KARAKTERISASI *X-RAY DIFFRACTION* KRISTAL HIDROKSIPATIT DIMODIFIKASI DENGAN $MgCO_3$ DAN $CaCO_3$

*X-Ray Diffraction Characterization of Hydroxyapatite Crystal Modified
with $MgCO_3$ and $CaCO_3$*

Ayu Ratnasari^{*)}, Herlina Damayanti^{*)} dan Kristanto Wahyudi^{*)}

^{*)}kontributor utama

Balai Besar Keramik

Jl. Jenderal Ahmad Yani No. 392 Bandung 40272 Telp.(022) 7206221

e-mail: ayu.ratnasari87@gmail.com

Naskah masuk: 6 Desember 2019, Revisi: 5 Februari 2019, Diterima: 17 Februari 2020

ABSTRAK

Modifikasi kristal hidroksiapatit yang sudah dihasilkan Balai Besar Keramik (BBK) dengan kalsium karbonat dan magnesium karbonat dilakukan dengan metode *dry mechanochemical*.

Metode ini hanya memanfaatkan energi kecil yang dihasilkan dari proses penggilingan mekanik. Campuran digiling kering dengan variasi waktu 12, 24, 36, dan 48 jam, kemudian dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)*. Berdasarkan hasil *XRD*, puncak kalsium karbonat masih terbentuk karena ikatannya sangat kuat sehingga tidak dapat masuk ke dalam kristal hidroksiapatit. Modifikasi dengan magnesium karbonat menunjukkan puncak MgO , yang berarti bahwa ikatan antara magnesium dan karbonat dapat putus. Hasil *XRD* juga menunjukkan bahwa waktu giling 48 jam merupakan kondisi optimum yang dapat memutuskan ikatan magnesium dari karbonat. Ukuran rata-rata kristalit hidroksiapatit adalah sekitar 40 nm.

Kata Kunci: hidroksiapatit, magnesium karbonat, *x-ray diffraction*, *dry mechanochemical*

ABSTRACT

Modification of hydroxyapatite crystals that have been produced by Center for Ceramics (BBK) with calcium carbonate and magnesium carbonate were carried out by the *dry mechanochemical* method. This method only utilizes the small energy produced from the mechanical rollers. Milling time variations were carried out from 12, 24, 36, and 48 hours. The dry milled mixture was characterized by *X-Ray Diffraction (XRD)*. Based on *XRD* results, the calcium carbonate peak was still formed because the bond is so strong that it cannot enter the hydroxyapatite crystal. Modifications with magnesium carbonate showed the

peak of MgO, which means that the bond between magnesium and carbonate can be broken. The XRD results also showed that the 48 hour rolling time was the optimum condition which could break magnesium bonds from carbonates. Average crystallite size of hydroxyapatite is about 40 nm.

Keywords: *hydroxyapatite, magnesium carbonate, x-ray diffraction, drymechanochemical*

I. PENDAHULUAN

Dalam rekonstruksi operasi pembedahan di dunia medis saat ini banyak menggunakan biomaterial hidroksiapatit, yang memiliki formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, yang digunakan sebagai *coating* plasma maupun implan bagian tubuh, biasanya implan tulang dan gigi [1]. Terdapat beberapa kejadian yang terkait dengan penyakit, kelainan tulang, dan kecelakaan baik yang terjadi di jalan maupun yang berhubungan dengan pekerjaan yang menyebabkan perlunya penggunaan biomaterial [2]. Oleh karena itu, penelitian tentang biomaterial hidroksiapatit dan pengembangannya sangat menjanjikan.

Material hidroksiapatit memiliki rasio perbandingan Ca/P tertentu yang dapat dibagi menjadi beberapa kategori antara lain: monokalsium fosfat, dikalsium fosfat, trikalsium fosfat, tetrakalsium fosfat, apatit, hidroksiapatit, bifasik kalsium fosfat,

oktakalsium fosfat, dan amorfos kalsium fosfat [3]–[5].

Kristal hidroksiapatit dapat dimodifikasi, baik substitusi maupun doping, dengan menambahkan unsur atau senyawa lain. Hidroksiapatit dapat didoping dengan aditif lain seperti magnesium, *fluoride*, dan karbonat. Magnesium dikenal sebagai salah satu kation pengganti kalsium pada kisi hidroksiapatit dan pengganti utama dalam apatit biologi [6]. Substitusi tersebut mempengaruhi sifat biologis dan mekanik namun tidak mengubah kristalografi secara substansial [7]–[10]. Material hidroksiapatit dapat didoping dengan karbonat. Karbonat menjadi ion yang banyak dicampurkan ke dalam kristal hidroksiapatit karena kemiripan dengan kandungan pembentuk tulang dan gigi. Jumlah karbonat yang terdapat pada tulang dan gigi berbeda, yaitu: 7,4 dan 5,6 persen berat. Beberapa metode untuk mensubstitusi karbonat antara lain

adalah metode kimia basah, reaksi padat, dan mekanokimia serta mekanokimia-hidrotermal [11]. Saat ini, banyak penelitian merekomendasikan cara mekanokimia. Sintesis mekanokimia adalah metode sintesis pada fase padat yang memanfaatkan gangguan ikatan permukaan spesies dengan tekanan untuk meningkatkan reaksi termodinamika dan kinetik antarpadatan [12]. Tekanan didapat melalui penggilingan konvensional baik dengan *ball mills* yang berenergi rendah hingga *stirred mills* yang berenergi tinggi, seperti *attrition*, *planetary mills*, dan *vibratory mills*. Kelebihan lain metode mekanokimia adalah caranya sederhana dan murah. Magnesium karbonat (MgCO_3) dan kalsium karbonat (CaCO_3) adalah sumber CO_3^{2-} yang dapat digunakan untuk memodifikasi kristal hidroksiapatit.

Melalui pengujian XRD dapat diketahui kristalinitas dengan membandingkan puncak latar belakang campuran fase kristal tunggal dan fraksi amorf relatif dengan referensi kristal utuh tapi tidak dapat menampilkan analisis secara lengkap. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui perbedaan

bentuk kristal hidroksiapatit yang dimodifikasi dengan magnesium karbonat dan kalsium karbonat dengan variasi waktu giling. Penelitian hanya difokuskan pada analisis karakterisasi hidroksiapatit yang dimodifikasi dengan magnesium karbonat dan kalsium karbonat menggunakan XRD.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah hidroksiapatit yang dihasilkan oleh Balai Besar Keramik serta CaCO_3 dan MgCO_3 dari PT. Monokem Surya. Peralatan yang digunakan adalah *pot mills* alumina ukuran 5 kg, *jar mill*, timbangan analitik, dan alat XRD sebagai alat karakterisasi.

Penyiapan dilakukan 3 tahap, yaitu (1) menggiling hidroksiapatit, (2) mencampur hidroksiapatit dan magnesium karbonat, (3) serta mencampur hidroksiapatit dan kalsium karbonat. Ketiga variasi tersebut kemudian digiling agar diperoleh campuran yang homogen dengan *pot mills* yang biasa disebut dengan metode *drymechanochemical*. Waktu penggilingan divariasikan selama 12 jam, 24 jam, 36 jam, dan 48 jam. Khusus untuk hidroksiapatit hanya digiling selama 24 jam dan 48

jam. Setelah campuran digiling, sampel dikarakterisasi menggunakan XRD PANalytical X'pert Highscore dengan sudut 2θ rentang 5-70.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil XRD dapat dilihat bahwa hampir keseluruhan puncak adalah milik hidroksiapatit karena merupakan kristal utama. Gambar 1 menunjukkan tidak terdapat perbedaan puncak yang signifikan antara waktu giling (12-48 jam) untuk hidroksiapatit dengan doping kalsium karbonat kecuali tinggi puncak. Puncak kalsium karbonat terdeteksi pada posisi 2θ 29,5 [11], [13]–[16]. Puncak kalsium karbonat

tertinggi muncul pada sampel dengan waktu giling 12 jam (240,81 cts) dan menurun seiring penambahan waktu giling. Hasil XRD menunjukkan bukti bahwa serbuk yang disintesis adalah hidroksiapatit dan kalsium karbonat murni [11]. Waktu penggilingan 48 jam masih belum cukup untuk memutuskan ikatan kalsium dengan karbonat karena proses pelepasan membutuhkan suhu 160°C sehingga kalsium karbonat yang menempel pada kristal hidroksiapatit masih utuh dan tidak bereaksi. Kristal kalsium karbonat kompak sehingga sulit dipecah.

Gambar 1. Difraktogram XRD hidroksiapatit sintesis dan hidroksiapatit yang didoping dengan kalsium karbonat(*: puncak CaCO_3) dengan variasi waktu penggilingan 12, 24, 36 dan 48 jam

Gambar 2 menunjukkan hasil XRD dari penggilingan hidroksiapatit dengan magnesium karbonat. Dapat dilihat bahwa puncak MgO muncul pada sudut 2θ 43. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan magnesium dan karbonat terlepas. Modifikasi hidroksiapatit dengan magnesium karbonat berhasil dilakukan dengan metode *dry mechanochemical*. Perbedaan waktu penggilingan menunjukkan bahwa semakin banyak MgO yang terbentuk

(melemahnya ikatan magnesium karbonat). Seperti ditunjukkan pada Gambar 2, bahwa campuran yang digiling sampai 48 jam, puncak MgO lebih tinggi daripada campuran yang digiling selama 12, 24, dan 36 jam. Namun, dari hasil XRD tersebut tidak dapat diketahui apakah gugus karbonat yang lepas dari MgCO_3 tersebut dapat menjadi doping pada gugus OH^- atau PO_4^{3-} atau tidak. Untuk mengetahuinya diperlukan karakterisasi lain seperti FTIR.

Gambar 2. XRD hidroksiapatit yang didoping dengan magnesium karbonat dengan variasi waktu penggilingan 12, 24, 36 dan 48 jam

Hasil XRD juga memberi informasi mengenai ukuran kristalit dengan menggunakan persamaan *Scherrer Equation*[17] yang dinyatakan dengan L:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Keterangan:

L = ukuran kristalit

K : konstanta yang berhubungan dengan bentuk kristalit, bernilai sama biasanya 0.9

λ = panjang gelombang yang digunakan pada pengukuran XRD (0,15406 nm)

β = lebar puncak pada setengah ketinggian maksimum dari ukuran kristalit kecil (radian)

θ = Bragg angle

Hasil perhitungan ukuran kristalit rata-rata masing-masing sampel ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran kristalit rata-rata

Kode	L (nm)
HC12	40.40524
HC24	40.40208
HC36	40.41249
HC48	40.45998
HM12	40.40646
HM24	40.41115
HM36	40.4123
HM48	40.39939
HA	40.42865

Rata-rata	40.41530
-----------	----------

Ukuran kristalit hidroksiapatit (HA) dan HA yang didoping dengan kalsium karbonat atau magnesium karbonat tidak mengalami perubahan, hal ini menunjukkan bahwa doping tidak mempengaruhi kristalografi secara substansial. Rata-rata ukuran kristalit HA adalah 40.41530 nm.

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa modifikasi kristal hidroksiapatit dengan kalsium karbonat tidak menunjukkan keterikatan keduanya, masing-masing senyawa masih 2θ dan berbentuk seperti aslinya. Sedangkan modifikasi hidroksiapatit dengan magnesium karbonat menunjukkan bahwa dengan proses penggilingan, senyawa magnesium karbonat dapat dipecah menjadi MgO dan karbonat. Dengan lepasnya gugus magnesium dari magnesium karbonat diharapkan gugus tersebut dapat menjadi doping dari gugus OH^- atau PO_4^{3-} pada hidroksiapatit. Pemecahan magnesium karbonat paling baik terjadi pada waktu penggilingan 48 jam yang ditunjukkan

melalui puncak MgO paling tinggi. Ukuran kristalit rata-rata adalah ± 40 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. S. Prevéy, "X-Ray diffraction of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyl apatite coatings," *Am. Soc. Met.*, vol. 9, no. 3, pp. 369–376, 2000.
- [2] Y. Chen, J. Yu, Q. Ke, Y. Gao, C. Zhang, and Y. Guo, *Bioinspired fabrication of carbonated hydroxyapatite/chitosan nanohybrid scaffolds loaded with TWS119 for bone regeneration*, vol. 341. 2018.
- [3] N. S. Kristanto Wahyudi, Frank Edwin, "Sintesis dan Karakterisasi Bone Ash dari Bahan Alam," *J. Keramik dan Gelas Indones.*, vol. 25, no. 2, pp. 46–58, 2016.
- [4] Y. Zhang *et al.*, "Fabrication and characterization of bone china using synthetic bone powder as raw materials," *Ceram. Int.*, vol. 42, Jun. 2016.
- [5] B. C. El Idrissi, K. Yamni, A. Yacoubi, and A. Massit, "A novel method to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite: Characterization with x-ray diffraction and infrared spectroscopy," *IOSR J. Appl. Chem.*, 2014.
- [6] W. L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, R. E. Riman, V. F. Janas, and K. S. Tenhuisen, "Preparation of magnesium-substituted hydroxyapatite powders by the mechanochemical-hydrothermal method," *Biomaterials*, vol. 25, no. 19, pp. 4647–4657, 2004.
- [7] J. Kolmas *et al.*, "Incorporation of carbonate and magnesium ions into synthetic hydroxyapatite: The effect on physicochemical properties," *J. Mol. Struct.*, 2011.
- [8] L. Xu, L. Jiang, L. Jiang, and C. Xiong, "Synthesis of Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Effect of two different magnesium sources," *Mater. Lett.*, vol. 106, no. 3, pp. 246–249, 2013.
- [9] A. Gozalian, A. Behnamghader, M. Daliri, and A. Moshkforoush, "Synthesis and thermal behavior of Mg-doped calcium phosphate nanopowders via the sol gel method," *Sci. Iran.*, vol. 18, no. 6, pp. 1614–1622, 2011.
- [10] A. Farzadi, F. Bakhshi, M. Solati-Hashjin, M. Asadi-Eydivand, and N. A. A. Osman, "Magnesium

- incorporated hydroxyapatite: Synthesis and structural properties characterization," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 6021–6029, 2014.
- [11] W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R. E. Riman, K. S. TenHuisen, and V. F. Janas, "Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature," *Biomaterials*, vol. 23, no. 3, pp. 699–710, 2002.
- [12] E. M. Gutman, *Mechanochemistry of Materials*. Cambridge International Science Publishing Ltd, 1998.
- [13] S. H. Rhee, "Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 1147–1152, 2002.
- [14] M. Safarzadeh *et al.*, "Effect of multi-ions doping on the properties of carbonated hydroxyapatite bioceramic," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 3, pp. 3473–3477, 2019.
- [15] C. Shu, W. Yanwei, L. Hong, P. Zhengzheng, and Y. Kangde, "Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanofibers by mechanochemical methods," *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 1, pp. 135–138, 2005.
- [16] W. Y. Wong and A.-F. M. Noor, "Synthesis and Sintering-wet Carbonation of Nano-sized Carbonated Hydroxyapatite," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 98–105, 2016.