

PENGARUH POROGEN TERHADAP STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS HIDROKSIAPATIT

Yustinus Purwamargapratala dan Sudaryanto

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - Badan Tenaga Nuklir Nasional

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

e-mail: pratala_yustinus@yahoo.com

Diterima: 18 Juni 2013

Diperbaiki: 1 Oktober 2013

Disetujui: 21 November 2013

ABSTRAK

PENGARUH POROGEN TERHADAP STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS HIDROKSIAPATIT.

Penelitian pengaruh porogen terhadap struktur dan konduktivitas hidroksiapatit telah dilakukan. Hidroksiapatit digunakan sebagai bahan pengganti tulang atau gigi. Transportasi ion dalam hidroksiapatit tersebut dipengaruhi oleh nilai konduktivitas. Hidroksiapatit berpori dapat dibentuk dengan cara penambahan porogen berupa polivinil alkohol (PVA), hidrogen peroksida (H_2O_2), etilen glikol (EG), dan polietilen glikol (PEG). Hidroksiapatit disintesis dari kalsium hidroksida dan asam fosfat dengan atau tanpa penambahan porogen melalui tahapan kalsinasi $900\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Hasil pengukuran difraksi sinar-X (XRD) yang dibandingkan dengan JCPDS No.011008 menunjukkan bahwa pola difraksi sinar-X hidroksiapatit hasil sintesis sama dengan bahan standar produk Aldrich yang menunjukkan penambahan porogen tidak mengubah struktur mikro hidroksiapatit. Ukuran partikel dan regangan hidroksiapatit semakin membesar dengan adanya penambahan konsentrasi porogen hidrogen peroksida, etilen glikol, polivinil alkohol, atau polietilen glikol sampai konsentrasi 2,5 %. Ukuran partikel dan regangan terbesar didapat pada penambahan porogen polietilen glikol 2,5 % yaitu sebesar 6,31 nm dan regangan 6,17. Penambahan porogen mengakibatkan kristalinitas hidroksiapatit akan semakin mengecil, kristalinitas terkecil terjadi pada penambahan polietilen glikol 2,5% yaitu sebesar 73%. Hasil analisis konduktivitas menggunakan Impedance Conductance Resistance (LCR) meter menunjukkan bahwa penambahan porogen dapat menurunkan konduktivitas hidroksiapatit. Konduktivitas terendah diperoleh pada penambahan porogen PEG 2,5 % yaitu $10^{-9,1099}\text{ S.cm}^{-1}$ dan konduktivitas tertinggi pada penggunaan polivinil alkohol 2,5 % yaitu $10^{-7,7383}\text{ S.cm}^{-1}$

Kata kunci: Hidroksiapatit, Porogen, Konduktivitas, Struktur

ABSTRACT

POROGEN EFFECT ON HYDROXYAPATITE STRUCTURE AND CONDUCTIVITY.

Investigation of porogen influence on the structure and conductivity of hydroxyapatite has been done. Hydroxyapatite is used as tooth or bone replacement material. Transportation of ions in the hydroxyapatite is influenced by the conductivity value. Porous hydroxyapatite can be formed by the addition of porogen in the form of polyvinyl alcohol (PVA), hydrogen peroxide (H_2O_2), ethylene glycol (EG), and polyethylene glycol (PEG). Hydroxyapatite was synthesized from calcium hydroxide and phosphoric acid with or without the addition of porogen through the stages of calcination 900°C for 4 hours. The results of X-ray diffraction measurements (XRD) which were compared with JCPDS No.011008 showed that X-ray diffraction pattern of synthesized hydroxyapatite same with standard materials Aldrich product, which means no change of the microstructure because of the porogen addition. Particle size and strain hydroxyapatite getting bigger with the addition of porogen concentration hidogen peroxide, ethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, or even up to a concentration of 2.5%. Largest particle size and strain obtained in the addition of polyethylene glycol porogen 2.5 % is equal to 6.31 nm and 6.17 of strain. The addition of porogen resulted in crystallinity of hydroxyapatite will become smaller, smallest crystallinity addition of polyethylene glycol occurred in 2.5 %, that is equal to 73%. The results of the analysis of conductivity using Impedance Conductance Resistance (LCR) meter showed that the addition of porogen can decrease the conductivity of hydroxyapatite. Lowest conductivity obtained on addition of PEG porogen was 2.5 % that is equal to $10^{-9,1099}\text{ S.cm}^{-1}$ and the highest conductivity was 2.5 % polyvinyl alcohol use is 10 to $10^{-7,7383}\text{ S.cm}^{-1}$.

Keywords: Hydroxyapatite, Porogen, Conductivity, Structure

PENDAHULUAN

Hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) merupakan salah satu material yang dapat digunakan sebagai pelapis tulang buatan. Material ini telah diakui sebagai bahan pengganti tulang dan gigi karena memiliki kemiripan dari segi biologis untuk jaringan tulang keras manusia [1, 2].

Hidroksiapatit yang cocok digunakan untuk melapisi implan tulang adalah hidroksiapatit berpori. Pori yang terbentuk berfungsi sebagai media pembentukan jaringan sel tulang yang tumbuh. Jaringan sel tulang baru akan tumbuh dalam pori-pori hidroksiapatit sehingga dapat meningkatkan regenerasi tulang dengan baik [3]. Hidroksiapatit berpori juga dapat berfungsi sebagai material pengisi patah tulang [4].

Hidroksiapatit berpori dapat digunakan untuk *loading* sel [5], pelepas obat (*drug releasing agents*) [6], analisis kromatografi [7], jaringan keras *scaffolds* [8] dan berbagai produk sel terapi seperti hormon, enzim, vaksin, dan asam nukleat yang dapat meningkatkan teknologi diagnosis dan pengobatan penyakit manusia, serta pemeliharaan dan penumbuhan sel mamalia secara *in vitro*.

Ukuran pori dapat dimodifikasi dengan melakukan rekayasa menggunakan senyawa organokation sebagai molekul pengarah struktur dan biasanya melalui proses hidrotermal. Ukuran pori ini akan mempengaruhi konduktivitas listrik bahan. Konduktivitas listrik adalah ukuran dari kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik. Jika suatu beda potensial listrik ditempatkan pada ujung-ujung sebuah konduktor, muatan-muatan Bergeraknya akan berpindah, menghasilkan arus listrik. Konduktivitas listrik σ didefinisikan sebagai ratio dari rapat arus J terhadap kuat medan listrik E :

$$J = \sigma E$$

Pada beberapa jenis bahan dimungkinkan terdapat konduktivitas listrik yang anisotropik. Lawan dari konduktivitas listrik adalah resistivitas listrik ρ yaitu:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Bahan porogen yang digunakan pada penelitian ini terdiri hidrogen peroksida, polivinil alkohol, etilen glikol, dan polietilen glikol. Polimer memiliki sifat biokompatibel, tidak beracun, dan biodegradabel [9].

Modifikasi pori dilakukan dengan mencampur hidroksiapatit dengan porogen tersebut dan mengkalsinasinya pada suhu 900 °C selama 4 jam.

Karakterisasi hasil sintesis dilakukan untuk menentukan fasa, ukuran partikel, regangan, kristalinitas, dan konduktivitas listrik hidroksiapatit.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kalsium hidroksida, asam fosfat, amonia, hidrogen peroksida (H_2O_2), polivinil alkohol (PVA), etilen glikol (EG), dan polietilen glikol (PEG) semua produk *proanalisis* MERCK. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah pengaduk-pemanas magnet, *furnace*, peralatan gelas, dan alat-alat karakterisasi.

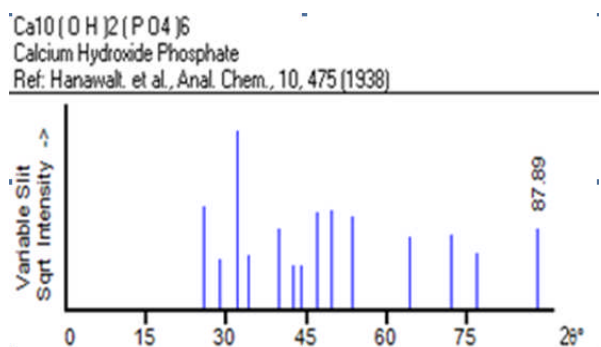
Cara Kerja

Larutan kalsium hidroksida direaksikan dalam *beaker glass* ditambah tetes demi tetes asam fosfat dengan perbandingan mol 1:1,6 sambil dilakukan pengadukan magnet 300 rpm dan pemanasan 70 °C selama 3 jam, selama proses dijaga kondisi keasaman pada pH 10. Pengadukan dilanjutkan sambil dilakukan pemanasan pada suhu 150 °C selama 2 jam. Dilakukan presipitasi sampai didapat *slurry* stabil dan dilakukan dekantasi. *Slurry* yang didapat ditambah porogen hidrogen peroksida, polivinil alkohol, etilen glikol, atau polietilen glikol masing-masing dengan konsentrasi 0,5%; 1,0%; 15%; 2,0%; dan 2,5%. Pengadukan dilakukan kembali selama 2 jam kemudian dikeringkan dengan *furnace* pada suhu 100 °C, pirolisis 300 °C, dan dikalsinasi pada suhu 900 °C selama 4 jam.

Hasil kalsinasi dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (*XRD*), *impedance conductance and resistance meter* (*LCR meter*), dan *Scanning Electron Microscope* (*SEM*).

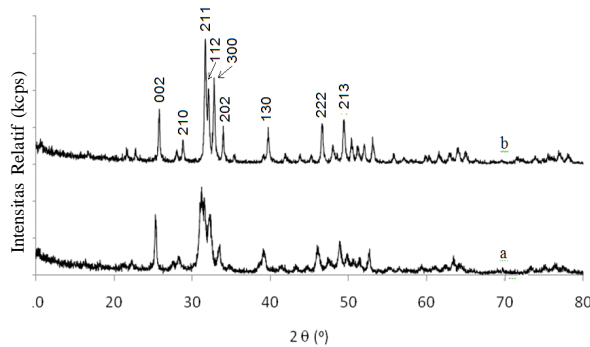
HASIL DAN PEMBAHASAN

Data hasil pengukuran difraksi sinar-X (*XRD*) dibandingkan dengan *data base JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)* kode PDF # 011008. Gambar 1. menunjukkan puncak-puncak difraksi sinar-X hidroksiapatit dari PDF #011008 dengan puncak tertinggi pada 2θ : 32,054°; 25,879°; 49,496°; 46,788°; 53,546°; 39,672°; 72,030°; dan 64,177°.



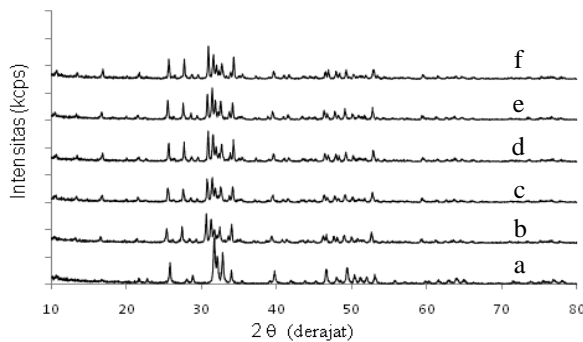
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X hidroksiapatit PDF # 011008 JCPDS.

Gambar 2(b) menunjukkan pola difraksi sinar-X hidroksiapatit produksi Aldrich nomor katalog 574791. Gambar 1 dan Gambar 2 menunjukkan bahwa hidroksiapatit hasil sintesis, yang diidentifikasi berdasarkan kedudukan puncak 2θ , mempunyai pola difraksi yang sama dengan hidroksiapatit produksi Aldrich dan sesuai pula dengan pola difraksi rujukan *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* yaitu PDF #0110088. Hal ini menegaskan bahwa hidroksiapatit berhasil disintesis menggunakan metode ini.

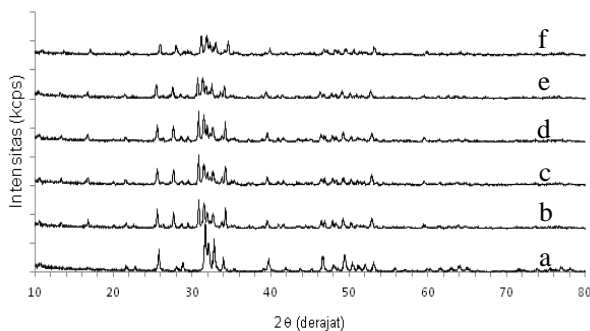


Gambar 2. Pola difraksi sinar-X hidroksiapatit (a). Hasil Sintesis (b). Aldrich nomor katalog 574791

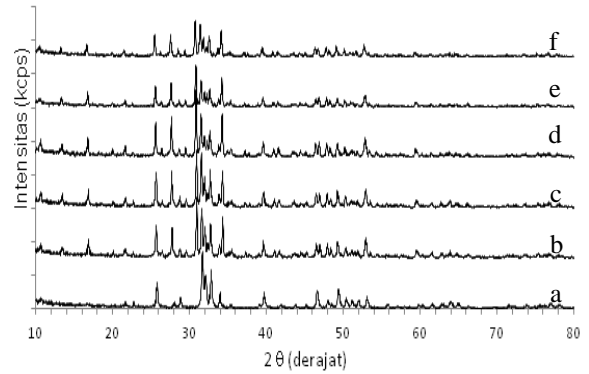
Pada Gambar 3-6 diperlihatkan pola difraksi sinar-X dari hidroksiapatit yang diporosi menggunakan porogen hidrogen peroksida, polivinil alkohol, etilen glikol, atau polietilen glikol dengan variasi konsentrasi.



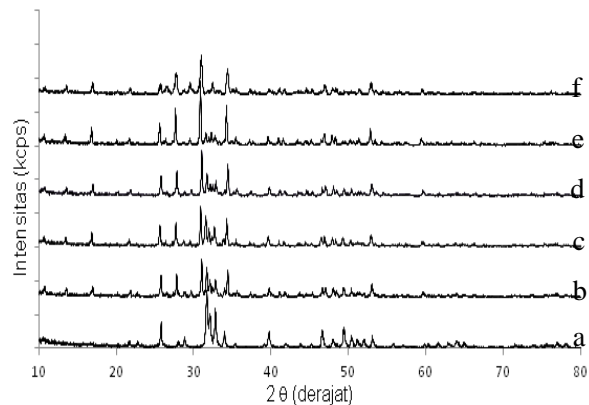
Gambar 3. Pola difraksi sinar-X hidroksiapatit tanpa dan dengan penambahan porogen (PVA) (a). 0% (b). 0,5%; (c). 1,0%; (d). 1,5%; (e). 2,0% dan (f). 2,5%



Gambar 4. Pola difraksi sinar-X hidroksiapatit tanpa dan dengan penambahan porogen hidrogen peroksida H_2O_2 (a). 0% (b). 0,5%; (c). 1,0%; (d). 1,5%; (e). 2,0% dan (f). 2,5%



Gambar 5. Pola difraksi sinar-X hidroksiapatit tanpa dan dengan penambahan porogen etilen glikol (EG). (a). 0% (b). 0,5%; (c). 1,0%; (d). 1,5%; (e). 2,0% dan (f). 2,5%



Gambar 6. Pola difraksi sinar-X hidroksiapatit tanpa dan dengan penambahan porogen polietilen glikol (PEG) (a). 0% (b).5%, (c).10%, (d).15%, (e).20%, (f).25%

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 3 hingga Gambar 6 menunjukkan bahwa struktur hidroksiapatit hasil sintesis yang tidak diporosi dan yang diporosi adalah sama. Hal ini terjadi pada hidroksiapatit yang diporosi dengan porogen hidrogen peroksida, polivinil alkohol, etilen glikol, atau polietilen glikol. Dapat dimengerti bahwa pada proses pemanasan sintering yang dilakukan sampai suhu $900\text{ }^\circ\text{C}$ padahal masing-masing porogen mempunyai titik didih sebesar $152\text{ }^\circ\text{C}$ (hidrogen peroksida); $228\text{ }^\circ\text{C}$ (polivinil alkohol); $197,6^\circ\text{C}$ (etilen glikol); dan $200\text{ }^\circ\text{C}$ (polietilen glikol). Dengan demikian pada saat dilakukan pemanasan sampai suhu *sintering* semua porogen terlepas dari hidroksiapatit, sehingga tidak mengandung porogen lagi.

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 4 menunjukkan bahwa hidroksiapatit hasil sintesis yang diporosi dengan polivinil alkohol (PVA) mempunyai pola difraksi yang sama dengan hidroksiapatit tidak diporosi, namun demikian terjadi pergeseran puncak-puncak difraksi (*Bragg Angles*) dengan pola pergeseran yang sama ke arah kiri (sudut difraksi menjadi lebih kecil). Pergeseran ini terjadi akibat *defect* yang meningkatkan regangan kisi pada partikel hidroksiapatit.

Pergeseran puncak pada penambahan konsentrasi polivinil alkohol sampai 2,5 % semakin besar, hal ini berkaitan dengan persamaan *Bragg Angels* :

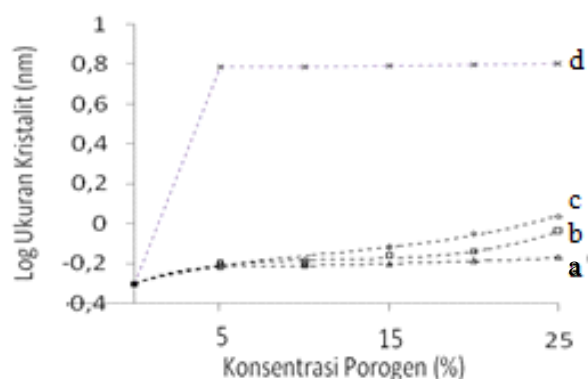
$$\beta \cos \theta \cdot \lambda^{-1} = 2 \eta \sin \theta \cdot \lambda^{-1} + 0,94 D^{-1}$$

dimana:

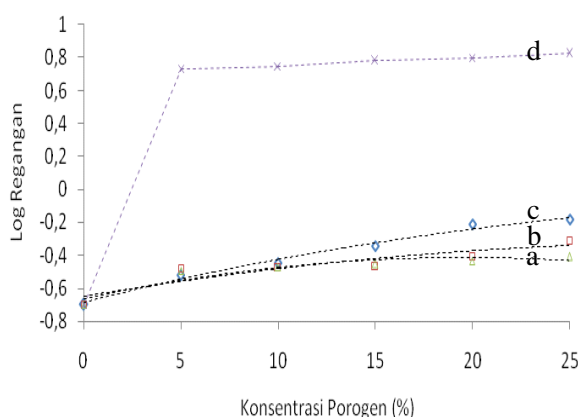
- β = Lebar puncak difraksi pada FWHM (radian)
- λ = Panjang gelombang sinar-X (1,5406 Å)
- D = Ukuran partikel (Å)
- η = Regangan kisi
- θ = Sudut *Bragg* (derajat)

FWHM = (full width at half maximum height) adalah lebar setengah tinggi puncak maksimum dari puncak difraksi sinar-X

Dengan membuat kurva hubungan $\beta \cos \theta \cdot \lambda^{-1}$ versus $\sin \theta \cdot \lambda^{-1}$, dapat ditentukan nilai regangan kisi (η) dan ukuran partikel (D) berdasarkan nilai intersep dan konstanta. Nilai regangan kisi dan ukuran partikel ditunjukkan pada Gambar 7 hingga Gambar 14.



Gambar 7. Pengaruh jenis dan konsentrasi porogen terhadap ukuran partikel hidroksiapatit. (a). dengan porogen etilen glikol (b). dengan porogen hidrogen peroksida (c). dengan porogen polivinil alkohol dan (d). dengan porogen polietilen glikol



Gambar 1. Pengaruh jenis dan konsentrasi porogen terhadap regangan hidroksiapatit (a). dengan porogen etilen glikol (b). dengan porogen hidrogen peroksida (c). dengan porogen polivinil alkohol (d). dengan porogen polietilen glikol

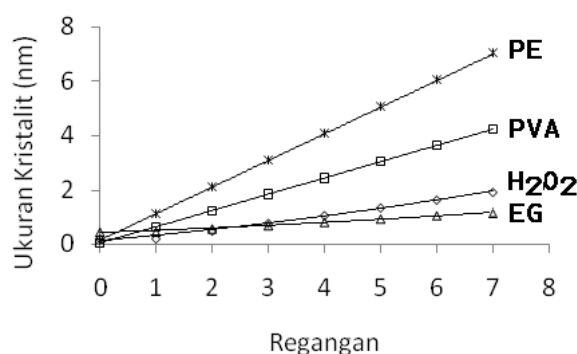
Gambar 7 hingga Gambar 8. memperlihatkan bahwa kenaikan konsentrasi porogen dapat meningkatkan ukuran partikel dan regangan kisi. Untuk konsentrasi porogen yang sama, hidroksiapatit yang diporosi polivinil alkohol mempunyai ukuran partikel paling kecil sedangkan yang diporosi dengan polietilen glikol mempunyai ukuran terbesar. Demikian pula regangan hidroksiapatit dengan porogen polivinil alkohol adalah terkecil dan dengan polietilen glikol mempunyai regangan terbesar.

Pada Tabel 1 terlihat bahwa perbesaran maksimum ukuran partikel dan regangan akibat penambahan polietilen glikol adalah terbesar dibandingkan porogen lain. Perbesaran ukuran partikel dipengaruhi oleh perbesaran regangan hidroksiapatit, semakin besar regangan maka semakin besar pula ukuran partikel, seperti diperlihatkan pada Gambar 9. Hal ini kemungkinan terjadi akibat berat molekul polietilen glikol adalah terbesar dibandingkan porogen lainnya.

Kristalinitas menunjukkan besarnya fraksi fasa dalam suatu bahan, hal ini menunjukkan tingkat keteraturan fasa dalam bahan. Derajat kristalinitas dihitung dengan membandingkan luas fraksi fasa terhadap terhadap jumlah fasa tersebut dan amorf dalam bahan.

Tabel 1. Pengaruh porogen terhadap perbesaran ukuran partikel hidroksiapatit

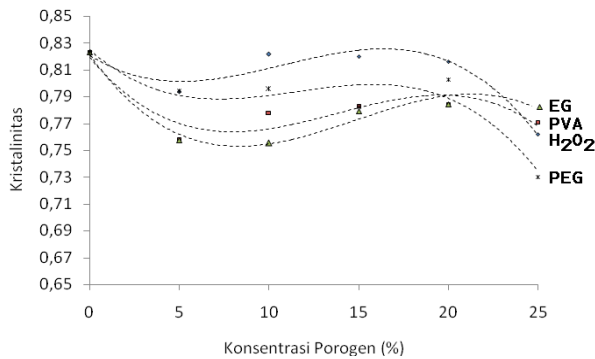
Porogen	Perbesaran maksimum ukuran partikel	Perbesaran maksimum regangan
etilen glikol	0,20 kali	0,91 kali
hidrogen peroksida	0,82 kali	1,09 kali
polivinil alkohol	1,19 kali	2,31 kali
polietilen glikol	11,6 kali	30,63 kali



Gambar 9. Pengaruh regangan terhadap ukuran partikel hidroksiapatit pada penambahan porogen polivinil alkohol (PVA), hidrogen peroksida (H₂O₂), etilen glikol (EG), dan polietilen glikol (PEG).

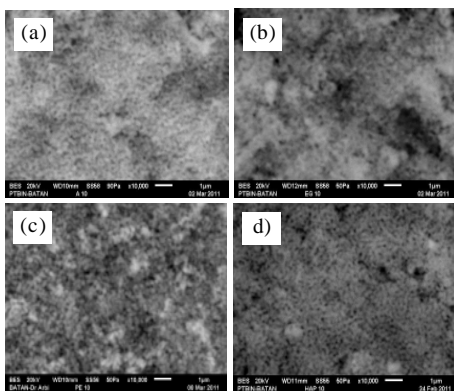
Gambar 10 menunjukkan bahwa penambahan porogen sampai 25 % akan menurunkan kristalinitas hidroksiapatit. Namun demikian pada penambahan porogen polietilen glikol (PEG) akan menghasilkan kristalinitas yang paling tinggi dibandingkan kristalinitas

yang dihasilkan pada penambahan porogen lain untuk konsentrasi yang sama, sedangkan penambahan etilen glikol (EG) menghasilkan kristalinitas paling kecil sampai 20%.

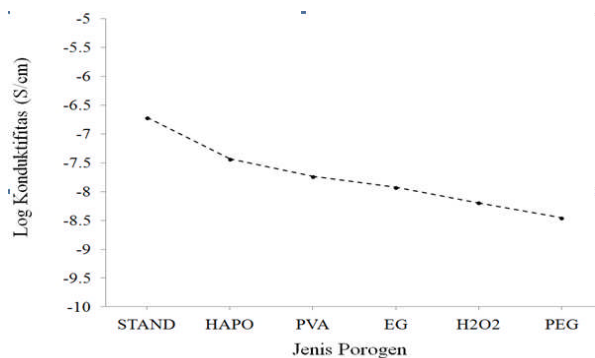


Gambar 10. Pengaruh konsentrasi terhadap kristalinitas hidroksiapatit pada penambahan porogen polivinil alkohol (PVA), hidrogen peroksida (H₂O₂), etilen glikol (EG), dan polietilen glikol (PEG).

Observasi morfologi menggunakan SEM seperti diperlihatkan pada Gambar 11, menunjukkan bahwa penambahan porogen menghasilkan terbentuknya pori-pori pada hidroksiapatit, yang tampak sebagai titik atau daerah hitam. Hal ini mendukung hasil pengamatan struktur mikro bahwa penambahan porogen menghasilkan penambahan regangan kisi.



Gambar 11. Observasi morfologi hidroksiapatit dengan porogen (a). PVA (b). H₂O₂ (c). EG (d). PEG.



Gambar 1. Konduktivitas hidroksiapatit berpori dengan penambahan porogen

Analisis konduktivitas yang dilakukan menggunakan *impedance conductance and resistance meter* (LCR meter) menunjukkan bahwa konduktivitas hidroksiapatit hasil sintering dengan penambahan porogen polietilen glikol (PEG) 2,5 % menghasilkan konduktivitas yang terendah yaitu ($10^{-9,1099}$ S.cm⁻¹) sedangkan tertinggi pada polivinil alkohol (PVA) 2,5 % yaitu $10^{-7,7383}$ S.cm⁻¹, seperti ditunjukkan pada Gambar 12. Hal ini dapat dimengerti bahwa bertambahnya ukuran pori partikel memberi peluang terjadinya pembesaran *defect* yang lebih besar. Dengan demikian hidroksiapatit dengan penambahan polietilen glikol yang mempunyai ukuran pori terbesar akan menghasilkan konduktivitas yang terkecil, sebaliknya hidroksiapatit dengan penambahan polivinil alkohol menghasilkan ukuran pori terkecil sehingga konduktivitasnya terbesar.

KESIMPULAN

Hidroksiapatit berpori dapat dibentuk dengan penambahan porogen berupa PVA, H₂O₂, EG, dan PEG. Hasil pengukuran difraksi sinar-X (*XRD*) yang dibandingkan dengan JCPDF No.01 1008 menunjukkan bahwa pola difraksi sinar-X hidroksiapatit hasil sintesis sama dengan bahan standar produk Aldrich dan rujukan JCPDF. Ukuran partikel dan regangan hidroksiapatit semakin membesar dengan adanya penambahan konsentrasi porogen hidrogen peroksida, etilen glikol, polivinil alkohol, atau pun polietilen glikol sampai konsentrasi 25 %. Ukuran partikel dan regangan terbesar didapat pada penambahan porogen polietilen 25 % yaitu sebesar 6,31 nm dan regangan 6,17. Penambahan porogen mengakibatkan kristalinitas hidroksiapatit akan semakin mengecil, kristalinitas terkecil terjadi pada penambahan polietilen glikol 25 % yaitu sebesar 73%. Penambahan porogen dapat menurunkan konduktivitas hidroksiapatit. Konduktivitas terendah diperoleh pada penggunaan porogen PEG 2,5 % yaitu $10^{-9,1099}$ S.cm⁻¹ dan tertinggi polivinil alkohol 2,5 % yaitu $10^{-7,7383}$ S.cm⁻¹.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada Bapak Drs. Sulistioso Giat S, MT. dan Bapak DR.Zainal Alim Mas'ud, DEA. atas segala bantuan dan diskusi yang telah diberikan.

DAFTAR ACUAN

- [1]. U. Vijayalakshmi, S. Rajeswari. "Preparation and characterization of microcrystalline hydroxyapatite using sol gel method." *Trends Biomater Artificial Organs*, vol.19(2), pp. 57-62, 2006.
- [2]. L. Xiangnan, C. Xioming, L. Shipu, P. Zhiming. "Synthesis and characterization of core-shell hydroxyapatite/chitosan biocomposite nanospheres." *Wuhan Univ Technol Mater*, vol. 25(2), pp. 252-256, 2010.

- [3]. C. Peniche, Y. Solis, N. Davidenko, R. Garcia. "Chitosan/hydroxyapatite-based composites." *Biotechnol Apl.*, vol. 27(3), pp. 202-210, 2010.
- [4]. I. Sopyan, M. Mel, S. Ramesh, K.A. Khalid. "Porous hydroxyapatite for artificial bone application." *Sci. Technol. Adva. Mat.*, vol. 8, pp. 116- 123, 2007.
- [5]. J. Enrione, F. Osorio, D. Lopez, C. Weinstein-Oppenheimer, M.A. Fuentes, R. Ceriani, D.I. Brown, F. Albornoz, E. Sánchez, P. Villalobos, R.A. Somoza, M.E. Young, And C.A. Acevedo, "Characterization Of A Gelatin/ Chitosan/ Hyaluronan Scaffold-Polymer." *Electronic Journal Of Biotechnology*, Vol. 13, No. 5, Sep. 2010
- [6]. R. Sun, Y. Lu, K. Chen. "Preparation and Characterization of Hollow Hydroxy-apatite Microspheres by Spray." *Engineering*, C 29, pp. 1088-1092, 2009.
- [7]. M.P. Ferraz, A.Y. Mateus, J.C. Sousa, F.J. Monteiro. "Nanohydroxyapatite Micros-pheres as Delivery System for Antibiotics: Release Kinetics, Antimicrobial Activity, and Interaction With Osteoblasts, Drying Method." *Materials Wiley Science and Inter Science*, pp. 994-1004, Jan. 2007
- [8]. R.R. Hassna, M. Ramay, Zhang, "Biphasic Calcium Phosphate Nanocom-posite Porous Scaffolds for Load-Bearing Bone Tissue Engineering." *Biomaterials*, vol. 25, pp. 5171-5180, 2004.
- [9]. S. Lakshmi, Nair, T. Cato, Laurencin, "Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery." *Adv. Biochem Engin/ Biotechnol*, vol. 102, pp. 47-90, Oct 2005.