupakan konstanta 0.9, λ adalah panjang gelombang Kα yang digunakan, B merupakan *full width half maximum* dari puncak HAp (dalam radian), serta θ yang merupakan posisi puncak.



Gambar 4. Grafik nilai kristalinitas terhadap suhu pemanasan

Tabel 2. Ukuran Kristalit HAp Sintesis pada pH 9 dan 11 untuk Suhu Pemanansan yang Bervariasi

Spesimen	Ukuran Kristalit (nm)
pH9-150	82,64
pH9-800	118,03
pH9-900	103,24
pH9-1000	103,23
pH9-1100	91,76
pH11-800	103,27
pH11-900	118,00
pH11-1000	82,59
pH11-1100	91,78



Gambar 5. Ukuran Kristalit HAp sintesia terhadap variasi suhu

Tabel 2 menunjukkan hasil perhitungan ukuran kristalit. Menurut (Suryanarayana, C. dan Norton, M.G.. 1998), apabila *broadening* karena efek instrumen dapat diabaikan dan sampel tidak mengalami regangan latis serta ukuran kristalit berada dalam kisaran 1-100nm, maka ukuran kristalit rata-rata dapat dikatakan sebagai ukuran partikel rata-rata dari sampel. Berdasarkan hal

tersebut, ukuran partikel HAp hasil sintesis menggunakan metode presipitasi dan perlakuan panas antara 150-1100°C adalah 83-118nm, sehingga dapat dikategorikan partikel sub-mikron. Dari Tabel 2 dapat dilihat fenomena yang cukup menarik pada kisaran perlakuan panas pada rentang suhu 900-1000°C di mana ukuran kristalit HAp menurun. Menurunnya ukuran kristalit diperkirakan terjadi karena disintegrasi partikel HAp. Perkiraan tersebut didasarkan oleh tidak adanya perbedaan fasa yang terlihat pada hasil XRD. Perlu adanya penelitian lebih lanjut pada kisaran perlakuan panas pada rentang suhu 900-1000°C guna mempelajari perlakuan panas optimum terhadap ukuran partikel HAp mengingat kristalinitas yang dihasilkan pada kisaran temperatur ini cukup baik

Parameter latis dari HAp hasil sintesis dan perlakuan panas didapatkan dengan cara memberikan indeks data hasil XRD dan dikalkulasi menggunakan persamaan latis untuk heksagonal:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[\frac{4}{3}\left(h^2 + hk + k^2\right) + \frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$$

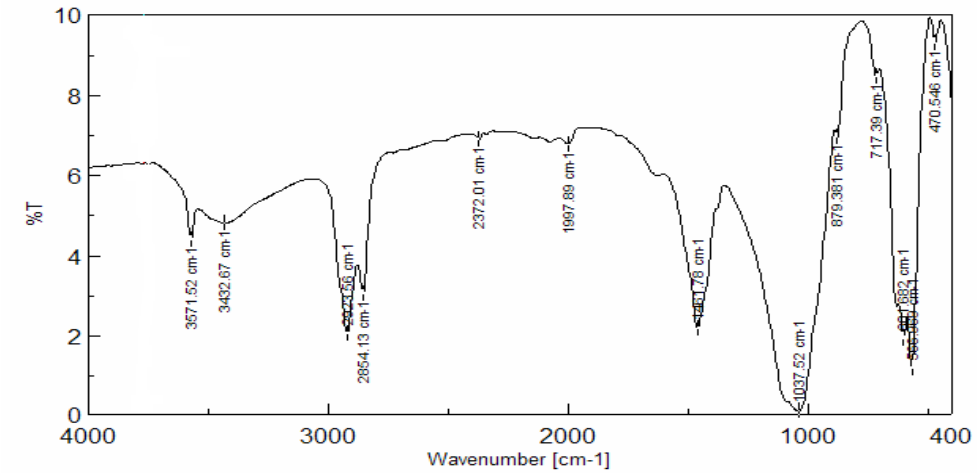
Didapatkan parameter latis untuk sampel pH 9 – 800 yakni *a*=9.35 dan *c*=6.85, seperti terlihat pada Tabel 3. Tabel tersebut membandingkan kristalinitas, ukuran kristalit serta parameter latis HAp hasil sintesis dan perlakuan panas dengan HAp yang terdapat pada enamel serta tulang manusia.

Tabel 3. Perbandingan HAp Sintesis dengan HAp Enamel dan Tulang

	Enamel*	Tulang*	HAp, Syn
Index Kristalinitas	70-75%	33-37%	33-92%
Ukuran Kristalit	39µm	800nm	83-118nm
Parameter Latis			
a-axis	9,441	9,42	9.35**
c-axis	6,88	6,88	6.85**

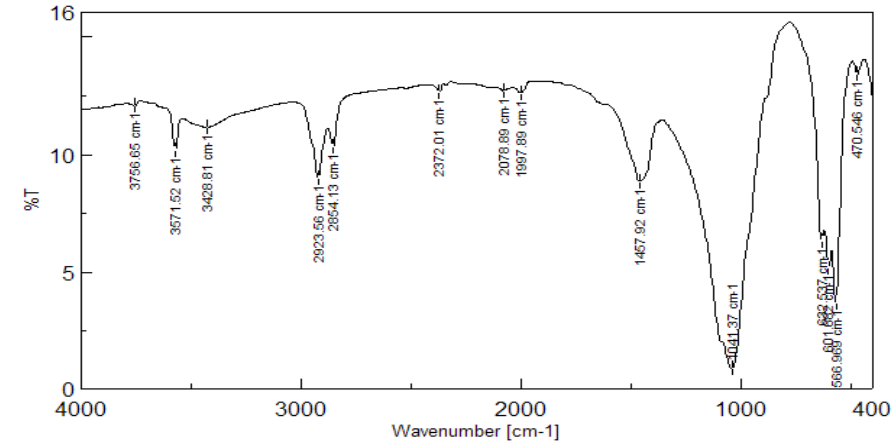
*Penelitian oleh LeGeroz, R.Z. (Suchanek, W dan Yoshimura, M., 1998)
**Sampel pada pH 9 dan suhu 800°C

Ikatan kimia HAp hasil sintesa dan perlakuan panas diinvestigasi menggunakan FTIR seperti terlihat pada Gambar 6 dan Gambar 7.



Gambar 6. Spektrum hasil uji FTIR untuk sampel pada pH 9 dan suhu 800°C (Sampel A2)

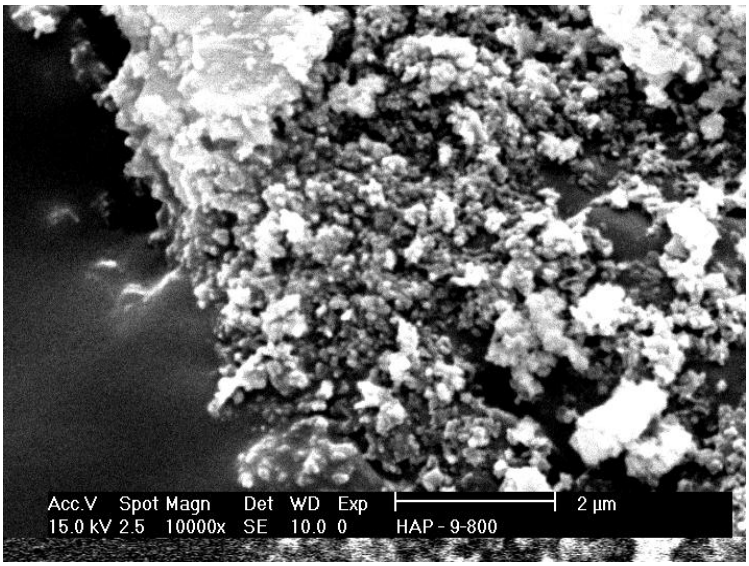
Dari hasil FTIR dapat dilihat adanya gugus OH^- yang ditunjukkan oleh adanya ikatan O-H pada puncak ~3571 cm^{-1} (untuk kedua sampel), dan 632 cm^{-1} (A4). Kelompok gugus PO_4^{3-} ditunjukkan oleh adanya ikatan P-O pada puncak ~1037 cm^{-1} untuk sampel A2 dan setara dengan puncak pada 1041 cm^{-1} untuk sampel A4, 601 cm^{-1} (untuk kedua sampel), 566 cm^{-1} (untuk kedua sampel) dan 470 cm^{-1} (untuk kedua sampel). Kedua gugus ini merupakan suplemen bagi hasil analisa XRD yang menunjukkan bahwa hasil sintesis merupakan HAp di mana PO_4^3 dan OH^- merupakan pembangun HAp yang memiliki rumus kima $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.



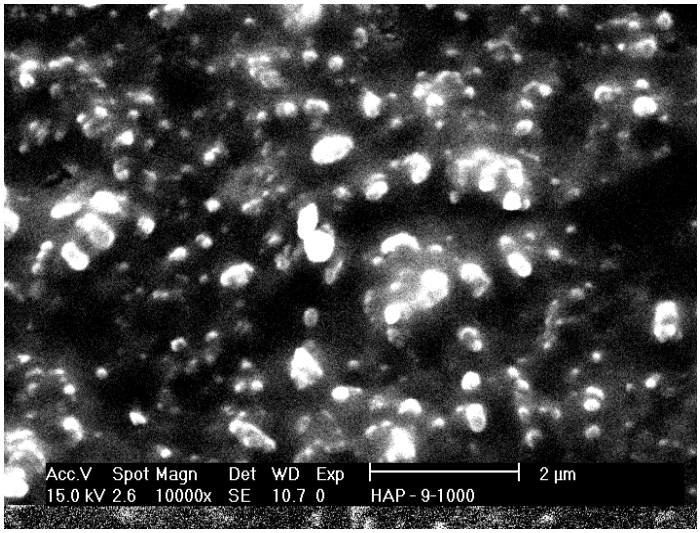
Gambar 7. Spektrum hasil uji FTIR untuk sampel pada pH 9 dan suhu 1000°C (Sampel A4)

Hasil FTIR sampel A2 menunjukkan adanya CO_3^{2-} yang ditandai oleh adanya ikatan C-O pada puncak ~1461cm^{-1}. Kehadiran gugus tersebut adalah dari reaksi HAp dengan CO_2 yang terdapat dalam atmosfer pada saat sintesa dan perlakuan panas. Terlihat bahwa intensitas puncak ini berkurang pada hasil FTIR sampel A4 yang ditunjukkan oleh puncak pada ~ 1457 cm^{-1}. Berkurangnya intensitas puncak tersebut menunjukkan berkurangnya konsentrasi kelompok CO_3^{2-} yang disebabkan oleh peningkatan temperatur perlakuan panas. Adanya CO_3^{2-} tidak dapat dikatakan buruk karena memang pada tulang manusia sendiri memiliki CO_3^{2-} yang merupakan substitusi PO_4^{3-} secara natural mengikuti persamaan $Ca_{10}(CO_3)_x(PO_4)_{6-(2/3)x}(OH)_2$ atau yang biasa disebut dengan Carbonated-Hydroxyapatite. Namun karena pada proses sintesis ini adanya CO_3^{2-} tidak dikontrol maka dikategorikan sebagai pengotor. Pengotor lainnya dapat diasumsikan ada sejak sebelum proses sintesa dilakukan atau bawaan bahan baku.

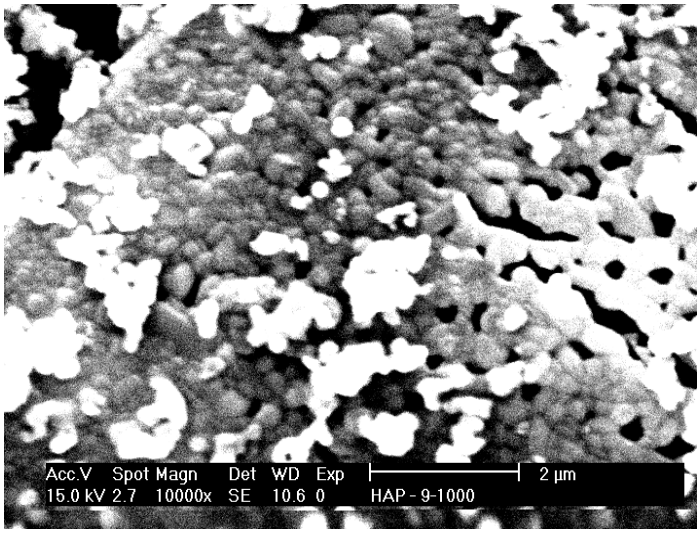
Morfologi HAp hasil sintesa dan perlakuan panas didapatkan dari gambar SEM. Gambar 8 dan Gambar 9 merupakan beberapa contoh hasil SEM untuk sampel pH9–800 dan sampel pH 9–1000 dengan perbesaran 10000 kali dan aspek rasio tinggi serta lebar 30% dari gambar asli.



Gambar 8. Gambar struktur mikro dari sampel HAp sintesis pada pH 9 dan suhu 800^{o}C



(a)



(b)

Gambar 9. (a) dan (b) Gambar struktur mikro dari sampel HAp sintesis pada pH 9 dan suhu 1000^{o}C pada dua tempat berbeda

Dari Gambar 8 terlihat bahwa ukuran partikel lebih kecil dari 100nm dan ada yang sampai lebih kecil dari 50nm. Terlihat adanya aglomerasi dari partikel-partikel tersebut, hal ini disebabkan oleh miskinnya *dispersing agent* sehingga partikel tetap teraglomerasi sejak pengeringan dilakukan. Gambar 9 (a) dan (b) merupakan

hasil SEM sampel pH9-1000 pada dua posisi yang berbeda. Gambar 9 (a) adalah bagian dari sampel yang lebih terdispersi, sehingga masing-masing partikel dapat terlihat lebih jelas. Dari kedua Gambar tersebut dapat dilihat bahwa partikel HAp berbentuk spherical menuju granular. Bentuk granular merupakan hasil ripening pada saat nukleisasi dan pertumbuhan kristal HAp di mana umumnya sebuah partikel yang lebih besar akan mengintegrasi partikel yang lebih kecil di sekitarnya. Aglomerasi pada beberapa bagian serta keberadaan porositas dari HAp terlihat pada Gambar 9 (b). Range ukuran partikel dari hasil SEM adalah antara kurang dari 50nm sampai dengan 750nm. Perbedaan hasil pengukuran morfologis dengan hasil perhitungan menggunakan metode Scherrer dapat disebabkan oleh beberapa hal, antara lain pengukuran morfologis dilakukan dengan metoda *overestimate* (diameter partikel yang diukur adalah sumbu terpanjang dari partikel) dan pengukuran morfologis dilakukan secara subjektif (partikel yang diukur hanya beberapa buah saja sehingga tidak representatif).

Ukuran partikel HAp yang lebih kecil akan meningkatkan luas permukaan kontak HAp dengan jaringan sekitarnya pada saat diaplikasikan. Dengan meluasnya permukaan kontak maka ikatan antarmuka antara jaringan dengan HAp akan meningkat. Ukuran partikel HAp yang lebih kecil dan lebih homogen dapat diperoleh dengan menggunakan sintesis metoda sol-gel. Porositas yang terdapat pada HAp merupakan tempat bagi jaringan disekitarnya untuk tumbuh. Adanya porositas pada HAp meningkatkan kualitas *bioactivity*-nya.

KESIMPULAN

Sintesa HAp menggunakan metode presipitasi dengan parameter proses pH 9 dan 11 berhasil dilakukan. Dari hasil sintesis, perlakuan panas serta karakterisasi, diperoleh HAp dengan ukuran partikel rata-rata antara 80-120nm. Kristalinitas HAp yang diperoleh adalah antara 32-92%. Bentuk partikel HAp yang diperoleh adalah *spherical* menuju *granular*. Pengotor dalam HAp hasil sintesa dan perlakuan panas adalah karbonat yang berasal dari reaksi dengan CO_2 dari atmosfer. Fasa sekunder dari HAp adalah CaO berupa hasil degredasi termal yang merupakan akibat perlakuan panas dari HAp.

DAFTAR PUSTAKA

Keaveny, Tony M., Morgan, Elise M. and Yeh, C. Oscar., (2004). Standard handbook of biomedical engineering and design, Chapter 8, Mc Graw-Hill, New York.

Rho, J. Y., (2001). Encyclopedia of materials: Science and technology, elsevier science. Ltd,

Kohn, David H., (2004). Standard handbook of biomedical engineering and design, Chapter 13, Mc Graw-Hill, New York.

Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G. and Spriro, S., (2004). Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatite", Journal of European Ceramics Society.

Suryanarayana, C. dan Norton, M.G., (1998). X-ray diffraction – a practical approach, Plenum Press, New York.

Suchanek, W dan Yoshimura, M., (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, Journal of Materials Research.