

Nilai pH hidrolisis pada teknik sol-gel terhadap ukuran dan zeta potensial partikel keramik mullite sebagai bahan pengisi komposit kedokteran gigi

Yanwar Faza¹, Nina Djustiana¹, Arief Cahyanto¹, I Made Joni², Kosterman Usri^{1*}

¹Departemen Ilmu dan Teknologi Material Kedokteran Gigi, Fakultas Kedokteran Gigi, Universitas Padjadjaran, Indonesia

²Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Indonesia

*Korespondensi: kosterman.usri@fkg.unpad.ac.id

ABSTRAK

Pendahuluan: Kecenderungan agregasi dan aglomerasi partikel keramik ukuran nano di dalam resin (komposit kedokteran gigi) menjadi suatu tantangan untuk dapat mensintesis nano partikel mullite dengan teknik *solution gelation* (sol-gel). Nilai pH hidrolisis pada teknik sol-gel diketahui mempengaruhi ukuran dan zeta potensial partikel keramik sehingga mempengaruhi kestabilan distribusi partikel keramik di dalam cairan. **Metode:** Desain penelitian berupa penelitian deskriptif. Partikel mullite dihasilkan melalui prekursor *tetraethyl orthosilicate* (TeOS) dan *aluminium nitrate* ($Al_2(NO_3)_3$) yang di dicampurkan pada tahap hidrolisis dengan pengaturan pH yang bervariasi: pH 2, pH 3 dan pH 4. Partikel mullite yang dihasilkan di karakterisasi menggunakan *Dynamic light scattering* (DLS) untuk mengetahui ukuran dan zeta potensial partikel mullite. **Hasil:** Ukuran rerata partikel mullite yang dihasilkan pada pH 2, 3 dan 4 berturut-turut adalah 2349,7 nm, 1281 nm dan 245,9 nm. Hasil memperlihatkan penurunan ukuran partikel seiring dengan peningkatan pH. Mullite dengan pH hidrolisis 4 berukuran nanometer, sementara mullite dengan pH 2 dan 3 berukuran mikron. Sementara itu, nilai zeta potensial pada keramik mullite yang dihasilkan pada pH 2, 3 dan 4 berturut-turut adalah 31,7 mV, 40,7 mV dan 29,2 mV. Nilai zeta potensial pada semua kelompok mullite, masuk pada kategori stabil. **Simpulan:** Partikel mullite yang dihasilkan dengan pH hidrolisis 4 dapat menjadi alternatif bahan pengisi kedokteran gigi karena memiliki ukuran nano dan kestabilan partikel yang baik.

Kata kunci: Mullite, pH hidrolisis, ukuran partikel, zeta potensial, sol-gel

pH value of hydrolysis in the sol-gel technique on the size and electrical charge of ceramic mullite as a filler of dental composite

ABSTRACT

Introduction: The tendency of aggregation and agglomeration of nanoscale ceramic in resins (dental composites) is a challenge in order to synthesize nano particle of mullite by solution gelation (sol-gel) technique. The pH value of hydrolysis affect the size and zeta potential of ceramic particles thus influencing the stability of particles distribution in liquid. **Methods:** The research design was descriptive research. Mullite were produced through precursors of tetraethyl orthosilicate (TeOS) and aluminum nitrate ($Al_2(NO_3)_3$) which mixed in the hydrolysis stage with varying pH settings: pH 2, pH 3 and pH 4. Acquired mullite were characterized using Dynamic light scattering (DLS) to determine size and zeta potential. **Results:** The average size of mullite produced at pH 2, 3 and 4 was 2349.7 nm, 1281 nm and 245.9 nm, respectively. The results show a decrease in particle size along with an increase in pH. Mullite with pH value of 4 is nanometer in size, while mullite with pH 2 and 3 is micron sized. Meanwhile, zeta potential of mullite produced at pH 2, 3 and 4 were 31.7 mV, 40.7 mV and 29.2 mV, respectively. Zeta potential value in all mullite groups are in the stable category. **Conclusion:** Mullite produced with pH value of 4 can be an alternative for fillers of dental composite due to its good nano size and particle stability.

Keywords: Mullite, pH value of hydrolysis, particle size, zeta potential, sol-gel

PENDAHULUAN

Komposit kedokteran gigi modern terdiri dari polimer yang diisi dengan partikel bahan pengisi inorganik.^{1,2} Distribusi dari bahan pengisi di dalam resin matriks menjadi salah satu tantangan utama dalam pengembangan bahan restorasi komposit gigi.^{3,4} Salah satu jenis keramik yang pernah diteliti sebagai bahan pengisi adalah mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Komposit gigi swasintesis yang mengandung mullite memiliki nilai kekuatan mekanis (kekuatan fleksural dan *diametral tensile strength*) yang lebih tinggi dari beberapa produk komersial. Pada penelitian tersebut, ukuran partikel mullite yang digunakan adalah berukuran mikron.³

Inovasi terbaru pada teknologi bahan pengisi komposit gigi adalah penambahan partikel berukuran nano meter di dalam polimer.⁵ Namun, partikel nano memiliki permukaan spesifik yang sangat luas sehingga memiliki kecenderungan mengalami agregasi atau aglomerasi di dalam cairan.^{6,7} Oleh karena itu, subjek untuk karakterisasi partikel nano umumnya difokuskan kepada penentuan ukuran partikel dan zeta potensial permukaan partikel.⁶ Zeta potensial merupakan parameter yang paling relevan dalam mengontrol perilaku rheologi dari suatu partikel keramik di dalam cairan.⁸

Teknik *solution gelation* (*sol-gel*) merupakan metode yang umum digunakan dalam mensintesis partikel keramik berukuran nano karena mampu menghasilkan homogenitas yang baik serta temperatur proses yang rendah.^{9,10} Nilai pH larutan merupakan faktor penting yang dapat mempengaruhi kondisi hidrolisis dan kondensasi dari tahapan *sol-gel* sehingga dapat berpengaruh pada ukuran partikel dari keramik. Nilai pH diketahui dapat merubah jumlah inti dan unit pertumbuhan dari partikel keramik.^{10,11}

Pengaturan nilai pH pada mullite dilakukan melalui penambahan katalis setelah pelarutan silika atau sebelum pencampuran dengan alumina.¹² Penelitian ini mensintesis partikel mullite menggunakan teknik *sol-gel*, kemudian pada tahap hidrolisis digunakan 3 macam pH yaitu pH 2, pH 3 dan pH 4 sebagai parameter penelitian untuk kemudian dicari tahu ukuran partikel dan zeta potensial yang dihasilkan.

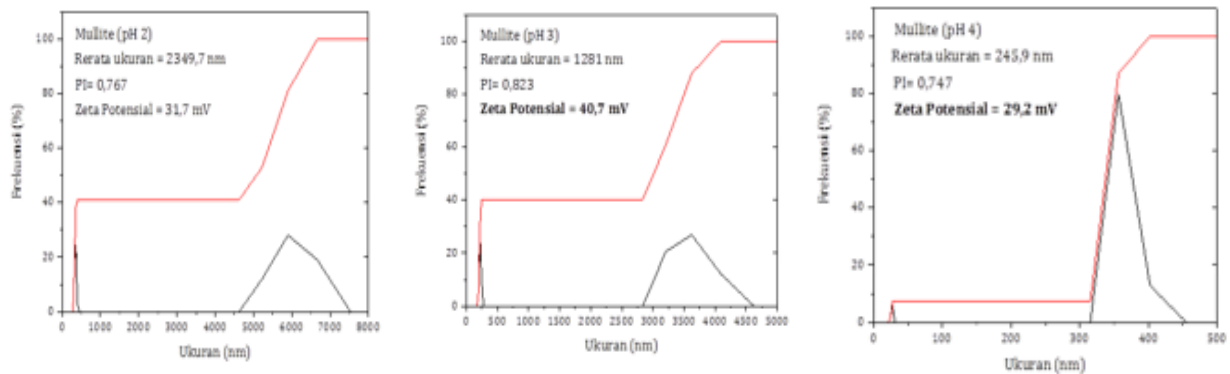
METODE

Jenis penelitian yang dilakukan berupa penelitian deskriptif. Sampel penelitian berupa bubuk mullite yang disintesis menggunakan teknik *solution gelation* (*sol-gel*) dengan parameter pH (2, 3 dan 4) pada tahap hidrolisis. Bubuk mullite diperoleh dari prekursor *tetraethyl orthosilicate* dan *aluminium nitrate* dengan pelarut etanol dan aquades. Pertama, 6,39 gram TeOS dilarutkan ke dalam etanol 375 ml dan diaduk diatas *magnetic stirrer* selama 30 menit pada suhu 45°C. Pada tahap ini, pH diatur menggunakan larutan 1 N HCl sesuai parameter (pH 2, pH 3 dan pH 4). Kemudian, 4,17 gram $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ ditambahkan kedalam larutan sambil tetap diaduk hingga 30 menit. Selanjutnya, sampel ditambahkan 125 ml aquades dan dikeringkan di dalam oven dengan suhu 100°C selama ± 4 hari. Sampel kemudian ditambahkan etanol dan digerus di dalam lumpang alu hingga homogen kemudian dikeringkan kembali di dalam oven pada suhu 100°C selama ± 24 jam. Sampel kemudian disimpan di dalam *pot zalp* pada suhu ruang 27°C. Sampel selanjutnya di karakterisasi menggunakan *Dynamic light scattering* (DLS) SZ-100, untuk mengetahui ukuran partikel dan zeta potensial.

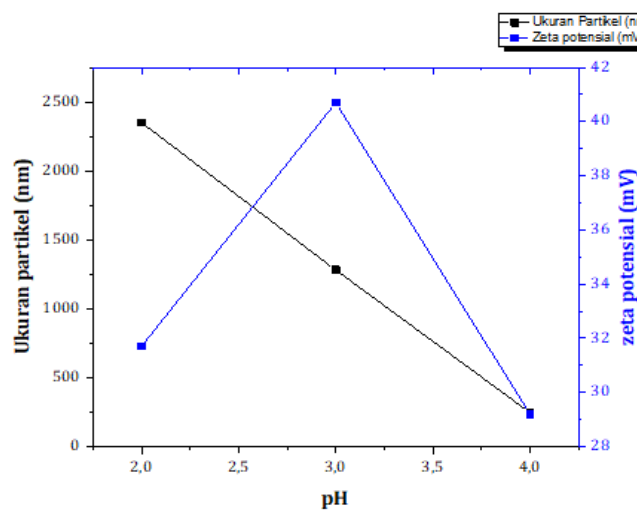
HASIL

Gambar 1 memperlihatkan hasil ukuran partikel mullite pada pH 2, 3 dan 4 berturut-turut adalah 2349,7, 1281 dan 245,9 nm. Gambar 1 menunjukan semua grafik baik pH 2,3 dan 4 menghasilkan ukuran partikel yang polidispersi dimana ukuran partikel yang dihasilkan bervariasi.

Grafik pada pH 2 memperlihatkan frekuensi ukuran partikel 300-500 nm adalah 40% (ditunjukan oleh garis merah) dan sisanya berukuran 4560-7555nm dengan frekuensi 60%. Grafik pada pH 3 memperlihatkan frekuensi ukuran partikel 200-300nm adalah 40% dan sisanya berukuran 2600-4700 nm sebanyak 60%. Grafik pada pH 4 memperlihatkan frekuensi ukuran partikel 20-30nm adalah 8% dan sisanya 320-455 nm sebanyak 92%. Gambar 2 memperlihatkan nilai pH 2, 3 dan 4 menghasilkan zeta potensial partikel mullite berturut-turut 31,7 mV, 40,7 mV dan 29,2 mV.



Gambar 1. Ukuran partikel dari keramik mullite yang di sintesis dengan parameter nilai pH 2 (kiri atas), pH 3 (kanan atas) dan pH 4 (bawah). Puncak kurva berwarna hitam menunjukkan area ukuran partikel, sementara garis merah menunjukkan jumlah frekuensi ukuran partikel pada kurva hitam



Gambar 2. Grafik hubungan pH dengan nilai ukuran dan zeta potensial partikel mullite

PEMBAHASAN

DLS merupakan teknologi paling populer dalam menentukan ukuran partikel nano melalui pemanfaatan variasi waktu dari cahaya yang tersebar pada partikel di dalam suspensi melalui gerakan Brownian sehingga diperoleh distribusi ukuran hidrodinamik partikel.^{13,14} DLS mengukur difusi kumpulan partikel-partikel ketika konsentrasi meningkat dan atau untuk partikel yang relatif lebih kecil.⁶ Ukuran partikel mullite terkecil hasil karakterisasi menggunakan DLS adalah 20 nm dan yang terbesar adalah 7555 nm (gambar 2). DLS juga digunakan dalam menentukan indeks polidispersitas (PI) untuk mengukur ukuran aglomerasi.¹⁵ Disamping penggunaan DLS, Aglomerasi dan ukuran partikel umumnya juga dikonfirmasi dengan alat karakterisasi seperti *Transmission Electron Microscopy* (TEM) untuk menghasilkan gambaran tiga dimensi dari partikel.^{15,16}

Pada teknik sol-gel, reaksi hidrolisis dan kondensasi dimulai segera setelah katalis (asam atau basa) ditambahkan ke dalam larutan. Pada tahap ini jaringan dari atom-atom mulai terbentuk kemudian agregasi akan mencapai dimensi koloid hingga dihasilkannya sol.¹⁷ Disamping itu, katalis juga berperan dalam mengoptimalkan pencampuran senyawa yang berbeda dan mencegah terjadinya sedimentasi dari senyawa.¹² pH merupakan salah satu parameter yang mempengaruhi densitas dan struktur partikel yang dihasilkan.¹⁷ Katalisis dari prekursor alkoksida akan menghasilkan monomer reaktif, dimer, trimer dan spesies siklik (bentuk cicncin). Spesies siklik menjadi pusat nukleasi dan seiring jumlah monomer, partikel tiga dimensi akan diperoleh.^{17,18} Pada gambar 2, diketahui ukuran rerata partikel mullite yang terkecil dihasilkan pada nilai pH hidrolisis 4 dan membesar seiring penurunan nilai pH hidrolisis. Peningkatan ukuran partikel, pada pH yang lebih rendah, diakibatkan jumlah katalis (HCl)

yang lebih banyak sehingga dihasilkannya spesies siklik yang lebih banyak pula. Sejumlah spesies siklik tersebut yang diasumsikan bertanggung jawab terhadap meningkatnya ukuran partikel dari senyawa mullite. Hasil studi ini sesuai dengan penelitian Cividanes dkk.¹⁹ dimana kristalisasi mullite terbentuk di suhu yang lebih rendah (980°C) pada pH 4, sementara suhu kristalisasi meningkat seiring penurunan pH.

Muatan listrik pada permukaan partikel umumnya diketahui melalui penentuan potensial listrik yang terletak jauh dari permukaan partikel tersebut (lapisan difus). Lapisan ini berkaitan dengan gerakan suatu partikel di dalam cairan dan dikenal dengan bidang geser atau *slipping*. Potensial listrik yang diukur pada bidang ini dikenal dengan zeta potensial dimana merupakan parameter yang sangat penting untuk suatu koloid atau partikel nano di dalam suatu suspensi. Nilai ini sangat berkaitan erat dengan stabilitas suspensi atau morfologi permukaan partikel.^{6,20}

Berdasarkan teori DLVO (stabilitas koloid di dalam suspensi) bahwa semakin besar nilai zeta potensial maka akan semakin stabil suatu partikel di dalam suspensi. Penyesuaian zeta potensial memungkinkan untuk mengontrol stabilitas koloidal keramik di dalam suspensi.⁸ Teori menyebutkan bahwa nilai zeta potensial dikelompokkan sebagai berikut : sangat tidak stabil ($\pm 0-10$ MV), relatif stabil ($\pm 10-20$ mV), kestabilan moderat ($\pm 20-30$ mV) dan kestabilan tinggi (± 30).^{21,22} Hasil studi (gambar 2) menunjukkan nilai zeta potensial terbesar pada mullite dengan pH 3 (40,7mV) dan terkecil pada mullite dengan pH 4 (29,2mV). Meskipun mullite pada pH 4 memiliki nilai zeta potensial terkecil, namun nilai zeta potensial masih tergolong stabil.

SIMPULAN

Partikel mullite yang disintesis dengan teknik sol-gel pada pH hidrolisis 4, berpotensi sebagai alternatif bahan pengisi komposit kedokteran gigi karena memiliki ukuran partikel nanometer dan kestabilan partikel yang baik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Van Landuyt KL, Hellack B, Van Meerbeek B, et al. 2014. Nanoparticle release from dental composites. *Acta Biomater.*, 210. h. 365–74.
2. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig* 2009. h. 13, 427–38.
3. Mollazadeh S, Javadpour J, Eftekhari Yekta B, Jafarzadeh T S, Youssefi A. Synthesis and characterisation of dental composite materials reinforced with fluoroapatite–mullite glass–ceramic particles. *Adv Appl Ceram* 2013. h. 112, 294–300.
4. Guo G, Fan Y, Zhang JF, Hagan JL, Xu X. Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers. *Dent Mater* 2012. h. 28, 360–8.
5. Chen MH. Update on dental nanocomposites. *J Dent Res* 2010. h. 89, 549–60.
6. Xu R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology* 2008. h. 6, 112–5.
7. Hosokawa M, Nogi K, Naito M, Yokoyama T. EPDF. 3rd ed. Chapter 3 - Characteristics and Behavior of Nanoparticles and Its Dispersion Systems. Elsevier; 2018. h. 109–68.
8. Júnior JAA, Baldo JB. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. *New J Glas Ceram* 2014;4:29–37. DOI:[10.4236/njgc.2014.42004](https://doi.org/10.4236/njgc.2014.42004).
9. Oskam G. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *J Sol-Gel Sci Techn* 2006;37:161–2.
10. Iias SS, Ismail AB, Mohamad AA. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. *J Alloys Compd* 2010;499, 231–7.
11. Wahab R, Ansari SG, Kim YS, Song M, Shin HS. The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. *Appl Surf Sci* 2009;255:4891–6.
12. Atanga VK. Processing and properties of alumina reinforced mullite ceramics. 2013.
13. Xu R, Wu C, Xu H. Particle size and zeta potential of carbon black in liquid media. *Carbon* 2007;45:2806–9.
14. Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *J Nanoparticle Res* 2000;2:123–31.
15. Allouni ZE, Cimpan MR, Hol PJ, Skodvin T, Gjerdet NR. Agglomeration and sedimentation of TiO₂ nanoparticles in cell culture medium. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2009;68:83–7.
16. Midgley PA, Dunin-Borkowski RE. Electron tomography and holography in materials science. *Nat Mater* 2009;8:271.

17. Innocenzi P. The sol to gel transition 1st ed. Italia: Springer, Alghero 2016.
18. Innocenzi P, Malfatti L, Piccinini M, Sali D, Schade U, Marcelli A. Application of Terahertz Spectroscopy to Time-Dependent Chemical-Physical Phenomena. *J Phys Chem A* 2009;113: 9418–23.
19. Cividanes LS, Campos TM, Rodrigues LA, Brunelli, DD, Thim GP. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* 2010; 55:111–25.
20. Delgado AV, González-Caballero F, Hunter RJ, Koopal LK, Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J Colloid Interface Sci* 2007;309:194–224.
21. Patel VR, Agrawal YK. Nanosuspension: An approach to enhance solubility of drugs. *J Adv Pharm Technol Res* 2011;2:81–7.
22. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential-What they are and what they are not? *J Control Release* 2016;235:337–51.