

Pengaruh Lama Sonikasi terhadap Kekerasan Nano-hidroksiapatit-SiO₂ Berbasis Batu Onyx dengan Metode Sonokimia

YUDYANTO^{1*)}, HARTATIEK²⁾, RERI DUANA SAPUTRI³⁾

¹⁾Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Malang. Jl. Semarang 5 Malang

E-mail: yudyanto.fmipa@um.ac.id

*)PENULIS KORESPONDEN

Tel: 08123317250; Fax: 0341-559577

ABSTRAK: Telah dilakukan penelitian mengenai pengaruh lama sonifikasi terhadap kekerasan nanaokomposit hidroksiapatit-SiO₂ (HA-SiO₂) yang berbasis batuan onyx. Teknik mengkompositkan dengan metode sonokimia. Bahan dasar menggunakan batu onyx sebagai Ca, dan sumber posphat yang digunakan yaitu H₃PO₄ 6M. Sintesis HA dimulai dengan melarutkan Ca(OH)₂ dalam DI water, distirer dengan kecepatan 700 rpm suhu 50°C selama 1 jam dan kemudian disonikasi selama 1 jam di dalam ultrasonic bath. Selama proses berlangsung, ditambahkan H₃PO₄ sedikit demi sedikit, dan NH₄OH diteteskan untuk mengkontrol pH 9-10. Selesai sonikasi HA disaring, dicuci dengan aquades, selanjutnya dikeringkan dengan furnace manual suhu 100°C selama 24 jam. HA selanjutnya dikompositkan dengan silika, perbandingan %berat yaitu 80:20 dengan berat total 1gr. Keduanya dicampurkan dengan DI water dan di stirerr kecepatan 1000 rpm suhu 50°C selama 1 jam. Setelah distirrer, campuran HA dan SiO₂ dimasukkan kedalam ultrasonic bath dengan lama sonikasi 1, 2, 3 dan 4 jam. Setelah proses tersebut, HA-SiO₂ disaring dan dikeringkan dengan suhu 100°C 24 jam. Nanokomposit HA-SiO₂ di karakterisasi dengan XRD, SEM, EDX, dan uji vickers hardness tester. Karakterisasi XRD memberikan hasil bahwa struktur kristal antara HA dan HA-SiO₂ (lama sonikasi 1, 2, 3, 4 jam) memiliki parameter kisi yang hampir sama dengan HA model. Hasil karakterisasi EDX menunjukkan rasio Ca/P HA yaitu 1,57. Lama sonikasi HA-SiO₂ mempengaruhi kekerasan. Ukuran butir partikel HA dan nanokomposit HA-SiO₂ yaitu antara 51-115 nm. Hasil penelitian diperoleh bahwa semakin lama sonikasi menyebabkan kekerasan HA-SiO₂ meningkat. Nilai kekerasan nanokomposit HA-SiO₂ yaitu antara 16-30 HVN atau 0,16-0,30 GPa.

Kata Kunci: Hidroksiapatit-SiO₂, lama sonifikasi, kekerasan, sono kimia, batu onyx.

PENDAHULUAN

Telah banyak penelitian yang dilaku-kan untuk menghasilkan HA diantaranya Yoruch et al, 2009; Aisyah dkk, 2012; Kusriani dkk, 2012; Poinern et al, 2012; Saryati dkk, 2012; Gonzales et al, 2014; Ningsih dkk, 2014; Pinangsih dkk, 2014; Wahdah dkk, 2014.

Sumber kalsium (Ca) yang banyak digunakan untuk membuat HA diantara-nya batuan alam seperti gamping dan koral. Batuan onyx ternyata juga bisa digunakan sebagai bahan dasar untuk membuat HA. Munasir pada 2012 menya-takan bahwa kandungan CaCO₃ dari batu onyx yang ada di daerah Tulungagung yaitu 98,23%. Batu onyx juga banyak terdapat di daerah lainnya seperti Bojone-goro dan Gresik. Kandungan CaCO₃ yang tinggi di dalam batu onyx menjadikan

batu ini cocok digunakan sebagai bahan dasar pembuatan HA.

Karena HA bersifat rapuh, maka dalam penggunaannya umumnya dikom-positkan dengan bahan lain misal silika (SiO₂) yang memliki kelebihan yaitu dapat meningkatkan kerapatan struktur dan meningkatkan kekerasan (Rahman et al 2014).

Terdapat beberapa penelitian ten-tang penambahan silika yang dapat meningkatkan kekerasan dan porositas-nya mengecil diantaranya Intapong et al (2013), Sheikh et al (2014) dan Rahman et al (2014). Kehomogenan mikrostruktur dengan ukuran nano terbentuk pada sampel HA- Silika suhu 900-1000°C dan porositas menurun pada suhu sintering 900-1050°C (Intapong et al, 2013). Pada penelitian Sheikh et al (2013) dilaporkan bahwa

dengan meningkatnya konsentrasi nanosilika, kekosongan HA telah terisi secara penuh dan GIC (Glass ionomer cements) menjadi kuat. Penelitian yang dilakukan Rahman et al (2014) dengan metode sol-gel memperoleh hasil bahwa kerapatan semen dan produksi GIC lebih kuat dan kekerasan yang lebih baik dengan adanya penambahan HA-silika.

Salah satu teknik yang dapat digunakan untuk menghasilkan produk berukuran nano yaitu sonokimia. Metode ini menggunakan ultrasonik atau gelombang bunyi dengan frekuensi tertentu dengan alat ultrasonic bath, ultrasonic cleaner. Sonokimia dapat memberikan keseragaman morfologi komposit (Dewi, 2009). Penelitian yang dilakukan Yoruc et al pada 2009 dengan double step stirring yang merupakan kombinasi stirring dengan magnet dan dilanjutkan sonikasi menda-patkan ukuran kristal HA sebesar 50 nm. Pada 2014 Varadarajan et al mensintesis HA metode kopresipitasi + ultrasonik dan ukuran partikel semakin kecil dengan bertambahnya waktu sonikasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh lama sonikasi terhadap kekerasan pada nano-komposit HA-SiO₂ yang disintesis menggunakan metode sonokimia.

METODE PENELITIAN

Bahan dasar HA berasal dari batuan onyx, dan fosphat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu H₃PO₄. Larutan Ca(OH)₂ distirer suhu 50°C kecepatan 700 rpm selama 1 jam dan disonikasi 1 jam dengan suhu 50°C. Keasaman (pH) larutan Ca(OH)₂ dikontrol agar tetap berada pada rentang pH 9-10 dengan cara ditetesi dengan NH₄OH.

Setelah HA terbentuk, dilakukan sintesis nanokomposit HA-SiO₂. Pada tahap ini dilakukan variasi lama sonikasi yaitu 1, 2, 3, dan 4 jam sonikasi dengan perbandingan komposisi HA-SiO₂ sebesar 80%:20%, dan berat total 1gr. HA dan silika dilarutkan dalam DI water, kedua-nya distirer pada suhu 50°C dengan kecepatan putaran 1000

rpm selama 1 jam dan disonikasi pada ultrasonic bath suhu 50°C.

Hasil sintesis nanokomposit HA – SiO₂ dikarakterisasi dengan XRD untuk melihat struktur kristal yang terbentuk, dan ukuran butir dihitung berdasarkan persamaan Schererr.

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

(1)

dengan D adalah ukuran kristal, B adalah pelebaran intensitas maksimum (FWHM) dalam radian, k adalah konstanta Scher-rer bernilai 0,9, λ adalah panjang gelombang sinar dari radiasi CuK_α yakni 0.154056 nm, dan θ adalah sudut Bragg (Pudjiastuti, 2012). Morfologi HA dan HA-SiO₂ diperiksa dengan menggunakan SEM, EDX untuk mengetahui rasio Ca/P dan homogenitas. Uji kekerasan dilakukan dengan menggunakan Vickers hardness tester.

HASIL DAN PEMBAHASAN Hidroksiapatit (HA)

Hasil pola XRD hasil sintesis HA dengan bahan dasar batu onyx ditunjuk-kan pada Gambar 1. Data hasil analisis XRD dianalisis dengan menggunakan software Highscores Plus.

Hasil menunjukkan bahwa adanya impuritas Ca₃(PO₄)₂ atau whitlockite. Perbandingan fasa HA dan whitlockite yaitu 94,26:5,74%. Dimungkinkan muncul-nya whitlockite disebabkan lama waktu sonikasi yang terlalu cepat yaitu 1 jam sehingga fosphat yang menguap belum sempat bereaksi dengan CaCO₃.

Hasil setelah dilakukan refinement dengan menggunakan software PCW diperoleh nilai reabilitas $R_p = 24,13$; $R_{wp}=32,02$; dan $R_{exp}=1,23$ serta nilai parameter kisi $a=9,4243\text{\AA}$ dan $c=6,8288\text{\AA}$. Nilai parameter kisi ini hampir sama dengan teori dengan parameter kisi hidroksiapatit secara teori yaitu $a = 9,432\text{\AA}$ dan $c = 6,881\text{\AA}$ (Suryadi, 2011).

Ukuran butir diperoleh dari hasil analisis XRD dengan melihat data nilai FWHM, yaitu dengan cara nilai 2θ dan intensitas pada hasil XRD diplot dengan

menggunakan Microcal origin 8, kemudian dilakukan fitting grafik dengan memilih satu puncak dari beberapa puncak yang ada. Puncak yang dipilih merupakan single peak dikarenakan jika double peak maka nilai FWHM akan lebih besar karena yang diukur adalah puncak dari keduanya. Hasil perhitungan diperoleh ukuran butir HA yaitu 30,57 nm. Ukuran butir kristal ini menunjukkan kecocokan dengan besarnya ukuran butir kristal di dalam tulang manusia yaitu 20-80 nm (Cunniffe, 2010).

SEM-EDX digunakan untuk melihat morfologi dan rasio Ca/P. hasil yang diperoleh dengan perbesaran 80.000x menunjukkan bahwa terdapat ketidak seragaman partikel HA dan rasio Ca/P sebesar 1,57.

Gambar 2 menunjukkan morfologi HA terlihat bahwa masih ada partikel yang berbentuk lonjong dan bulat, dan juga terlihat antar partikel saling ber-gerombol.

Penggumpalan partikel ini terjadi dimungkinkan karena HA terlalu cepat kontak dengan ultrasonik, hal ini sesuai dengan pernyataan Poinern et al pada 2009 yang mengatakan bahwa pembentukan partikel dengan kontak yang lama dengan ultrasonic menunjukkan penurunan pada tingkat aglomerasi.

Nilai kekerasan diperoleh dengan menggunakan uji vickers hardness tester, indentor berupa intan berbentuk piramida dengan dasar bujur sangkar 136°C dengan beban 10 gf. Pengujian dilakukan pada 3 titik untuk masing-masing sampel dan nilai kekerasan HA yang diperoleh yaitu 26,72 HVN.

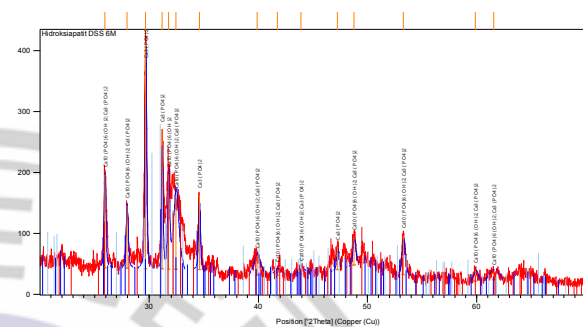
Nanokomposit HA-SiO₂

Perbandingan pola XRD HA dan HA-SiO₂ disajikan pada Gambar 3. Analisis PCW untuk semua komposisi komposit HA-SiO₂ menghasilkan pola difraksi yang sama dengan pola difraksi HA AMCSD 002297.

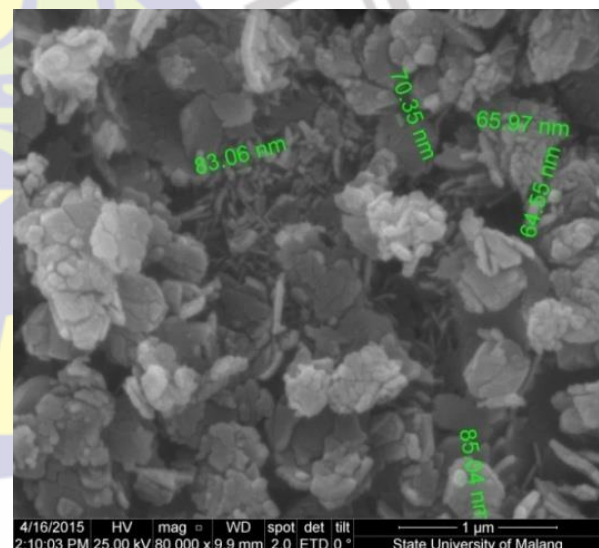
Penambahan silika sebanyak 20% dari berat total 1 gr tidak menyebabkan kemunculan puncak silika, dikarenakan silikanya amorf. Selain itu efek penam-bahan silika dan

variasi lama sonikasi pada HA-SiO₂ juga tidak mempengaruhi struktur kristal HA akan tetapi berpengaruh pada intensitas tiap puncak dan sudut 2θ.

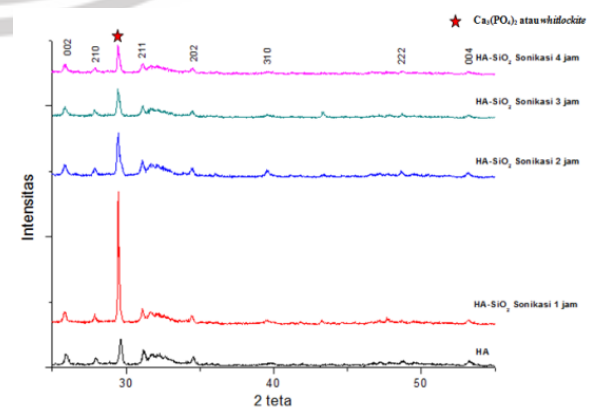
Semakin lama waktu sonikasi, maka intensitas tiap puncak semakin kecil, dan 2θ semakin lebar. Ketujuh bidang hkl dan intensitas yang mengalami perubahan disajikan pada Tabel 1.



Gambar 1. Pola XRD HA analisis high score



Gambar 2. Morfologi HA hasil SEM



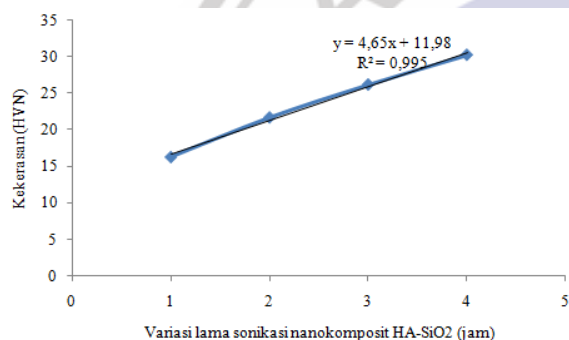
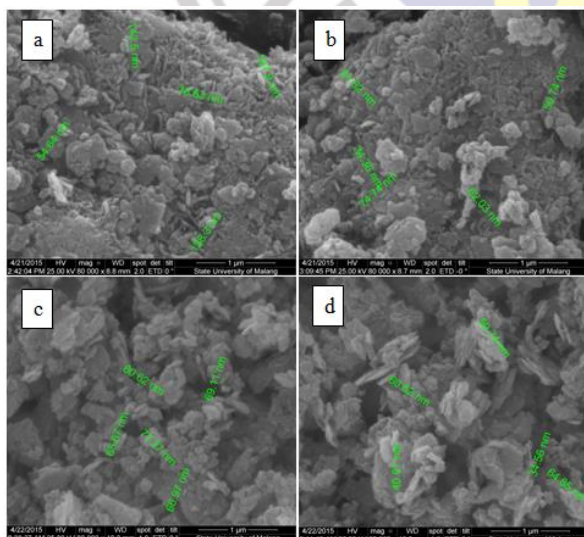
Gambar 3. Pola XRD HA dan HA-SiO₂

Tabel 1. Daftar hkl dan Nilai Intensitas

hkl	Intensitas				
	HA	HA-SiO ₂ 1 jam	HA-SiO ₂ 2 jam	HA-SiO ₂ 3 jam	HA-SiO ₂ 4 jam
002	154,59	156,58	144,27	106,62	96,12
210	375,36	1020,46	508,93	373,64	400,97
211	160,67	158,53	159,95	107,36	110,93
202	134,14	106,09	109,51	81,18	71,54
310	20,26	46,42	35,83	33,95	26,49
222	31,44	15,47	37,29	21,86	14,91
004	62,87	53,85	55,57	35,02	29,83

Tabel 2. Nilai parameter Kisi, ukuran butir kristal dan volume kristal HA-SiO₂

Sampel	Parameter Kisi (Å)			Ukuran Butir Kristal (nm)	Ukuran Butir Kristal <i>whitlockite</i> (nm) pada
	a	b	c		
HA-SiO ₂ Sonikasi 1 jam	9,4301	9,4301	6,8314	36,35	64,31
HA-SiO ₂ Sonikasi 2 jam	9,4352	9,4352	6,8205	30,24	39,14
HA-SiO ₂ Sonikasi 3 jam	9,4771	9,4771	6,8513	29,96	38,33
HA-SiO ₂ Sonikasi 4 jam	9,4404	9,4404	6,8297	29,72	42,94


Gambar 4. Variasi Lama Sonifikasi dan Kekerasan HA-SiO₂

Gambar 5. Morfologi HA-SiO₂ dengan variasi lama sonikasi, (a) 1 jam, (b) 2 jam, (c) 3 jam, (d) 4 jam

Hasil XRD HA-SiO₂ juga dianalisis dengan software PCW dan dicocokkan dengan model AMCSO 002299, dan setelah dilakukan refinement diperoleh nilai para-meter kisi yang disajikan pada Tabel 2.

Berdasarkan Tabel 2 dapat dikatakan bahwa nilai parameter kisi nanokomposit HA-SiO₂ hasil sintesis semuanya mendekati parameter kisi HA teori yaitu yaitu $a=9.432 \text{ \AA}$, $c= 6.881 \text{ \AA}$ (Suryadi, 2011).

Pengaruh Lama Sonikasi terhadap Kekerasan Nanokomposit HA-SiO₂

Pada pengujian kekerasan HA-SiO₂ diperoleh nilai kekerasan terbesar yaitu pada sonikasi 4 jam (Gambar 4). Semakin lama sonikasi, kekerasan HA-SiO₂ semakin naik.

Hal ini disebabkan semakin lama proses sonifikasi semakin kecil ukuran butir dan semakin homogen, sehingga kerapatannya semakin besar, seperti ditunjukkan hasil SEM pada Gambar 5 menunjukkan morfologi HA-SiO₂ dengan menggunakan SEM perbesaran 80.000x. Ukuran butir partikel pada nanokomposit HA-SiO₂ dengan lama sonikasi 1 dan 2 jam menunjukkan ketidakseragaman, karena masih ada yang berbentuk lonjong dan bulat. Hal tersebut dimungkinkan terjadinya aglomerasi sehingga partikel saling bergerombol. Aglomerasi juga masih terlihat pada lama sonikasi 3 dan 4 jam, akan tetapi bentuk partikelnya lebih seragam. Rata-rata ukuran butir partikel nanokomposit HA-SiO₂ untuk lama sonikasi 1-4 jam, berturut-turut yaitu 114,39 nm, 56,74 nm, 67,93 nm, dan 51,97. Semakin seragam dan kecilnya ukuran butir partikel menyebabkan porositas mengecil.

Kekerasan HA maupun HA-SiO₂ ini jauh dari kekerasan HA ideal yaitu 3,43 GPa (Park, 2008:191). Hal ini dikarenakan suhu sintering yang digunakan terlalu rendah yaitu 500°C dengan penahanan 1 jam. Lim et al pada 2014 menyebutkan bahwa suhu sintering mem-pengaruhi kekerasan HA-Zirkonia. Keke-rasan sampel dengan 20 dan 40% zirkonia sangat lemah

ketika disintering pada 1100 dan 1200°C, tetapi kekerasan meningkat tajam ketika suhu sintering 1300°C.

KESIMPULAN

HA yang telah berhasil disintesis menggunakan metode sonokimia dengan bahan dasar batuan onyx, masih mengandung impuritas $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ atau whitlockite dengan perbandingan fasa HA dan whitlockite yaitu 94,26 : 5,74%. Ukuran butir dan perbandingan Ca/P cukup bagus yaitu berturut-turut 30,57 nm dan 1,57. Adanya silika sebagai filler pada nano-komposit HA-SiO₂ memiliki pengaruh terhadap intensitas dan lebar puncak HA. Selain itu perlakuan yang berbeda pada proses komposit juga memberikan sifat berbeda, berkaitan dengan porositas dan kekerasan.

Lama sonikasi pada sintesis nanokomposit HA-SiO₂ menyebabkan kekerasannya meningkat.

DAFTAR RUJUKAN

- Aisyah, Dara dkk. 2012. Program Pemanfaatan Sisa Tulang Ikan Untuk Produk Hidroksiapatit: Kajian Di Pabrik Pengolahan Kerupuk Lekor Kuala Trengganu Malaysia. *Jurnal Sositologi* Edisi 2.
- Gonzalez, C Rodriguez et al 2014. Hydroxyapatite Functionalized Graphene: A New Hybrid Nanomaterial. *Journal of Nanomaterials*. Volume 2014.
- Intapong, Supansa dan Anirut Raksudjarit. 2013. Treatment of Agricultural Wastewater using Porous Ceramics Composite of Hydroxy-apatite and Silica. *Advanced Materials Research*. Vols. 622-623 : pp 915-918
- Kusrini, Eny dkk. 2012. Preparation of Hydroxyapatite from Bovine Bone by Combination Methods of Ultrasonic and Spray Drying. *International Conference on Chemical, Bio-Chemical and Environmental Sciences*. (ICBEE' 2012).
- Lim, Kok Fong et al, 2014. Synthesis and characterization of Hydroxyapatite Zirconia composite for dental applications. *Asian Journal of Scientific Research*. 7 (4) : 609-615.
- Munasir, Triwikantoro, Zainuri, M., Darminto. 2012. Uji XRD dan XRF pada Bahan Meneral (Batuan dan Pasir) sebagai Sumber Material Cerdas (CaCO_3 dan SiO_2). *Jurnal Penelitian Fisika dan Aplikasinya (JPFA)*, 2(1).
- Ningsih, Rini Purwo dkk. 2014. Sintesis Hidroksiapatit Dari Cangkang Kerang Kepah (Polymesoda Erosa) Dengan Variasi Waktu Pengadukan. *JKK*. Volum 3(1) : halaman 22-26.
- Park, Joon. 2008. *Bioceramics Properties, Characterizations, and Applications*. University of Iowa USA : springer.com.
- Poinern, G.E., Brundavanam, R.K., Mondinos, N., Jiang, Z. 2009. Synthesis And Characteritation Of Nanohydroxy-apatite-Collagen Composite As Component For Injectable Bone Substitute. *Materials Science and engineering*. C29 : 2188-2194.
- Pudjiastuti, Aida Rachman. 2012. *Preparasi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi dengan Metode Kombinasi Ultrasonik dan Spray Drying*. Tesis. Depok: Universitas Indonesia.
- Rahman Ismail Ab, dkk. 2014. One pot synthesis of hydroxyapatite silica nanopowder composite for hardness enhancement of glass ionomer cement (GIC). *Bull. Mater. Sci*, Vol. 37 No. 2 : 213–219.
- Saryati, dkk. 2012. Hidroksiapatit Berpori Dari Kulit Kerang. *Indonesian Journal Of Materials Science* Edisi Khusus Material untuk Kesehatan 2012, hal : 31 – 3.
- Sheikh, Rayees Ahmad et al. 2013. Modification of glass ionomer cement by incorporating hydroxyapatite silica nano-powder composite: Sol-gel synthesis and characterization. *Elsevier Ceramic International* 40 : 3165 3170.
- Varadarajan, et al. 2014. Accelerated Sonochemical Synthesis of Calcium Deficient Hydroxyapatite Nanoparticles: Structural and



Morphological Evolution. *Journal of Biomaterial and Tissue Engineering*. Vol 4, 295-299.

Yoruc, A.B Hazar et al. 2012. Sonochemical Synthesis of Hydroxyapatite

Nanoparticles with Different Precursor Reagents. *Acta Physica Polonica* Vol. 121 No. 1.

