

# The Effect of Sonication Time in Synthesis of NanoHydroxyapatite from Calcite Rocks Druju Malang with Sonochemistry Method on Grain Size and Vickers Hardness

Fitri Kusmawati<sup>1</sup>, Yudyanto, Hartatiek

Departement of Physics faculty of Mathematics and Science State University of Malang

<sup>1</sup>Email : fitri.naswan@gmail.com

## Abstract

Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) is one of the apatite group which has a structure similar to human bone hard tissue. This study was aimed to synthesis HA by employing raw materials of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  from Calcite rocks, and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as a source of phosphate. A sonochemical method was applied for preparing nanoscale HA with variation of sonication time are 1, 2, 3, and 4 hours. The XRD result showed that 100% of HA formed at time sonication 2, 3, and 4 hours. HA formed only 88% at 1 hours sonication while the rest is still  $\text{CaCO}_3$ . Value ratio Ca/P HA synthesis results for a sonication time 1, 2, 3, and 4 hours of sequential was 1.79, 1.61, 1.65, 1.77 and grain size was 29.56, 27.20, 26.3, and 30.99 nm. These results indicate that the ratio of Ca/P is approaching the ideal value of HA formed on sonication 3 hours and the smallest instrument grain size obtained at 3 hours sonication. But at 4 hours there was an increase in grain size and ratio Ca/P is greater than the ideal HA. There is an optimum time to reduce the size of the hydroxyapatite synthesis. SEM results showed that by increasing sonication time will diminishing levels of particle agglomeration. The Vickers hardness value increase with the length of sonication time for variations 1, 2, and 3 hours. But when a long sonication 4 hours, Vicker Hardness values down. Vicker hardness HA synthesis results are respectively 469.2, 588.05, 640.08, and 469.53  $\text{kg/mm}^2$ .

**Keywords:** sonication time, nano hydroxyapatite, *sonochemistry*, grain size, vickers hardness.

## PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini, penelitian biomaterial ditujukan pada sintesis bahan biokeramik untuk pemakaian biomedis. Salah satu material yang sering digunakan dalam aplikasi biomedis adalah hidroksiapatit (HA). HA diyakinkan sebagai mineral yang sempurna untuk memperbaiki tulang dalam ortopedi (bedah tulang) dan kedokteran gigi karena memiliki sifat yang unggul yaitu *Biocompatible* dan *bioactive* dengan jaringan keras (Barandehfard et al, 2012). Umumnya 70% dari matriks tulang mengandung nanokristalin HA yang memiliki panjang 20-80 nm dan tebal 2-5 nm (Cunniffe et al, 2010).

HA dapat disintesis menggunakan sumber alam yang memiliki unsur kalsium yang tinggi. Salah satu sumber alam yang dapat digunakan untuk bahan dasar sintesis HA adalah batu calcite. Di wilayah Jawa Timur khususnya daerah Druju Kabupaten Malang terdapat batu calcite dalam jumlah

yang cukup besar. Akan tetapi pemanfaatnya masih sebatas sebagai bahan bangunan sehingga perlu sentuhan teknologi untuk meningkatkan nilai jual dari batu calcite.

Berdasarkan data hasil pengujian yang telah dilakukan tahun 2011, kandungan batuan alam di daerah Druju Kabupaten Malang, didapat  $\text{CaCO}_3$  cukup besar yakni sekitar 97,33% dan  $\text{MgCO}$  2,61% (Yudyanto, 2013). Dengan kandungan  $\text{CaCO}_3$  yang sangat tinggi tersebut cocok untuk bahan dasar sintesis HA.

HA dapat disintesis dengan menggunakan beberapa teknik termasuk pengolahan sol-gel, teknik emulsi, proses hidrotermal, mekanokimia dan teknik kopresipitasi (Karakas et al, 2011). Dalam beberapa tahun terakhir, perhatian ditujukan pada sintesis Hydroxyapatite dengan metode sonokimia, karena kesederhanaan dan biaya yang rendah. Prinsip metode sonokimia adalah memanfaatkan gelombang ultrasonik

dengan frekuensi diatas pendengaran manusia (diatas 16 kHz) (Wahid dkk, 2001) yang diiradiasikan ke dalam larutan. Selain metodenya lebih mudah dan jalur reaksinya lebih cepat, metode sonokimia juga memiliki kelebihan dapat memecah agregat kristal berukuran besar menjadi agregat kristal berukuran kecil hingga dapat berskala nano (Lestari dkk, 2012).

Nanokristal HA dapat digunakan dalam semen tulang dengan sinterabilitas, densifikasi, dan bioaktivitas yang lebih baik dibandingkan kristal ukuran besar. HA berukuran nano dapat meningkatkan kemampuan mineralisasi sel secara *in vivo* dan dapat terserap pada enamel secara lebih kuat. Dengan demikian, HA berukuran nano berpotensi untuk merevolusi teknik implan jaringan keras, yaitu perbaikan tulang dan gigi (Nur dkk, 2013). Untuk mendapatkan morfologi dan mikrostruktur yang maksimum dapat dilakukan sintesis HA dengan metode sonokimia dengan variasi lama sonikasi. Semakin lama waktu sonikasi, ukuran nano partikel semakin homogen dan penggumpalan semakin berkurang (Delmifiana, 2013).

Selain ukuran partikel HA, sifat mekanik merupakan hal yang perlu diperhatikan dalam sintesis Hidroksiapatit. Meskipun Hidroksiapatit sesuai dengan struktur tulang manusia, perbaikan terhadap kualitas sifat mekanik seperti *vickers hardness* diperlukan agar aman digunakan sebagai pengganti tulang.

## **METODE EKSPERIMAN**

Pada penelitian ini sintesis HA akan dilakukan dengan metode sonokimia. Sintesis HA dengan menggunakan metode sonokimia karena metode ini merupakan metode yang biasa digunakan untuk menghasilkan ukuran nano.

Bahan yang digunakan sebagai sumber Ca berasal dari batu calcite. Sedangkan sumber fosfat yang digunakan

dalam penelitian ini adalah  $H_3PO_4$  0.6M. Batu calcite dilarutkan menggunakan aquabidest sampai diperoleh konsentrasi  $Ca(OH)_2$  1M. Selanjutnya pencampuran  $H_3PO_4$  0.6M ke dalam  $Ca(OH)_2$  1M dan disonikasi pada suhu  $50^\circ C$  dengan variasi lama sonikasi yaitu 1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Untuk mengontrol pH larutan agar tetap berada pada rentang pH 9-10 maka larutan ini ditetesi dengan  $NH_4OH$ . Selanjutnya dilakukan penyaringan dan dilanjutkan pencucian dengan aquadest. Setelah penyaringan, sampel difurnace pada suhu  $100^\circ C$  selama 24 jam.

Sampel hidroksiapatit hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) tipe X'Pert PRO, untuk melihat struktur kristal, SEM (FEI tipe INSPECT-S50) dan TEM untuk menganalisis mikrostruktur, EDX untuk mengetahui rasio Ca/P, uji *Vickers Hardness* menggunakan alat *Vickers Hardness Mecine*. Sebelum dilakukan pengujian *vicker hardness*, serbuk hasil sintesis hidroksiapatit dipadatkan menjadi pelet berbentuk tablet. Kemudian hidroksiapatit berbentuk tablet tersebut di *sentering* dengan menggunakan furnace pada suhu  $1200^\circ C$  dengan lama penahanan 2 jam.

Perhitungan besar ukuran butir HA dilakukan dengan menggunakan persamaan *Scherrer*, seperti berikut.

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

Dimana D adalah ukuran kristal, B adalah pelebaran intensitas maksimum (FWHM) dalam radian, k adalah konstanta *Scherrer* bernilai 0,9,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar dari radiasi  $CuK\alpha$  yakni 0.154056 nm, dan  $\theta$  adalah sudut Bragg (Pudjiastuti, 2012).

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Persiapan Raw Material**

Pada penelitian sintesis hidroksiapatit ini sumber kalsium yang

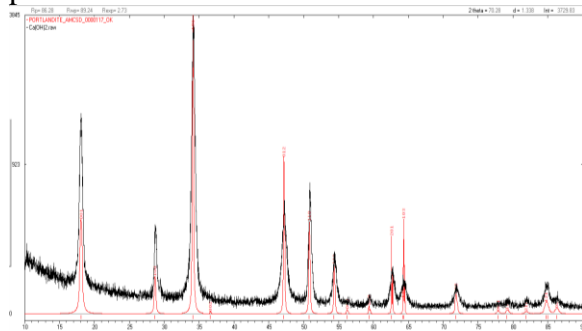
digunakan adalah batu calcite dari Daerah Druju, Kabupaten Malang. Untuk mengetahui presentase kalsium pada batu calcite, dilakukan uji XRF. Data hasil XRF yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 1.

**Tabel 1 Hasil XRF Batu Calcite**

Compound	Conc.Unit (%)
S	0,013
Ca	99
Fe	0,17
Co	0,094
Cu	0,045
Sr	0,038
Er	0,1
Lu	0,19

Dari data XRF unsur yang dominan pada batu calcite dengan presentase 99% adalah unsur kalsium, sehingga batu calcite dapat digunakan sebagai bahan sintesis hidroksiapatit.

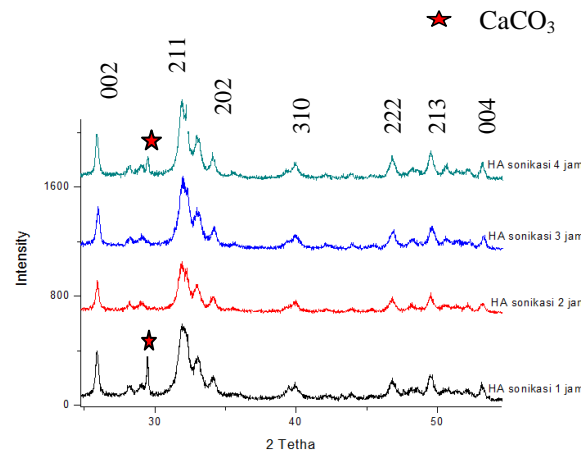
Selanjutnya dilakukan uji XRD untuk mengetahui senyawa yang ada pada batu calcite. Pencocokan dilakukan menggunakan *software* PCW. Setelah data hasil analisis dicocokkan dengan data model dari AMCSD 00001117, terlihat semua puncak-puncaknya cocok. Hal ini berarti fase hidroksiapatit yang diinginkan telah terbentuk. Grafik pencocokan fase batu calcite dengan model  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1. Pencocokan Pola Hasil XRD Serbuk Batu Calcite Dengan Pola Model  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (AMCSD 00001117)**

### Sintesis Hidroksiapatit Pengaruh Lama Sonikasi Terhadap Struktur Kristal Hidroksiapatit

Profil dari karakterisasi XRD dapat digunakan untuk mengkaji pengaruh lama sonikasi terhadap struktur kristal hidroksiapatit hasil sintesis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2 Pola XRD Hasil Sintesis HA**

Dari hasil perbandingan profil XRD hidroksiapatit dengan lama sonikasi 1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam pada Gambar 4.4 diperoleh perbedaan intensitas untuk masing-masing variasi lama sonikasi. Keterangan hasil intensitas hidroksiapatit untuk enam puncak tertinggi akan ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2 Profil Intensitas XRD Hidroksiapatit Untuk Tiap Variasi Lama Sonikasi**

hkl	Intensitas HA			
	1 Jam	2 Jam	3 Jam	4 Jam
002	177,00	120,24	197,72	200,67
211	451,03	267,81	280,74	543,68
310	90,41	70,26	66,38	108,53
222	99,70	69,40	69,51	108,28
213	127,56	86,08	91,00	136,87
004	61,48	39,98	45,59	63,94

Tabel 2 menunjukkan bahwa sintesis hidroksiapatit dengan lama sonikasi 1 jam

memiliki intensitas yang paling tinggi dibandingkan yang lain. Sedangkan pada lama sonikasi 2 jam, 3 jam, dan 4 jam terbentuk hubungan yang linier yaitu semakin lama waktu sonikasi maka intensitas hidroksiapatit semakin tinggi. Hal ini dimungkinkan karena pada lama sonikasi 1 jam masih terdapat pengotor yaitu  $\text{CaCO}_3$  dari serbuk calcite yang belum bereaksi sempurna dengan senyawa fosfat, sehingga intensitas puncak yang terbentuk bukan murni hidroksiapatit melainkan puncak dari  $\text{CaCO}_3$ .

Dari hasil analisa menggunakan software *Hight Score Plus* pada lama sonikasi 1 jam diperoleh 88% adalah senyawa hidroksiapatit dan 12% adalah  $\text{CaCO}_3$ . Hal ini menunjukkan bahwa dengan lama sonikasi 1 jam tidak cukup untuk sintesis hidroksiapatit, Lama sonikasi berpengaruh terhadap tingkat kavitasi dalam cairan, dengan waktu sonikasi yang terlalu pendek, maka jumlah gelembung kavitasi yang terbentuk hanya sedikit karena waktu partikel kontak dengan *micro bubbles* yang terlalu singkat, sehingga senyawa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yang diteteskan ke larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  belum bereaksi sempurna dan belum homogen.

Berbeda dengan lama sonikasi 1 jam, pada sintesis hidroksiapatit dengan lama sonikasi 2 jam, 3 jam, dan 4 jam senyawa yang terbentuk adalah 100% hidroksiapatit. Hal ini menunjukkan bahwa dengan lama sonikasi tersebut, senyawa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yang diteteskan ke larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bereaksi sempurna dan homogen.

### Pengaruh Lama Sonikasi Terhadap Ukuran Butir Hidroksiapatit

Ukuran butir dihitung dengan persamaan *Scherrer*. Ukuran butir HA menurun seiring dengan dalam rentang lama sonikasi 1, 2, dan 3 jam. Akan tetapi pada lama sonikasi 4 jam ukuran butir HA membesar.

**Tabel 3 Ukuran Butir Kristal Hidroksiapatit**

Lama Sonikasi	D (nm)
1 Jam	29,56
2 Jam	27,20
3 Jam	26,37
4 Jam	30,99

Bertambahnya waktu sonikasi maka semakin lama kontak partikel dengan gelombang ultrasonik, maka semakin lama partikel kontak dengan *micro bubbles* yang diakibatkan oleh peristiwa kavitasi. Hal ini menyebabkan semakin kecil ukuran partikel yang didapatkan dengan semakin lamanya waktu sonikasi (Pudjiastiti, 2012). Akan tetapi ketika lama sonikasi dinaikkan menjadi 4 jam, ukuran butir kristal kembali membesar. Terdapat waktu yang optimum untuk memperkecil ukuran butir kristal pada sintesis hidroksiapatit ini. Setelah melewati waktu optimum, maka ukuran butir kristal tidak dapat menjadi lebih kecil lagi tetapi justru kembali membesar.

### Pengaruh Lama Sonikasi Terhadap Derajat Kristalinitas Hidroksiapatit

Dari data hasil XRD dapat pula dicari derajat kristalinitas dari hidroksiapatit. Derajat Kristalinitas dihitung dengan persamaan berikut.

$$\% \text{ Kristalinitas} = \frac{\text{Fraksi Luas Kristalin}}{\text{Fraksi Luas Kristalin} + \text{Amorf}}$$

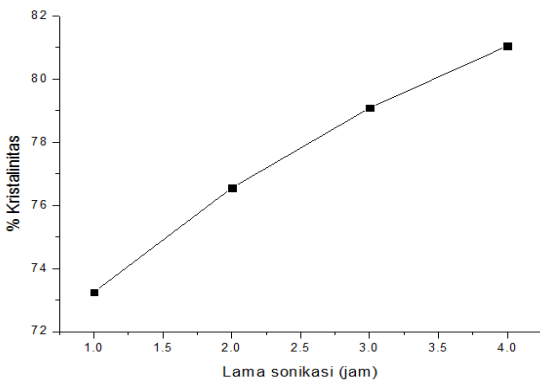
Fraksi kristalin adalah penghilangan *background* dari puncak-puncak hasil XRD dikurangi amorf. Data yang diambil dalam perhitungan tidak semuanya melainkan puncak-puncak utama dari hidroksiapatit yaitu pada rentang sudut  $31^\circ - 34^\circ$ .

Hasil perhitungan derajat kristalinitas hidroksiapatit ditunjukkan pada Tabel 4

**Tabel 4 Perhitungan Derajat Kristalinitas Hidroksiapatit**

Lama Sonikasi	Kristalinitas %
1 Jam	73,25
2 Jam	76,55
3 Jam	79,08
4 Jam	81,05

Dari Tabel 4 dapat dibuat grafik hubungan antara lama waktu sonikasi dengan derajat kristalinitas hidroksiapatit seperti Gambar 5.

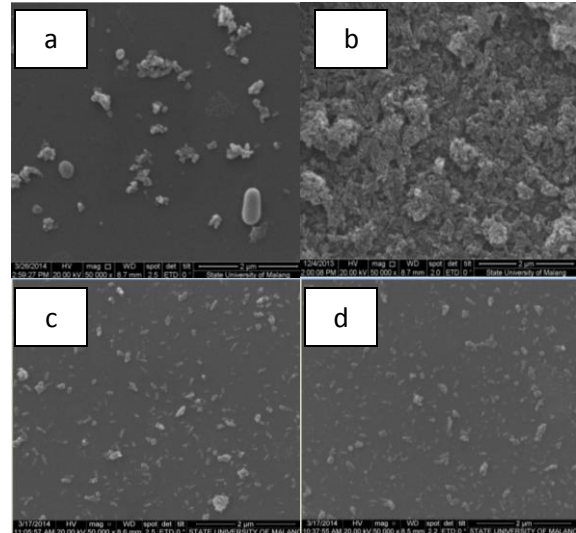


**Gambar 5 Grafik Hubungan Lama Sonikasi Dan % Kristalinitas HA.**

Gambar 5 menunjukkan bahwa semakin lama sonikasi nilai derajat kristalinitas semakin tinggi. Semakin lama waktu sonikasi dalam sintesis hidroksiapatit maka susunan atom dalam bahan semakin teratur dan semakin banyak kristal yang terbentuk sehingga % kristalinitas semakin tinggi.

### **Pengaruh Lama Sonikasi Terhadap Morfologi Hidroksiapatit**

Karakterisasi morfologi hidroksiapatit dilakukan dengan uji SEM. Gambar 6 menunjukkan pengaruh lama sonikasi terhadap morfologi dari hidroksiapatit.



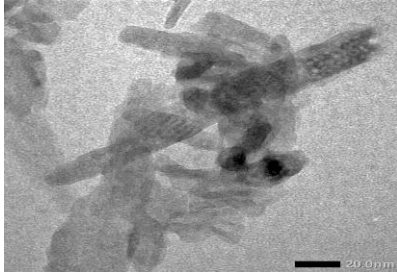
**Gambar 6. Hasil SEM HA dengan Variasi Lama Sonikasi a) 1 jam, b) 2 jam, c) 3 jam, d) 4 jam.**

Pada lama sonikasi 1 jam, grain dari hidroksiapatit tidak seragam yaitu ada yang berbentuk batang kecil ada yang berukuran besar. Hal ini dimungkinkan karena partikel-partikel hidroksiapatit berkumpul membentuk suatu grain atau dengan kata lain hidroksiapatit mengalami aglomerasi.

Pada lama sonikasi 2 jam partikel hidroksiapatit masih mengalami aglomerasi. Akan tetapi, jika dicermati secara seksama bentuk grain lebih seragam yaitu berbentuk batang. Untuk lama sonikasi 3 jam tingkat aglomerasi berkurang dan ukuran grain terlihat lebih kecil dibandingkan dengan variasi 1 jam dan 2 jam. Dan untuk variasi 4 jam, memiliki morfologi yang tidak jauh berbeda dengan variasi lama sonikasi 2 jam. Sehingga dapat disimpulkan semakin lama waktu sonikasi maka semakin berkurang tingkat aglomerasi partikel.

Morfologi dan ukuran butir hasil sintesis HA dapat pula dikarakterisasi menggunakan TEM. TEM adalah alat yang paling teliti yang digunakan untuk menentukan morfologi dan ukuran partikel karena resolyang sangat tinggi. Partikel dengan ukuran beberapa nanometer dapat diamati dengan jelas menggunakan TEM. Hasil uji TEM untuk lama sonikasi 3 jam ditunjukkan pada Gambar 6





**Gambar 6 Hasil Uji TEM HA Untuk Lama Sonikasi 3 Jam**

Gambar 6 menunjukkan bahwa morfologi dari hasil sintesis hidroksiapatit untuk lama sonikasi 3 jam masih ada pengumpulan partikel (aglomerasi). Akan tetapi jika diamati lebih teliti hidroksiapatit hasil sintesis berbentuk batang seperti pada teori yang ada. Ukuran butir yang diperoleh dari uji TEM adalah 20 nm. Hal ini menunjukkan bahwa dengan metode sonokimia hidroksiapatit yang terbentuk berskala nano.

### **Pengaruh Lama Sonikasi Terhadap Perbandingan Ca/P Hidroksiapatit**

Setelah mengetahui morfologi hidroksiapatit dari masing-masing variasi data menggunakan alat SEM, selanjutnya adalah mengetahui perbandingan Ca/P dari hidroksiapatit dengan menggunakan EDX. EDX merupakan satu kesatuan dengan alat SEM. Berikut pengaruh lama sonikasi terhadap perbandingan Ca/P dari sintesis hidroksiapatit ditunjukkan pada Tabel 5.

**Tabel 5 Hasil Perbandingan Ca/P Hidroksiapatit**

Lama Sonikasi	Presentase Berat Atom		Perbandingan Ca/P
	Ca %	P %	
1 jam	25,31	14,07	1,79
2 jam	19,18	11,94	1,61
3 jam	22,95	13,95	1,65
4 jam	16,50	9,9	1,77

Dari Tabel 5 perbandingan Ca/P pada lama sonikasi 1 jam adalah 1,79. Jika dibandingkan dengan hidroksiapatit ideal, nilai Ca/P hasil sintesis hidroksiapatit dengan lama sonikasi 1 jam memiliki selisih

cukup besar. Hal ini dimungkinkan karena dengan lama sonikasi 1 jam  $H_3PO_4$  yang diteteskan ke larutan  $Ca(OH)_2$  belum bereaksi semuanya. Hal ini terlihat pula pada hasil XRD, bahwa hidroksiapatit yang terbentuk pada lama sonikasi 1 jam adalah 88% sedangkan 12% adalah  $CaCO_3$ . Pada lama sonikasi 2 jam, perbandingan Ca/P adalah 1,61. Nilai tersebut tidak jauh berbeda dengan nilai perbandingan Ca/P pada lama sonikasi 3 jam yaitu 1,65. Selisih keduanya adalah 0,04. Akan tetapi jika dibandingkan dengan Ca/P hidroksiapatit ideal yaitu 1,67, maka yang paling mendekati nilainya yaitu pada lama sonikasi 3 jam dengan selisih 0,02. Sedangkan pada lama sonikasi 4 jam nilai perbandingan Ca/P membesar yaitu 1,77.

Jika pada lama sonikasi 1 jam nilai Ca/P besar disebabkan karena  $H_3PO_4$  yang diteteskan ke larutan  $Ca(OH)_2$  belum bereaksi semuanya, pada lama sonikasi 4 jam ini nilai Ca/P besar dikarenakan terlalu lamanya waktu sonikasi yang menyebabkan suhu sonikasi pun meningkat sehingga dimungkinkan terdapat fosfat yang menguap. Dari ke empat variasi tersebut, perbandingan Ca/P yang mendekati nilai Ca/P hidroksiapatit yang ideal adalah pada lama sonikasi 3 jam. Dan dapat disimpulkan pula lama sonikasi berpengaruh terhadap perbandingan Ca/P hasil sintesis hidroksiapatit.

### **Vickers Hardness**

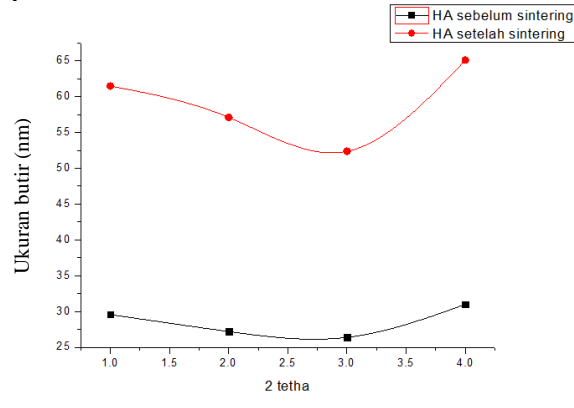
Vickers hardness merupakan uji kekerasan yang terdiri dari indentasi bahan uji dengan indenter berlian, dalam bentuk piramida yang tepat dengan dasar persegi dan sudut 136 derajat. Sebelum dilakukan pengujian *Vickers hardness*, serbuk hasil sintesis hidroksiapatit dipadatkan menjadi pelet berbentuk tablet. Kemudian hidroksiapatit berbentuk tablet tersebut di *sintering* dengan menggunakan furnace pada suhu 1200°C dengan lama penahanan 2 jam.

Pada tahap ini terlihat pula pengaruh sintering terhadap ukuran butir dari hidroksiapatit hasil sintesis. Ukuran butir hidroksiapatit setelah di sintering pada suhu 1200°C dengan lama penahanan 2 jam diunjukkan pada Tabel 6.

**Tabel 6 Ukuran Butir Hidroksiapatit Setelah Di Sintering Pada Suhu Suhu 1200°C**

Lama Sonikasi	FWHM (rad)	$\cos \theta_{FWHM}$	D (nm)
1 Jam	0,002453	0,9193	61,49
2 Jam	0,002492	0,9745	57,09
3 Jam	0,002717	0,9745	52,37
4 Jam	0,002184	0,9745	65,14

Jika dibandingkan dengan ukuran butir HA sebelum *sintering*, HA setelah *sintering* memiliki ukuran butir yang lebih besar seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Suhu sintering yang tinggi menyebabkan pertumbuhan ukuran butir



**Gambar 7 Kurva Perbandingan Ukuran Butir HA Sebelum Dan Setelah Sintering**

Dengan suhu sintering yang tinggi ini diharapkan hidroksiapatit memiliki struktur yang lebih rapat sehingga kekerasan *Vickers* lebih besar. Selain itu, tingginya suhu *sintering* menyebabkan pembentukan leher antar batas butir sehingga jarak antar butir semakin mengecil. Gambar 4.10 berikut ini adalah hidroksiapatit yang telah dipelet dan di *furnace*.

Pada tahap selanjutnya adalah proses pengujian dengan menggunakan *Vickers Hardness Mechine*. Pada pengujian ini, diambil empat titik pada masing-masing sampel. Hasil pengujian *Vickers Hardness* ditunjukkan pada Tabel 7.

**Tabel 7 Hasil Pengujian *Vickers Hardness***

Lama Sonikasi	<i>Vickers Hardness</i> (kg/mm <sup>2</sup> )
1 jam	469,2
2 jam	588,05
3 jam	640,08
4 jam	469,53

Tabel 7 menunjukkan bahwa nilai *Vickers Hardness* yang terbesar terjadi pada lama sonikasi 3 jam. Nilai *Vickers hardness* semakin besar seiring dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Akan tetapi ketika lama sonikasi 4 jam, nilai *Vickers Hardness* turun. Hal ini berkaitan dengan perbandingan Ca/P dari hidroksiaptit. Pada lama sonikasi 4 jam perbandingan berat atom Ca/P adalah 1,77. Sedangkan perbandingan Ca/P hidroksiapatit ideal adalah 1,67.

Berdasarkan penelitian Suryadi (2011), rasio molar Ca/P juga berpengaruh kepada sifat mekanik dari HA yang disintesis. Semakin besar rasio molar Ca/P maka kekuatan makin meningkat dan mencapai nilai maksimum disekitar rasio Ca/P ~ 1,67 (HA stokiometrik) dan tiba-tiba turun ketika rasio Ca/P > 1,67. Hal ini dikarenakan rasio molar Ca/P yang mendekati 1,67 memiliki distribusi partikel yang lebih homogen dibandingkan dengan rasio molar Ca/P yang lebih dari 1,67. Distribusi partikel yang homogen memiliki struktur yang lebih rapat dan jarak antar butir semakin mengecil sehingga nilai *Vickers hardness* akan lebih besar.

## KESIMPULAN

Nano Hidroksiapatit berhasil disintesis menggunakan bahan dasar batu calcite menggunakan metode sonokimia pada lama sonikasi 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Pada lama sonikasi 1 jam hidroksiapatit yang terbentuk hanya 88% dan 12 % masih berupa  $\text{CaCO}_3$ .

Peningkatan lama sonikasi mempengaruhi ukuran butir pada sintesis hidroksiapatit. Ukuran butir hidroksiapatit yang dihasilkan untuk lama sonikasi 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam berturut-turut adalah 29,56 nm, 27,20 nm, 26,37nm, 30,99 nm. Semakin lama waktu sonikasi, nilai ukuran butir hidroksiapatit semakin kecil. Akan tetapi ketika lama sonikasi dinaikkan menjadi 4 jam, ukuran butir kristal kembali membesar. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat waktu yang optimum untuk memperkecil ukuran butir kristal pada sintesis hidroksiapatit ini. Setelah melewati waktu optimum, maka ukuran butir kristal tidak dapat menjadi lebih kecil lagi tetapi justru kembali membesar.

HA setelah *sintering* memiliki ukuran butir yang lebih besar dibandingkan dengan ukuran butir HA sebelum *sintering*. *Ukuran butir HA setelah proses sintering berturut-turut adalah 61,49 nm, 57,09 nm, 52,37 nm, dan 65,14 nm.*

Selain ukuran butir, lama sonikasi mempengaruhi *vicker hardness* dari hidroksiapatit hasil sintesis. Nilai *vicker hardness* yang dihasilkan untuk lama sonikasi 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam berturut-turut adalah 469,2  $\text{kg/mm}^2$ , 588,05  $\text{kg/mm}^2$ , 640,075  $\text{kg/mm}^2$ , 469,525  $\text{kg/mm}^2$ . Semakin lama waktu sonikasi, nilai *vicker hardness* semakin besar. Akan tetapi pada lama sonikasi 4 jam nilai *vicker* kembali turun. Hal ini berkaitan dengan perbandingan Ca/P dari hidroksiapatit. Pada lama sonikasi 4 jam perbandingan berat atom Ca/P adalah 1,77. Sedangkan perbandingan Ca/P hidroksiapatit ideal adalah 1,67. rasio molar Ca/P juga

berpengaruh kepada sifat mekanik dari HA yang disintesis. Semakin besar rasio molar Ca/P maka kekuatan makin meningkat dan mencapai nilai maksimum disekitar rasio Ca/P ~ 1,67 (HA stokiometrik) dan tiba-tiba turun ketika rasio  $\text{Ca/P} > 1,67$ .

## SARAN

1. Pencucian hasil sintesis hidroksiapatit dilakukan berulang kali untuk menghilangkan warna merah muda akibat penetasan indicator phenolphthalein.
2. Pengkompresan atau pemadatan hasil sintesis hidroksiapatit sebaiknya menggunakan alat *automatic*, sehingga tekanan dapat dikontrol. Jika tekanan yang diberikan berbeda, maka akan mempengaruhi perubahan densitas hidroksiapatit. Nilai densitas akan mempengaruhi nilai dari *vicker hardness* hidroksiapatit.

## DAFTAR RUJUKAN

- Barandehafard, F., Keyanpour-Red, M., Hosseinnia, A., Kazemzadeh, M. R. V., and Hassanjani-Rossan, A. 2012. Sonochemical Synthesis of Hydroxyapatite and Fluoroapatite Nanosized Bioceramics. *Journal of Ceramic Processing Research*, 13(4): 437-440.
- Cunnife, G.M., O'Brien F.J., Partap S., Levingstone T.J., Stanton K.T., Dickson GR. 2010. The Synthesis and Characterization of Nanophase Hydroxyapatite Using A Novel Dispersant-Aided Precipitation Method. *Journal of Biomedical Materials Research*, 95(4):1142-9,
- Delmifiana, Betti & Astuti. 2013. Pengaruh Sonikasi Terhadap Struktur dan Morfologi Nanopartikel Magnetik Yang Disintesis dengan Metode Kopersipitasi. *Jurnal Fisika Unand*, 2(3).



- Karakaş A, Hazar Yoruç A.B, Ceylan D, Doğan M, Effect of Different Calcium Precursors on Biomimetic Hydroxyapatite Properties, *Acta Physica Polonica A*, 121: 236-239,
- Lestari, D., Sunarto, W., Susatyo, E., B. 2012. Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO<sub>2</sub> dengan Sonokimia Serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol. *Indonesian Journal of Chemical Science*.
- Nur, A., Martasari, D., L., Nurwijayanti, D., Affandi, S., Widjaja, A., Setyawan, H. 2013. Sintesis Hydroxyapatite Berukuran Nano dengan Metode Elektrokimia yang dibantu EDTA. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*.
- Poinern, G.E., Brundavanam, R.K., Mondinos, N., Jiang, Z. 2009. Synthesis And Characteritation Of Nanohydroxyapatite-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. .
- Suryadi, 2011. *Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah*. Tesis. Depok: Universitas Indonesia,.
- Yudyanto, Hartatiek, Diantoro, M., 2013. Sintesis Nano-Hydroxyapatit Berbahan Dasar Batuan Alam Calcite Druju Kabupaten Malang sebagai Biomaterial Fungsional Pengganti Tulang. *Jurnal Foton* .