



UNIVERSITAS INDONESIA

**Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan
Proses Pengendapan Kimia Basah**

SURYADI

0906644316

PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL

FAKULTAS TEKNIK

UNIVERSITAS INDONESIA

DEPOK

JUNI 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

**Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan
Proses Pengendapan Kimia Basah**

TESIS

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Magister Teknik**

SURYADI

0906644316

PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL

FAKULTAS TEKNIK

UNIVERSITAS INDONESIA

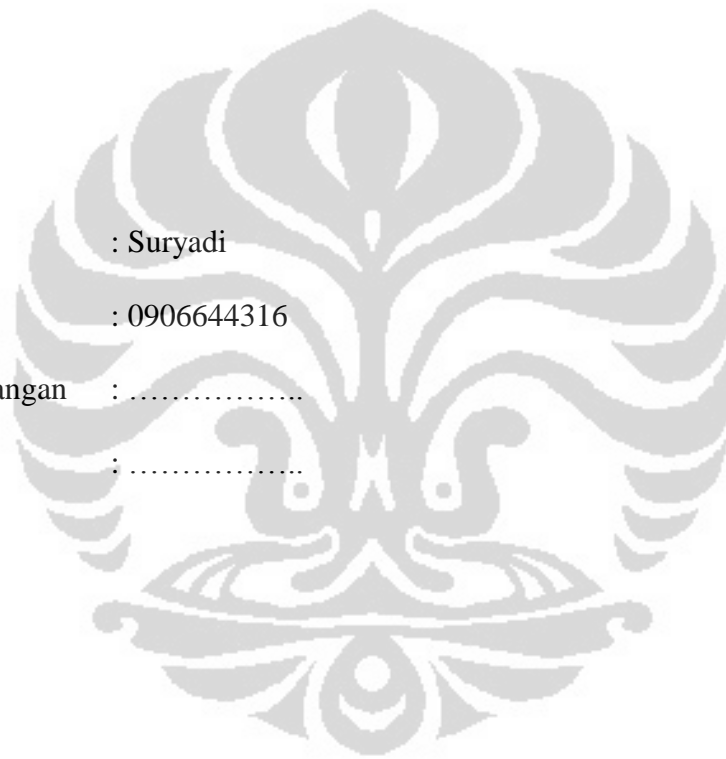
DEPOK

JUNI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun yang dirujuk telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Suryadi
NPM : 0906644316
Tanda Tangan :
Tanggal :



HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :

Nama : Suryadi

NPM : 0906644316

Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material

Judul Tesis : Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial
Hidroksiapatit dengan Prose Pengendapan Kimia
Basah

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M.Eng (.....)

Pembimbing II : Dr. Ir. Akhmad H. Yuwono, M.Phil-Eng (.....)

Penguji : Dr. Eny Kusrini, S.Si (.....)

Penguji : Dr. Ir. Nofrijon Sofyan (.....)

Penguji : Dr. Badrul Munir, ST., M.Sc (.....)

Ditetapkan di :

Tanggal :

KATA PENGANTAR

Atas berkat rahmat Allah yang Maha Pemurah akhirnya tesis ini dapat terselesaikan juga. Puji syukur dan ucapan beribu terimakasih hanya kepada Allah, Dzat yang Maha Tinggi dan Agung, yang telah memberikan banyak kemudahan dalam pengerjaan penelitian ini dan tanpa kehendak dari-Nya saya tidak mungkin dapat melewati serangkaian pekerjaan di dalam penelitian ini dengan baik. Adapun penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu persyaratan untuk mencapai gelar Magister Teknik Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Ucapan terima kasih juga saya haturkan kepada berbagai pihak atas bimbingan dan bantuannya di dalam penelitian dan penulisan tesis ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan banyak terima kasih kepada:

- 1) Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M.Eng; terima kasih atas segala sumbangsih baik bimbingan maupun materi yang telah ibu berikan di dalam penelitian saya ini. Semoga Allah membalas dengan keberkahan dan kebaikan dari sisi-Nya.
- 2) Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono, M.Phil-Eng; terima kasih atas segala sumbangsih yang telah diberikan kepada saya baik bimbingan maupun materi di dalam penelitian saya ini. Semoga Allah membalas dengan yang terbaik dari sisi-Nya.
- 3) Ayah dan Ibu; terima kasih atas do'a-do'a yang terus dipanjatkan untuk saya sehingga saya dimudahkan di dalam menyelesaikan penelitian saya ini. Untuk Ayah, semoga Allah memberimu tempat terbaik hingga nanti dibangkitkan kembali. Untuk Ibu, semoga Allah senantiasa melimpahimu nikmat kesehatan dan keselamatan serta keberkahan di dalam hidup.
- 4) Bapak Achmad Subhan dan asistennya, terima kasih atas bantuannya sehingga saya bisa melakukan sintering di *furnace* LIPI FISIKA untuk penelitian saya ini.

- 5) Segenap karyawan Departemen Teknik Metalurgi dan Material; terima kasih telah membantu saya dalam hal-hal yang berkaitan dengan penelitian saya sehingga dapat terselesaikan dengan baik.
- 6) Teman dan sahabat; terima kasih atas waktu-waktu yang menyenangkan, atas bantuan-bantuan yang telah diberikan selama penelitian sampai terselesaikan juga tesis ini.

Sebagai penutup ucapan terima kasih saya, hanya do'a yang dapat saya panjatkan atas sumbangsih dari pihak-pihak yang telah membantu saya dalam menyelesaikan tesis ini. Semoga Allah yang Maha Pemurah membalas setiap kebaikan dengan balasan yang terbaik dari sisi-Nya. Akhir kata, semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 11 Juli 2011

Suryadi

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademika Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Suryadi
NPM : 0906644316
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Departemen : Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Tesis

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif** (*Non-exclusive Royalty-Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah.

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di :
Pada tanggal :
Yang menyatakan

(.....)

ABSTRAK

Nama : Suryadi
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul : **Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah**

Hidroksiapatit (HA) berperan penting dalam dunia medis karena komposisi kimia dan strukturnya yang mirip dengan jaringan keras manusia. Material ini disintesis melalui proses pengendapan kimia basah dengan prekursor Ca(OH)_2 dan H_3PO_4 yang ekonomis dan ramah lingkungan karena hasil sampingannya hanya air. Variasi temperatur sinter pada 500, 700, dan 900°C selama 4, 6, dan 8 jam untuk masing-masing temperatur digunakan pada sintesis di dalam penelitian ini. Endapan yang diperoleh diuji dengan XRD, FTIR, TGA, dan SEM. Tingkat kristalinitas dan besar kristalit meningkat seiring temperatur sinter. Diperoleh kondisi terbaik untuk tingkat kristalinitas pada 900°C selama 6 jam dengan ukuran kristalit 37.84 nm. Morfologi partikel hasil uji SEM berbentuk bulat teraglomerasi dan uji EDX menunjukkan rasio Ca/P yang rendah sebesar 0.875. Uji XRD dan FTIR menunjukkan adanya fasa trikalsium fosfat (α -TCP) dan karbonat-hidroksiapatit (CHA) di dalam endapan HA yang menurunkan rasio Ca/P.

Kata kunci: hidroksiapatit, karbonat, kristalit, pengendapan, sinter

ABSTRACT

Name : Suryadi
Major : Metallurgy and Materials Engineering
Title : **Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Biomaterial by Wet Chemical Precipitation Process.**

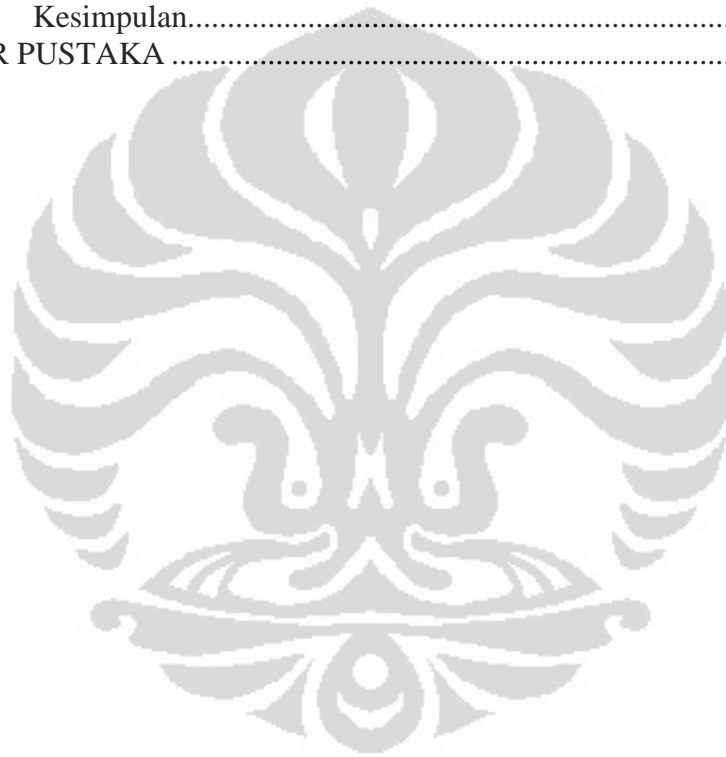
Hydroxyapatite (HA) possesses significant role in medical application due to its similarity in chemical and structure to human hard tissue. This material was synthesized through wet chemical precipitation process using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan H_3PO_4 which is less expensive and environmentally friendly due to its only by-product is water. Sintering temperature varied on 500, 700, and 900°C with holding time of 4, 6, and 8 hours for each temperature respectively. The best result for crystallinity obtained at 900°C at holding time 6 hours with crystallite size of 37.84 nm. Morphology observed by SEM is agglomerated round-shape particles with Ca/P ratio of 0.875 measured by EDX. Carbonated-hydroxyapatite (CHA) and α -tricalcium phosphate (α -TCP) presence is observed by XRD and FTIR on the precipitated HA obtained by this process that reduce the Ca/P ratio of HA.

Keywords: carbonate, crystallite, hydroxyapatite, precipitation, sinter.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL.....	ix
DAFTAR SINGKATAN	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	2
1.3 Ruang Lingkup.....	3
1.4 Hasil yang diharapkan.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Jenis-Jenis Senyawa Kalsium Fosfat	5
2.1 Definisi <i>Apatite</i>	7
2.2 Pembagian <i>Apatite</i>	9
2.3 Hidroksiapatit.....	9
2.3.1 Sifat-sifat Hidroksiapatit	10
2.3.1.1 Struktur kristal.....	10
2.3.1.2 Sifat mekanik.....	11
2.3.1.3 Sifat kimia	12
2.3.2 Aplikasi HA.....	13
2.3.3 Metode-metode sintesis HA	16
2.3.3.1 Teknik Pengendapan	16
2.3.3.2 Teknik Hidrotermal	18
2.3.3.3 Pendekatan sol-gel.....	19
2.3.3.4 Teknik Emulsi Beragam.....	20
2.3.3.5 Teknik Deposisi Biomimetik.....	21
2.3.3.6 Teknik Elektrodeposisi.....	22
2.3.4 Keuntungan-keuntungan Metode Pengendapan.....	22
2.3.5 Karakterisasi Material Hidroksiapatit.....	23
2.3.5.1 Thermogravimetry (TG).....	23
2.3.5.2 X-Ray Diffractometer (XRD)	25
2.3.5.3 Fourier Transform Infra Red (FTIR).....	28
2.3.5.4 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	29
BAB 3 METODE PENELITIAN.....	33
3.1. Deskripsi umum penelitian.....	33
3.2. Bahan-bahan.....	35
3.3. Peralatan-peralatan	35

3.4.	Sintesis Bahan	35
3.4.1.	Pembuatan larutan prekursor	36
3.4.2.	Pencampuran, Penuaan, Penyaringan dan Pencucian.....	37
3.4.3.	Pengeringan dan Sinter	38
3.5.	Karakterisasi.....	39
3.5.1.	DTA/TGA.....	39
3.5.2.	FTIR	41
3.5.3.	XRD.....	43
3.6.	Tempat penelitian.....	44
BAB 4 HASIL DAN ANALISIS		45
4.1.	Analisis Proses Pengeringan	45
4.2.	Analisis Pengaruh Temperatur Sinter	46
4.3.	Analisis Pengaruh Waktu Sinter	63
BAB 5 KESIMPULAN.....		67
5.1.	Kesimpulan.....	67
DAFTAR PUSTAKA		68



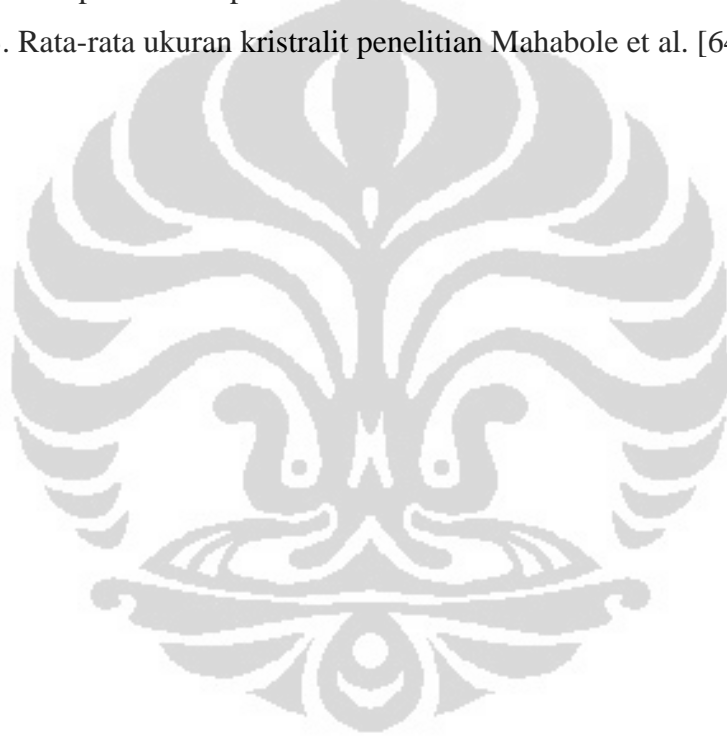
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Struktur heksagonal hidroksiapatit [17]	11
Gambar 2.2. Struktur monoklinik hidroksiapatit [17].....	11
Gambar 2.3. Aplikasi kalsium ortofosfat (termasuk di dalamnya HA) [14, 22]...	14
Gambar 2.4. Mode fenomena antarmuka antara HA dengan sel tubuh [23].....	15
Gambar 2.5. Kurva TG yang menunjukkan dekomposisi [50]	24
Gambar 2.6. Diagram alir pengolahan data TG [50]	24
Gambar 2.7. Skema instrument TG dengan <i>Cahn microbalance</i> [50].....	25
Gambar 2.8. Model difraksi Hukum Bragg	27
Gambar 2.9. Diagram optik dari <i>Michelson Interferometer</i> pada FTIR [50].....	28
Gambar 2.10. Gambaran proses <i>transform</i> yang dilakukan hingga diperoleh hasil spektrum dari sampel [51]	29
Gambar 2.11. Skema mesin Scanning Electron Microscopy [52]	31
Gambar 2.12. (a) Simulasi trayektori elektron <i>Monte Carlo</i> , (b) <i>pears-head zone</i> [50]	31
Gambar 3.1. Diagram Alir Sintesis <i>Hidroksiapatit</i> (HA)	34
Gambar 3.2. (a) Timbangan digital, (b) Suspensi Ca(OH)_2 1 M 200 mL, (c) Larutan H_3PO_4 0.6 M 200 mL.....	37
Gambar 3.3. Proses (a) pencampuran, (b) penuaan, (c) penyaringan dan pencucian	37
Gambar 3.4. Dapur untuk proses pengeringan dan sampel hasil pengeringan	39
Gambar 3.5. Alat pengujian Thermogravimetry (TG).....	41
Gambar 3.6. Mesin Fourier Transform Infrared (FTIR).....	42
Gambar 3.7. Mesin X-Ray Deffractometer (XRD).....	43
Gambar 4.1. Grafik TG untuk sampel HA hasil pengeringan pada 80°C <i>overnight</i>	45
Gambar 4.2. Difraktogram sampel hasil pengeringan 80°C <i>overnight</i>	47
Gambar 4.3. Difraktogram sampel hasil pengeringan vs sinter selama 4 jam pada $500, 700, 900^\circ\text{C}$	48

Gambar 4.4. Difraktogram sampel hasil pengeringan vs sinter selama 6 jam pada 500, 700, 900°C.....	49
Gambar 4.5. Difraktogram sampel hasil pengeringan vs sinter selama 8 jam pada 500, 700, 900°C.....	50
Gambar 4.6. Grafik hasil uji FTIR untuk sampel sinter 500°C 4 jam	52
Gambar 4.7. Superposisi grafik FTIR untuk semua variabel temperatur	54
Gambar 4.8. Hasil uji TG sampel sinter 900°C	56
Gambar 4.9. Superposisi grafik FTIR untuk semua variabel waktu	57
Gambar 4.10. Puncak untuk fasa TCP (<i>tetracalcium phosphate</i>).....	58
Gambar 4.11. Ukuran kristalit as-dried vs temperatur sinter pada 500, 700, 900°C	59
Gambar 4.12. Hasil SEM untuk sampel HA (a) <i>as-dried</i> 80°C <i>overnight</i> , (b) proses sinter 500°C 4 jam, (c) proses sinter 700°C 4 jam, (d) proses sinter 900°C 4 jam.....	60
Gambar 4.13. Hasil SEM untuk sampel HA 900°C 6 jam setelah <i>freeze drying</i> ..	62
Gambar 4.14. Difraktogram sampel HA as-dried vs sinter 500°C selama 4, 6, 8 jam.....	63
Gambar 4.15. Difraktogram sampel HA as-dried vs sinter 700°C selama 4, 6, 8 jam.....	64
Gambar 4.16. Difraktogram sampel HA as-dried vs sinter pada 900°C selama 4, 6, 8 jam.....	65
Gambar 4.17. Ukuran kristalit vs waktu sinter pada 500, 700, 900°C.....	66

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Keluarga kalsium ortofosfat dan dan sifat-sifat pentingnya [14].....	6
Table 2.2. Produk-produk pengganti tulang di Belanda [15].....	8
Tabel 2.3. Jenis-jenis mineral <i>apatite</i>	9
Tabel 2.4. Nilai modulus elastis untuk HA dan Jaringan keras	12
Tabel 2.5. Konsentrasi ion dari larutan SBF [45].	21
Table 4.1. Spektrum hasil uji FTIR dari sampel HA pada 500°C 4 jam	51
Tabel 4.2. Pita-pita vibrasi pada serbuk CaP <i>as-dried</i> hasil analisis FTIR [55] ...	51
Table 4.3. Rata-rata ukuran kristalinit penelitian Mahabole et al. [64]	59



DAFTAR SINGKATAN

BSE	: Backscattered electron
CHA	: Carbonated hydroxyapatite
CTAB	: Cetyl trimethyl ammonium bromide
DCPD	: Dicalcium phosphate dihydrate
EDX	: Energy dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	: Fourier Transform Infrared
HA	: Hidroxyapatite
OCP	: Octacalcium phosphate
SBF	: Simulated body fluid
SEM	: Scanning electron microscopy
SE	: Secondary electron
TCP	: Tetracalcium phosphate
TG	: Thermogravimetry
XRD	: X-ray Diffractometer
T_i	: Initial temperature
T_f	: Final temperature

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Hidroksiapatit (HA) adalah material yang menarik jika dikaitkan dengan tulang manusia. Material ini dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ yang juga termasuk di dalam keluarga senyawa kalsium fosfat, terkenal sebagai komponen mineral dari tulang dan gigi [1]. Sekitar 65% fraksi mineral di dalam tulang manusia tersusun atas hidroksiapatit (HA) [2]. Tulang pada tubuh manusia memegang peranan yang sangat penting karena merupakan rangka yang memberi bentuk pada tubuh manusia itu sendiri dan merupakan komponen yang menunjang aktivitas dan mobilitas manusia sehari-hari. Tulang juga merupakan reservoir untuk kalsium di dalam tubuh yang erat hubungan dengan sistem pembekuan darah. Oleh karena itu akan mengganggu aktivitas dan mobilitas jika terjadi disfungsi pada jaringan keras ini karena kecelakaan.

Beberapa cara seperti menggantinya dengan tulang buatan atau menopangnya dengan implan dari logam sehingga terjadi pemulihan sel-sel tulang. Tulang buatan harus memiliki komposisi kimia yang mirip dengan tulang manusia sedangkan untuk implan maka ia harus memiliki sifat yang menyebabkannya diterima oleh tubuh manusia. Hidroksiapatit merupakan material pertama yang diproses dan disintesis secara khusus untuk digunakan sebagai implan di dalam tubuh manusia [3]. Hidroksiapatit telah secara luas dipergunakan untuk memperbaiki, mengisi, menambahkan dan merekonstruksi ulang jaringan tulang yang telah rusak dan juga di dalam jaringan lunak [4]. Faktor yang menjadi pertimbangan dalam menggunakan HA sebagai material implan adalah karena sifatnya yang biokompatibel sehingga dapat diterima tubuh.

Material ini dapat disintesis dari beberapa sumber yang ada di alam seperti tulang mamalia, kulit kerang, *coral*, ataupun cangkang telur. Dalam laboratorium, material ini dapat disintesis melalui *solid state reactions* [5], *coprecipitation* [6], *hydrothermal* [7], atau *sol-gel process* [8]. Di dalam penelitian ini akan digunakan metode pengendapan (*precipitation*) menggunakan campuran antara larutan asam dan basa. Metode ini telah banyak diterapkan untuk membuat HA karena sederhana, ekonomis, serta mudah dilakukan [1]. Beberapa peneliti telah melakukan sintesis material ini pada temperatur yang berbeda-beda. Vaidya et al. [9] melakukan sinter HA pada 700°C selama 6 jam, ada Vazquez et al. [4] yang melakukan sinter HA pada kisaran temperatur $800 < T < 1400^{\circ}\text{C}$ (mencapai 850°) selama 4 hingga 6 jam, sedangkan Gomes et al. [3] melakukan sinter HA pada temperatur 500-800°C selama 1 jam. Terdapat dua struktur kristal yang berbeda pada HA yakni monoklinik dan heksagonal. Elliot et al. [10] melaporkan bahwa struktur hidroksiapatit monoklinik diperoleh hanya pada kondisi murni dan komposisi stoikiometrik (rasio Ca/P 1.67), struktur ini memiliki stabilitas thermal yang baik. HA yang terdapat di dalam gigi dan tulang serta mineral HA merupakan heksagonal, kecuali pada enamel gigi yang berstruktur monoklinik [11]. Sedangkan struktur heksagonal pada umumnya diperoleh dari sintesis hidroksiapatit yang tidak stoikiometrik.

1.2 Tujuan Penelitian

Melalui penelitian ini tujuan yang ingin dicapai adalah dikuasainya proses sintesis HA dengan metode pengendapan kimia basah (*wet chemical precipitation*) dan diketahuinya pengaruh dari variasi pada temperatur dan waktu sinter dalam menghasilkan HA yang mirip pada tulang untuk aplikasi biomedik. Hal ini penting karena berfungsi sebagai antarmuka antara implan yang berupa logam dan lingkungan tubuh yang dikenal sangat aktif baik secara biologis maupun secara kimiawi.

1.3 Ruang Lingkup

Sintesis HA dengan metode pengendapan kimia basah telah banyak dilakukan baik dengan prekursor berupa Ca(OH)_2 dan H_3PO_4 atau dengan garam-garaman dari kedua elemen tersebut yaitu $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Dua pasang prekursor tersebut paling populer dilakukan untuk sintesis hidroksiapatit. Reaksi antara Ca(OH)_2 dengan H_3PO_4 memiliki kelebihan daripada reaksi antara $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ karena produk sampingannya yang berupa air dan tidak melibatkan adanya elemen asing di dalam proses sintesisnya. Sedangkan reaksi $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ melibatkan pemakaian ammonia berlebih dan produk sampingan ammonium sehingga memerlukan proses pencucian yang lebih ekstensif. Kemurnian hidroksiapatit yang dihasilkan dengan proses tersebut juga sangat dipengaruhi oleh tingkat kemurnian dari $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Oleh karena itu, metode pengendapan dengan prekursor berupa Ca(OH)_2 dan H_3PO_4 dipilih karena mudah sehingga sangat cocok diterapkan untuk skala industri massal sesuai dengan persamaan reaksi di bawah ini.



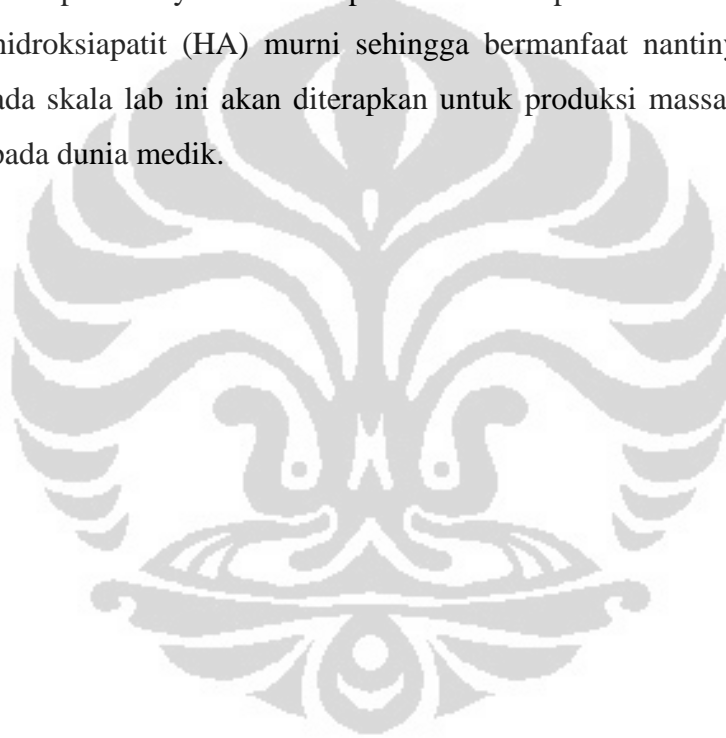
Metode pengendapan (*precipitation*) dilakukan dengan titrasi larutan H_3PO_4 0.6 M ke dalam suspensi Ca(OH)_2 1 M sambil dilakukan pengadukan secara kuat. Endapan yang diperoleh kemudian disaring dan dibilas dengan air destilasi. Endapan hasil pencucian kemudian dikeringkan, setelah dikeringkan maka endapan tersebut disinter dengan variasi temperatur dan waktu sinter. Temperatur sinter dan waktu berpengaruh terhadap fasa HA yang nantinya akan dihasilkan. Variasi temperatur dan waktu sinter itulah yang akan diteliti guna memperoleh keadaan optimal yang menghasilkan HA dengan kristalinitas dan kemurnian yang mirip dengan HA pada tulang manusia.

Pada penelitian ini akan diteliti pengaruh parameter temperatur dan waktu sinter terhadap karakteristik produk sehingga dapat diperoleh keadaan optimal dari sintesis HA dengan metode ini. Variasi temperatur sinter akan dilakukan pada temperatur 500, 700, 900°C dengan waktu sinter pada masing-masing temperatur

adalah 4, 6, dan 8 jam dan batasan pada penelitian ini adalah digunakannya dua prekursor yakni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan H_3PO_4 .

1.4 Hasil yang diharapkan

Meskipun sintesis hidroksiapatit menggunakan metode ini terlihat sangat sederhana tetapi sangat dipengaruhi oleh beberapa parameter penting yang salah satunya adalah temperatur. Pada penelitian ini juga dilakukan variasi terhadap waktu sinter yang diharapkan ada pengaruhnya terhadap hidroksiapatit yang disintesis. Dengan dilakukannya variasi pada temperatur dan waktu sinter maka diharapkan diperolehnya keadaan optimal dari temperatur dan waktu sinter dari sintesis hidroksiapatit (HA) murni sehingga bermanfaat nantinya jika miniatur proses pada skala lab ini akan diterapkan untuk produksi massal dari HA untuk aplikasi pada dunia medik.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Jenis-Jenis Senyawa Kalsium Fosfat

Terdapat banyak jenis senyawa kalsium ortofosfat dengan karakteristiknya masing-masing. Mineral ini menjadi konstituen utama yang menyusun tulang dan gigi manusia [12]. Sesuai dengan definisinya, senyawa ini memiliki elemen-elemen yakni kalsium, fosfor, dan oksigen. Pada umumnya kalsium ortofosfat sedikit larut di dalam air, tetapi semua larut di dalam asam; rasio molar Ca/P dan solubilitas dari kalsium ortofosfat adalah parameter yang penting untuk membedakan antara senyawa tersebut.

Semakin rendah nilai rasio molar Ca/P maka semakin bersifat asam dan makin mudah larut senyawa kalsium ortofosfat tersebut [13]. Table 2.1 menunjukkan data-data mengenai rasio molar Ca/P dan solubilitas dari senyawa-senyawa kalsium ortofosfat. Sebagai gambaran dari data tersebut adalah, HA, yang tidak mudah larut akan mudah terbentuk pada kondisi netral atau basa. Pada kondisi yang lebih asam maka senyawa seperti *brushite* (DCPD) dan *octacalcium phosphate* (OCP) lebih sering terbentuk pada saat sintesis. Oleh karenanya untuk sintesis-sintesis senyawa tertentu perlu diperhatikan kondisi rentang pH pada saat sintesis.

Senyawa ini merupakan salah satu *biomaterial* yang sangat besar peranannya di dalam dunia medis. Dengan sifatnya yang *biocompatible*, material tersebut banyak diaplikasikan pada proses penyembuhan jaringan keras (contoh; tulang) yang mengalami kerusakan, juga sebagai pelapis implan yang dimasukkan ke dalam tubuh manusia untuk meningkatkan sifat biokompatibilitasnya. Bersifat tidak beracun (*non-toxic*) dan yang paling penting adalah sifatnya yang *bioactive* serta mampu berintegrasi dengan jaringan hidup melalui proses-proses aktif dalam pemodelan kembali tulang yang sehat.

Tabel 2.1. Keluarga kalsium ortofosfat dan dan sifat-sifat pentingnya [14].

Rasio molar Ca/P	Senyawa	Rumus senyawa	Solubilitas pada 25°C, -log(Ks)	Solubilitas pada 25°C, g/L	Rentang stabilitas pH di dalam larutan air pada 25°C
0,5	Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14	~18	0.0-2.0
0,5	Monocalcium phosphate anhydrous (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	~17	-
1,0	Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), mineral brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	~0.088	2.0-6.0
1,0	Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA), mineral monetite	CaHPO_4	6.90	~0.048	-
1,33	Octacalcium phosphate (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.6	~0.0081	5.5-7.0
1,5	α -Tricalcium phosphate (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5	~0.0025	-
1,5	β -Tricalcium phosphate (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9	~0.0005	-
1,0-2,2	Amorphous calcium phosphate (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n = 3-4,5; 15-20% H_2O	-	-	~5-12
1,5-1,67	Calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	~85.1	~0.0094	6.5-9.5
1,67	Hydroxyapatite (HA, HA, atau OHA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	~0.0003	9.5-12
1,67	Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120.0	~0.0002	7-12
1,67	Oxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	~69	~0.087	-
2,0	Tetracalcium phosphate (TTCP atau TetCP), mineral hilgenstockite	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38-44	~0.0007	-

Hal tersebut menyebabkan ikatan psiko-kimia yang kuat antara implan dan tulang yang disebut *osteointegration*. Sifat lain yang dimiliki oleh material ini adalah *osteoconductive* yakni dapat menjadi tempat untuk pertumbuhan sel tulang baru. Karena sifatnya yang mirip dengan tulang dan gigi manusia, *biomaterial* berbasis kalsium ortofosfat banyak dikembangkan. Untuk aplikasi implantasi pada dunia medis, hanya ada beberapa dari keluarga kalsium ortofosfat yang memenuhi kriteria untuk aplikasi biomedik yakni rasio molar Ca/P harus > 1 , karena jika rasio molar Ca/P-nya < 1 akan mudah larut disebabkan solubilitas tingkat keasamannya yang tinggi sehingga tidak cocok untuk implantasi. TTCP juga tidak cocok untuk aplikasi ini karena tingkat kebasaannya yang tinggi. Oleh karena itu, untuk menjadikannya cocok maka harus dikombinasikan dengan kalsium ortofosfat atau dengan kimia yang lain (komposit).

Komersialisasi dari kalsium ortofosfat untuk aplikasi pada dunia *dental* dan *surgical* (umumnya HA) terjadi pada tahun 1980-an. Banyak produk, yang mengandung (kombinasi dari) hidroksiapatit, *tricalcium phosphate*, *dicalcium phosphate*, *calcium sulphate* (plaster dari Paris) atau *bioactive glass*, saat ini digunakan untuk perawatan trauma dan ortopedik [15]. Ada beberapa merek dari senyawa ini yang telah komersil di dalam aplikasi medis, Tabel 2.2 memperlihatkan merk-merk komersil dari senyawa-senyawa kalsium ortofosfat yang diaplikasikan pada dunia biomedik. Jika dilihat dari *properties*-nya, senyawa kalsium ortofosfat tidak banyak dipergunakan untuk aplikasi yang melibatkan beban kompresif karena kekuatan mekaniknya yang rendah. Material ini lebih banyak dipergunakan untuk aplikasi seperti pelapis implan, sebagai pengisi tulang.

2.1 Definisi Apatite

Nama *apatite* diturunkan dari bahasa Yunani yakni *apatê* yang berarti menipu (*deceit/deception*) karena beragam bentuk dan warna yang dimilikinya. Mineral kelompok apatit memiliki struktur kristal *hexagonal* ($P6_3/m$), formula umumnya $A_{10}(PO_4)_6Z_2$, dan dapat dibagi menjadi *fluorapatite*, *chlorapatite*, dan

Table 2.2. Produk-produk pengganti tulang di Belanda [15].

Nama Produk	Perusahaan	Asal	Komposisi Kimia	Wujud	Ceramic/ cement
Calcium phosphate					
Hydroxyapatite					
Cerabone®	Fame Medical Products BV	Bovine	HA	Solid	Ceramic
Endobon®	Biomet	Bovine	HA	Solid	Ceramic
Ostim®	Heracus	Synthetic	60% HA/40% H ₂ O	Paste	Cement
Pro Osteon 500®	Biomet	Coral	HA	Solid	Ceramic
Tricalcium phosphate					
ChronOSTM	Synthes	Synthetic	β-TCP	Solid	Ceramic
Vitoss®	Orthovita	Synthetic	β-TCP	Solid	Ceramic
Composite					
BoneSave®	Stryker	Synthetic	80% TCP/20% HA	Solid	Ceramic
BoneSource®	Stryker	Synthetic	TTCP/DCP	Paste	Cement
Calcibon®	Biomet	Synthetic	62.5% α-TCP/26.8% DCPA/8.9% CaCO ₃ /1.8% HA	Paste	Cement
Camceram®	CAM Implants	Synthetic	60% HA/40% β-TCP	Solid	Ceramic
ChronOSTM Inject	Synthes	Synthetic	73% β-TCP/21% MCP.H ₂ O/5% MHPT	Paste	Cement
Hydroset®	Stryker	Synthetic	TTCP/DCP/TSC	Paste	Cement
Norian SRS®	Synthes	Synthetic	α-TCP/CaCO ₃ /MCP.H ₂ O	Paste	Cement
Calcium sulphate					
BonePlast®	Biomet	Synthetic	CaSO ₄	Paste	
MIIG® X3	Wright Medical Technology	Synthetic	CaSO ₄	Paste	
OsteoSet®	Wright Medical Technology	Synthetic	CaSO ₄	Pellet	
Stimulan®	Biocomposites	Synthetic	CaSO ₄	Pellet	
Bioactive glass					
Cortoss®	Orthovita	Synthetic	N.S	Paste	

hidroksiapatit sesuai dengan anion Z masing-masing. Struktur dan sifat psiko-kimianya telah banyak dipelajari karena signifikansinya pada berbagai bidang [16].

2.2 Pembagian *Apatite*

Apatite terdistribusi luas di semua tipe batuan; *igneous*, *sedimentary*, dan *metamorphic*, tetapi biasanya hanya sebagian kecil berupa butir-butir yang tersebar atau fragmen-fragmen *cryptocrystalline*. Ada dua sumber apatit yakni; (1) bersumber dari biologis, (2) bersumber dari deposit mineral seperti batuan fosfat atau *phosphorite*, batuan sedimen yang komponen mineral esensialnya adalah *carbonate fluorapatite*. Table 2.3 memperlihatkan beberapa jenis *apatite* yang umum dijumpai;

Tabel 2.3. Jenis-jenis mineral *apatite*

Mineral	Formula
<i>Fluorapatite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
<i>Chlorapatite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
<i>Hydroxyapatite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
<i>Podolite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$
<i>Dahllite (carbonate-apatite)</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$
<i>Francolite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OF})_2$

Ion-ion seperti F^- , Cl^- , dan OH^- , mudah sekali tersubstitusi ke dalam kisi kristal dari *apatite* sehingga menjadikannya mirip satu sama lainnya jika tidak menggunakan metode analisis tertentu. Dari kelompok *apatite* tersebut, beberapa tahun belakangan ini perhatian banyak diberikan dalam pengembangan Hidroksiapatit dikarenakan sifat-sifat penting yang dimilikinya sebagai *biomaterial*.

2.3 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit adalah sebuah molekul kristalin yang intinya tersusun dari fosfor dan kalsium dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Molekul ini menempati porsi 65% dari fraksi mineral yang ada di dalam tulang manusia [2]. Material ini juga

terdapat pada struktur gigi manusia terutama di dalam dentine dan enamel. Oleh karenanya, peranan material ini dalam dunia kesehatan sangatlah penting.

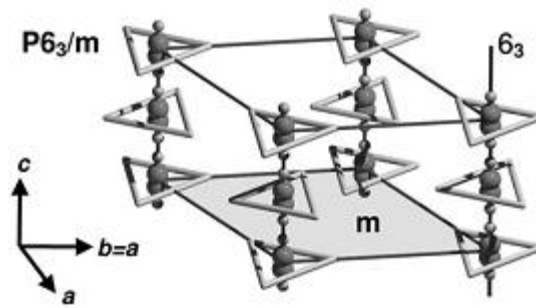
2.3.1 Sifat-sifat Hidroksiapatit

Sifat biokimia dan mekanik dari hidroksiapatit sama dengan yang dimiliki oleh tulang dan gigi. Struktur molekul mereka juga sama, meskipun sifat pasti dari komposit, mineral dan protein, serta interaksi mereka tidak begitu banyak dimengerti.

2.3.1.1 Struktur kristal

Terdapat dua struktur kristal berbeda yang dijumpai pada hidroksiapatit yakni; monoklinik dan heksagonal. Pada umumnya, hidroksiapatit yang disintesis memiliki struktur kristal heksagonal. Struktur HA yang heksagonal memiliki *space group symmetry* $P6_3/m$ dengan parameter kisi $a = b = 9.432 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$, dan $\gamma = 120^\circ$. Struktur tersebut terdiri dari susunan gugus PO_4 tetrahedra yang diikat oleh ion-ion Ca. Ion-ion Ca berada pada dua posisi yang berbeda yakni; posisi kolom sejajar (Ca1) dan posisi segitiga sama sisi (Ca2) yang berada pada pusat sumbu putar. Susunan OH membentuk kolom dan berada pada sumbu putar, juga membentuk susunan demikian dengan OH yang terdekat, seperti yang terlihat pada Gambar 2.1.

Akan tetapi, ada juga struktur monoklinik jika kondisi benar-benar stoikiometrik. Struktur ini adalah yang paling teratur dan stabil secara termodinamika bahkan di suhu ruang sekalipun. Struktur monoklinik ditemukan pertama kali dari proses pengubahan kristal tunggal *chlorapatite* menjadi kristal tunggal HA dengan memaparkannya pada uap air bersuhu 1200°C . Monoklinik HA memiliki *space group symmetry* $P2_1/b$ dan parameter kisi $a = 9.421 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.881 \text{ \AA}$, dan $\gamma = 120^\circ$, seperti yang terlihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.1. Struktur heksagonal hidroksiapatit [17]

Struktur monoklinik disebabkan karena susunan OH^- membentuk urutan $\text{OH}^-\text{OH}^-\text{OH}^-\text{OH}^-$ yang membuat parameter kisi b menjadi 2 kali a . Akan tetapi, struktur heksagonal juga dapat diperoleh pada kondisi stoikiometrik jika susunan OH^- tidak teratur.



Gambar 2.2. Struktur monoklinik hidroksiapatit [17]

Idealnya rasio Ca/P dari hidroksiapatit adalah $10/6$ dan densitasnya 3.19 g/mL . Stabilitas hidroksiapatit lebih besar jika gugus OH^- digantikan oleh F^- karena jarak antara atom F dengan Ca yang lebih kecil dibandingkan jarak antara OH dengan Ca . Hal tersebut dilakukan untuk meningkatkan ketahanan enamel terhadap caries dengan cara fluoridation. Karena jarak kisi pada sumbu a semakin berkurang dengan meningkatnya kandungan F di dalam struktur kristal.

2.3.1.2 Sifat mekanik

Terdapat banyak variasi pada sifat mekanik dari HA yang disintesis. Jarcho et al. [18] melaporkan bahwa spesimen HA polikristalin padat yang mereka peroleh

memiliki rata-rata kekuatan tekan dan tarik masing-masing adalah 917 MPa dan 196 MPa. Kato et al.. [19] melaporkan kekuatan tekan 3000 kg/cm^2 (294 MPa), kekuatan tekuk 1500 kg/cm^2 (147 MPa), dan kekerasan Vickers 350 kg/mm^2 (3.43 GPa). Sedangkan Suchanek et al.. [20] melaporkan bahwa HA padat memiliki kekuatan tekuk 38-250 MPa, kekuatan tekan 120-900 MPa, dan kekuatan tarik 38-300 MPa. Untuk nilai *fracture toughness* dilaporkan oleh Ramesh et al.. sebesar $\sim 1.2 \text{ MPa.m}^{1/2}$, oleh Halouani et al.. [21] sebesar $1.2 \pm 0.05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (terukur maksimum). Adanya perbedaan tersebut disebabkan karena variasi structural (seperti; pengaruh porositas mikro yang tersisa, ukuran butir, adanya pengotor, dll) dan juga proses pembuatan serta distribusi kekuatan. Rasio molar dari Ca/P juga berpengaruh kepada kekuatan dari HA yang disintesis. Semakin besar rasio molar Ca/P maka kekuatan makin meningkat dan mencapai nilai maksimum di sekitar rasio Ca/P ~ 1.67 (HA stoikiometrik) dan tiba-tiba turun ketika rasio Ca/P > 1.67 . Tabel 2.4 berikut ini memperlihatkan nilai modulus elastic dari HA dan jaringan keras.

Tabel 2.4. Nilai modulus elastis untuk HA dan Jaringan keras

Metode uji	Material	Modulus elastis (GPa)
<i>Ultrasonic</i>	Hidroksiapatit (mineral)	144
<i>Interference technique</i>	Hidroksiapatit (<i>synthetic</i>)	117
	<i>Dentine</i>	21
	Enamel	74
<i>Destructive technique</i>	<i>Human cortical bone</i>	24,6-35
	Hidroksiapatit (<i>synthetic</i>)	39,4-63
<i>Resonance frequency technique</i>	<i>Canine cortical bone</i>	12-14,6

2.3.1.3 Sifat kimia

Hidroksiapatit memiliki sifat kimia yang penting yaitu *biocompatible*, *bioactive*, dan *bioresorbable*. *Biocompatible* maksudnya adalah material tersebut tidak menyebabkan reaksi penolakan dari sistem kekebalan tubuh manusia karena dianggap sebagai benda asing. *Bioactive* material akan sedikit terlarut tetapi

membantu pembentukan sebuah lapisan permukaan apatit biologis sebelum langsung berantarmuka dengan jaringan dalam skala atomik, yang mengakibatkan pembentukan sebuah ikatan kimia langsung ke tulang. *Bioresorbable* material akan melarut sepanjang waktu (tanpa memperhatikan mekanisme yang menyebabkan pemindahan material) dan memungkinkan jaringan yang baru terbentuk tumbuh pada sembarang permukaan tak-beraturan namun tidak harus berantarmuka langsung dengan permukaan material. Akibatnya, fungsi dari material yang *bioresorbable* adalah berperan dalam proses dinamis pembentukan dan reabsorpsi yang terjadi di dalam jaringan tulang; dengan demikian, material *bioresorbable* digunakan sebagai *scaffolds* atau pengisi (*filler*) yang menyebabkan mereka berinfiltrasi dan bersubstitusi ke dalam jaringan.

Laju disolusi dari HA yang bersifat *bioactive* dapat bergantung pada beragam faktor, seperti; derajat kristalinitas, ukuran kristalit, kondisi proses (temperatur, tekanan, dan tekanan parsial air), dan porositas. HA larut di dalam larutan asam sementara tidak larut di dalam larutan alkaline dan sedikit larut di dalam air destilasi. Kelarutan di dalam air destilasi meningkat seiring dengan penambahan elektrolit. Selain itu, kelarutan HA berubah karena adanya asam amino, protein, enzim, dan senyawa organik lainnya. Sifat kelarutan tersebut sangat berhubungan dengan sifat *biocompatible* dari HA dengan jaringan dan reaksi-reaksi kimianya dengan senyawa lainnya. Akan tetapi, laju kelarutan bergantung pada perbedaan; bentuk, porositas, ukuran kristal, kristalinitas, dan ukuran kristalit. Kelarutan HA yang disinter sangat rendah. Hidroksiapatit bereaksi aktif dengan protein, lemak, dan senyawa organik ataupun non-organik lainnya.

2.3.2 Aplikasi HA

Hidroksiapatit banyak diaplikasikan pada dunia medis karena sifatnya yang sangat mirip dengan komponen pada organ-organ tertentu dari tubuh manusia seperti tulang dan gigi. Akan tetapi, dikarenakan kekuatan mekanik yang kurang baik dalam

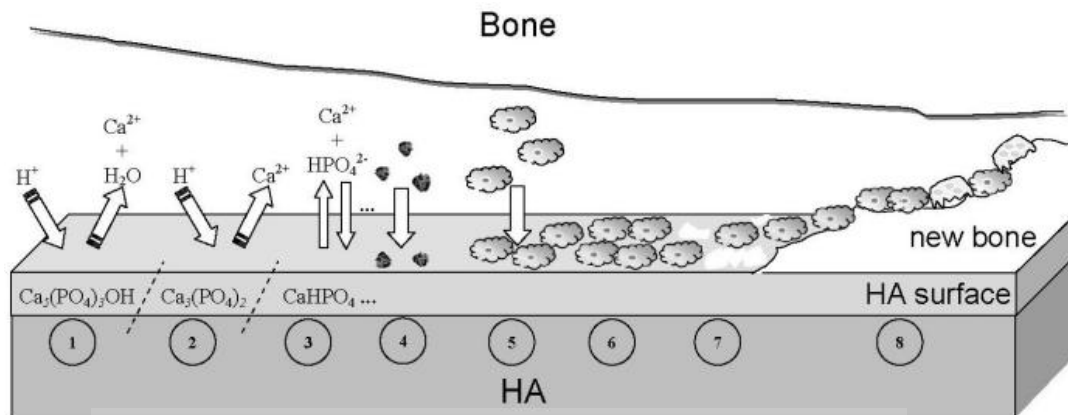
menahan beban maka aplikasinya terbatas pada implan yang tidak sepenuhnya menahan beban (*non-load-bearing implant*), seperti; implan untuk operasi telinga bagian tengah, pengisi tulang yang rusak pada operasi ortopedik, serta pelapis (*coating*) pada implan untuk dental dan *prosthesis* logam.

Teknik pelapisan HA pertama kali dipergunakan untuk implan *dental* dan logam (*stainless steel, Co-Cr alloys, Ti alloys, dan Ta*) untuk *plate* pada patah tulang. Selanjutnya, implant orthopedic diciptakan dengan mencelupkan (*dipping*) material di dalam sebuah larutan bubuk (*slurry*) HA dan dibakar pada temperatur tinggi, dan juga dengan *plasma spraying*.



Gambar 2.3. Aplikasi kalsium ortofosfat (termasuk di dalamnya HA) [14, 22].

Ketika hidroksiapatit dipergunakan sebagai pelapis implan maka akan terjadi antarmuka dengan sel-sel tubuh di sekitarnya. Proses antarmuka ini sangat penting karena berhubungan dengan biokompatibilitas dari implan tersebut. Implan yang biokompatibel akan dianggap bagian dari sistem di dalam tubuh dan bukan sebagai benda asing yang masuk ke dalam tubuh layaknya kuman. Pelapis hidroksiapatit tidak hanya menjadikan implan yang dilapisinya tersebut biokompatibel dengan tubuh tetapi juga membantu proses perkembangan sel-sel tulang di sekitarnya, seperti yang digambarkan oleh model pada Gambar 2.3.



Gambar 2.4. Mode fenomena antarmuka antara HA dengan sel tubuh [23].

Gambar 2.4 menjabarkan tahapan-tahapan dari reaksi antarmuka setelah implan HA dimasukkan ke dalam tubuh manusia. Berikut tahapan-tahapan tersebut;

1. Awal proses implan, mulai terjadinya pelarutan permukaan HA.
2. Pelarutan permukaan HA terus berlanjut.
3. Kondisi equilibrium terbentuk antara larutan fisiologis dengan permukaan HA yang telah termodifikasi.
4. Adsorpsi protein-protein dan/atau senyawa bio-organik lainnya.
5. Adhesi sel.
6. Perkembangan sel.
7. Awal mula perkembangan sel tulang baru.
8. Tulang baru telah terbentuk.

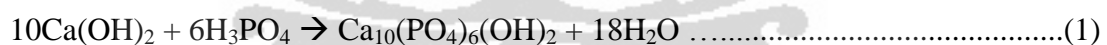
Fenomena tersebut merupakan sifat dari HA yang juga bioaktif. Bioaktif diartikan sebagai sifat material yang akan terlarut sedikit demi sedikit tetapi membantu pembentukan suatu lapisan permukaan apatit biologis sebelum berantarmuka langsung dengan jaringan pada tingkat atomik, yang menghasilkan ikatan kimia yang baik antara implan dengan tulang. Implan dengan sifat ini memiliki sifat mekanik yang baik.

2.3.3 Metode-metode sintesis HA

Beberapa metode telah dipergunakan untuk mensintesis HA meliputi; teknik pengendapan (*precipitation technique*) [24], pendekatan sol-gel (*sol-gel approach*) [8], teknik hidrotermal (*hydrothermal technique*) [7], teknik emulsi beragam (*multiple emulsion technique*) [25], teknik deposisi biomimetik (*biomimetic deposition technique*) [26], teknik elektrodeposisi (*electrodeposition technique*) [27], dll. Berikut ini adalah penjelasan dari berbagai metode tersebut:

2.3.3.1 Teknik Pengendapan

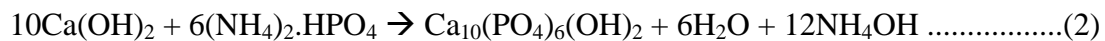
Metode pengendapan adalah metode yang paling terkenal dan teknik yang banyak dipergunakan untuk sintesis hidroksiapatit (HA). Hal ini karena dengan teknik ini dapat disintesis HA dalam jumlah besar tanpa menggunakan pelarut-pelarut organik dan juga dengan biaya yang tidak begitu mahal [24]. Kalsium hidroksida [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] dan asam fosfat (H_3PO_4) digunakan sebagai prekursor untuk reaksi tersebut seperti pada persamaan 1. Reaksi sintesis HA dengan prekursor tersebut telah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti [3-4, 24, 28]. Hasil sampingan yang dihasilkan oleh reaksi ini hanyalah air dan reaksi tidak melibatkan elemen-elemen asing.



Ukuran, bentuk, dan permukaan dari partikel HA yang diperoleh dengan reaksi ini sangat sensitif terhadap laju penambahan asam fosfat dan temperatur reaksi. Laju penambahan asam fosfat erat hubungannya dengan pH yang diperoleh pada akhir sintesis dan juga pada kestabilan suspensi. Temperatur reaksi menentukan apakah kristal HA sintetis adalah monokristalin atau polikristalin. HA yang disintesis pada temperatur rendah ($< 60^\circ\text{C}$) adalah monokristalin [29].

Telah banyak peneliti yang menggunakan teknik pengendapan ini untuk mensintesis HA dengan jenis-jenis prekursor yang berbeda-beda. Santos et al. [24]

telah menyatakan dua reaksi yang lain untuk sintesis HA dengan teknik pengendapan. Pada salah satunya, digunakan diammonium fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai prekursor seperti pada persamaan 2. Sedangkan dalam salah satu reaksi yang lain digunakan kalsium hidrogen fosfat $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai prekursor seperti pada persamaan 3. Pada reaksi pertama, temperatur sintesis dijaga pada 40°C dan pada reaksi yang kedua, sintesis dilakukan pada temperatur ruang.



Seperti yang sebelumnya telah disinggung bahwa pH, laju penambahan dan pengadukan, dan temperatur sinter berpengaruh pada HA yang sedang disintesis. Menurut De-Aza et al. [30], kenaikan kristalinitas ditunjukkan oleh adanya kenaikan intensitas puncak dan secara langsung bervariasi dengan kenaikan temperatur. Laju penambahan asam yang rendah akan menyebabkan dihasilkannya ukuran kristalit yang besar seperti yang dilaporkan oleh Saeri et al. [31]. Laju pengadukan juga dilaporkan mempengaruhi sintesis HA, perlu dilakukan pengadukan yang kuat (*vigorous*) untuk menghasilkan endapan HA yang homogen [3].

Pengadukan yang tidak cukup akan menyebabkan terbentuknya fasa yang tidak diinginkan yaitu *monetite* $[\text{CaHPO}_4]$ dan *brushite* $[\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Juga, pengadukan yang cukup akan berkontribusi pada kontrol pH campuran yang lebih baik dan menyebabkan interaksi yang lebih baik antar reagen [3]. Kontrol terhadap pH sangatlah penting karena merupakan parameter yang sangat mempengaruhi terhadap nilai rasio Ca/P. Nilai pH harus dikontrol secara efektif, jika tidak, pada pH yang lebih rendah dari 7 akan terjadi pembentukan *calcium monophosphate* dan *dehydrated calcium* yang cukup mudah larut di dalam medium air [3]. Hal yang penting adalah mempertahankan nilai pH di atas 9, karena penurunan nilai pH akan menyebabkan pembentukan struktur apatit yang kekurangan kalsium (*calcium-deficient apatite*) [8]. Derajat pH juga mempengaruhi tingkat kemurnian dan juga

morfologi dari kristal HA yang terbentuk. Menurut penelitian Wang et al. [32], partikel berbentuk seperti bola dengan ukuran 20-30 nm akan terbentuk pada pH 10, sedangkan kebanyakan HA yang disintesis pada pH 8 berbentuk seperti jarum dengan ukuran panjang 0.25 μm . HA murni dapat disintesis pada pH 10, dimana pada pH 9 akan terbentuk campuran β -TCP dan HA. Pada pH 8 kebanyakan yang terbentuk adalah $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (β -TCP) [33].

2.3.3.2 Teknik Hidrotermal

Merupakan teknik yang memanfaatkan tekanan uap air dan tekanan dalam sintesis suatu material keramik. Di abad ke-20, teknik hidrotermal untuk sintesis material merupakan teknologi yang penting sekali [34] dan dengan teknologi ini dapat disintesis berbagai macam material keramik termasuk hidroksiapatit. Sintesis hidrotermal adalah suatu proses yang mempergunakan reaksi-reaksi fasa tunggal atau heterogen di dalam larutan air pada temperatur tinggi ($T > 25^\circ\text{C}$) dan tekanan ($P > 100 \text{ kPa}$) untuk mengkristalisasi material keramik langsung dari larutan [34]. Bagaimanapun, dengan perlakuan hidrotermal, rasio Ca/P dari endapan meningkat seiring dengan peningkatan tekanan atau temperatur hidrotermal [35].

Manafi et al. [36] telah mensintesis HA dengan melarutkan $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{air}$ distilasi, diikuti dengan penambahan 2-3 mg *cetyl trimethyl ammonium bromide* (CTAB). Sintesis hidrotermal dilakukan pada 150°C selama 2 jam di dalam sebuah oven listrik. Felicio-Fernandes et al. [37] telah melakukan sintesis HA dengan memanfaatkan sumber alam berupa alga laut (*marine algae*) dari Pantai Brazil memakai proses hidrotermal. Pada penelitiannya, struktur berpori dari *phycogenic* CaCO_3 tidak mengalami perubahan, dan HA yang dihasilkan tidak stoikiometrik serta mengandung karbonat. Hal tersebut sangat mirip dengan tulang manusia karena HA yang menyusun tulang manusia tidak stoikiometrik dan mengandung karbonat tipe AB. Proses hidrotermal dapat menghasilkan partikel dengan kristalinitas yang baik dan tidak mengalami aglomerasi, ukuran, bentuk dan

komposisi yang homogen pada temperatur yang rendah. Dengan proses ini dapat dipakai bahan-bahan baku seperti *calcite*, *brushite*, *monetite* untuk sintesis hidroksiapatit.

2.3.3.3 Pendekatan sol-gel

Pendekatan sol-gel adalah sebuah metode efektif untuk sintesis HA fasa-nano, karena memungkinkan kendali yang ketat terhadap parameter-parameter proses [38]. Metode ini menawarkan suatu pencampuran pada tingkat molekul dari kalsium dan fosfor, yang mampu meningkatkan sifat kimia dari HA yang dihasilkan. Hanya sedikit penelitian yang dilaporkan mengenai *sol-gel process* untuk material HA [8, 39]. Telah dilaporkan bahwa material HA yang disintesis dengan *sol-gel process* efisien untuk meningkatkan kontak dan stabilitas pada antarmuka tulang alami/buatan di dalam lingkungan *in vitro* dan juga *in vivo* [40].

Sejumlah kombinasi prekursor kalsium dan fosfor dipergunakan untuk sintesis HA menggunakan *sol-gel process*. Lagi, aktivitas kimia dan temperatur diperlukan untuk membentuk struktur apatit sangat bergantung pada sifat kimia dari masing-masing prekursor. Balamurugan et al. [38] menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan *triethyl phosphate* sebagai prekursor untuk kalsium dan fosfor, ketika rasio stoikiometri Ca/P dipertahankan pada 1.67. Serbuk HA yang telah disintesis dikeringkan dan disinter pada temperatur berbeda mencapai 900°C. Brendel et al. [41] telah mensintesis HA pada temperatur rendah (400°C) menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan *phenyl diclorophosphate* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$) sebagai prekursor. Tetapi, HA yang dihasilkan memiliki kemurnian yang rendah dan kristalinitas yang buruk.

Peningkatan lebih lanjut dalam temperatur hingga mencapai 900°C menghasilkan fasa HA yang murni dengan kristalinitas yang lebih baik. kristalinitas ditingkatkan dengan menaikkan temperatur hingga 1100°C. Pada suatu pendekatan lain, Vijayalakshmi et al. [42] telah mensintesis serbuk HA monokristalin dari kalsium asetat dan *triethyl phosphate* di dalam media air dan ethanol. Haddow et al.

[43] telah menggunakan *calcium acetate* bersamaan dengan berbagai macam prekursor fosfor, contohnya *phosphoric acid* (H_3PO_4), *phosphorus pentoxide* (P_2O_5) dan *triethyl phosphate*, untuk HA coating. Diantara mereka, HA coating menggunakan *calcium acetate* dan *triethyl phosphate* memperlihatkan hasil yang terbaik. Temperatur yang dibutuhkan untuk membentuk fasa *apatite* adalah $> 600^\circ\text{C}$.

2.3.3.4 Teknik Emulsi Beragam

Emulsi beragam didefinisikan sebagai emulsi dimana dua macam emulsi seperti w/o dan o/w ada secara bersamaan. Teknik ini menggabungkan sifat-sifat dari kedua jenis emulsi tersebut. Merupakan sistem heterogen dari sebuah cairan tak dapat bercampur (*immiscible*) yang didispersikan ke dalam cairan lain dalam bentuk droplet, yang biasanya berdiameter $> 1 \mu\text{m}$ [44]. Teknik ini dapat dimanfaatkan untuk berbagai bidang aplikasi dalam dunia farmai seperti untuk *drug delivery system*, juga bisa untuk diaplikasikan pada bidang kosmetik. Kimura [25] telah mengembangkan sebuah pendekatan alternatif untuk sintesis HA dengan reaksi antarmuka di dalam suatu emulsi beragam. Emulsi beragam merupakan suatu emulsi air/minyak/air (*w/o/w emulsion*), dibuat dari larutan *dipotassium hydrogen phosphate* (K_2HPO_4) sebagai sebuah fasa larutan air bagian dalam, *benzene* sebagai sebuah fasa minyak, dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai sebuah fasa larutan air bagian luar. Reaksi-reaksi antarmuka dilakukan pada 323 K selama 24 jam. Fasa kristalin divariasikan dengan sebuah pH awalan dari larutan air bagian dalam, dan sebuah HA tunggal disintesis pada sebuah pH awalan 12. Produk hasil sintesis tersusun atas *porous microsphere* (bola-mikro berpori) dengan ukuran kurang dari $3 \mu\text{m}$. Metode ini memiliki beberapa keuntungan [25]. Sebuah tangki berpengaduk yang umum cukup untuk digunakan sebagai reaktor, dan karenanya, tidak diperlukan peralatan khusus. Sintesis dapat dilakukan pada temperatur rendah sekitar temperatur ruang.

2.3.3.5 Teknik Deposisi Biomimetik

Cairan tubuh sintetik metastabil *metastable synthetic body fluid* (SBF) dengan suatu komposisi garam-garaman organik yang mirip dengan cairan tubuh manusia (plasma darah), memfasilitasi nukleasi spontan dan pertumbuhan dari HA berkarbon dan berukuran nano mirip-tulang pada pH dan temperatur fisiologis. Thamaraiselvi et al. [45] telah mensintesis HA biomimetik dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, dilarutkan di dalam SBF pada 37°C . SBF disiapkan berdasarkan pada komposisi kimia dari cairan tubuh manusia, dengan variasi konsentrasi ion yang benar-benar mirip dengan konstituen non-organik dari plasma tubuh manusia. Metastabil SBF telah terbukti memicu pertumbuhan dari apatit '*bone-mimetic*' berkarbon pada berbagai macam ortopedik dan *biomaterial* untuk gigi seperti silika, titania, *bioglass*, dan lain-lain pada pH dan temperatur fisiologis [46-47].

Tabel 2.5. Konsentrasi ion dari larutan SBF [45].

Ion	Konsentrasi, mM
Na^+	142
Cl^-	125
HCO_3^{2-}	27
K^+	5
Ca^{2+}	2,5
HPO_4^{2-}	1
SO_2^{2-}	0,5
Mg^{2+}	1,5

Pembentukan lapisan *apatite* dengan proses deposisi biomimetik ini pada beberapa biomaterial untuk gigi dan ortopedik telah terbukti memicu diferensiasi sel *in vitro* di dalam sistem kultur sel kondrosit termineralisasi dan mempengaruhi diferensiasi sel osteogenik dengan tambahan matriks-tulang yang berikutnya, yang memberikan sebuah ikatan kuat dengan tulang [48]. Menggunakan metode ini, berbagai macam implan berpori dapat dilapisi dengan HA biomimetik berkarbon ukuran nano dengan merendam implan di dalam SBF. Sifat dari lapisan HA, melalui mikrostrukturnya, laju disolusinya, dan interaksi spesifiknya dengan cairan tubuh,

dapat mempengaruhi osteogenisitas dari lapisan (*coating*) seperti proses *re-modeling* tulang.

2.3.3.6 Teknik Elektrodeposisi

Lapisan HA fasa nano dengan butir ultra-halus dapat disintesis memakai teknik elektrodeposisi dari elektrolit encer $[Ca^{2+}] = 6.1 \times 10^{-4}$ M, $[PO_4^{3-}] = 3.6 \times 10^{-4}$ M pada pH fisiologis [27]. Prekursor yang dipergunakan untuk proses elektrodeposisi lapisan HA adalah $Ca(NO_3)_2$ dan $NH_4H_2PO_4$. *Sodium nitrate* digunakan untuk meningkatkan kekuatan ionik larutan elektrolit. Manso et al. [49] telah menyelidiki pertumbuhan dari lapisan HA yang dipengaruhi oleh tegangan anodik konstan (2-4 V) di dalam suatu larutan elektrolit alkali.

2.3.4 Keuntungan-keuntungan Metode Pengendapan

Metode pengendapan (*precipitation*), jika dibandingkan dengan beberapa metode yang telah disebutkan sebelumnya, memiliki beberapa keuntungan yang membuatnya banyak dipergunakan di dalam sintesis HA. Beberapa keuntungan-keuntungan tersebut adalah sebagai berikut ini;

1. Hidroksiapatit yang dapat disintesis relative banyak tanpa menggunakan pelarut organik (dengan biaya yang tidak terlalu besar).
2. Proses yang sederhana dengan hasil yang besar (87%) sehingga cocok untuk produksi skala besar (industri).
3. Tidak adanya elemen kontaminan asing dan hasil sampingannya adalah air.
4. Membutuhkan reagen-reagen yang tidak mahal dan produk CaP dengan komposisi fasa yang bervariasi dapat diperoleh.
5. Meskipun proses ini bergantung pada variable-variable seperti; pH, waktu penuaan (*aging*), temperatur, dan lain-lain, tapi proses ini efektif dan tidak mahal dibandingkan dengan proses sol-gel.

Metode ini dinilai menarik jika akan di-*scale-up* ke dalam industri karena jika dilihat dari prosesnya yang sederhana. Hal ini karena dari reaksi sintesis, nantinya tidak dibutuhkan proses yang rumit dalam pemisahannya karena hasil sampingannya yang berupa air, dan hal tersebut juga sangat memudahkan sekali dalam penanganan limbah hasil proses sintesisnya.

2.3.5 Karakterisasi Material Hidroksiapatit

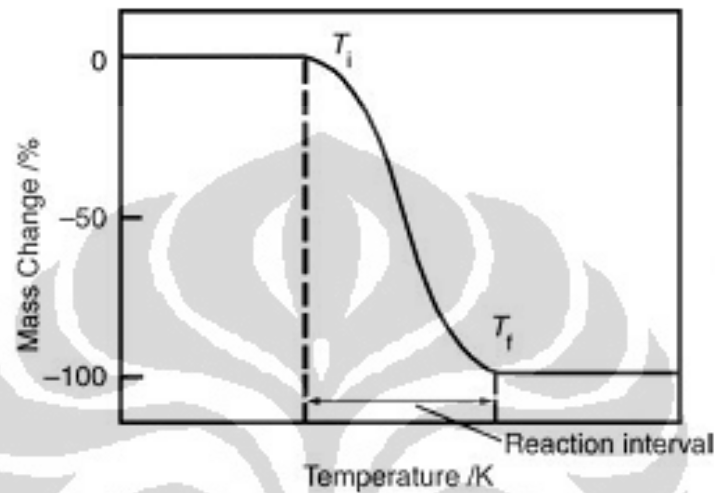
Beberapa teknik karakterisasi digunakan untuk mengetahui karakteristik dari material yang dihasilkan pada penelitian ini. Pengujian dilakukan untuk memastikan apakah material yang dihasilkan adalah HA dengan sifat-sifat yang sebelumnya ingin diketahui. Beberapa pengujian tersebut adalah *Thermogravimetry (TG)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, dan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*.

2.3.5.1 Thermogravimetry (TG)

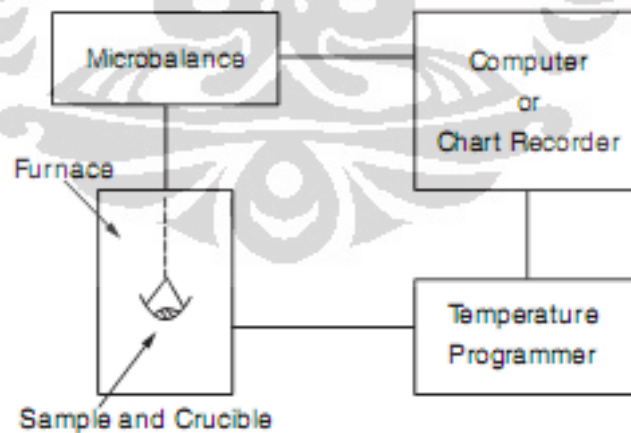
Merupakan teknik untuk mengukur perubahan massa dari sampel karena pengaruh temperatur. Sampel yang ingin diukur ditempatkan di dalam sebuah tungku dan perubahan massanya dipantau menggunakan sebuah *thermobalance*. Aplikasi utama dari TG adalah untuk menganalisis dekomposisi material dan stabilitas thermal melalui perubahan massa sebagai fungsi dari waktu dalam mode memindai (*scanning*) atau sebagai fungsi waktu dalam mode *isothermal*. Kurva TG diplot sebagai perubahan massa yang dinyatakan dalam persen massa versus temperatur atau waktu.

Dekomposisi dari sampel digambarkan oleh dua temperatur karakteristik; T_i dan T_f . T_i adalah temperatur paling rendah ketika permulaan perubahan massa terdeteksi dan T_f adalah temperatur paling rendah ketika perubahan massa telah selesai. Instrumentasi TG terdiri dari sebuah *microbalance*, tungku, pengatur temperatur dan komputer. Komponen kunci dari TG adalah *microbalance*, yang

mengukur perubahan massa. Sebuah microbalance yang khas mampu mengukur perubahan massa $\pm 1 \mu\text{g}$ dengan massa maksimum 100 mg. Suatu *microbalance* yang paling umum digunakan adalah tipe *null-point*. *Microbalance* tipe null-point dapat mempertahankan sampel dalam posisi vertical ketika massanya berubah – umumnya adalah *Cahn microbalance*.

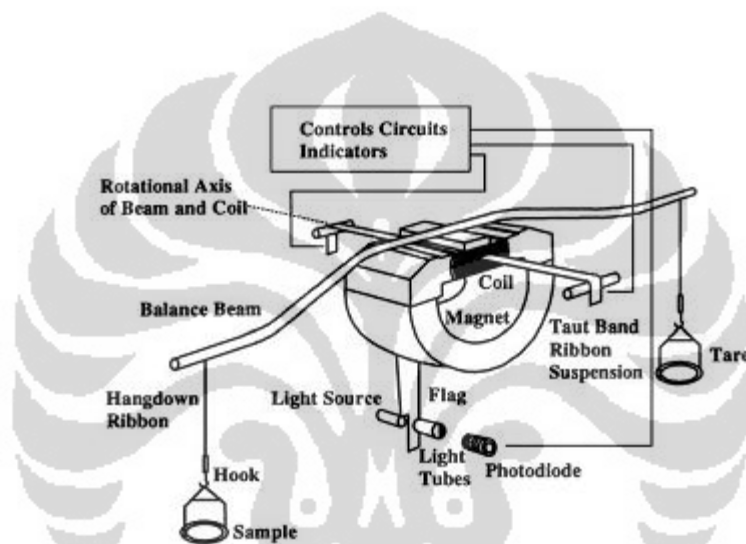


Gambar 2.5. Kurva TG yang menunjukkan dekomposisi [50]



Gambar 2.6. Diagram alir pengolahan data TG [50]

Cahn microbalance merasakan pergeseran vertikal dari sebuah sampel yang disebabkan oleh perubahan massa menggunakan sistem optik. Termasuk di dalam sistem optik tersebut adalah; sebuah sumber cahaya, bendera, tabung cahaya, dan sebuah *photodiode*. Bendera di bagian bawah lengan neraca berinterferensi dengan cahaya yang merambat dari sumber cahaya ke detektor cahaya (*photodiode*) ketika perubahan massa dirasakan oleh batang lengan neraca. Sebuah sistem kontrol umpan-balik menyesuaikan arus di dalam sebuah sistem koil-magnetik dan mempertahankan keseimbangan batang neraca pada posisi awalnya bahkan jika massa dari sampel terus berubah.



Gambar 2.7. Skema instrument TG dengan *Cahn microbalance* [50]

2.3.5.2 X-Ray Diffractometer (XRD)

Sinar-X atau Sinar *Rontgen* adalah salah satu bentuk dari radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang berkisar antara 10 nm ke 100 pm (mirip dengan frekuensi dalam jangka 30 PHz ke 60 EHz). Sinar-X yang merupakan komponen penting di dalam mesin uji XRD pertama kali ditemukan oleh seorang fisikawan Jerman bernama *Wilhelm Conrad Rontgen* pada tahun 1895. Ketika sedang melakukan percobaan menggunakan tabung sinar katoda, Rontgen mengamati bahwa potongan barium platinosianida yang berdekatan melepaskan sinar saat tabung itu

dioperasikan. Dia menemukan bahwa terbentuk semacam radiasi yang tidak diketahui namun menembus bahan kimia dan menimbulkan fluoresensi. Pengamatan lebih lanjut mengungkapkan bahwa kertas, kayu, dan aluminum, diantara bahan-bahan lain, transparan pada bentuk baru radiasi ini, dan mempengaruhi plat fotografi. Oleh karena ia salah sangka akan fenomena radiasi tersebut yang tidak menunjukkan sifat cahaya yang jelas maka ia menyebut fenomena itu sebagai radiasi X, walau dikenal juga sebagai radiasi *Rontgen*.

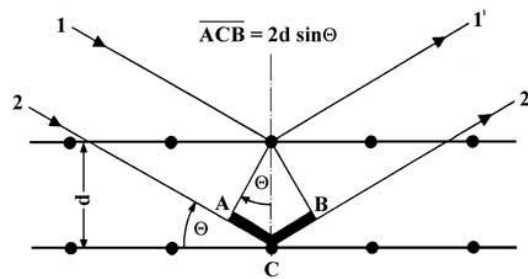
Sejenis dengan tipe radiasi elektromagnetik lainnya, interaksi antara vektor listrik dari radiasi-X dan elektron dari material yang dilaluinya mengakibatkan penghamburan (*scattering*). Ketika sinar-X terhamburkan oleh susunan teratur atom di dalam kristal, terjadi interferensi (konstruktif dan destruktif) diantara sinar yang terhamburkan karena jarak antara pusat interferensi adalah sama dengan orde besaran dari panjang gelombang radiasi sehingga dihasilkan difraksi.

Hukum Bragg (*Bragg's Law*)

Ketika berkas sinar-X menumbuk permukaan sebuah kristal pada suatu sudut θ , sejumlah sinar akan terhamburkan oleh lapisan atom di permukaan. Sinar yang tidak terhamburkan akan menembus hingga ke lapisan kedua dari kisi kristal dimana sebagiannya lagi terhamburkan, dan sisa yang tidak terhamburkan menembus lagi hingga lapisan ketiga dari kisi kristal. Efek kumulatif dari proses penghamburan ini sama dengan proses difraksi cahaya tampak disebabkan oleh kisi. Syarat terjadinya difraksi adalah;

1. Jarak antara lapisan atom (kisi kristal) harus berada pada orde yang sama dengan panjang gelombang dari radiasi.
2. Pusat hamburan harus berada pada susunan dan jarak yang teratur.

Pola interaksi antara gelombang sinar-X dengan atom-atom pada material ditunjukkan pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.8. Model difraksi Hukum Bragg

Bragg menyatakan bahwa ketika sebuah berkas sinar-X yang datang dengan sudut sempit θ , terjadi hamburan disebabkan oleh atom C. Jika jarak $AC + CB = n\lambda$, dimana n adalah integer, radiasi yang terhamburkan adalah fase $1'$ dan $2'$. Melalui perhitungan trigonometri diketahui bahwa panjang $AC = d \sin \theta$, dengan d adalah jarak antar bidang. Sehingga persamaan untuk interferensi konstruktif dari berkas pada sudut θ adalah;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(4)$$

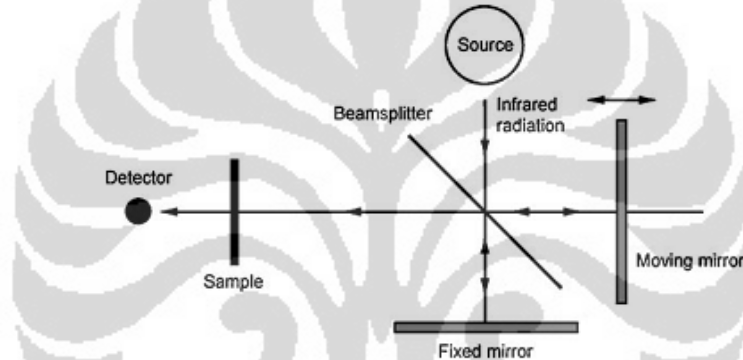
Persamaan 4 diatas dinamakan sebagai Persamaan Bragg yang berperan sangat penting. Perlu diperhatikan bahwa sinar-X terlihat seakan dipantulkan dari kristal jika sudut datang memenuhi kondisi bahwa;

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \dots\dots\dots(5)$$

Berdasarkan pada Hukum Bragg, dengan mengukur sudut θ , dapat ditentukan panjang gelombang ataupun unsur kimia, jika jarak antar kisi kristal d diketahui, atau jika panjang gelombang λ diketahui, jarak kisi kristal d dan demikian struktur kristal. Dengan menggunakan sinar-X yang telah diketahui panjang gelombangnya, biasanya digunakan target Cu dengan $\lambda = 1,541838$ Angstrom atau Co dengan $\lambda = 1,790260$ Angstrom, maka akan diperoleh nilai d atau 2θ yang menjadi identitas dari senyawa tertentu.

2.3.5.3 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

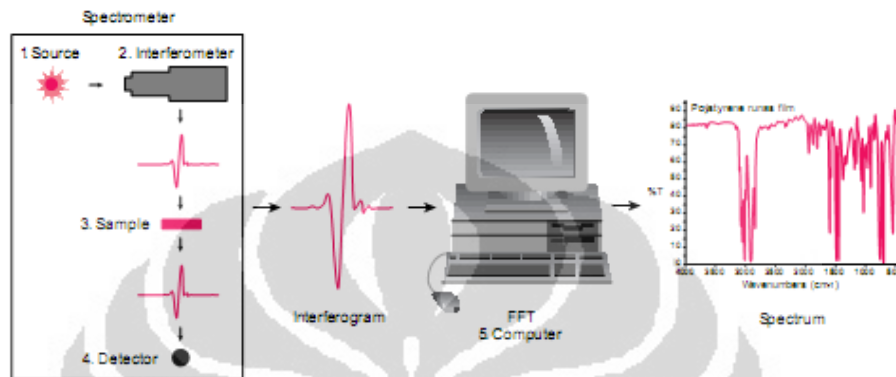
Konsep dari teknik pengujian ini adalah memberikan radiasi kepada sampel sehingga nantinya akan diketahui perilaku sampel tersebut terhadap radiasi yang diberikan, apakah radiasi tersebut ada yang diserap atau dilewatkan. Metode FTIR merupakan bagian dari metode pengujian berbasis serapan spektroskopi. Tujuannya adalah untuk mengetahui seberapa baik sebuah sample menyerap cahaya pada tiap panjang gelombang. Pada FTIR, sampel disinari dengan sebuah berkas cahaya sekaligus yang mengandung banyak frekuensi cahaya berbeda, dan mengukur berapa banyak berkas cahaya tersebut yang diserap oleh sampel.



Gambar 2.9. Diagram optik dari *Michelson Interferometer* pada FTIR [50]

Kemudian, berkas cahaya dimodifikasi agar mengandung kombinasi frekuensi, sebagai sumber data kedua. Proses ini dilakukan berulang-ulang kali. Setelah itu, computer akan mengambil alih data-data tersebut dan bekerja berulang-ulang untuk memperkirakan serapan pada tiap panjang gelombang. Berkas cahaya ini dihasilkan dari sebuah sumber cahaya pita-lebar yang mengandung panjang gelombang spektrum penuh untuk diukur. Cahaya bersinar ke konfigurasi cermin tertentu yang disebut *Michelson interferometer*, yang mengijinkan beberapa panjang gelombang untuk lewat tetapi memblokir yang lainnya (karena interferensi gelombang). Salah satu cermin digerakkan untuk menghasilkan sebuah panjang gelombang berbeda sebagai sebuah data poin yang baru. Komputer digunakan untuk

merubah data mentah (serapan cahaya untuk tiap posisi cermin) menjadi hasil yang diinginkan (serapan cahaya untuk tiap panjang gelombang). Proses ini membutuhkan semacam algoritma pembalik yang disebut “*Fourier transform*”. Oleh karenanya nama *Fourier Transform Infrared* berasal. Data mentah yang diperoleh biasanya disebut “*interferogram*”.



Gambar 2.10. Gambaran proses *transform* yang dilakukan hingga diperoleh hasil spektrum dari sampel [51]

Untuk memperoleh skala relative dari intensitas serapan maka sebuah *background spektrum* juga harus diukur. Pengukuran dilakukan tanpa melibatkan sampel di dalam berkas yang disinarkan. Hal tersebut dapat dibandingkan dengan pengukuran menggunakan sampel untuk menentukan ‘persen transmitansi’. Teknik tersebut menyebabkan dihasilkannya sebuah spektrum dimana semua karakteristik dari instrument telah dihilangkan. Sehingga, semua spektrum yang terjadi adalah benar-benar berasal dari sampel. Satu pengujian *background spektrum* dapat dipergunakan untuk pengukuran banyak sampel karena spektrum ini adalah karakteristik dari instrumen itu sendiri.

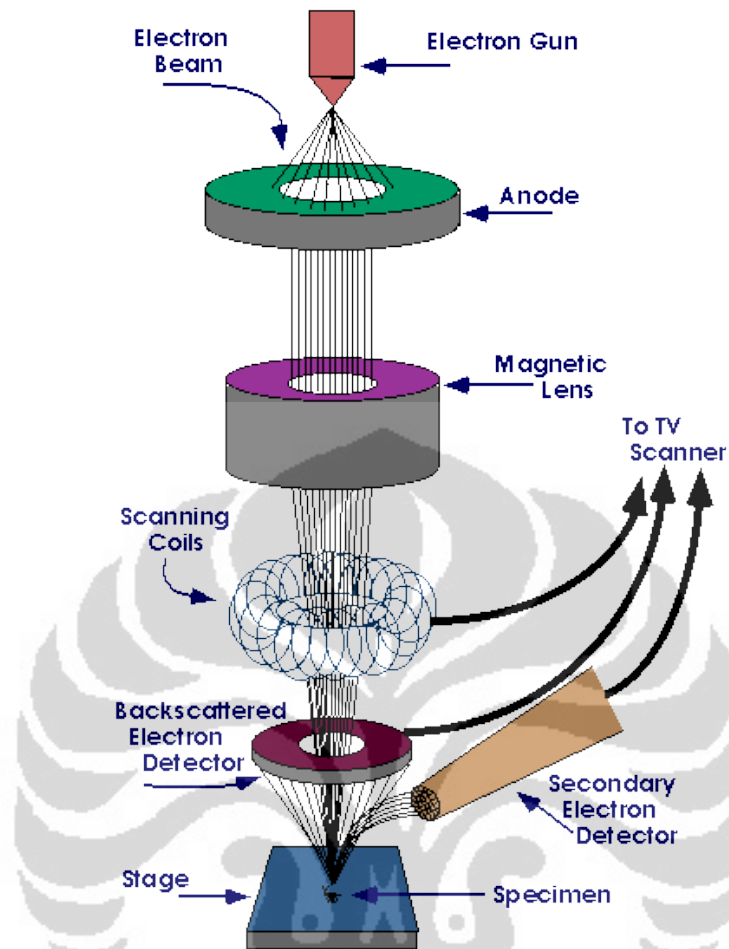
2.3.5.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Struktur mikroskopik diamati menggunakan SEM, prinsip kejanya yakni dengan memindai permukaan dari material. Sebuah gambar dihasilkan oleh SEM

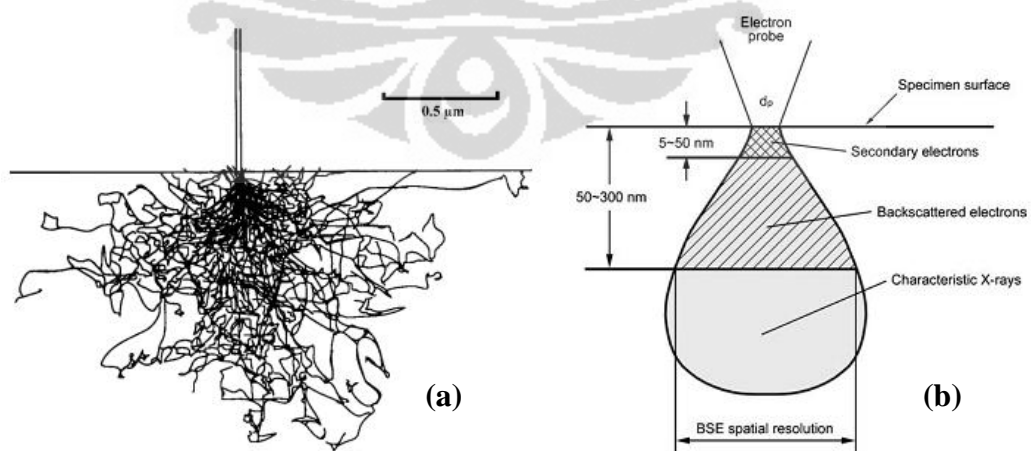
dengan memfokuskan berkas elektron yang memindai permukaan sebuah spesimen; tidak dihasilkan oleh iluminasi sekejap dari semua area seperti yang terjadi pada TEM. Perbedaan SEM dengan mikroskop optik terletak pada resolusi yang lebih tinggi dan kedalaman area yang lebih besar (*depth of field*). Topografi dan morfologi dapat diamati menggunakan instrument ini karena kedalaman area yang bisa mencapai orde puluhan micrometer pada perbesaran 1000X dan orde micrometer pada perbesaran 10000X.

Hal tersebut karena di dalam SEM dipergunakan *magnetic lense* sehingga lebih mudah mengontrol perbesaran yang diinginkan berbeda dengan mikroskop optik yang menggunakan lensa yang perbesarannya terbatas. Dengan SEM juga dapat diperoleh informasi kimia dari spesimen dengan menggunakan EDX. Skema instrument ini diperlihatkan pada Gambar 2.11 berikut ini. Berkas elektron yang dipergunakan untuk memindai spesimen dihasilkan oleh *elektron gun* yang tersusun atas tiga komponen yaitu; (1) sebuah filament katoda yang terbuat dari kawat tungsten, kristal *lanthanum hexaboride* (LaB₆), atau *cerium hexaboride* (CeB₆), (2) sebuah tudung bercelah (*Wehnelt Cylinder*) yang mengontrol aliran dari elektron (bias), dan (3) sebuah plat anoda bermuatan positif yang menarik dan mempercepat elektron menuju spesimen.

Ketika elektron berenergi tinggi menumbuk spesimen, elektron tersebut akan dihamburkan oleh atom dari spesimen. Hamburan elektron menyebabkan perubahan arah rambatan elektron di bawah permukaan spesimen seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.12. Interaksi yang terjadi antara berkas elektron hanya terjadi pada volum tertentu di bawah permukaan spesimen. Dari interaksi tersebut dihasilkan apa yang disebut dengan *Secondary Electron* (SE) dan *Backscattered Electron* (BSE) yang nantinya dipergunakan sebagai sumber sinyal untuk membentuk gambar. Zona ini biasa disebut dengan *pears-head* karena bentuknya yang mirip buah pir dan ukurannya bertambah dengan meningkatnya energi dari elektron yang datang.

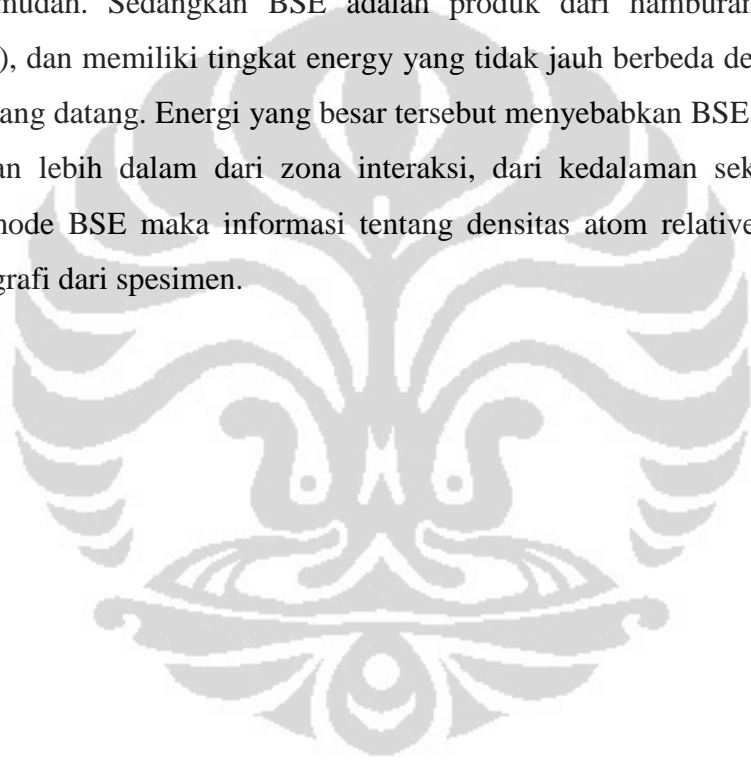


Gambar 2.11. Skema mesin Scanning Electron Microscopy [52]



Gambar 2.12. (a) Simulasi trayektori elektron *Monte Carlo*, (b) *pears-head zone* [50]

SE merupakan produk dari hamburan tak-elastik (*inelastic scattering*), dan memiliki tingkat energy yang rendah hanya beberapa keV. Pada zona interaksi SE hanya dapat lolos dari sebagian volum dekat permukaan spesimen dengan kedalaman 5-50 nm, meskipun SE juga dihasilkan di seluruh *pears-head zone*. SE juga dapat disebabkan oleh tumbukan SE yang lainnya. Mode *secondary electron* (SE) digunakan untuk memperoleh informasi mengenai topografi dan resolusi yang tinggi. Dengan mode ini kontras dan bayangan yang lembut memiliki kemiripan jika spesimen disinari dengan berkas cahaya tampak. Sehingga interpretasi gambar menjadi mudah. Sedangkan BSE adalah produk dari hamburan elastic (*elastic scattering*), dan memiliki tingkat energy yang tidak jauh berbeda dengan energy dari elektron yang datang. Energi yang besar tersebut menyebabkan BSE mudah lolos dari bagian lebih dalam dari zona interaksi, dari kedalaman sekitar 50-300 nm. Dengan mode BSE maka informasi tentang densitas atom relative dapat diketahui juga topografi dari spesimen.

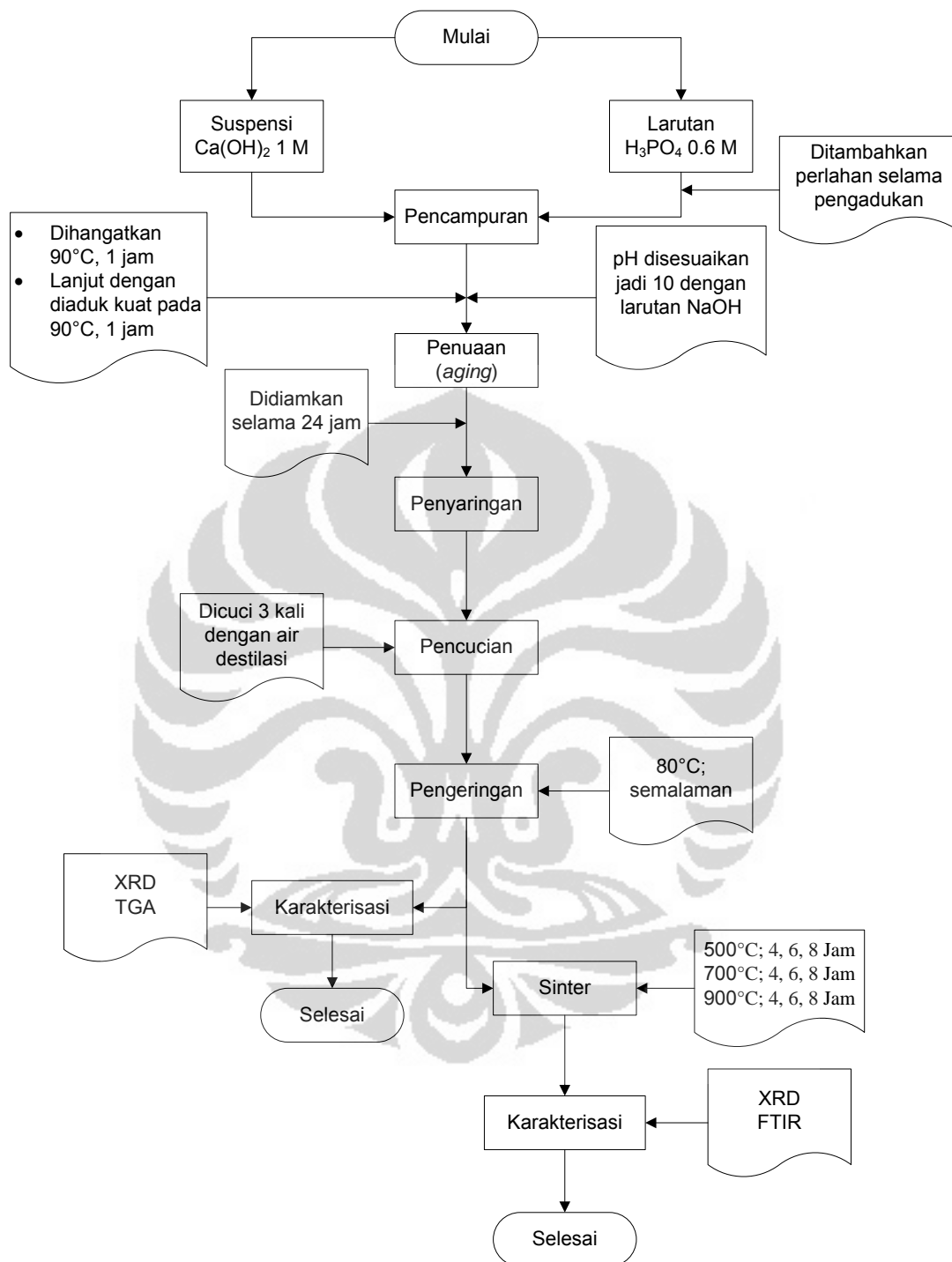


BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1. Deskripsi umum penelitian

Pada penelitian ini akan disintesis hidroksiapatit dengan metode pengendapan kimia basah. Bahan yang digunakan sebagai prekursor untuk Ca dan P masing-masing adalah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan H_3PO_4 kualitas laboratorium. Kedua bahan tersebut kemudian masing-masing dilarutkan menggunakan air destilasi hingga mendapatkan konsentrasi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 M (suspensi) dan H_3PO_4 0.6 M. Kedua larutan kemudian dicampurkan dalam sebuah reaktor. Pencampuran dilakukan dengan mentitrasikan larutan H_3PO_4 0.6 M ke dalam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 M pada laju titrasi 1 mL/menit sambil diaduk kencang di atas pengaduk magnetik. Setelah asam fosfat habis ditetaskan maka campuran kemudian didiamkan selama 1 jam pada temperatur 90°C setelah 1 jam maka dilakukan kembali pengadukan selama 1 jam dan tetap pada temperatur 90°C . Setelah pengadukan selesai maka pH dari campuran tersebut kemudian disesuaikan menjadi 10 dengan menambahkan sejumlah larutan NaOH. Setelah pH disesuaikan, campuran kemudian didiamkan (*aging*) pada suhu kamar selama 24 jam agar endapan HA dapat terbentuk. Endapan kemudian disaring dan dilakukan pencucian menggunakan air destilasi, pencucian dilakukan sebanyak 3 kali. Setelah itu endapan ditempatkan ke dalam cawan petri untuk dikeringkan. Proses pengeringan dilakukan pada temperatur 80°C selama semalam. Setelah pengeringan dilakukan proses sinter terhadap HA dengan variabel temperatur dan waktu sinter. Proses sinter dilakukan pada temperatur $500, 700, 900^\circ\text{C}$ dengan waktu sinter pada masing-masing suhu divariasikan pada 4, 6, dan 8 jam. HA hasil sinter kemudian dianalisis dengan XRD, FTIR, dan SEM. Untuk lebih jelasnya, proses sintesis hidroksiapatit dapat dilihat pada tahapan-tahapan yang disajikan di dalam diagram alir penelitian pada Gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3.1. Diagram Alir Sintesis *Hidroksiapatit* (HA)

3.2. Bahan-bahan

Bahan-bahan yang dipergunakan di dalam penelitian ini adalah reagen-reagen kimia yang diperoleh dari distributor bahan kimia. Bahan-bahan tersebut yakni Kalsium Hidroksida [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 1 kg (Merck KGaA), Asam Fosfat [H_3PO_4 85%] (Merck KGaA) 1 L, Basa NaOH, Air destilasi.

3.3. Peralatan-peralatan

Peralatan yang digunakan di dalam penelitian ini adalah sebagai berikut;

1. Alat-alat laboratorium berupa;
 - a. Tabung Erlenmeyer
 - b. Gelas Beaker
 - c. Pipet tetes
 - d. Mortar & Pestle
 - e. Kertas saring
2. Pengaduk Magnetik
3. Difraktometer Sinar-X (XRD)
4. Penganalisis Thermogravimetri (TGA)
5. Fourier Transform Infrared (FTIR)

3.4. Sintesis Bahan

Untuk tujuan pengujian sampel maka dilakukan sintesis bahan yang disesuaikan dengan banyaknya variabel yang akan diujikan. Sintesis bahan dilakukan di laboratorium dengan metode kimia basah yang hasilnya berupa endapan yang nantinya akan dikeringkan dan akan di-sinter berdasarkan variabel yang akan diujikan. Sampel yang dibuat berjumlah 10 dengan 1 sampel dihasilkan dari proses pengeringan pada 80°C selama semalam, 3 sampel untuk masing-masing variabel sinter pada 500 , 700 , 900°C selama 4, 6, dan 8 jam. Dari sampel yang

diperoleh kemudian akan dilakukan karakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM untuk sampel hasil sinter, sedangkan sampel hasil pengeringan akan dilakukan pengujian dengan TG dan XRD.

3.4.1. Pembuatan larutan prekursor

Sampel dibuat dengan mentitrasi suspensi Ca(OH)_2 1 M dengan larutan H_3PO_4 0.6 M. Pada ujung titrasi akan diperoleh endapan yang kemudian disaring dan dicuci menggunakan air destilasi. Berikut ini adalah proses pembuatan larutan prekursor tersebut.

- **Ca(OH)_2**

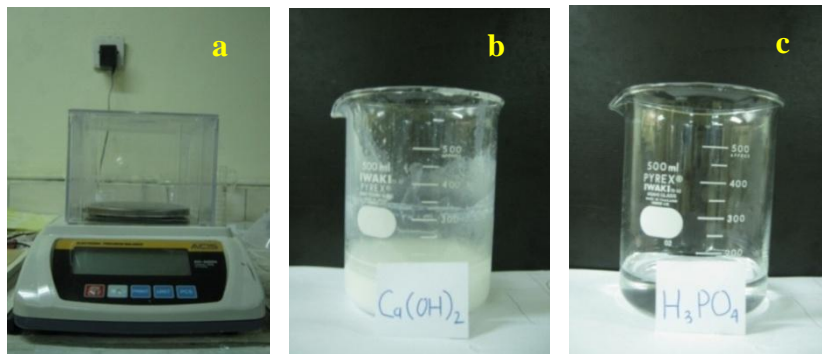
Untuk membuat suspensi Ca(OH)_2 1 M sebanyak 200 mL maka dilakukan langkah-langkah berikut ini:

1. Ditimbang sebanyak 14,8 gram kalsium hidroksida (Ca(OH)_2) pada timbangan digital.
2. Ditambahkan air destilasi (aquades) hingga volumenya 200 mL.
3. Diaduk dengan pengaduk magnetik supaya suspensi homogen.

- **H_3PO_4**

Untuk membuat larutan H_3PO_4 0.6 M sebanyak 200 mL maka dilakukan langkah-langkah berikut ini:

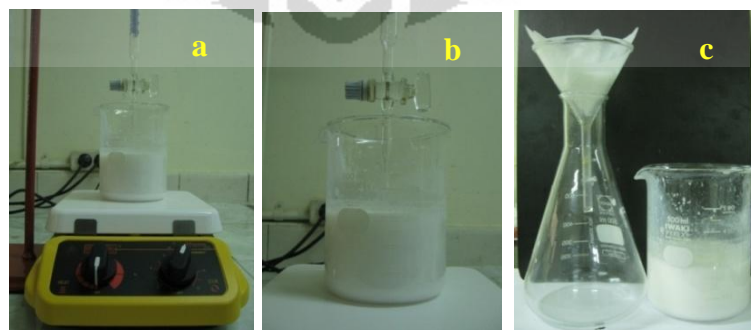
1. Diukur sebanyak 8,1 mL asam fosfat (H_3PO_4) 85% dengan gelas ukur.
2. Ditambahkan air destilasi (aquades) hingga volumenya 200 mL.
3. Diaduk hingga larutan homogen



Gambar 3.2. (a) Timbangan digital, (b) Suspensi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 M 200 mL, (c) Larutan H_3PO_4 0.6 M 200 mL

3.4.2. Pencampuran, Penuaan, Penyaringan dan Pencucian

Proses pencampuran dilakukan dengan mentitrasi suspensi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 200 mL oleh larutan H_3PO_4 200 mL. Proses titrasi asam fosfat (H_3PO_4) ke dalam suspensi kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dilakukan dengan bantuan buret berkapasitas 50 mL dengan rerata laju titrasi adalah 1 mL/menit. Proses titrasi dilakukan hingga semua asam fosfat habis. Selama dititrasi, suspensi kalsium hidroksida diaduk cukup kencang menggunakan pengaduk magnetik. Setelah proses pencampuran selesai maka campuran kemudian dihangatkan pada suhu 90°C selama 1 jam. Setelah satu jam dihangatkan kemudian ditambahkan larutan basa NaOH sehingga diperoleh pH campuran 10. Campuran kemudian didiamkan (*aging*) selama 24 jam pada suhu ruang.



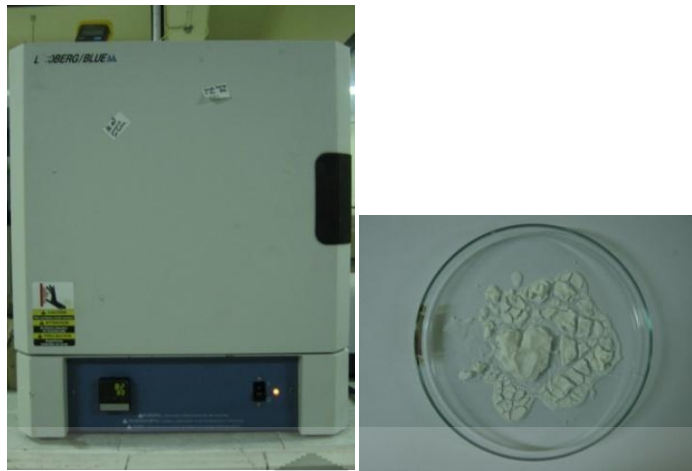
Gambar 3.3. Proses (a) pencampuran, (b) penuaan, (c) penyaringan dan pencucian

Setelah didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang, endapan yang terbentuk kemudian disaring dengan memakai kertas saring. Kemudian dilanjutkan dengan pencucian memakai air destilasi (aquades) pada endapan yang dipeoleh. Proses pencucian dengan aquades dilakukan sebanyak 3 kali.

3.4.3. Pengeringan dan Sinter

Prose pengeringan dilakukan dengan menggunakan tungku Box Furnace Linberg/Blue M. Endapan hasil proses pencucian ditempatkan pada sebuah cawan petri dan dimasukkan ke dalam ruang tungku. Suhu tungku diatur pada 80°C dan lama proses pengeringan dilakukan selama semalam. Proses sinter dilakukan pada dapur biasa yang tidak hampa udara dengan dapur pemanas Nabertherm D-2400S. Tahapan proses sinter adalah sebagai berikut:

1. Sampel diletakkan pada cawan keramik/porselin
2. Arus listrik dialirkan ke dapur, tutup dapur dibuka, sampel dimasukkan dan dapur ditutup kembali.
3. Dilakukan pemanasan awal (*pre heating*) sebelum proses sinter, dengan terlebih dahulu dihitung besarnya temperatur pemanasan awal sebesar 60% dari suhu sinter yang diinginkan dikurangi dengan temperatur ruang (25°C) dan hasilnya kemudian dibagi 10°C/menit (laju kenaikan temperatur dapur pemanas) untuk mendapatkan lamanya waktu pemanasan awal (*pre heating*), kemudian *start*.
4. Temperature dan waktu sinter diatur sesuai dengan yang diinginkan misalnya sinter pada temperatur 500°C/4 jam, lalu *start* dan ditunggu hingga selesai. Sampel kemudian dikeluarkan setelah mendingin di dalam dapur pemanas.



Gambar 3.4. Dapur untuk proses pengeringan dan sampel hasil pengeringan

3.5. Karakterisasi

Pengujian yang dilakukan pada penelitian ini meliputi pengujian struktur kristal, pengujian komposisi senyawa, pengujian, pengujian stabilitas termal dengan menggunakan beberapa instrument yang berhubungan dengan pengujian tersebut.

3.5.1. DTA/TGA

Sampel yang telah disinter kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui pengaruh dari variable yang dilakukan pada sampel. Untuk mengetahui efisiensi dari temperatur dan waktu pengeringan maka dilakukan pengujian dengan melihat pola diferensial thermal dengan DTA/TGA (SETARAM TGA-24S). Pengujian untuk mengetahui kemurnian dari hidroksiapatit yang disintesis dilakukan karakterisasi untuk melihat pola difraksi sinar-X dan pola serapan sinar inframerah. Pengujian pola difraksi sinar-X dilakukan dengan difraktometer sinar-X (Philips PW 1710) dengan target Cu dan panjang gelombang 1,5405. Hasil pengujian pola difraksi kemudian dianalisis dengan menggunakan program MATCH®, sedangkan pengujian pola serapan sinar inframerah dilakukan dengan FTIR (IRPrestige-21 Spectrophotometer Shimadzu 8400S). Proses pengujian DTA/TGA digunakan sampel yang telah

dihaluskan menjadi serbuk. Sampel kemudian dilakukan pengujian pada mesin STA SETARAM TAG-24S.

PROSEDUR PENGOPERASIAN ALAT

1. Menghidupkan *power* utama
2. Hidupkan komputer, printer dan plotter
3. Hidupkan katup kontrol G11.Vi
4. Buka aliran gas Argon dan Helium
5. Buka aliran air pendingin
6. Menimbang massa cawan alumina kosong kemudian masukkan cuplikan ke dalam cawan alumina kira kira setengah volume cawan, kemudian ditimbang massan cuplikanya dengan cara untared massa. Massa cuplikan diperoleh dengan menghitung *untared* massa – *untared* mula-mula (cawan kosong).
7. Mengatur balance dengan untared massa lebih kecil atau sama dengan 10 mg .
8. Menghidupkan pompa vakum dan membuka purge valve pada G11 dengan menekan tombol Vi selanjutnya tekan CCCO CCCC tekan enter sampai diperoleh internal pressure mencapai angka -1.
9. Membuka katup purging valve pada G11 dengan menekan tombol Vi selanjutnya tekan CCCO CCCC tekan enter sampai diperoleh internal pressure mencapai angka 10^{-1} .mbar
10. Matikan pompa vakum dan tutup primary valve secara manual
11. Membuka kran saluran gas Argon dan helium secara manual, selanjutnya membuka valve carrier otomatis melalui G11 kontrol dengan menekan tombol Vi kemuan tekan OOCC CCCC enter , ditunggu sampai tekanan gas(internal pressur) dalam furnace dan gas carriernya sama dengan 0 mbar.
12. Membuka katup protektif furnace 1 (F1) dan furnace 2 (F2)
13. Nyalakan pompa air pendinginan *furnace*
14. Masukkan program pemanasan kedalam isian yang ada pada komputer komputer kemudian start program tersebut.

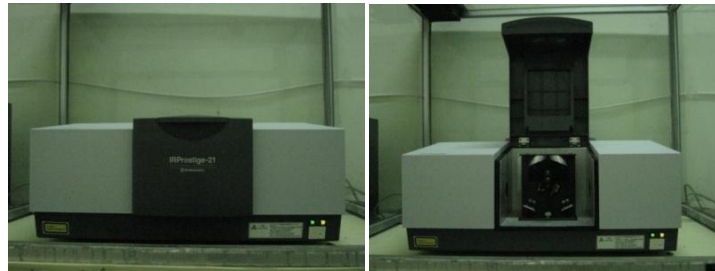
15. Selama pemanasan aliran gas tetap mengalir dengan kondisi pada G11 – Vi: OCCC – CCCC. Pada saat pendinginan kondisi G11 – Vi : OCCC – CCCC.



Gambar 3.5. Alat pengujian Thermogravimetry (TG)

3.5.2. FTIR

Pengujian FTIR dilakukan dengan IRPrestige 21 Spectrophotometer Shimadzu 8400S di Lab Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI. Pada pengujian FTIR tidak jauh berbeda dengan pengujian XRD, sampel HA yang akan diujikan dihaluskan terlebih dahulu hingga halusya serupa dengan sampel pada pengujian XRD. Pada saat penghalusan, sampel HA dicampur dengan garam KBr dengan perbandingan 1 bagian sampel HA dan 5 bagian garam KBr. Garam KBr di sini digunakan sebagai pelarut, proses pencampuran bertujuan untuk menghomogenkan campuran tersebut. Setelah halus maka sampel dipadatkan ke dalam pemegang sampel (*sample holder*) hingga diperoleh permukaan yang rata, sama seperti pada pengujian XRD. Setelah rata, *sample holder* kemudian dimasukkan ke dalam ruang uji dari instrumen FTIR dan pengujian dilakukan berdasarkan parameter operasi yang telah ditentukan sebelumnya.



Gambar 3.6. Mesin Fourier Transform Infrared (FTIR)

PREPARASI SAMPEL FTIR

- Untuk sampel fluid
 1. Lakukan pembacaan KRS-5* sebagai *background* (BKG).
 2. Teteskan sampel diatas KRS-5 dengan jumlah volume yang sedikit.
 3. Letakkan KRS-5 diatas sampel sehingga posisi sampel berada diantara 2 KRS-5.
 4. Lakukan pembacaan sampel.
- Untuk sampel serbuk/padat
 1. Haluskan kristal KBr dengan mortal hingga halus.
 2. Masukkan KBr ke dalam sel hingga padat dan permukaannya halus.
 3. Lakukan pembacaan KBr ini sebagai *background* (BKG).
 4. Masukkan sampel sebanyak 10% dari jumlah KBr yang dihaluskan tadi.
Untuk sampel padat, sebelumnya dilakukan penghalusan sampel hingga halus.
 5. Dihaluskan campuran sampel-KBr dengan cara digrus hingga homogen.
 6. Masukkan campuran sampel-KBr ke dalam sel hingga padat dan permukaannya halus.
 7. Lakukan pembacaan campuran sampel-KBr sebagai sampel.
- Untuk sampel gas
 1. Lakukan pembacaan sel kosong sebagai *background* (BKG).
 2. Teteskan sampel yang akan diuji dan tutup *valve*-nyalalu lakukan pengukuran untuk sampel yang bersifat volatile.

3. Alirkan gas yang akan diuji lalu buka *valve* sehingga gas mengalir lalu lakukan pembacaan.

3.5.3. XRD

Pengujian XRD untuk komposisi senyawa dilakukan pada sampel hasil proses pengeringan dan juga hasil sinter. Sebelum dilakukan pengujian, sampel terlebih dahulu dihaluskan hingga serupa dengan serbuk berukuran $\pm 75 \mu\text{m}$ (seperti bedak talc) sehingga diperoleh hasil yang baik. Instrumen difraktometer yang dipergunakan adalah Philips PW 1710. Sampel yang telah menjadi serbuk kemudian ditempatkan ke dalam pemegang sampel (*sample holder*) terbuat dari aluminium dengan ukuran 5 cm x 1.7 cm berdiameter 1.4 cm, diratakan menggunakan kaca preparat sehingga diperoleh permukaan yang rata dan halus. Setelah itu, *sample holder* tersebut diletakkan pada kamar uji yang ada pada alat kemudian pengujian dilakukan sesuai dengan parameter operasi.



Gambar 3.7. Mesin X-Ray Deffractometer (XRD)

Hitungan Besar Kristalit

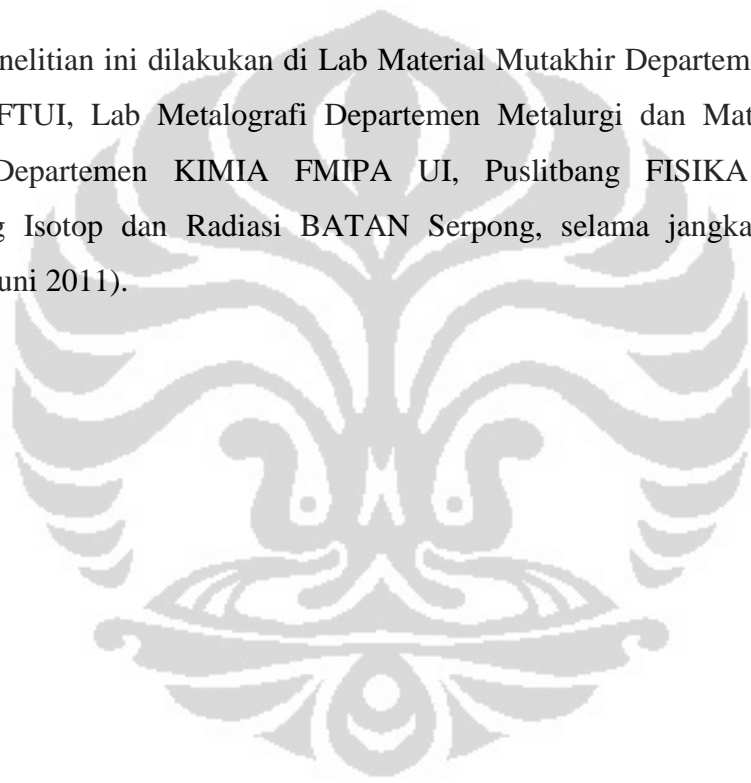
Perhitungan besar kristalit dilakukan dengan menggunakan pendekatan memakai Persamaan Scherrer, seperti berikut ini;

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(6)$$

Dimana τ adalah ukuran kristalit, β adalah pelebaran setengah intensitas maksimum (FWHM) dalam radian, k adalah konstanta Scherrer bernilai 0.9, λ adalah panjang gelombang sinar-X dari radiasi $\text{CuK}\alpha$ yakni 0.154056 nm, dan θ adalah sudut Bragg.

3.6. Tempat penelitian

Penelitian ini dilakukan di Lab Material Mutakhir Departemen Metalurgi dan Material FTUI, Lab Metalografi Departemen Metalurgi dan Material FTUI, Lab Afiliasi Departemen KIMIA FMIPA UI, Puslitbang FISIKA LIPI Serpong, Puslitbang Isotop dan Radiasi BATAN Serpong, selama jangka waktu 6 bulan (Januari-Juni 2011).

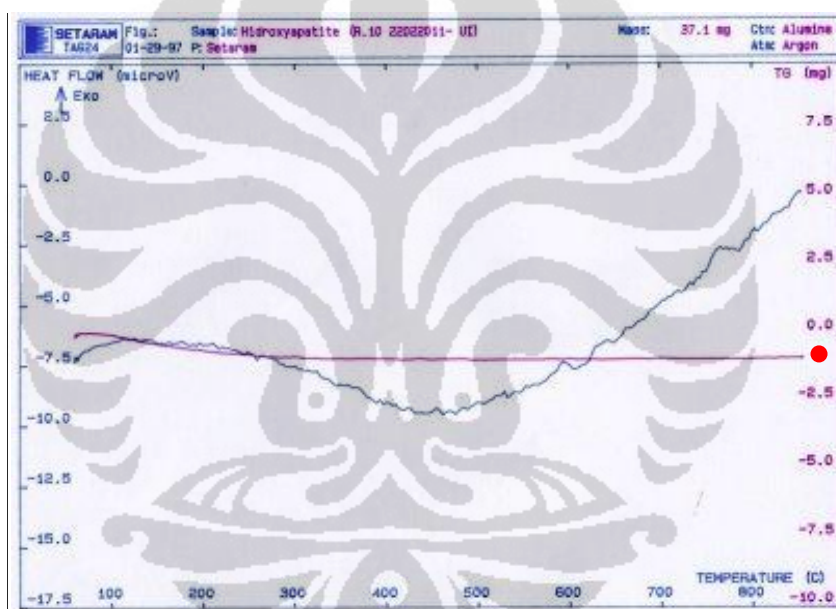


BAB 4

HASIL DAN ANALISIS

4.1. Analisis Proses Pengeringan

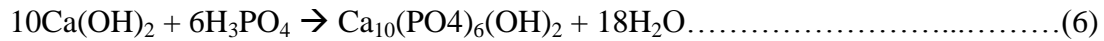
Untuk mengetahui apakah suhu dan waktu pengeringan yang dipergunakan dalam penelitian ini efisien maka dilakukan pengujian termogravimetri (TG) pada sampel HA hasil pencucian. Sebelumnya HA dikeringkan pada suhu 80°C selama semalam. Gambar 4.1 memperlihatkan hasil pengujian TG tersebut.



Gambar 4.1. Grafik TG untuk sampel HA hasil pengeringan pada 80°C *overnight*

Grafik yang ditandai dengan (●) menunjukkan penurunan berat yang sangat kecil pada rentang temperatur 100-200°C. terlihat garis yang *trend*-nya cenderung linear dimulai pada temperatur 200°C menunjukkan bahwa sampel HA mulai stabil hingga temperatur 900°C. Terdapat dua jenis air pada HA yakni; (1) air kelembaban (adsorpsi) dan (2) air kisi (kristal). Air kelembaban tidak stabil pada temperatur 25-200°C dan kehilangan berat karenanya tidak menyebabkan perubahan pada kisi

kristal. Air kelembaban berasal dari produk sampingan yang dihasilkan dari reaksi antara kedua prekursor. Reaksi tersebut adalah sebagai berikut.



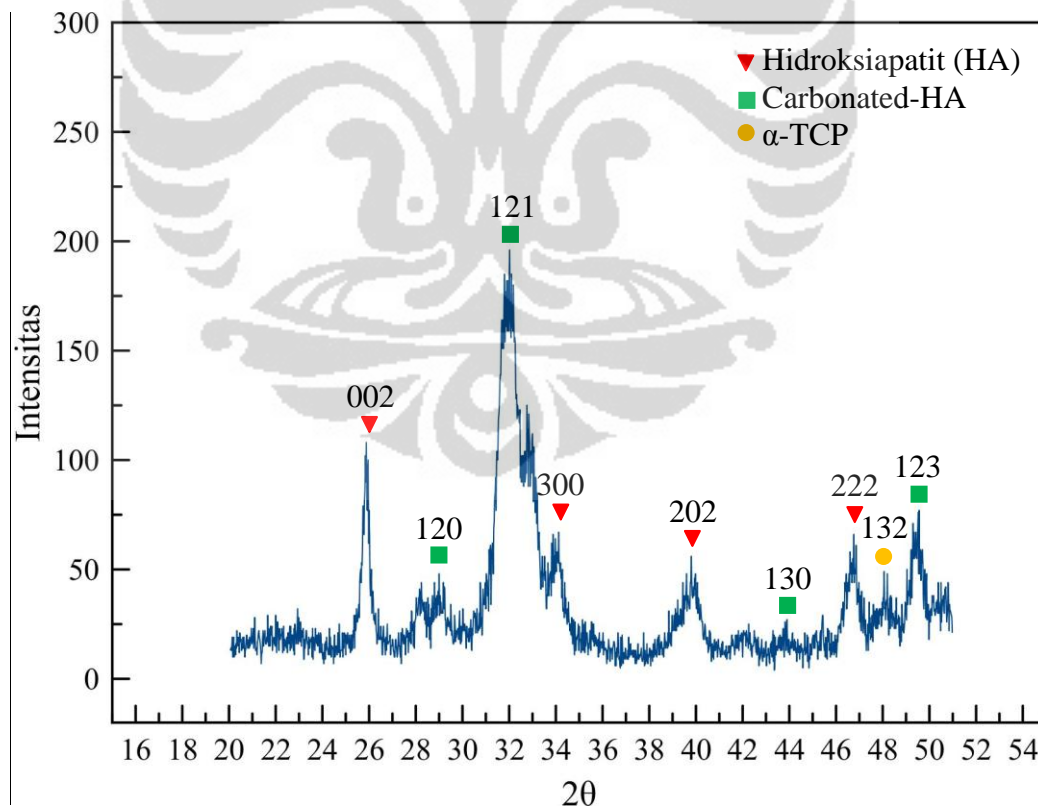
Air kisi (kristal) tidak stabil pada temperatur 200-400°C dan jika hilang menyebabkan kontraksi pada dimensi kisi-a selama pemanasan [53-54]. Kehilangan berat yang terjadi pada temperatur di bawah 200°C mungkin disebabkan karena menguapnya air kelembaban (adsorpsi). Dari perhitungan yang dilakukan untuk sampel seberat 37.1 mg diketahui pengurangan berat sebesar 35.15 mg yang berasal dari air yang dari persamaan kimianya menempati porsi yang sangat besar yakni untuk satu molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ yang diperoleh dihasilkan air (H_2O) sebanyak 18 molekul dan berat dari sampel yang tersisa sebesar 1.95 mg yang merupakan $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Sedangkan setelah temperatur 200°C hingga 400°C tidak teramati kehilangan berat yang signifikan dari sampel yang menandakan kemungkinan tidak terjadinya pemutusan ikatan OH^- (air kristal) pada kisi-kisi HA. Informasi yang diperoleh dari grafik yang *trend*-nya cenderung linear tersebut adalah bahwa temperatur yang dipergunakan untuk proses sinter, yakni; 500, 700, dan 900°C, tidak menyebabkan perubahan yang signifikan pada sampel HA. Informasi tersebut juga menunjukkan bahwa proses pengeringan yang telah dilakukan pada temperatur 80°C *overnight* sudah efisien untuk menghilangkan air (kelembaban) yang ada di dalam sampel HA.

4.2. Analisis Pengaruh Temperatur Sinter

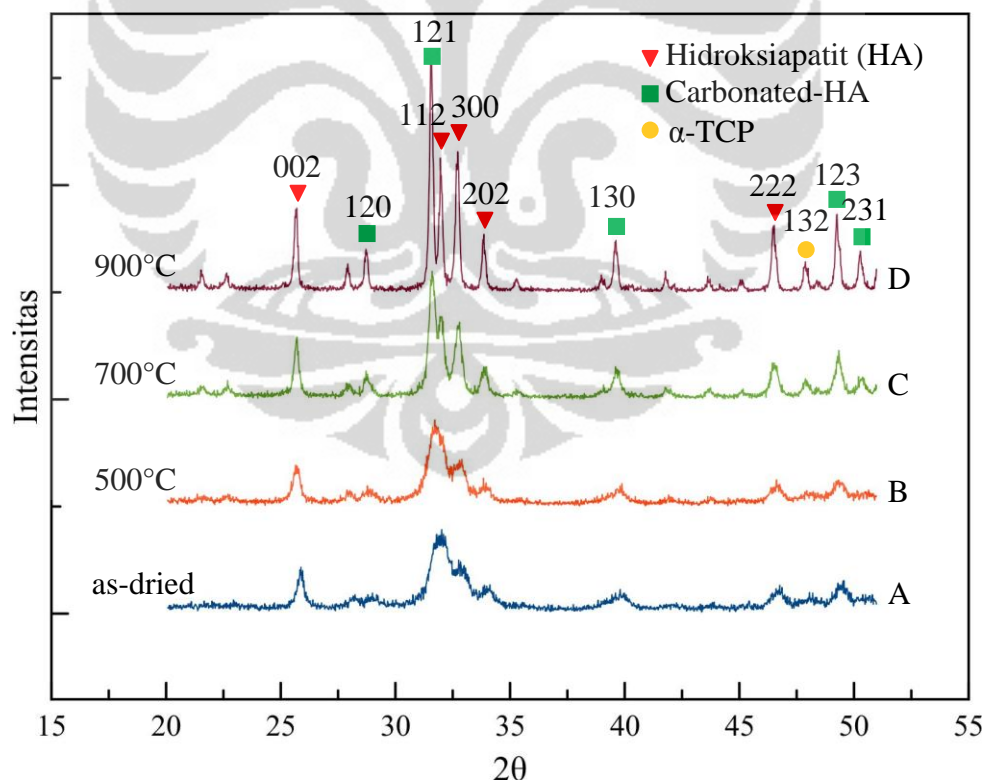
Analisis dari pengaruh temperatur sinter terhadap produk HA yang diperoleh dilakukan dengan merujuk kepada data-data yang diperoleh dari hasil pengujian XRD dan FTIR. Dari hasil pengujian XRD yang dilakukan diketahui bahwa terjadi perubahan intensitas dari puncak-puncak pada difraktogram. Grafik hasil uji XRD untuk sampel hasil pengeringan menunjukkan puncak-puncak yang masih lebar yang

dimungkinkan karena ukuran kristalit yang kecil sehingga terjadi pelebaran puncak yang cukup besar sehingga tampak seperti amorf. Gambar 4.2 memperlihatkan difraktogram dari sampel hasil proses pengeringan. Dari analisis menggunakan Match!® diperoleh bahwa difraktogram dari sampel hasil pengeringan memperlihatkan profil yang mirip dengan yang diperoleh beberapa peneliti [55-56]. Perbedaan terletak pada hkl dari sampel yakni untuk tiga puncak tertinggi pada selang 2θ antara 30° sampai 35° bernilai 121, 112, dan 300 sedangkan HA murni memiliki hkl untuk tiga puncak tertinggi yakni 211, 112, dan 300 (JCPDS 9-432). Munculnya hkl 121 pada puncak paling tinggi mungkin dikarenakan adanya kontaminan di dalam HA. Berdasarkan database diketahui bahwa (121) adalah milik dari *carbonated-hydroxyapatite* (JCPDS 19-0272) Ukuran kristalit dari sampel HA hasil pengeringan adalah 16,03 nm diperoleh dari perhitungan dengan Persamaan Scherrer. Kristalinitas dari sampel ini kurang begitu baik karena belum mengalami proses sintering.



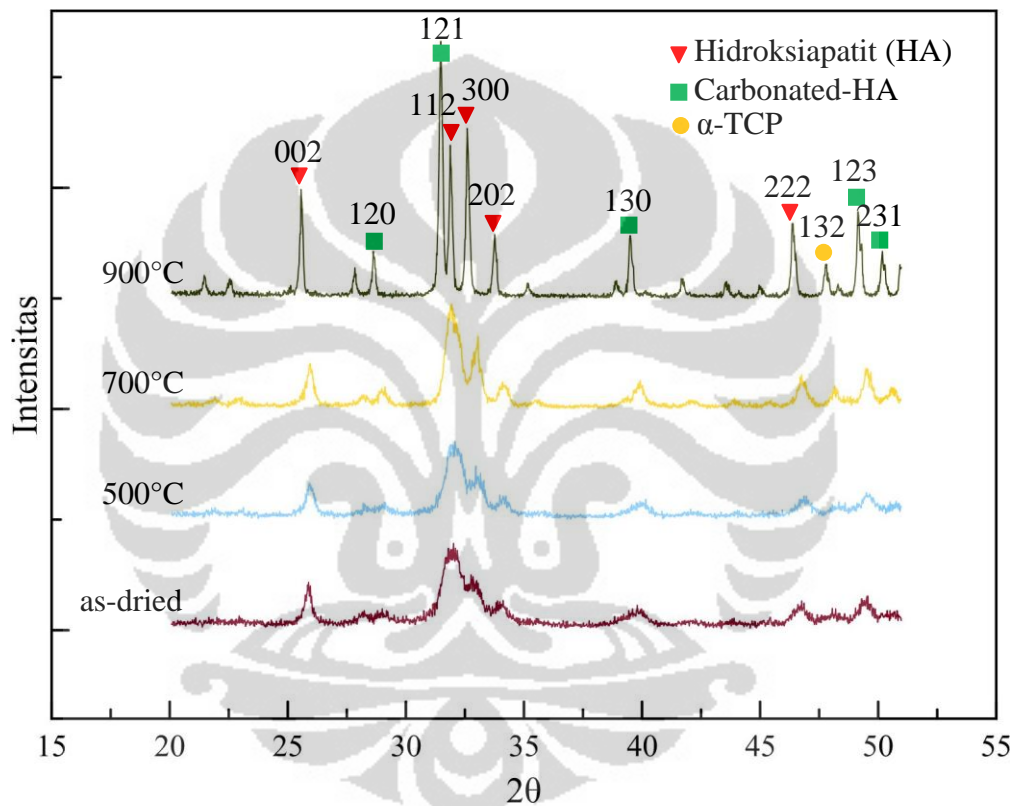
Gambar 4.2. Difraktogram sampel hasil pengeringan 80°C overnight.

Diketahui bahwa sampel hasil proses sinter semuanya menunjukkan karakteristik puncak-puncak (*peaks*) yang dimiliki oleh senyawa hidroksiapatit (HA). Perbandingan antara hasil pengujian XRD untuk sampel setelah proses sinter dengan setelah proses pengeringan (*as-dried*) dapat dilihat dari grafik pada Gambar 4.3. Jika diperhatikan pada grafik A, sampel pada temperatur sinter 500°C memiliki karakteristik puncak yang tidak jauh berbeda dengan *as-dried*, terlihat bahwa keduanya tampak amorf yang mungkin dikarenakan ukuran kristalit yang masih kecil, juga teramati adanya fasa berbeda di sekitar $2\theta = 48.06$ yang diperkirakan adalah fasa α -TCP dengan hkl (132) menurut JCPDS 9-348. Pada temperatur 700°C teramati puncak-puncak yang mulai menyempit, menandakan kristalinitas dari sampel yang mulai naik dan pada temperatur 900°C dapat diamati kristalinitas yang lebih tinggi dari temperatur 700°C karena puncak-puncak yang lebih sempit, hal ini sesuai dengan Kieswetter et al. [57].



Gambar 4.3. Difraktogram sampel hasil pengeringan vs sinter selama 4 jam pada 500, 700, 900°C

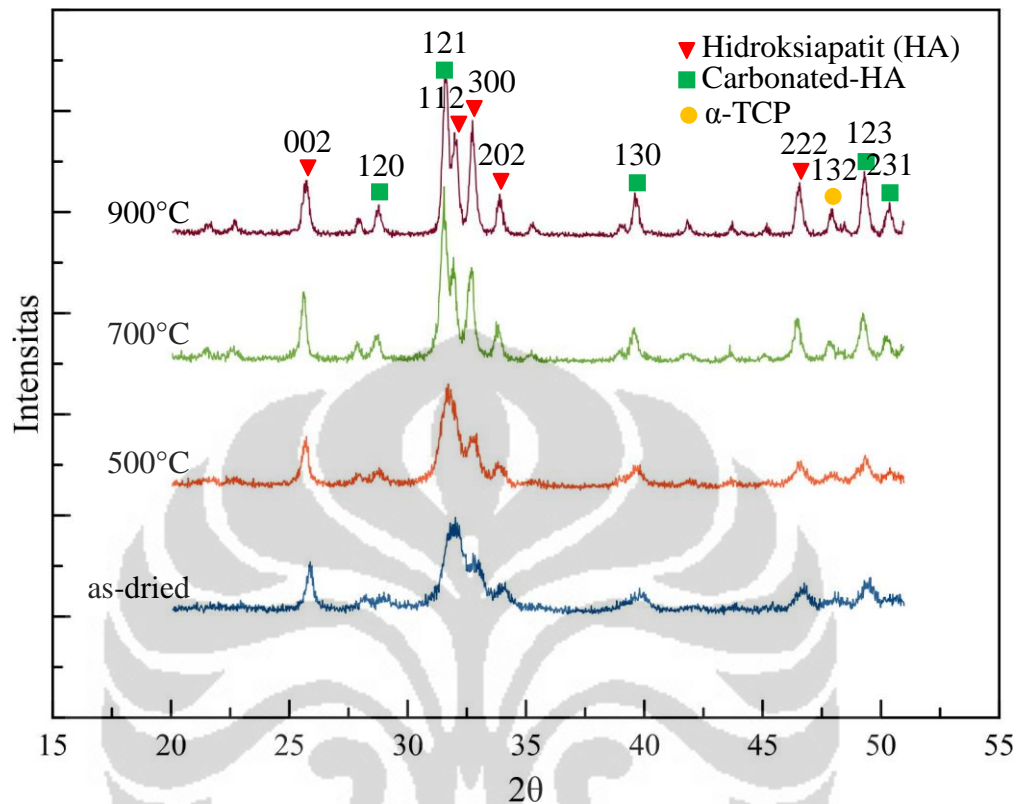
Dari Gambar 4.3 dapat diamati bahwa pengaruh temperatur erat kaitannya dengan tingkat kristalinitas dari sampel. Dapat dilihat pada grafik A, B, C, D, bahwa semakin tinggi temperatur sinter maka semakin sempit pula puncak-puncak dari grafik XRD yang diperoleh. Material yang kristalinitasnya tinggi akan memiliki puncak-puncak dengan intensitas yang tinggi, seperti yang terlihat pada grafik D. Kristalinitas akan semakin tinggi dengan makin naiknya temperatur yang dipergunakan untuk proses sinter, hal ini sesuai dengan Figueiredo et al. [58].



Gambar 4.4. Difraktogram sampel hasil pengeringan vs sinter selama 6 jam pada 500, 700, 900°C

Berbeda dengan material amorf, material kristalin menghasilkan difraksi sinar-X yang lebih bersih dari *noise*, hal ini karena susunan atomnya yang teratur. Susunan atom material amorf masih tidak teratur sehingga sinar-X dihamburkan bukan didifraksikan (meskipun ada sedikit yang didifraksikan), hamburan sinar-X inilah yang menyebabkan *noise* yang tinggi pada grafik hasil uji XRD. Hal yang sama

juga teramati untuk waktu sinter di 6 dan 8 jam seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.4 dan 4.5.



Gambar 4.5. Difraktogram sampel hasil pengeringan vs sinter selama 8 jam pada 500, 700, 900°C

Melalui pencocokan dengan referensi pada database Match!® dari peak yang intensitasnya tinggi maka diketahui bahwa senyawa yang dominan dari sampel hasil pengeringan adalah HA. Akan tetapi, HA yang diperoleh setelah proses pengeringan dari endapan ternyata mengandung karbonat (CO_3^{2-}) yang ditandai dengan adanya hkl berbeda pada puncak paling tinggi dari tiga puncak khas milik HA yakni (121), seharusnya hkl untuk puncak paling tinggi pada senyawa HA adalah (211).

Hasil analisis FTIR memperkuat dugaan bahwa HA yang telah disintesis tidaklah murni dan stoikiometrik. Hal tersebut diperkuat dengan tingginya intensitas spektrum untuk gugus karbonat (CO_3^{2-}) yang terdeteksi. Adanya gugus karbonat (CO_3^{2-}) yang masuk ke dalam kisi kristal dari HA dimungkinkan karena proses

sintesis HA yang dilakukan pada kondisi atmosfer tidak inert. Hal ini akan dikonfirmasi dengan hasil pengujian FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Grafik FTIR yang diperoleh sesuai dengan yang didapatkan oleh beberapa peneliti lain [3, 37, 55, 59]. Setelah membandingkannya dengan referensi yang membahas mengenai spektrum dari grafik FTIR untuk hidroksiapatit (HA) maka diperoleh beberapa spektrum yang cocok dan menunjukkan adanya gugus dari CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH, dan H_2O pada HA yang disintesis. Table 4.1 memperlihatkan beberapa pita untuk gugus yang telah disebutkan sebelumnya.

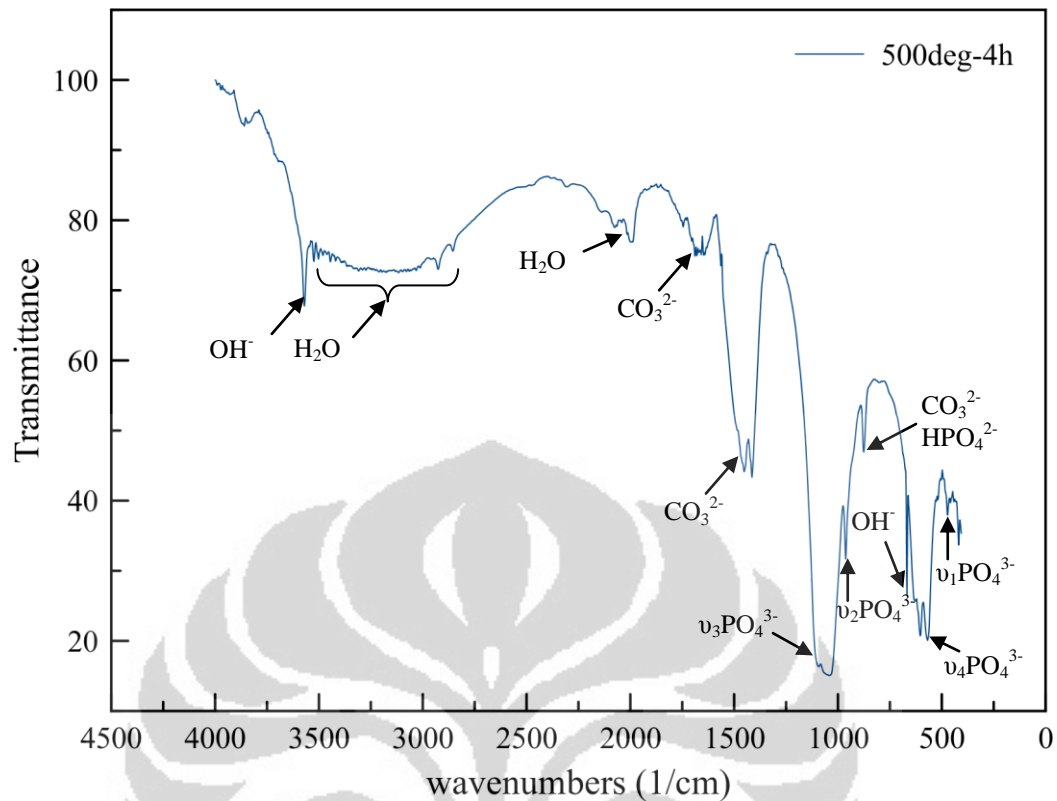
Table 4.1. Spektrum hasil uji FTIR dari sampel HA pada 500°C 4 jam

Gugus	Wavenumbers (1/cm)
$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$	962,48
$\nu_2\text{PO}_4^{3-}$	472,56
$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	1091,71; 1041,56
$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$	603,37; 569
$\nu_2\text{CO}_3^{2-}$	1689,64; 1641,42; 1452,40; 1413,82
$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$, HPO_4^{2-}	875,68
OH ⁻ ν_s , ν_L	3570,24; 667,37
HOH	3700-3100; 2137,13; 2075,41

Untuk dijadikan pembandingan, berikut adalah pita pada spektrum FTIR dari HA untuk sintesis yang pernah dilakukan oleh Salma et al. [55]. Hasilnya diperlihatkan pada Tabel 4.2 berikut ini.

Tabel 4.2. Pita-pita vibrasi pada serbuk CaP *as-dried* hasil analisis FTIR [55]

Gugus	Wavenumbers (1/cm)
$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$	962
$\nu_2\text{PO}_4^{3-}$	469
$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	1088; 1046
$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$	599; 560
$\nu_2\text{CO}_3^{2-}$	1482; 1424
$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$, HPO_4^{2-}	875
OH ⁻ ν_s , ν_L	3571; 632
HOH	3700-3100; 1637



Gambar 4.6. Grafik hasil uji FTIR untuk sampel sinter 500°C 4 jam

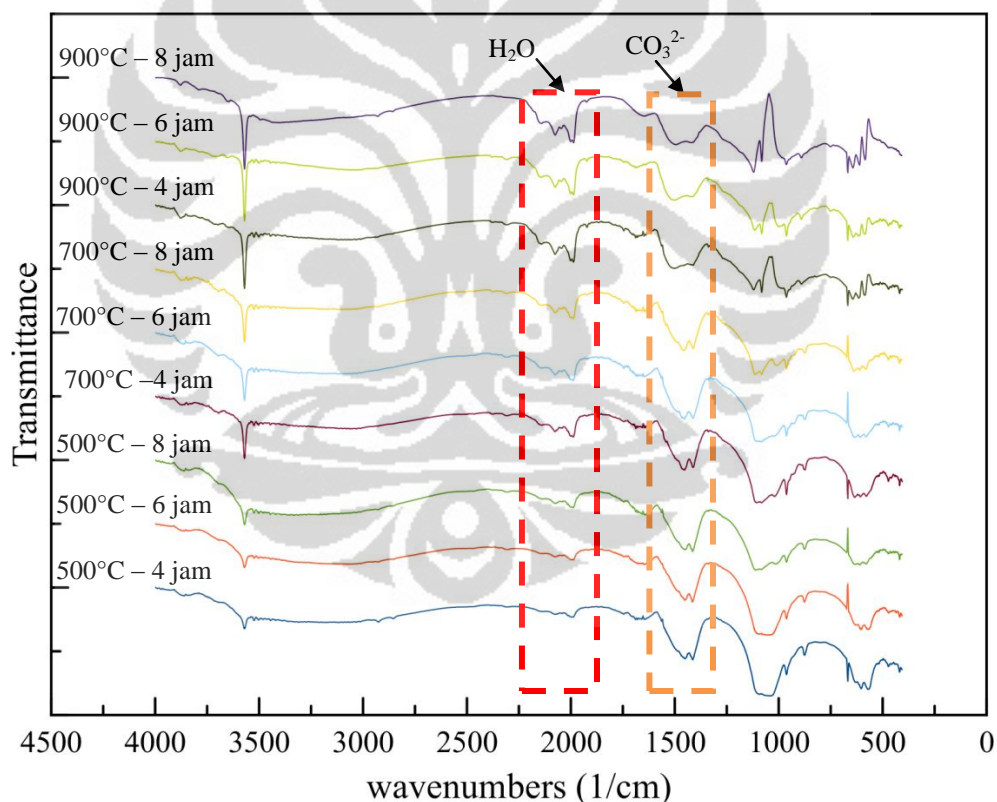
Hasil spektrum untuk HA yang diperoleh tiap peneliti memang berbeda-beda namun masih dalam nilai yang berdekatan. Hasil analisis memperlihatkan bahwa ada gugus senyawa lain yang seharusnya tidak ada di dalam hidroksiapatit murni. Gugus senyawa tersebut adalah karbonat (CO_3^{2-}) dan keberadaannya diketahui dari pita pada rentang nilai $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ dan pada 875 cm^{-1} . Adanya karbonat di dalam HA yang disintesis dicurigai berasal dari karbon dioksida (CO_2) bebas yang ada di udara karena eksperimen pencampuran prekursor dilakukan di udara terbuka [60-61]. Karbon dioksida akan berkontak dengan aquades yang menjadi pelarut pada reaksi ini dan menghasilkan anion karbonat (CO_3^{2-}) dan masuk ke dalam kisi kristal dari HA.

Karbonat yang masuk ke dalam kisi kristal akan mempengaruhi nilai rasio Ca/P dari HA dan juga bidang kristalnya. Ion karbonat yang masuk ke dalam kisi kristal HA akan menggantikan ion hidroksil (OH^-) atau fosfat (PO_4^{3-}) dan

menghasilkan *carbonated*-HA (CHA) seperti yang dipaparkan oleh Afshar et al. [62]. Meskipun faktor utama dari masuknya ion karbonat ke dalam kisi kristal disebabkan karena reaksi pencampuran prekursor dilakukan di udara terbuka, kemungkinan ada faktor lain yang juga ikut andil dalam memberikan kesempatan bagi ion karbonat untuk masuk ke dalam kisi kristal HA. Laju penambahan asam yang lambat (0,75 mL/menit) menyebabkan bergabungnya karbonat dengan struktur apatit [55]. Narasaraju et al. [11] dalam *review*-nya memaparkan mekanisme bergabungnya karbonat ke dalam kisi kristal HA. Ion karbonat masuk dan menempati dua lokasi berbeda di dalam kisi kristal HA, diberi nama A dan B. Untuk karbonat yang menempati lokasi A ditandai dengan munculnya pita pada FTIR di nilai 884, 1465, dan 1534 cm^{-1} , sedangkan untuk lokasi B ditandai pada pita di nilai 864, 1430, dan 1534 cm^{-1} . Karbonat (CO_3^{2-}) pada lokasi B diperkirakan menggantikan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dan menyebabkan kontraksi pada parameter kisi a dengan laju sebesar 0,0006 nm per persen berat (%wt) karbonat (CO_3^{2-}). Sedangkan karbonat (CO_3^{2-}) pada lokasi A menggantikan gugus hidroksil (OH) dan menyebabkan kontraksi pada parameter kisi a dengan laju sebesar 0,026 nm per persen berat (%wt) karbonat (CO_3^{2-}).

Sampel HA yang diuji FTIR memperlihatkan pita-pita yang mirip dengan karbonat tipe A dan B yang sebelumnya dijelaskan. Hal ini menjadi indikasi bahwa HA yang disintesis mengandung karbonat dalam jumlah yang relatif banyak. Kuantitas karbonat di dalam struktur apatit dapat diperkirakan dari intensitas pitanya. Intensitas pita karbonat yang tinggi menandakan terdapat sejumlah besar karbonat di dalam struktur apatit [61]. Selain untuk (CO_3^{2-}) karbonat, pita di nilai 875 cm^{-1} juga menandakan adanya HPO_4^{2-} di dalam sampel HA yang disintesis. Keberadaan karbonat dalam struktur HA dinilai tidak baik karena dapat mengurangi kestabilan termalnya, oleh karenanya keberadaan karbonat perlu dihilangkan dengan cara meng-inert-kan kondisi pada saat reaksi pencampuran prekursor [3]. Bahwa HA yang diperoleh merupakan *carbonated*-HA akan lebih diperkuat lagi dengan analisis dari uji XRD yang dilakukan.

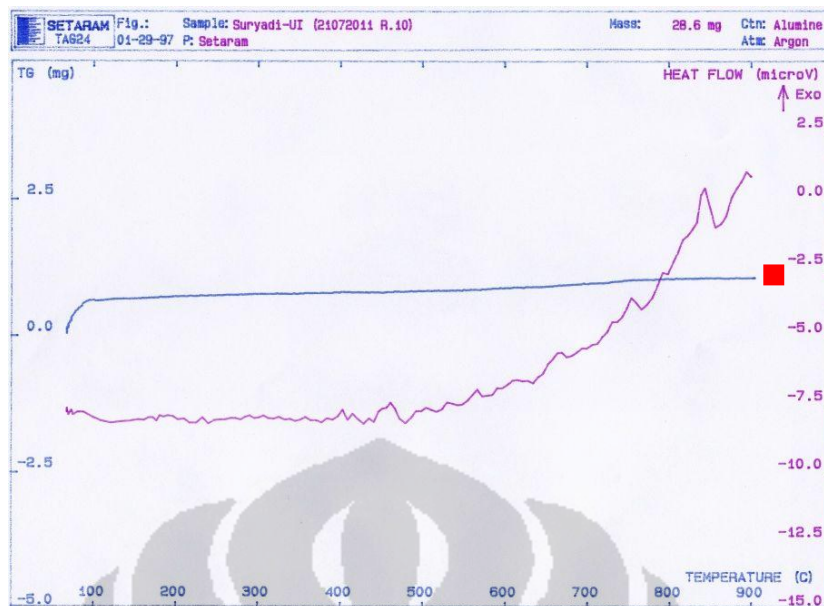
Jika analisis dari hasil pengujian FTIR dikaitkan dengan analisis dari hasil pengujian XRD maka didapatkan sebuah kecocokan dimana kedua pengujian tersebut berhasil mengindikasikan adanya substitusi ion karbonat (CO_3^{2-}) ke dalam kisi kristal HA. Seperti yang sebelumnya dijelaskan pada bagian analisis hasil pengujian FTIR bahwa CO_3^{2-} dapat menggantikan PO_4^{3-} atau OH^- dan menyebabkan kontraksi pada parameter kisi a dari struktur kristal HA. Jika dilihat dari grafik FTIR yang memperlihatkan bahwa intensitas untuk spektrum CO_3^{2-} cukup tinggi menandakan kuantitas dari karbonat yang cukup besar sehingga bidang kristalnya lebih dominan daripada bidang kristal milik HA. Temperatur sinter yang dilakukan berpengaruh terhadap karbonat yang ada di dalam HA. Gambar 4.7 berikut memperlihatkan berkurangnya karbonat seiring dengan naiknya temperatur sinter.



Gambar 4.7. Superposisi grafik FTIR untuk semua variabel temperatur

Berkurangnya karbonat terlihat dari mengecilnya pita pada intensitas antara 1700-1400 cm^{-1} yang merupakan pita dari karbonat. Untuk intensitas pita dari karbonat, pengurangannya terjadi karena karbonat yang ada di dalam kisi kristal HA mengalami penurunan. Berkurangnya karbonat disebabkan karena dekomposisinya menjadi gas CO_2 yang dibebaskan ketika proses sinter. Adanya kenaikan intensitas pada pita antara 2250-2000 cm^{-1} yang merupakan pita dari H_2O di permukaan mungkin dikarenakan sampel HA menyerap air di permukaannya. Hal ini dimungkinkan karena teknik penyimpanan sampel yang kurang baik yakni tidak menyertakan *silica gel* pada waktu penyimpanannya atau mungkin juga dikarenakan HA yang dihasilkan dari proses sinter menjadi lebih higroskopis karena temperatur sinter yang makin tinggi.

Adanya tumpang tindih (*overlapping*) ini menyebabkan tidak dapat dipastikannya tingkat kemurnian dari HA dan juga tidak menjadikan karbonat sebagai pengotor (*impurity*) di dalam fasa HA. Kehadiran karbonat (CO_3^{2-}) memang tidak dapat dihindari jika sintesis HA yang dilakukan berada di udara terbuka. Perlu adanya inertisasi lingkungan (reaktor) dengan mengalirkan gas inert seperti Nitrogen (N_2) sehingga proses pencampuran prekursor bebas dari kontaminan dari udara luar. Proses inertisasi ini dilakukan oleh Gomes et al. [3] pada penelitiannya mengenai sintesis HA, dari uji FTIR yang dilakukan diperoleh informasi bahwa sampel yang disintesis pada lingkungan inert dan disinter pada 800°C tidak menunjukkan adanya gugus karbonat (CO_3^{2-}) dibandingkan dengan yang disintesis di udara terbuka. Untuk lebih menunjukkan bahwa karbonat yang ada di dalam endapan yang disintesis bukanlah kalsium karbonat (CaCO_3) maka dilakukan uji TG pada sampel hasil sinter pada 900°C . Jika memang berasal dari kalsium karbonat maka akan terjadi penurunan yang signifikan pada sampel yang diuji TG. Dari hasil pengujian TG diperoleh data yang diperlihatkan pada Gambar 4.8.

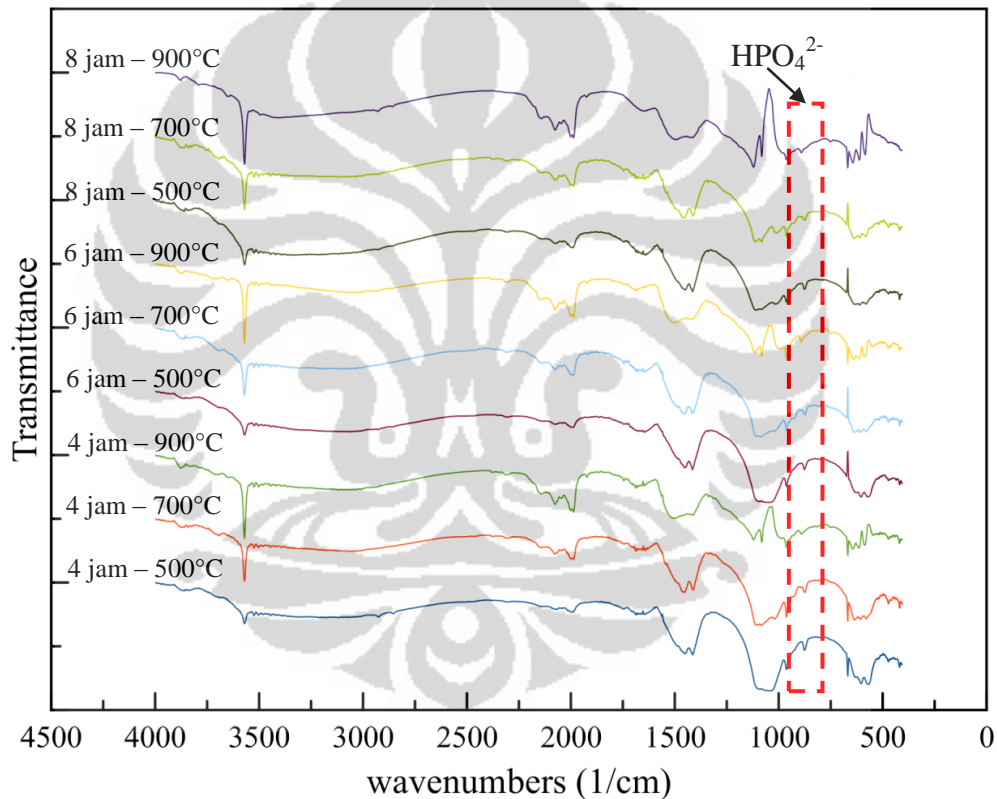


Gambar 4.8. Hasil uji TG sampel sinter 900°C

Profil grafik hasil uji TG ditunjukkan oleh (■) memperlihatkan tidak terjadinya perubahan yang signifikan pada berat sampel. Jika diperhatikan, kurva bergerak naik kemudian menjadi linear. Hal ini bukan karena disebabkan terjadinya penambahan berat, akan tetapi karena pengaturan *baseline* yang sudah berkurang tingkat kepresisiannya. Jika diperbandingkan dengan hasil TG untuk sampel endapan setelah pengeringan maka tampak sama profilnya yakni cenderung linear (tidak mengalami penurunan berat yang signifikan). Dapat disimpulkan bahwa endapan yang dihasilkan memang sudah stabil jika terekspos sampai temperatur 900°C, hal ini juga menunjukkan bahwa karbonat di dalam HA juga stabil.

Sebelumnya disinggung pada analisis hasil pengujian FTIR bahwa adanya pita lemah pada nilai 875 cm^{-1} milik HPO_4^{2-} di sampel HA hasil proses sinter 500°C selama 4 jam menjadi indikasi adanya fasa TCP dan ingin dibuktikan lebih lanjut keberadaannya dengan pengujian XRD. Pada grafik FTIR pita tersebut terdapat pada HA hasil proses sinter 500°C selama 4 jam kemudian pita tersebut menghilang pada grafik FTIR untuk HA yang disinter pada 900°C selama 4 jam hingga 8 jam. Jika

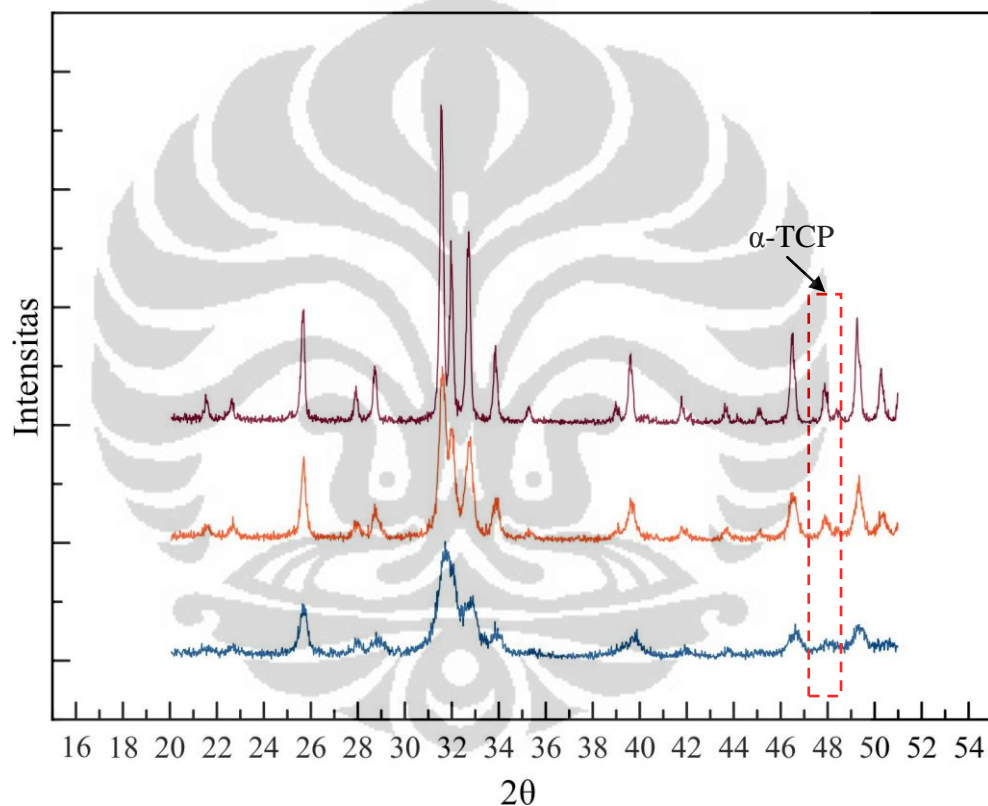
dibandingkan dengan hasil pengujian XRD maka ada *peak* dengan intensitas lemah di $2\theta = 48.06^\circ$ yang dapat dicurigai sebagai TCP pada sampel HA setelah proses sinter di 500°C selama 4 jam seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Terlihat bahwa *peak* dengan intensitas tersebut, setelah dibandingkan dengan referensi [63] menunjukkan adanya fasa α -TCP. Intensitas yang rendah juga menunjukkan kuantitas dari TCP di dalam endapan, jika dibandingkan dengan difraktogram pada Gambar 4.9 diketahui dari intensitasnya yang kecil Hal tersebut juga selaras dengan hasil pengujian FTIR yang memperlihatkan berkurangnya intensitas dari pita milik HPO_4^{2-} , Gambar 4.9 memperlihatkan berkurangnya intensitas tersebut.



Gambar 4.9. Superposisi grafik FTIR untuk semua variabel waktu

Pada bahasan sebelumnya dijelaskan bahwa keberadaan pita dengan intensitas lemah pada nilai 875 cm^{-1} ada dimungkinkan berasal dari vibrasi gugus HPO_4^{2-} . Gambar 4.10 tersebut mengkonfirmasi hasil pengujian FTIR yang menyatakan bahwa

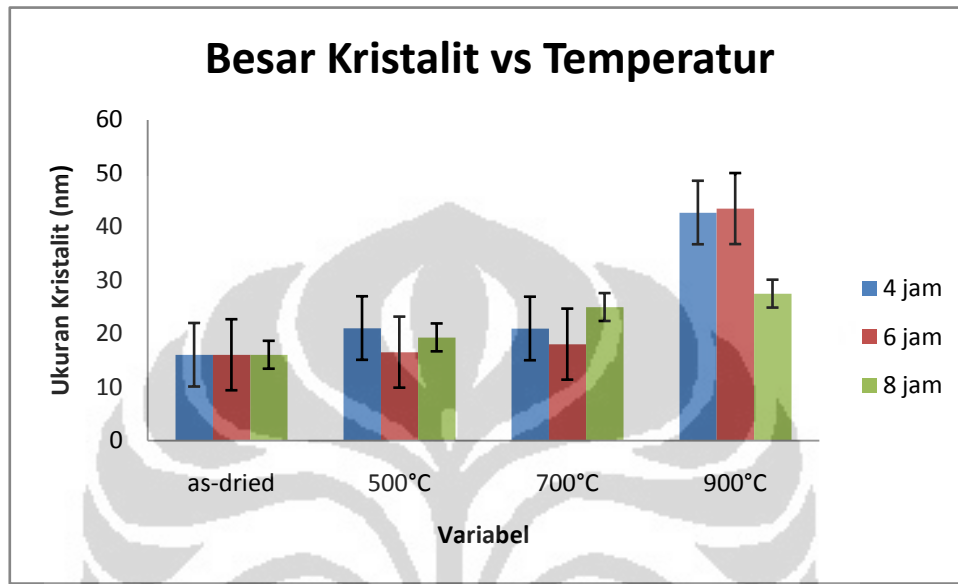
terdapat fasa TCP yang berada pada $2\theta = 48.06$ sebagai indikasi dari gugus HPO_4^{2-} . Dengan naiknya temperatur sinter selain kepada kristalinitas diketahui juga berpengaruh kepada besar kristalit yang dimiliki HA. Ukuran kristalit dari HA cenderung mengalami kenaikan seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 4.11. Dari perhitungan yang dilakukan diperoleh sebuah *trend* yang menunjukkan terjadinya kenaikan besar kristalit dari HA seiring dengan naiknya temperatur sinter. Semakin besar kristalit maka tingkat fasa amorf akan semakin berkurang. Ukuran kristalit akan berpengaruh pada area permukaan (*surface area*) dari HA yang diperoleh [31].



Gambar 4.10. Puncak untuk fasa TCP (*tetracalcium phosphate*)

Adanya fasa-fasa selain hidroksiapatit (HA) mempengaruhi besarnya nilai rasio Ca/P dari produk hasil proses sinter. Melalui uji EDX yang dilakukan diperoleh nilai rasio yang kecil dan jauh dari rasio Ca/P yang dimiliki oleh hidroksiapatit (HA). Uji EDX menunjukkan nilai rasio Ca/P dari endapan yang disintesis sebesar 0.875.

Jika diperbandingkan dengan yang terdapat pada literatur [14], besar nilai tersebut tidak dimiliki oleh salah satu senyawa pada keluarga kalsium fosfat. Hal ini mungkin dikarenakan tidak homogenya fasa-fasa yang terdapat pada endapan hasil sintesis pada penelitian ini.



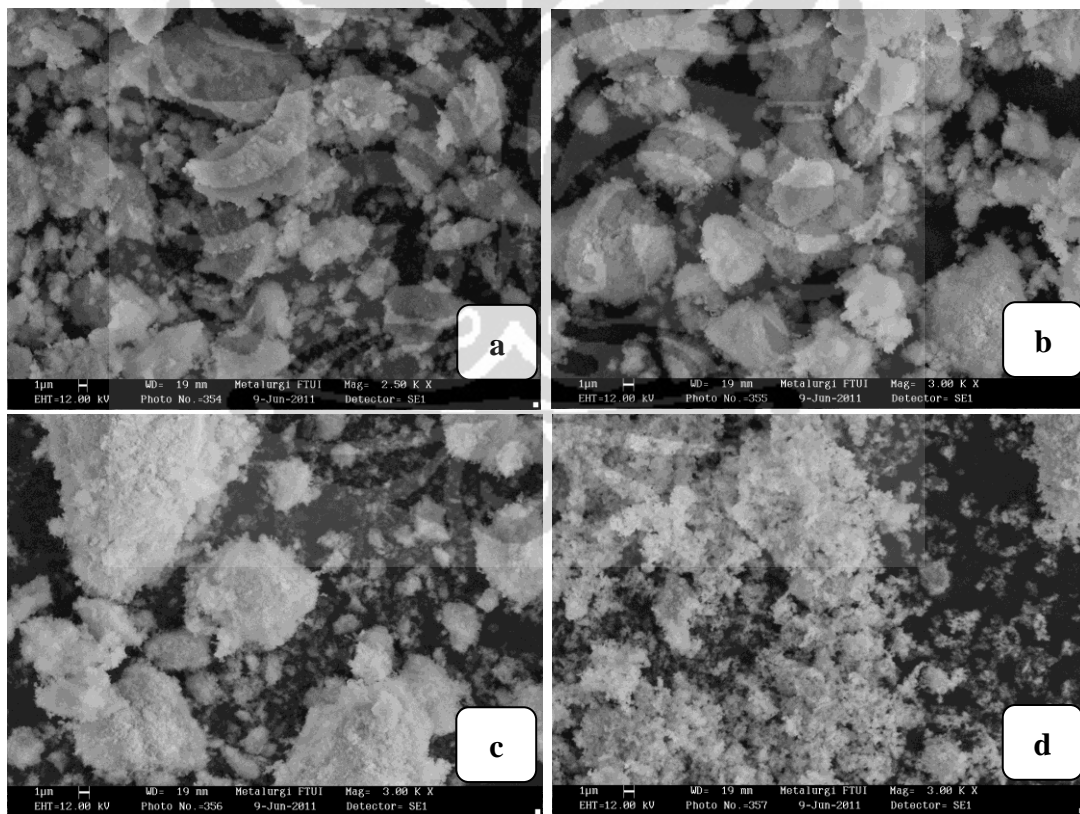
Gambar 4.11. Ukuran kristalit as-dried vs temperatur sinter pada 500, 700, 900°C

Table 4.3. Rata-rata ukuran kristalit penelitian Mahabole et al. [64]

Teknik sintesis	Keterangan sampel	Rerata ukuran kristalit (μm)
<i>Wet chemical process</i>	Sintesis pada suhu ruang	0,032
<i>Microwave process</i>	Sintesis pada 2.45 GHz	0,054
<i>Hydrothermal process</i>	Sintesis pada 200°C	0,045
	Sintesis pada 100°C	0,031

Terlihat *trend* yang makin menaik seiring bertambahnya temperatur sinter. Hal tersebut menunjukkan bahwa temperatur sangat berpengaruh terhadap besar kristalit dari HA yang dihasilkan. Sebagai perbandingan, ukuran kristalit yang diperoleh oleh Mahabole et al. [64] terlihat pada Tabel 4.3. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini mendekati besar kristalit yang dihasilkan oleh Mahabole et al. [64].

Temperatur sinter juga berpengaruh terhadap morfologi dari produk HA yang diperoleh. Akan tetapi pengaruh ini tidak dapat dijelaskan lebih banyak karena partikel-partikel HA yang diperoleh cenderung membentuk agglomerat. Gambar 4.12 berikut ini memperlihatkan pengaruh waktu sinter terhadap morfologi HA. Pengamatan morfologi menggunakan SEM untuk partikel HA yang disintesis mengalami sedikit kendala karena partikel-partikel tersebut mengalami aglomerasi sehingga menyulitkan untuk benar-benar mengetahui morfologi dari partikel tunggal HA. Kristalit dari HA cenderung membentuk aglomerat [65], dengan rentang ukuran 200 – 400 nm dan rata-rata ukuran kristalitnya berada pada rentang 15 – 50 nm [66]. Morfologi pada semua variabel masih menunjukkan aglomerasi dengan karakteristik partikel tunggalnya seperti batang-batang serabut. Pada temperatur 900°C morfologi seperti serabut ini nampak lebih jelas.



Gambar 4.12. Hasil SEM untuk sampel HA (a) *as-dried* 80°C *overnight*, (b) proses sinter 500°C 4 jam, (c) proses sinter 700°C 4 jam, (d) proses sinter 900°C 4 jam

Untuk lebih memastikan morfologi dari partikel HA maka dilakukan preparasi sampel untuk uji SEM dengan teknik *Freeze drying*. Dengan teknik ini dimungkinkan dapat diperoleh partikel yang benar-benar terpisah satu sama lain. Preparasi sampel untuk *freeze drying* dilakukan dengan melarutkan endapan HA pada aquades. Larutan yang terbentuk kemudian di-*freeze drying*. Dengan teknik ini tidak perlu mengeringkan di dalam oven yang akan merusak *carbon tape* sebagai *sample holder* untuk uji SEM. Air yang terdapat pada sampel akan menyublim pada tekanan dan temperatur yang sangat rendah (< 1 atm, -50°C) sehingga tidak merusak *carbon tape*. Sampel setelah *freeze drying* kemudian diuji SEM, hasil uji SEM-nya diperlihatkan pada Gambar 4.13.

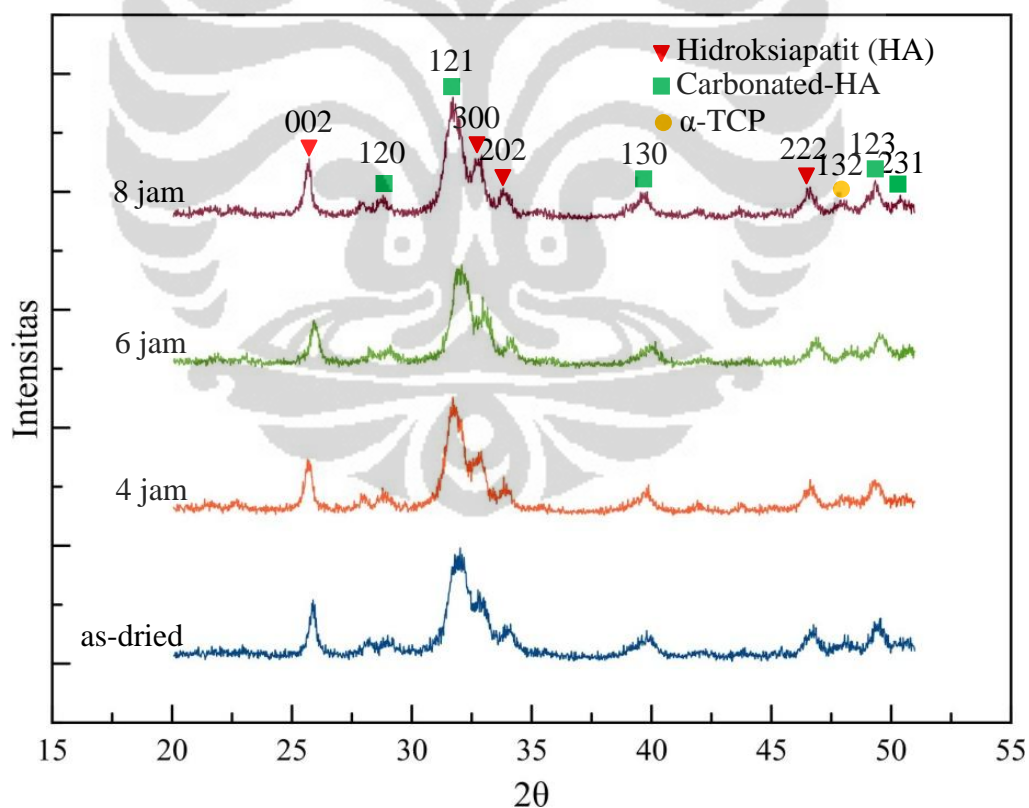
Terlihat pada gambar SEM dengan perbesaran 5000 X dari sampel hasil *freeze drying* bahwa partikel masih teraglomerasi namun terlihat jelas bahwa morfologi dari partikel ini cenderung bulat. Ukuran aglomerat ini diamati berada pada kisaran 100-200 nm. Ukuran dari partikel tunggal HA tidak dapat diamati karena kendala dalam pemisahan partikel tersebut pada saat preparasi sampel untuk SEM. Usaha untuk memisahkan juga dilakukan dengan penambahan *dispersant* pada saat pelarutan dengan aquades akan tetapi kehadiran *dispersant* menyebabkan partikel terperangkap di dalam *dispersant* yang bergabung dikarenakan pada saat *freeze drying* hanya air saja yang menyublim. Hal tersebut juga terjadi jika pengeringan dilakukan dengan menggunakan oven, *dispersant* yang dipergunakan di dalam larutan juga mengalami penggumpalan sehingga proses pemisahan tidak terjadi. Hal tersebut menyebabkan kesulitan untuk pengamatan di dalam SEM.



Gambar 4.13. Hasil SEM untuk sampel HA 900°C 6 jam setelah *freeze drying*

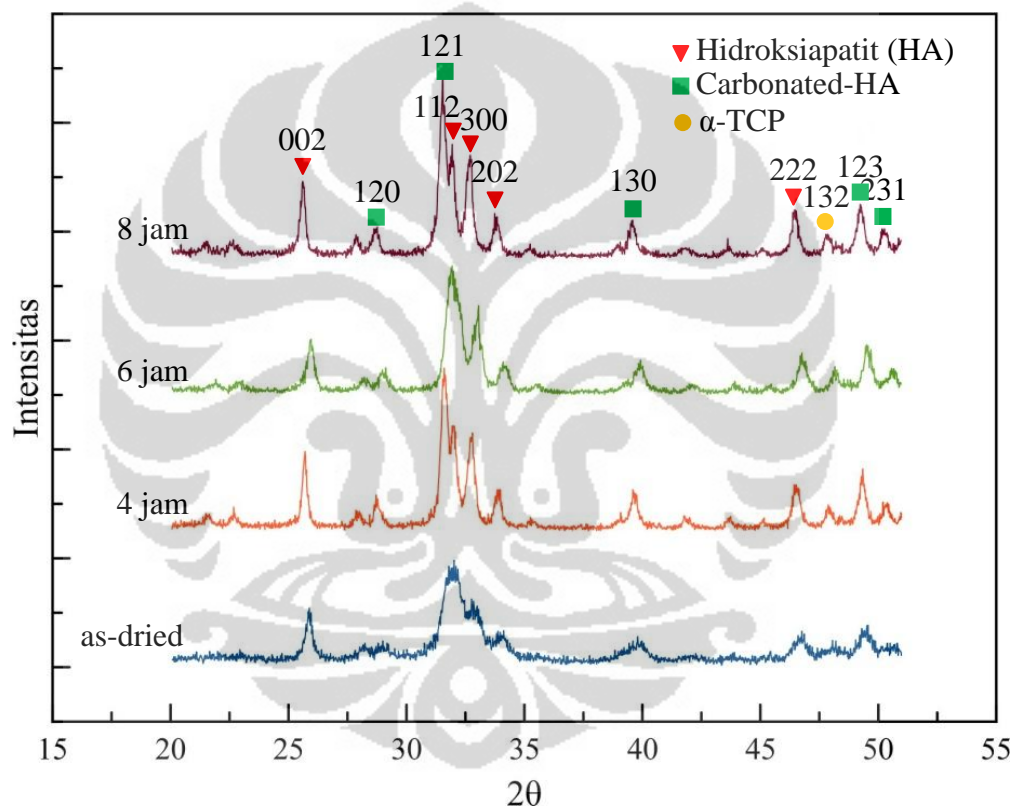
4.3. Analisis Pengaruh Waktu Sinter

Jika sebelumnya telah dianalisis pengaruh dari temperatur maka akan dianalisis pengaruh dari variabel waktu terhadap karakteristik dari produk HA yakni tingkat kristalinitas, besar kristalit, dan juga fasa-fasa yang ada di dalam HA. Sebelumnya waktu sinter divariasikan menjadi 4, 6, dan 8 jam untuk masing-masing temperatur sinter yaitu 500, 700, 900°C. Pengaruh waktu jika diperbandingkan dengan temperatur sinter tidaklah signifikan hal ini terlihat dari kristalinitas HA yang sedikit naik. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.14-16. Jika diperhatikan, untuk temperatur sinter 500°C kristalinitasnya tidak jauh berbeda dengan sampel *as-dried*. Hal ini mungkin karena ukuran kristalitnya yang masih kecil-kecil sehingga tampak sama. Ini menjadi indikasi bahwa pertumbuhan kristalit belum begitu besar pada temperatur ini.

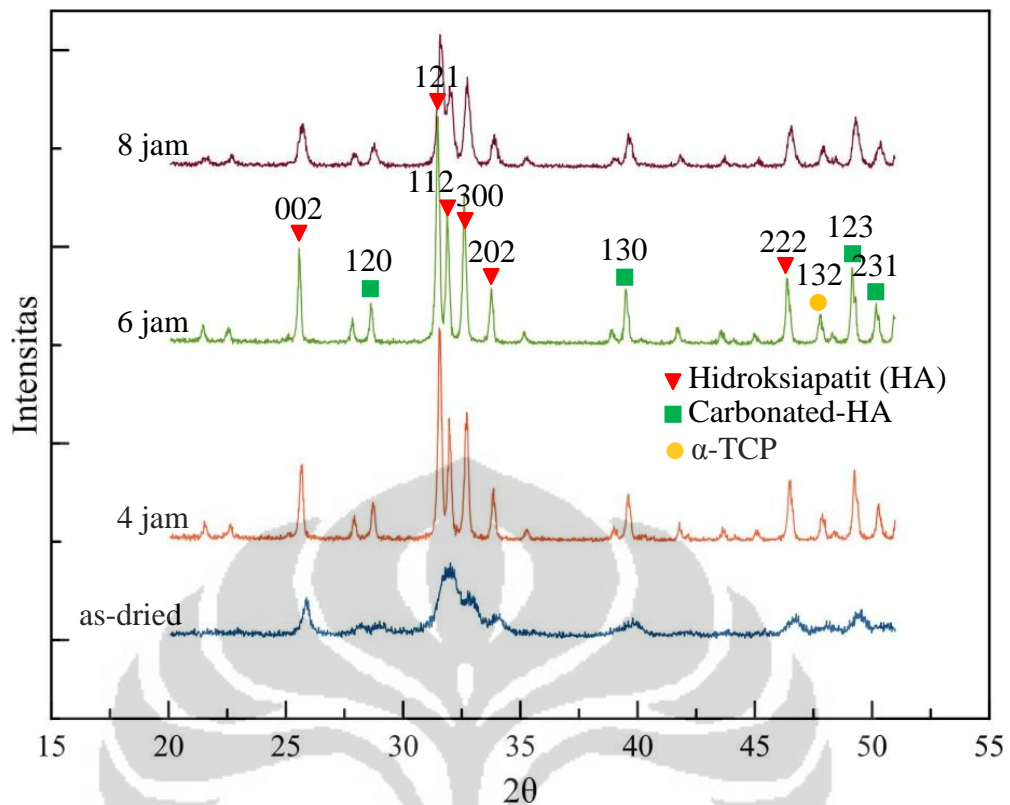


Gambar 4.14. Difraktogram sampel HA as-dried vs sinter 500°C selama 4, 6, 8 jam

Jika dilihat pada temperatur 700°C maka tampak mulai terjadi pertumbuhan kristalit karena mulai menyempitnya puncak-puncak difraktogramnya. Pada temperatur 900°C terlihat kristalinitas yang besar jika diperbandingkan dengan sampel *as-dried* namun jika antara waktu sinter tidak terlihat perbedaan yang signifikan. Jika diperbandingkan dengan temperatur 500 dan 700°C maka kristalinitas yang sangat baik diperoleh pada variabel 900°C untuk waktu sinter 4 dan 6 jam. Hal ini terlihat dari tajamnya puncak-puncak difraktogram HA. Kristalinitas kemudian sedikit menurun pada 900°C dengan waktu sinter 8 jam.

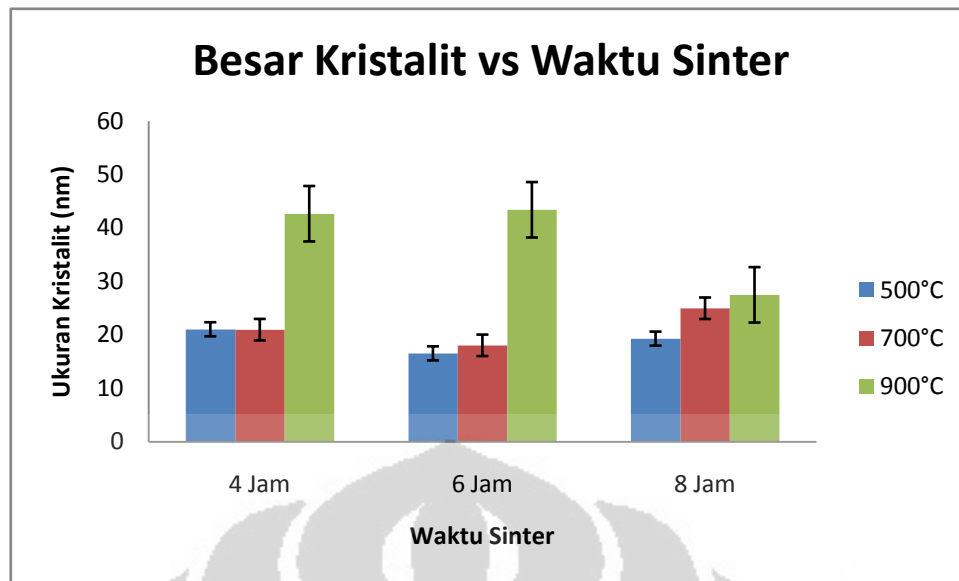


Gambar 4.15. Difraktogram sampel HA *as-dried* vs sinter 700°C selama 4, 6, 8 jam

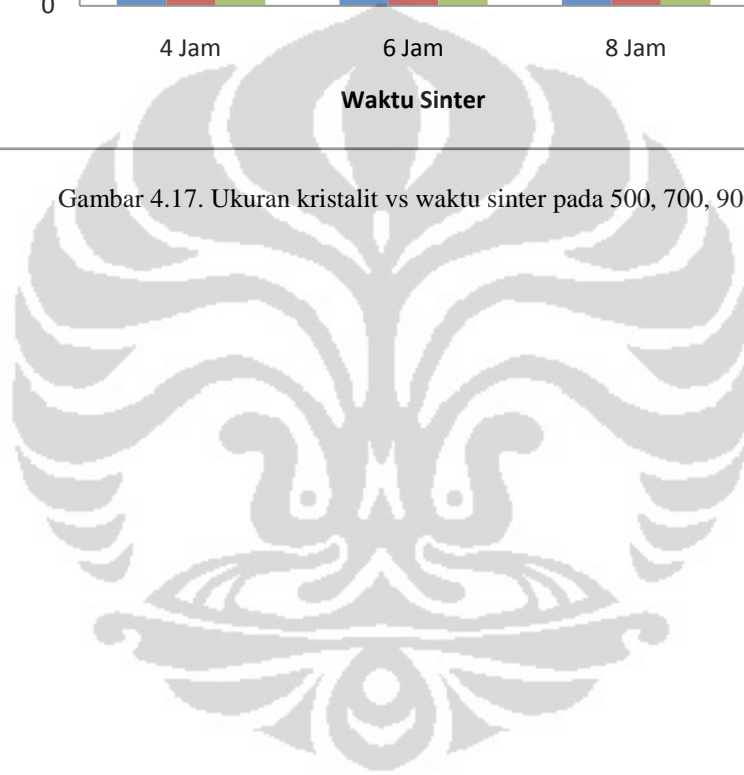


Gambar 4.16. Difraktogram sampel HA as-dried vs sinter pada 900°C selama 4, 6, 8 jam

Dari perhitungan kristalit yang dilakukan tidak didapatkan tren yang menunjukkan bahwa waktu sinter sangat berpengaruh terhadap ukuran kristalit HA. Gambar 4.17 berikut ini menunjukkan korelasi antara ukuran kristalit dengan waktu sinter. Hal ini mungkin dikarenakan beda antar waktu sinter yang hanya 2 jam sehingga tidak memperlihatkan perubahan yang besar. Gambar 4.17 memperlihatkan bahwa tren yang terjadi cenderung datar untuk perubahan ukuran kristalit yang terjadi.



Gambar 4.17. Ukuran kristalit vs waktu sinter pada 500, 700, 900°C



BAB 5

KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Pada penelitian ini telah dapat disintesa biomaterial hidroksiapatit dengan menggunakan bahan-bahan yang sederhana dan metode yang mudah yakni menggunakan prekursor Ca(OH)_2 dan H_3PO_4 dan metode pengendapan kimia basah. Dari pengujian yang dilakukan diketahui bahwa temperatur sinter sangat berpengaruh terhadap tingkat kristalinitas, dan besar kristalit. Kristalinitas makin tinggi seiring dengan pertambahan temperatur sinter. Tingkat kristalinitas yang sangat baik teramati pada variabel 900°C dengan lama sinter 4 dan 6 jam. Ukuran kristalit rata-rata yang diperoleh adalah 18.94 nm pada 500°C , 21.31 nm pada 700°C , dan 37.84 nm pada 900°C . Berdasarkan besar kristalit dan tingkat kristalinitas diperoleh kondisi terbaik yakni pada suhu sinter 900°C selama 6 jam. Dari pengamatan SEM diketahui bahwa morfologi dari partikel HA hasil sintesis tampak bulat menyerupai bola namun tidak dapat diamati dengan baik karena terjadinya agglomerasi dari partikel-partikel tersebut. Tidak diperoleh senyawa HA murni karena adanya kontaminasi CO_2 sehingga terjadi substitusi karbonat (CO_3^{2-}) pada kisi kristal HA karena sintesis dilakukan di udara terbuka dan juga terbentuk fasa lain yakni α -TCP. Kondisi optimum tidak diperoleh pada penelitian kali ini dikarenakan HA yang disintesis tidak murni oleh karena keberadaan ion karbonat (CO_3^{2-}) dan juga fasa alfa-trikalsium fosfat (α -TCP). Hal ini juga yang menyebabkan rendahnya nilai rasio Ca/P sebesar 0.875 dari hasil uji EDX. Variabel waktu tidak berpengaruh secara signifikan dilihat dari tingkat kristalinitas yang tidak jauh berbeda dari sampel yang disinter pada suhu yang sama dengan variabel waktu berbeda (4, 6, 8 jam).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Yoruc ABH, K. Y. Double step stirring: A novel method for precipitation of nano-sized hydroxyapatite powder. *DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES*, 4, 1 (February 12, 2009 2009), 73-81.
- [2] Petit, R. The use of hydroxyapatite in orthopaedic surgery: A ten-year review. *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, 9, 2 (1999), 71-74.
- [3] Gomes, J. F. G., Cristina C.; Silva, Miguel A.; Hoyos, Milton; Silva, Rodrigo; and Vieira, Teresa An Investigation of the Synthesis Parameters of the Reaction of Hydroxyapatite Precipitation in Aqueous Media. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6, A103 (2008).
- [4] C. Guzmán Vázquez, C. P. B., N. Munguía Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol-gel processes. *Revista Mexicana de Física*, 51, 3 (2005), 284-293.
- [5] Rao, R. R., Roopa, H. N. and Kannan, T. S. Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP – β -TCP composite ceramic powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 8 (1997), 511-518.
- [6] Cüneyt Tas, A., F. Korkusuz, M. Timucin, N. Akkas An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 2 (1997), 91-96.
- [7] Liu, H. S., Chin, T. S., Lai, L. S., Chiu, S. Y., Chung, K. H., Chang, C. S. and Lui, M. T. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. *Ceramics International*, 23, 1 (1997), 19-25.
- [8] Jillavenkatesa, A. and Condrate Sr, R. A. Sol-gel processing of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science*, 33, 16 (1998), 4111-4119.
- [9] Vaidya, S. N., Karunakaran, C., Pande, B. M., Gupta, N. M., Iyer, R. K. and Karweer, S. B. Pressure-induced crystalline to amorphous transition in hydroxylapatite. *Journal of Materials Science*, 32, 12 (1997), 3213-3217.
- [10] Elliott, J. C., Mackie, P. E. and Young, R. A. Monoclinic Hydroxyapatite. *Science*, 180, 4090 (June 8, 1973 1973), 1055-1057.

- [11] Narasaraju, T. S. B. and Phebe, D. E. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite. *Journal of Materials Science*, 31, 1 1996), 1-21.
- [12] Wang, L. and Nancollas, G. H. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. *Chemical Reviews*, 108, 11 2008), 4628-4669.
- [13] Koutsoukos, P., Amjad, Z., Tomson, M. B. and Nancollas, G. H. Crystallization of calcium phosphates. A constant composition study. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 5 1980), 1553-1557.
- [14] Dorozhkin, S. V. Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art. *Journal of Functional Biomaterials*, 1, 1 2010), 22-107.
- [15] Van der Stok, J., Van Lieshout, E. M. M., El-Massoudi, Y., Van Kralingen, G. H. and Patka, P. Bone substitutes in the Netherlands - A systematic literature review. *Acta Biomaterialia*, 7, 2 2011), 739-750.
- [16] Comodi, P., Liu, Y., Zanazzi, P. F. and Montagnoli, M. Structural and vibrational behaviour of fluorapatite with pressure. Part I: in situ single-crystal X-ray diffraction investigation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 4 2001), 219-224.
- [17] Corno, M., Busco, C., Civalleri, B. and Ugliengo, P. Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 21 2006), 2464-2472.
- [18] Jarcho, M., Bolen, C., Thomas, M., Bobick, J., Kay, J. and Doremus, R. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *Journal of Materials Science*, 11, 11 1976), 2027-2035.
- [19] Kato, K., Aoki, H., Tabata, T. and Ogiso, M. Biocompatibility of Apatite Ceramics in Mandibles. *Artificial Cells, Blood Substitutes and Biotechnology*, 7, 2 1979), 291-297.
- [20] Suchanek, W., Masahiro Yoshimura Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, 13(1998), 94-117.
- [21] Halouani, R., Bernache-Assolant, D., Champion, E. and Ababou, A. Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5, 8 1994), 563-568.

- [22] Dorozhkin, S. Bioceramics based on calcium orthophosphates (Review). *Glass and Ceramics*, 64, 11 2007), 442-447.
- [23] Bertazzo, S., Zambuzzi, W. F., Campos, D. D. P., Ogeda, T. L., Ferreira, C. V. and Bertran, C. A. Hydroxyapatite surface solubility and effect on cell adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78, 2 2010), 177-184.
- [24] Santos, M. H., Oliveira, M. d., Souza, L. P. d. F., Mansur, H. S. and Vasconcelos, W. L. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Materials Research*, 7(2004), 625-630.
- [25] Kimura, I. Synthesis of Hydroxyapatite by Interfacial Reaction in a Multiple Emulsion. *Research Letters in Materials Science* 2007), 1-4.
- [26] Cüneyt Tas, A. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids. *Biomaterials*, 21, 14 2000), 1429-1438.
- [27] Shirkhazadeh, M. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9, 2 1998), 67-72.
- [28] Akao, M., Aoki, H. and Kato, K. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications. *Journal of Materials Science*, 16, 3 1981), 809-812.
- [29] Ferraz MP, M. F., Manuel CM. Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies. *J. Appl. Biomater. Biomech*, 2, 2 2004), 74-80.
- [30] de Aza, P. N., Santos, C., Pazo, A., de Aza, S., Cuscó, R. and Artús, L. Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds. 1. Raman Spectrum of β -Tricalcium Phosphate. *Chemistry of Materials*, 9, 4 1997), 912-915.
- [31] Saeri, M. R., Afshar, A., Ghorbani, M., Ehsani, N. and Sorrell, C. C. The wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials Letters*, 57, 24-25 2003), 4064-4069.
- [32] Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, H. and Li, K. Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. *Powder Technology*, 203, 2 2010), 315-321.
- [33] Kannan, S., Lemos, A. F. and Ferreira, J. M. F. Synthesis and Mechanical Performance of Biological-like Hydroxyapatites. *Chemistry of Materials*, 18, 8 2006), 2181-2186.

- [34] Suchanek, W. L., Richard E. Riman Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. *Advances in Science and Technology*, 452006), 184-193.
- [35] Sadat-Shojai, M. Preparation of Hydroxyapatite Nanoparticles: Comparison between Hydrothermal and Solvo-Treatment Processes and Colloidal Stability of Produced Nanoparticles in a Dilute Experimental Dental Adhesive. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6, 2 2009), 386-392.
- [36] Manafi, S. A., Sedigheh Jougehdoost Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5, 2 2009), 89-94.
- [37] Felício-Fernandes, G. and Laranjeira, M. C. M. Calcium phosphate biomaterials from marine algae. Hydrothermal synthesis and characterisation. *Química Nova*, 232000), 441-446.
- [38] Balamurugan, A. M., J. Faure, J. Benhayoune, H. Wortham, L. Sockalingum, G. Banchet, V. Bouthors, S. Laurent-Maquin, D. Balossier, G. Synthesis and structural analysis of sol-gel derived stoichiometric monophasic hydroxyapatite. *CERAMICS SILIKATY*, 50, 1 2006), 27-31.
- [39] Deptula, A., Lada, W., Olczak, T., Borello, A., Alvani, C. and di Bartolomeo, A. Preparation of spherical powders of hydroxyapatite by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-1481992), 537-541.
- [40] Li, P. and Groot, K. Better bioactive ceramics through sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 1 1994), 797-801.
- [41] Brendel, T., Engel, A. and Rüssel, C. Hydroxyapatite coatings by a polymeric route. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3, 3 1992), 175-179.
- [42] Vijayalakshmi, U., S. Rajeswari Preparation and Characterization of Microcrystalline Hydroxyapatite Using Sol Gel Method. *Journal of Biomedical Materials Research*, 19, 2 2006), 739-749.
- [43] Haddow, D. B., James, P. F. and Noort, R. Characterization of sol-gel surfaces for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7, 5 1996), 255-260.
- [44] Akhtar, N., Yasemin Yazan FORMULATION AND CHARACTERIZATION OF A COSMETIC MULTIPLE EMULSION SYSTEM CONTAINING MACADAMIA NUT OIL AND TWO ANTIAGING AGENTS. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2, 3 2005), 173-185.

- [45] Thamaraiselvi, T., K Prabakaran, S Rajeswari Synthesis of Hydroxyapatite that Mimic Bone Minerology. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 19, 2 (2006), 81-88.
- [46] Li, P., Kangasniemi, I., de Groot, K., Kokubo, T. and Yli-Urpo, A. U. Apatite crystallization from metastable calcium phosphate solution on sol-gel-prepared silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168, 3 (1994), 281-286.
- [47] van Blitterswijk, C. A., Grote, J. J., Kuypers, W., Blok-van Hoek, C. J. G. and Daems, W. T. Bioreactions at the tissue/ hydroxyapatite interface. *Biomaterials*, 6, 4 (1985), 243-251.
- [48] Loty, C., Sautier, J. M., Boulekbache, H., Kokubo, T., Kim, H. M. and Forest, N. In vitro bone formation on a bone-like apatite layer prepared by a biomimetic process on a bioactive glass-ceramic. *Journal of Biomedical Materials Research*, 49, 4 (2000), 423-434.
- [49] Manso, M., Jiménez, C., Morant, C., Herrero, P. and Martínez-Duart, J. M. Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomaterials*, 21, 17 (2000), 1755-1761.
- [50] Leng, Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, City, 2008.
- [51] O'Leary, L. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Thermo Nicolet, City, 2001.
- [52] Schweitzer, J. *Scanning Electron Microscope*. Radiological and Environmental Management, City, 2010.
- [53] Liao, C.-J., Lin, F.-H., Chen, K.-S. and Sun, J.-S. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials*, 20, 19 (1999), 1807-1813.
- [54] Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., Vichi, L. and Sandri, M. Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite. *Biomaterials*, 25, 10 (2004), 1763-1770.
- [55] Salma, K., Berzina-Cimdina Liga, Borodajenko Natalija Calcium Phosphate Bioceramics Prepared from Wet Chemically Precipitated Powders. *Processing and Application of Ceramics*, 4(2010), 45-51.
- [56] Słószarczyk, A., Paszkiewicz, Z. and Paluszkiewicz, C. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *Journal of Molecular Structure*, 744-747(2005), 657-661.

- [57] Kieswetter, K., Bauer, T. W., Brown, S. A., Van Lente, F. and Merritt, K. Characterization of calcium phosphate powders by ESCA and EDXA. *Biomaterials*, 15, 3 1994), 183-188.
- [58] Figueiredo, M., Fernando, A., Martins, G., Freitas, J., Judas, F. and Figueiredo, H. Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*, 36, 8 2010), 2383-2393.
- [59] Gouveia, D. S. B., A. H. A. Bressiani, J. C. Phosphoric Acid Rate Addition Effect in the Hydroxyapatite Synthesis by Neutralization Method. *Materials Science Forum*, 530/531(2006), 593-598.
- [60] Osaka, A., Miura, Y., Takeuchi, K., Asada, M. and Takahashi, K. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2, 1 1991), 51-55.
- [61] Suchanek, W. L., Byrappa, K., Shuk, P., Riman, R. E., Janas, V. F. and TenHuisen, K. S. Mechanochemical-hydrothermal synthesis of calcium phosphate powders with coupled magnesium and carbonate substitution. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3 2004), 793-799.
- [62] Afshar, A., Ghorbani, M., Ehsani, N., Saeri, M. R. and Sorrell, C. C. Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials & Design*, 24, 3 2003), 197-202.
- [63] Alqap, A. S. F. and Sopyan, I. Low temperature hydrothermal synthesis of calcium phosphate ceramics: Effect of excess Ca precursor on phase behaviour. *Indian Journal of Chemistry*, 48A(2009), 1492-1500.
- [64] Mahabole, M., Aiyer, R., Ramakrishna, C., Sreedhar, B. and Khairnar, R. Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic. *Bulletin of Materials Science*, 28, 6 2005), 535-545.
- [65] Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., La Torretta, T. M. G., Sopyan, I. and Tampieri, A. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 3 2003), 816-824.
- [66] Rusu, V. M., Ng, C.-H., Wilke, M., Tiersch, B., Fratzl, P. and Peter, M. G. Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials. *Biomaterials*, 26, 26 2005), 5414-5426.