MODIFIKASI PEMBENTUKAN MINERAL MONETIT DENGAN KONTROL LAJU PENAMBAHAN ASAM FOSFAT

*Modification of Monetite Formation by Controlling of Phosphoric Acid
Addition*

Herlina Damayanti^{*)}, Karlina Noordiningsih^{*)}, dan Kristanto Wahyudi^{*)}

^{*)} Kontributor Utama

Balai Besar Keramik

Jln. Jend Ahmad Yani No 392, Bandung, Indonesia

Naskah masuk: 23 Desember 2020, Revisi: 5 Januari 2021, Diterima: 11 Januari 2021

ABSTRAK

engembangan biomaterial sintetis telah banyak dilakukan untuk perbaikan kerusakan tulang dan gigi. Monetit merupakan salah satu biomaterial yang saat ini dikembangkan untuk aplikasi rekayasa jaringan tulang dan gigi karena memiliki sifat osteokonduktif, dapat dibiodegradasi dan diregenerasi. Penelitian ini telah berhasil menyintesis mineral monetit dengan menggunakan metode presipitasi basah yang dimodifikasi dengan mengontrol laju penambahan asam fosfat ke dalam kalsium hidroksida. Suhu reaksi pada rentang 30°C - 65°C dan pH 3. Produk yang dihasilkan dari proses presipitasi ini diuji kandungan mineralnya dengan XRD, dianalisis kandungan kimianya menggunakan XRF, dan dilakukan uji SEM untuk mengetahui karakteristik morfologinya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimal pembentukan mineral monetit adalah D2, yaitu kontrol laju asam fosfat ¼ mL/detik selama 2 jam dan dinaikkan menjadi ½ mL/detik selama 1 jam. Suhu reaksi berada pada rentang 34°C - 50°C dan pH 3. Pola difraksi yang terbentuk dari hasil uji XRD menunjukkan puncak monetit pada sudut 2θ berikut: 13,1; 26,4; 30,2; dan 32,9 dengan intensitas tertinggi (D2) adalah 4500. Selain itu, morfologi bentuk kristal (D2) mendekati kristal monetit aktual, yaitu seperti plat dengan lebar 1-3 µm. Dengan demikian, hasil penelitian ini memberikan peluang untuk dilanjutkan ke tahap aplikasi mineral monetit untuk bahan rekayasa jaringan tulang dan gigi.

Kata Kunci: biomaterial, monetit, presipitasi basah, kontrol penambahan asam fosfat

ABSTRACT

development of synthetic biomaterials has been done to repair bones and teeth damaged. Monetite is a biomaterial currently being developed for tissue engineering especially bone and dental applications because it has superior osteoconductive, biodegradable and regeneration properties.

This research successfully produced the mineral monetite by modification of wet precipitation method with controlling the rate of phosphoric acid addition to calcium hydroxide. The reaction temperature is around 30°C - 65°C and the pH of the solution about 3. The final product from this precipitation process was characterized by XRD for testing mineral content, XRF for testing chemical content, and also SEM for knowing the morphology of product. The results showed that the optimal condition for monetite formation was D2, with controlling of the phosphoric acid rate ¼ mL/second for 2 hours and increased to ½ mL/second for 1 hour. The reaction temperature in the range 34 °C - 50°C and pH 3. The diffraction pattern from XRD test results showed monetite peaks at the following 2θ angle: 13.1; 26.4; 30.2; and 32.9 with the highest intensity (D2) is 4500. Also, the morphology of the crystalline structure approximates the actual monetite crystal, which is like a plate with a width of a particle about 1-3 µm. Thus, the results of this research provide an opportunity further research of the application monetite for tissue and dental engineering materials.

Keywords: biomaterial, monetite, wet precipitation, control of phosphoric acid addition

I. PENDAHULUAN

Tulang memiliki peran penting bagi manusia diantaranya sebagai penyangga tubuh, tempat melekatnya otot dan melindungi alat vital seperti jantung dan paru paru. Kerusakan pada tulang dapat diperbaiki melalui pemasangan implan. Implan tulang dapat berasal dari tubuh sendiri (*autograft*) maupun tulang dari tubuh orang lain (*allograft*) [1]. Namun implan tulang *autograft* dan *allograft* memiliki keterbatasan seperti adanya resiko infeksi dan penularan penyakit. Untuk mengatasi keterbatasan penggunaan implan tulang *autograft* dan *allograft*, maka dapat

menggunakan rekayasa jaringan tulang berbasis biomaterial sintesis.

Biomaterial merupakan material yang dapat ditanam di dalam tubuh. Biomaterial dapat berasal dari logam, polimer, keramik, maupun komposit [2]. Biomaterial dari bahan keramik atau dikenal dengan biokeramik digunakan untuk merawat, menambah, memperbaiki, atau mengganti jaringan keras tubuh yang sakit atau rusak [3]. Salah satu jenis biokeramik yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan pengganti tulang yaitu kalsium fosfat, karena memiliki sifat biokompatibel, bioaktif, *bioinert*, tidak

toksik, *biodegradable* dan osteokonduktif [1][3][4]. Jenis kalsium fosfat yang memiliki sifat bioaktif dan umumnya digunakan sebagai bahan pengganti tulang adalah hidroksiapatit (HA). Selain HA, mineral monetit merupakan jenis kalsium fosfat yang juga memiliki sifat bioaktif. Lapisan bioaktif ini memainkan peran penting dalam meningkatkan osteointegrasi implan logam dengan tulang. Monetit merupakan bentuk dehidrasi dari brusit. Monetit dan brusit lebih mudah terdegradasi pada pH fisiologis dan lebih osteokonduktif dari pada HA [5]. Saat ini, monetit mendapatkan perhatian besar karena menunjukkan sifat dapat didegradasi dan diregenerasi yang lebih unggul dari brusit [5].

Sintesis monetit dapat dilakukan dengan mereaksikan sumber kalsium dan sumber fosfat menggunakan berbagai metode seperti presipitasi [6] [7], sol-gel [8][9], hidrotermal [10], elektrokimia [11]. Selain itu, pembentukan mineral monetit dapat diperoleh melalui proses dehidrasi brusit [12]. Kelemahan proses dehidrasi brusit adalah dapat menyebabkan penyusutan material dan merusak sifat mekaniknya, sehingga dibutuhkan peralatan seperti autoklaf untuk menjaga tekanan dan

kelembaban tinggi selama proses dehidrasi [12]. Sementara itu, pembentukan monetit dapat diperoleh dengan metode yang lebih mudah dan hemat energi seperti metode presipitasi. Untuk mendapatkan produk monetit dengan metode presipitasi diperlukan kontrol yang ketat seperti kondisi pH dan kadar air. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan mineral monetit dengan mengatur laju penambahan asam fosfat saat proses presipitasi basah.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Sintesis mineral monetit menggunakan metode presipitasi basah dengan bahan baku diambil dari kapur alam (CaO) sebagai sumber kalsium dan asam fosfat (H_3PO_4) kualitas teknis sebagai sumber fosfat. Kapur alam dipadamkan menjadi kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) yang berbentuk *slurry* dengan kadar air tertentu. Asam fosfat kualitas teknis memiliki kadar kemurnian 85% diencerkan menjadi 4 kali volume. Kedua prekursor tersebut direaksikan di dalam *mixer* dengan perbandingan mol Ca/P 1:1 sesuai perhitungan stokiometri pada reaksi (1) berikut :

Reaksi dilakukan dengan proses titrasi larutan asam fosfat dengan variasi laju penambahan menggunakan buret ke dalam kalsium hidroksida sambil dilakukan pengadukan. Dalam penelitian ini dilakukan variasi laju penambahan asam fosfat sebanyak 3 variasi sebagai berikut:

Tabel 1. Variasi laju penambahan asam fosfat

Kode	Kecepatan titrasi (mL/detik)	Waktu titrasi (Jam)	pH reaksi	Suhu reaksi secara berkala (°C)
D1	Tidak terkontrol	1	3	55-65
D2	¼	2	3	34-50
	½	1		
D3	¼	3	3	37-50

Reaksi yang terjadi adalah eksotermik, sehingga menyebabkan suhu pada campuran berada di atas suhu kamar. Suhu reaksi berada di rentang 30°C - 65°C dan pH 3. Setelah proses reaksi selesai, *slurry* diendapkan selama 24 jam, kemudian didekantasi untuk memisahkan antara endapan dan airnya. Selanjutnya endapan dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 24 jam. Hasil serbuk yang diperoleh selanjutnya diayak menggunakan ayakan 80 mesh agar homogen. Produk akhir dikarakterisasi

menggunakan *X-ray diffraction* (XRD), *X-ray fluorescence* (XRF), dan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini, proses pembentukan mineral monetit dilakukan tanpa adanya transformasi dari mineral brusit yang biasanya dilakukan pada suhu tinggi [12]. Kontrol laju penambahan asam fosfat menjadi fokus utama dalam penelitian ini. Dengan adanya variasi laju penambahan asam fosfat, maka akan ada perbedaan suhu reaksi yang terjadi pada ketiga proses pembentukan produk. Hal ini disebabkan oleh perbedaan laju pelepasan panas selama reaksi eksotermik antara kalsium hidroksida dan asam fosfat. Laju penambahan asam fosfat tidak terkontrol (D1) dalam penelitian ini menyatakan laju yang lebih cepat dibandingkan lainnya (D2 dan D3). Penambahan asam fosfat pada D1 dilakukan dengan memasukkan asam fosfat ke dalam botol pencuci, kemudian menyemprotkannya ke dalam kalsium hidroksida. Konsentrasi asam fosfat di dalam campuran akan menjadi pekat saat laju penambahan asam fosfat tidak terkontrol pada D1 dan

akumulasi dalam sistem reaksi panas yang ditimbulkan menyebabkan suhu reaksi lebih tinggi dibandingkan D2 dan D3. Asam fosfat adalah asam lemah, sehingga interaksi antara kedua prekursor (asam fosfat dan kalsium hidroksida) dipengaruhi oleh konsentrasi dan disosiasi asam [13]

Pada Gambar 1 terlihat bahwa mineral monetit terbentuk pada ketiga sampel dengan puncak tertingginya pada sudut 2θ berikut: 13,1; 26,4; 30,2; dan 32,9 [14]. Intensitas kristal monetit yang dihasilkan dari laju penambahan asam fosfat tidak

terkontrol adalah yang paling rendah yaitu 683. Kontrol laju penambahan asam fosfat menyebabkan intensitas kristal monetit meningkat menjadi 1.793 (D3) dan 4.500 (D2). Perubahan intensitas kristal monetit pada pola difraksi juga diikuti oleh adanya fase mineral lain, yaitu mineral brusit. Pada Gambar 1, mineral brusit memiliki puncak tertinggi pada sudut 2θ yaitu 11,6 dan 31 [14]. Intensitas mineral brusit yang dihasilkan adalah $D1 > D3 > D2$. Sehingga sampel D2 adalah produk yang memiliki mineral monetit paling dominan.

Gambar 1. Pengaruh laju penambahan asam fosfat terhadap pola difraksi sinar X (XRD) pada produk akhir

Dari ketiga sampel diperoleh kondisi optimal pembentukan monetit adalah D2, yaitu saat laju penambahan asam fosfat $\frac{1}{4}$ mL/detik selama 2 jam dan

dinaikkan menjadi $\frac{1}{2}$ mL/detik selama 1 jam dengan suhu reaksi berada pada rentang 34°C - 50°C . Kehadiran brusit yang terdeteksi pada pola difraksi

dapat disebabkan oleh reaksi yang kurang sempurna dan tidak homogen dalam pembentukan monetit. Diketahui bahwa monetit akan terbentuk sebagai pengganti kristal brusit selama presipitasi pada suhu $\geq 50^{\circ}\text{C}$ [6].

Secara teoritis, perbandingan molar Ca/P stoikiometri pada monetit adalah 1. Berdasarkan hasil pengujian XRF, produk akhir menghasilkan perbandingan molar Ca/P seperti pada Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2, perbandingan molar Ca/P produk akhir tidak tepat 1 meskipun secara eksperimen telah dihitung sesuai literatur.

Tabel 2. Perbandingan molar Ca/P pada produk akhir

Kode	Ca/P
D1	1,025
D2	0,956
D3	0,993

Setiap kelebihan ion kalsium atau fosfat dalam larutan dibandingkan dengan perbandingan stoikiometri Ca/P di dalam endapan akan menyebabkan perubahan kesetimbangan reaksi disosiasi kalsium fosfat yang diendapkan. Hal ini mengakibatkan perubahan kelarutan, hingga akhirnya proses presipitasi tidak optimal [6].

Gambar 2. Hasil uji SEM (A) D1, (B) D2, dan (C) D3

Karakteristik morfologi produk akhir telah dianalisis menggunakan SEM dengan perbesaran 1000x seperti pada Gambar 2. Pada produk yang tidak menggunakan kontrol laju penambahan asam fosfat (D1)

menghasilkan bentuk partikel teraglomerasi. Hal ini disebabkan oleh rendahnya intensitas kesempurnaan kristal monetit yang terbentuk [8] [14]. Bentuk partikel pada produk dengan kontrol laju penambahan asam fosfat

(D2 dan D3) mendekati kristal monetit aktual, yaitu seperti pelat dengan lebar 1-3 μm . Hal ini menunjukkan bahwa kristal monetit sudah terbentuk dengan baik sebagaimana ditunjukkan oleh intensitas yang tinggi [14] [15].

IV. KESIMPULAN

Sintesis mineral monetit dari kapur alam dan asam fosfat telah berhasil dilakukan dengan metode presipitasi basah. Proses presipitasi dilakukan dengan variasi kontrol laju penambahan asam fosfat, sehingga pembentukan mineral monetit berbeda-beda. Kondisi optimal pembentukan mineral monetit adalah D2, yaitu saat laju penambahan asam fosfat $\frac{1}{4}$ mL/detik selama 2 jam dan dinaikkan menjadi $\frac{1}{2}$ mL/detik selama 1 jam serta suhu reaksi berada pada rentang (34 – 50) $^{\circ}\text{C}$. Berdasarkan pola difraksi XRD yang diperoleh, produk akhir (D2) menunjukkan intensitas kristal monetit yang tinggi. Puncak tertinggi pola difraksi berada pada sudut 2θ berikut: 13,1; 26,4; 30,2; dan 32,9. Analisis SEM juga menunjukkan morfologi D2 yang mendekati kristal monetit aktual, yaitu berbentuk seperti pelat dengan lebar 1-3 μm . Hasil penelitian ini memberikan peluang untuk

dilanjutkannya penelitian ke tahap aplikasi mineral monetit pada bidang medis, terutama dalam rekayasa jaringan tulang

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh DIPA Balai Besar Keramik Tahun 2020.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Anjarsari, K. Dahlan, P. Suptijah, and T. Kemala, "Sintesis dan Karakterisasi Biokomposit BCP/Kolagen Sebagai Material Perancah Tulang," *Jphpi*, vol. 19, no. 3, pp. 356–361, 2016, doi: 10.17844/jphpi.2016.19.3.356.
- [2] S. M. B. Respati, "Bahan Biomaterial Stainless Steel Dan Keramik," *Momentum*, vol. 6, no. 1, pp. 5–8, 2010.
- [3] S. Oh, N. Oh, M. Appleford, and J. L. Ong, "Bioceramics for Tissue Engineering Applications – A Review," *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, vol. 2, no. 2, pp. 49–56, 2006, doi: 10.3844/ajbbbsp.2006.49.56.
- [4] S. Chen, M. Krumova, H. Cölfen, and E. V. Sturm, "Synthesis of Fiber-like Monetite without Organic Additives and Its Transformation to Hydroxyapatite," *Chem. Mater.*,

- vol. 31, no. 5, pp. 1543–1551, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04500.
- [5] X. Shi, C. Zhao, L. Xu, and Q. Wang, "Preparation of Dicalcium Phosphate Anhydrous (Monetite) Biological Coating on Titanium by Spray-Drying Method," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/8281523.
- [6] M. V. Nikolenko, K. V. Vasylenko, V. D. Myrhorodska, A. Kostyniuk, and B. Likozar, "Synthesis of calcium orthophosphates by chemical precipitation in aqueous solutions: The effect of the acidity, Ca/P molar ratio, and temperature on the phase composition and solubility of precipitates," *Processes*, vol. 8, no. 9, 2020, doi: 10.3390/PR8091009.
- [7] E. Salimi and J. Javadpour, "Synthesis and characterization of nanoporous monetite which can be applicable for drug carrier," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/931492.
- [8] H. Eshtiagh-Hosseini, M. R. Houssaindokht, M. Chahkandhi, and A. Youssefi, "Preparation of anhydrous dicalcium phosphate, DCPA, through sol-gel process, identification and phase transformation evaluation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 32, pp. 3854–3857, 2008, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.016.
- [9] Y. Tokuoka, Y. Ito, K. Kitahara, Y. Niikura, A. Ochiai, and N. Kawashima, "Preparation of monetite (CaHPO_4) with hexagonally packed mesoporous structure by a sol-gel method using cationic surfactant aggregates as a template," *Chem. Lett.*, vol. 35, no. 11, pp. 1220–1221, 2006, doi: 10.1246/cl.2006.1220.
- [10] D. Ham and H. C. Kang, "Characterization of Dicalcium Phosphate Anhydrous Crystals Synthesized by Using a Hydrothermal Process," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 76, no. 11, pp. 971–975, 2020, doi: 10.3938/jkps.76.971.
- [11] A. Nur, A. Jumari, and H. Setyawan, "Sintesis Dan Karakterisasi Nanografrit," *Chem. Prog.*, vol. 10, no. 2, pp. 226–232, 2017, doi: 10.35799/cp.10.2.2017.27745.
- [12] F. Tamimi, D. Le Nihouannen, H. Eimar, Z. Sheikh, S. Komarova, and J. Barralet, "The effect of autoclaving on the physical and

- biological properties of dicalcium phosphate dihydrate bioceramics: Brushite vs. monetite,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 8, pp. 3161–3169, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.025.
- [13] B. Q. Huy, “a Study for Synthesis of Dicalcium Phosphate From Various Grades of Phosphatic Materials,” *Vietnam J. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 5A, p. 1, 2018, doi: 10.15625/2525-2518/54/5a/12055.
- [14] S. Jinawath and P. Sujaridworakun, “Fabrication of porous calcium phosphates,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 22, no. 1, pp. 41–46, 2002, doi: 10.1016/S0928-4931(02)00111-X.
- [15] R. Mulongo-Masamba, T. El Kassri, M. Khachani, S. Arsalane, M. Halim, and A. El Hamidi, “Synthesis and thermal dehydroxylation kinetic of anhydrous calcium phosphate monetite CaHPO_4 ,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, no. 1, pp. 171–180, 2016, doi: 10.1007/s10973-015-5130-y.