



## Sintesis Komposit Hidroksiapatit-Lantanum Oksida (HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dengan Metode Hidrotermal secara In-Situ dan Ex-Situ

Geofanny S. Hutabarat, Dzikri T. Qodir, Hendri Setiawan, Atiek R. Noviyanti\*

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran  
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363

\*Corresponding Author

E-mail: [atiek.noviyanti@unpad.ac.id](mailto:atiek.noviyanti@unpad.ac.id)

DOI: 10.20961/alchemy.15.2.32062.287-301

Received 10 Juli 2019, Accepted 27 September 2019, Published 30 September 2019

### ABSTRAK

Hidroksiapatit (HA) Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> merupakan senyawa kalsium yang digunakan pada bidang ortopedi dan periodontal karena mineral ini merupakan penyusun utama dalam jaringan tulang dan gigi. Untuk dapat digunakan sebagai *graft* tulang dan tambal gigi, perlu dilakukan pengaturan kemurnian, kristalinitas dan ukurannya baik sebagai senyawa tunggal (HA) atau komposisinya. Pengaturan tersebut dapat dilakukan melalui proses sintesisnya. Pada penelitian ini HA disintesis dari CaO yang diisolasi dari cangkang telur ayam dengan metode kalsinasi pada suhu 1000 °C selama 5 jam, kemudian ditambahkan diammonium hidrogenfosfat. Sintesis komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dilakukan dengan dua metode hidrotermal dengan dua cara berbeda, yaitu secara *in-situ* dan *ex-situ*. Pada sintesis HA dengan metode *in-situ* dilakukan pencampuran bahan dalam satu tahap yaitu CaO, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dan 5% (b/b) lantanum oksida dengan perbandingan mol Ca/P=1,67 secara hidrotermal pada 230 °C selama 48 jam. Sintesis HA dengan metode *ex-situ* dilakukan dengan dua tahap yaitu mencampur CaO dan diammonium hidrogenfosfat untuk membentuk HA. Setelah HA terbentuk kemudian dilakukan sintesis komposit dengan penambahan lantanum oksida. Komposisi bahan dan kondisi reaksi metode *ex-situ* dilakukan dengan cara yang sama seperti metode *in-situ*. Hasil XRD dan FTIR menunjukkan terbentuknya komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dari kedua metode yang dilakukan. Namun kemurnian, kristalinitas dan ukuran komposit menunjukkan hasil yang berbeda. Karakteristik komposit yang dihasilkan dari metode *in-situ* lebih baik dibandingkan dengan metode *ex-situ*.

**Kata kunci:** *ex-situ*, hidroksiapatit, hidrotermal, *in-situ*, komposit, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ABSTRACT

**Synthesis of Hydroxyapatite-Lanthanum Oxide (HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Composite by In-Situ and Ex-Situ Hydrothermal Methods.** Hydroxyapatite (HA) Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> is a calcium compound used in the orthopedic and periodontal fields as the main constituent in bone and tooth tissue. Controlling the purity, crystallinity and size are necessary for HA as both as a single compound (HA) or its composite. This controlling can be done through the synthesis process. In this study, HA was synthesized from CaO which was isolated from chicken eggshells by calcination method at 1000 °C for 5 hours, then was added by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Synthesis of HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites was carried out by hydrothermal methods in two different ways, i.e *in-situ* and *ex-situ*. In the *in-situ* synthesis method, HA performed in one-step way, CaO, diammonium hydrogen phosphate and 5% (w/w) lanthanum oxide with a mole ratio of Ca/P = 1.67 are mixed directly, then reacted hydrothermally at 230 °C for 48. Meanwhile, the synthesis of HA by *ex-situ* method was carried out in two steps by mixing CaO and diammonium hydrogen phosphate to form HA followed by adding lanthanum oxide. The composition of the precursor and the reaction conditions of the *ex-situ* method were carried out in the same manner as in the *in-situ* method. The XRD and FTIR results show the formation of HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites from

both methods performed. However, the purity, the crystallinity, and the size of the composite show the different results. Composite characteristics produced from the in-situ method are better than the ex-situ method.

**Keywords:** *ex-situ*, composite, hydroxyapatite, hydrothermal, *in-situ*, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## PENDAHULUAN

Khusus komposit Hidroksiapatit (HA) telah lama digunakan sebagai biomaterial penambal gigi karena memiliki sifat estetika dan keamanan yang lebih baik dibandingkan amalgam (Lavigueuer & Zhu, 2012), (Bartonickova *et al.*, 2017). Untuk dapat diaplikasikan sebagai biokeramik penambal gigi, komposit HA harus memiliki ukuran butir yang sesuai, hal ini dapat diatur melalui proses sintesisnya (Bozkurt *et al.*, 2015).

Bahan baku yang dapat digunakan untuk membuat HA banyak ditemukan di alam, misalnya batu kapur (Jamarun *et al.*, 2015), cangkang telur (Zhang *et al.*, 2011), batu karang (Hu *et al.*, 2001), dan kulit kerang (Lee *et al.*, 2014). Pada penelitian ini digunakan cangkang telur ayam sebagai bahan dasar sumber kalsium pada pembuatan HA. Hal ini dikarenakan potensi limbah cangkang telur ayam di Indonesia cukup besar. Berdasarkan data Badan Pusat Statistika (BPS) Indonesia pada tahun 2017 (Statistik Subdirektorat Pariwisata, 2018), konsumsi telur ayam di Indonesia dapat mencapai 7,46 miliar butir dalam setahun. Tingginya angka konsumsi ini dapat meningkatkan limbah cangkang telur ayam. Penggunaan cangkang telur sebagai prekursor HA akan meningkatkan pemanfaatan limbah cangkang telur. Lapisan luar cangkang telur padat dan keras, karena kandungan kalsiumnya (Ca) tinggi, yaitu sebesar 96% (Oliveira *et al.*, 2013). Mineral kalsium (Ca) yang terdapat pada cangkang telur ayam berbentuk karbonatnya (CaCO<sub>3</sub>) (Wardani *et al.*, 2015). Pemilihan bahan dasar HA dari bahan alam yang telah disebutkan sebelumnya pada umumnya akan menentukan cara sintesisnya.

Metode-metode sintesis yang sering digunakan untuk menghasilkan HA adalah metode hidrotermal, sol-gel, irradiasi ultrasonik, irradiasi *microwave* dan pengendapan (Waheed *et al.*, 2015). Metode hidrotermal merupakan metode yang paling tepat untuk mendapatkan hasil dengan kualitas yang baik, kemurnian, reaktivitasnya, dan perolehan yang tinggi. Metode ini juga tergolong sederhana dan murah dalam pengerjaannya. Selain itu, penelitian sebelumnya melaporkan bahwa HA yang dihasilkan dengan metode hidrotermal paling homogen (Sitohang *et al.*, 2016). Untuk meningkatkan kinerja HA pada berbagai bidang aplikasi biasanya ditingkatkan dengan cara membentuk kompositnya.

Bahan komposit yang digunakan untuk campuran HA untuk material gigi diantaranya polimer (Chao *et al.*, 2015) dan oksida logam (Bozkurt *et al.*, 2015). Komposit

HA dengan polimer biasanya memiliki beberapa kelemahan diantaranya adalah sifat mekanik (Mahn, 2013) dan tingginya penyusutan polimer pada jangka panjang (Pires *et al.*, 2009). Oleh karena oksida logam dipilih sebagai bahan komposit HA. Pembentukan komposit HA dengan oksida logam dapat meningkatkan sifat mekanik tanpa menurunkan biokompatibilitasnya (Gautam *et al.*, 2017). Beberapa oksida logam yang telah digunakan dalam komposit HA diantaranya, alumina oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), strontium karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ), zirconia oksida ( $\text{ZrO}_2$ ) dan lantanum oksida ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) (Gautam *et al.*, 2017).

$\text{La}_2\text{O}_3$  merupakan oksida logam yang sering digunakan pada aplikasi biomedis karena tidak beracun, tidak menyebabkan iritasi, tidak menyebabkan sensitifitas terhadap sel tubuh, tidak memiliki toksisitas akut dan tidak berpotensi untuk terjadinya mutasi (Brabu *et al.*, 2014). Pada penelitian lainnya komposit HA dengan lantanum oksida tidak beracun pada jaringan tulang dan mampu meningkatkan sifat biologisnya yang ditunjukkan rendahnya tingkat disolusi terhadap asam (Lou *et al.*, 2015). Menurut Gerber *et al.*, (2012),  $\text{La}_2\text{O}_3$  juga dapat menghambat pertumbuhan bahkan mematikan mikroba seperti *Escherichia coli*, *Staphylococcus carnosus*, *Penicillium roqueforti* dan *Chlorella vulgaris*.  $\text{La}_2\text{O}_3$  mengikat gugus fosfat dengan kuat sehingga mikroba tidak dapat bertahan hidup pada kondisi ini. Studi secara *in vitro* menunjukkan dosis oral  $\text{LD}_{50}$  dari  $\text{La}_2\text{O}_3$  pada mencit lebih besar dari 8500mg/kg berat badan (Lim, 2015). Dengan alasan tersebut di atas maka dipilih lantanum oksida sebagai bahan pengomposit HA, dengan mempertimbangkan ukuran partikel yang dihasilkan.

Metode hidrotermal dua tahap (cara *ex-situ*) dan satu tahap (*in-situ*) untuk sintesis komposit HA dari cangkang telur ayam sudah dikembangkan pada penelitian sebelumnya (Nurlaela *et al.*, 2013), dengan karakteristik yang berbeda. Sebagai contoh, penelitian yang dilakukan Verma *et al.*, 2005, sifat kimia dan struktur komposit nanopartikel hidroksiapatit/asampoliakrilik/polikaprolakton yang dipreparasi secara *in-situ* dan *ex-situ* jauh berbeda. Hasil yang berbeda juga ditunjukkan oleh penelitian lainnya (Liu, et. Al, 2005) komposit untuk aplikasi *drug delivery* yaitu hidroksiapatit/bovine serum albumin yang disintesis dengan cara *in-situ* memiliki kemampuan melepas obat dengan lebih lambat pada pH tinggi dibandingkan dengan komposit yang sama hasil sintesis dengan cara *ex-situ*. Berdasarkan paparan tersebut, maka penelitian ini akan mengamati perbedaan komposit yang dihasilkan dengan metode hidrotermal secara *in-situ* dan *ex-situ* pada preparasi komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$ , serta efisiensi dari kedua metode tersebut.

## METODE PENELITIAN

Penelitian ini terdiri atas beberapa tahapan, yaitu pengisolasian kalsium dari cangkang telur ayam, sintesis hidroksiapatit, preparasi komposit hidroksiapatit-lantanum oksida (HA; hasil isolasi dari cangkang telur ayam- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Aldrich 99,99%) secara *in-situ* dan *ex-situ*, analisis komposisi, struktur dan dengan alat-alat XRF (Rigaku Nex CG), XRD (Bruker D8 *Advanced*), FTIR (PerkinElmer Spectrum 100 ) dan SEM-EDS. Refinement struktur HA dan komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ditentukan dengan piranti lunak *Hihgscoreplus*. Kristalinitas HA dan komposit ditentukan dengan metode X<sub>s</sub> pada persamaan 1 (Sa *et al.*, 2017). Prediksi ukuran butir komposit dilakukan dengan piranti lunak *ImageJ* pada mikrograf SEM komposit.

$$CI = \left( \frac{0,24}{\beta_{002}} \right)^3 \quad (1)$$

### Isolasi Kalsium dari cangkang telur ayam

Pada proses ini limbah cangkang telur ayam dibersihkan dari sisa kotoran dan membran yang masih menempel dengan cara melepaskannya menggunakan akuades. Limbah cangkang telur ayam yang sudah dibersihkan didiamkan pada udara terbuka selama 24 jam. Limbah cangkang telur yang sudah kering kemudian dihaluskan sampai ukuran lolos 100 mesh, kemudian dikalsinasi pada tungku (Naberterm 3000) pada 1100 °C selama 5 jam, dengan kecepatan kenaikan suhu 5 menit per 25 °C. Serbuk putih yang dihasilkan dikarakterisasi dengan XRF, yang kandungan terbesarnya diketahui adalah kalsium oksida (Tabel. 1). Produk yang dihasilkan kemudian dinamai “CaO”. Rendemen yang diperoleh dihitung menggunakan persamaan 2 dan kadar sampel yang teroksidasi dihitung menggunakan persamaan 3.

$$\% \text{ rendemen} = \frac{m_{\text{praktis}}}{m_{\text{awal}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$LOI = \frac{m_{\text{yang hilang}}}{m_{\text{awal}}} \times 100\% \quad (3)$$

**Tabel 1.** Hasil analisis cangkang telur ayam setelah kalsinasi menggunakan XRF.

Komponen	Komposisi (%)
MgO	1,17
K <sub>2</sub> O	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
CuO	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29
SO <sub>3</sub>	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19
<b>CaO</b>	<b>97,8</b>
SiO <sub>2</sub>	0,16

### **Sintesis Komposit Hidroksiapatit-Lantanum Oksida secara In-situ**

Serbuk CaO ditambahkan pada larutan diammonium hidrogenfosfat (Merck Cas No. 7783-28-0) dengan perbandingan mol Ca:P 1,67 sebagai bahan pembentuk HA kemudian ditambahkan 5% b/b lantanum oksida (Aldrich, 99,99%) sebagai pembentuk kompositnya secara langsung. Campuran dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan dalam oven pada 230 °C selama 48 jam, sebagai proses pembentukan komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> secara hidrotermal. Padatan yang terbentuk disaring dan dicuci menggunakan akuades hingga pH netral. Untuk menghilangkan air, komposit dipanaskan pada 110 °C selama 24 jam dan dilanjutkan dengan proses sintering pada 1100 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 10 °C per menit untuk meningkatkan kristalinitasnya. Struktur dan morfologi komposit masing-masing dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR, dan SEM-EDX.

### **Sintesis Komposit Hidroksiapatit-Lantanum Oksida secara Ex-situ**

Berbeda dengan metode *in-situ*, pada metode secara *ex-situ* penambahan bahan pangkomposit yaitu lantanum oksida dilakukan setelah HA terbentuk. HA disintesis terlebih dahulu dengan mereaksikan serbuk CaO dengan larutan diammoniumhidrogen fosfat dengan perbandingan mol Ca:P 1,67. Campuran dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan pada suhu 230 °C selama 48 jam. Padatan yang dihasilkan disaring dan dicuci menggunakan akuades hingga pH netral. Untuk menghasilkan komposit kemudian dilakukan penambahan lantanum oksida dan direaksikan kembali secara hidrotermal dengan pemanasan pada 230 °C selama 48 jam. Proses pada tahap berikutnya dan karakterisasi dilakukan dengan cara yang sama dengan komposit yang dihasilkan secara *in-situ*, setelah produk disinter terlebih dahulu.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Karakterisasi Hidroksiapatit**

Rendemen CaO yang diperoleh sebanyak 54,75%, artinya komponen cangkang telur ayam yang teroksidasi adalah 45,25%, dihitung dengan persamaan (2) dan (3). Komponen yang tersisa setelah kalsinasi (54,75%), merupakan komponen yang stabil pada suhu 1000 °C, yang terdiri atas CaO = 97,8%; MgO = 1,17% dan sisanya merupakan oksida lain (Tabel 1).

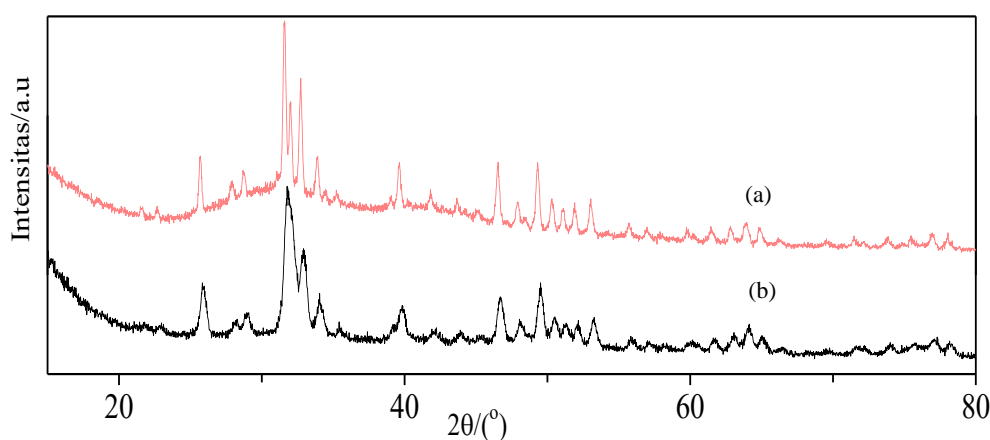
Pada sintesis hidroksiapatit secara hidrotermal dengan suhu 230 °C digunakan 0,0989 mol CaO dan 0,0591 mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> yang secara teoritis akan diperoleh HA sebanyak

9,9855 g. Secara praktis diperoleh rendemen sebanyak 9,0185 g sehingga rendemen yang diperoleh yaitu 90,31%. Perbedaan rendemen hasil sintesis dengan teoritis dapat disebabkan terbentuknya senyawa lain. Dugaan mekanisme reaksi antara CaO dan  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  tercantum pada persamaan (4) (Azis *et al.*, 2015):



### Karakterisasi struktur HA dengan XRD dan FTIR

Analisis difraktogram XRD HA dilakukan untuk mengetahui struktur HA dan fasa yang terbentuk. Perbedaan karakteristik HA dan HA setelah sintering juga dianalisis dengan XRD (Gambar 1).

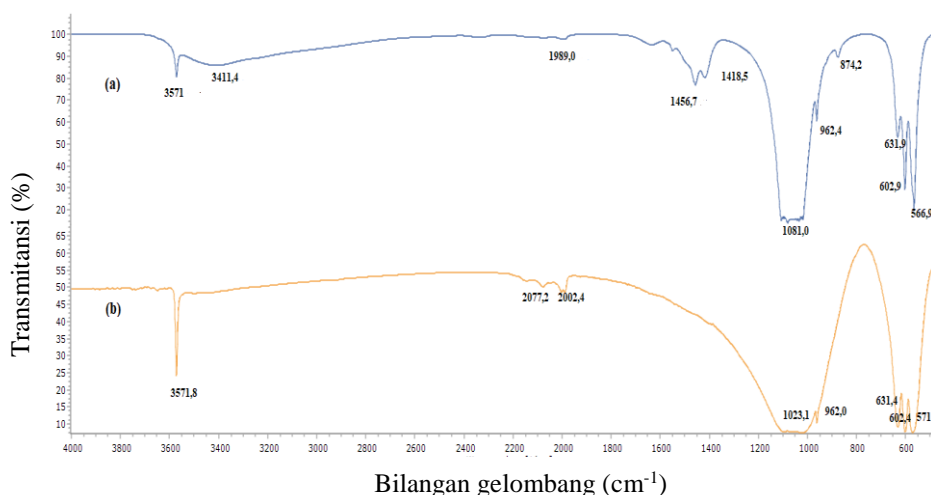


**Gambar 1.** Difraktogram XRD untuk (a) HA dan (b) HA setelah sintering.

Pada kedua difraktogram ditemukan puncak khas pada  $2\theta = 31,78$  dan  $31,56$ , puncak yang sama ditemukan untuk  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA) dengan nomor ICSD 98-016-9498. Hal ini menunjukkan sintesis HA berhasil dilakukan, dengan bantuan piranti lunak *highscoreplus* diketahui adanya fasa lain yaitu *whitlockite* (0,3%) dan *portlandite* (0,2%), dengan grup ruang HA yaitu  $P6_3/m$  ( $a=b= 9,4269 \text{ \AA}$  dan  $c= 6,8838 \text{ \AA}$ ). Berdasarkan analisis XRD, proses sintering pada HA, mengakibatkan munculnya fasa baru yaitu  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  merujuk pada ICSD 98-005-6312. Adanya fasa  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  yang terdeteksi menurunkan kadar HA yang dihasilkan, namun pengaruh ini dapat diabaikan karena jumlahnya relatif kecil. Seperti pada umumnya pada padatan, proses sintering meningkatkan ketajaman puncak utama HA, hal ini menandakan adanya peningkatan kristalinitas HA.

Keberadaan gugus fungsi yang terdapat pada HA dikarakterisasi dengan FTIR untuk melengkapi analisis struktur hasil XRD. Spektrum FTIR HA ditunjukkan pada Gambar 2, dengan puncak-puncak muncul pada bilangan gelombang  $566,9$ ;  $602,9$ ;  $962,4$  dan  $1081 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi gugus fosfat, sementara puncak pada bilangan gelombang  $631,9$ ;

dan 3571,4 cm<sup>-1</sup> merupakan puncak karena tekuk dan regangan gugus O-H. Puncak pada bilangan gelombang 1456,7; 874,2; dan 1418,5 cm<sup>-1</sup> dihasilkan karena adanya gugus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, yang diduga disebabkan terbentuk karena adanya reaksi antara HA dan CO<sub>2</sub> (Gautam *et al.*, 2017).



**Gambar 2.** Spektrum FT-IR (a) HA (b) HA setelah sintering pada 1100 °C.

Gugus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dan O-H tidak muncul pada spektrum FTIR HA setelah sintering pada 1100°C yang ditandai dengan hilangnya puncak pada 874,2 cm<sup>-1</sup> dan 3411,4 cm<sup>-1</sup>. Suhu tersebut memungkinkan lepasnya gugus-gugus tersebut dari struktur HA. Secara keseluruhan gugus fungsi pada spektrum HA dicantumkan dalam Tabel 2.

**Tabel 2.** Hasil Analisis FTIR HA Hasil Sintesis

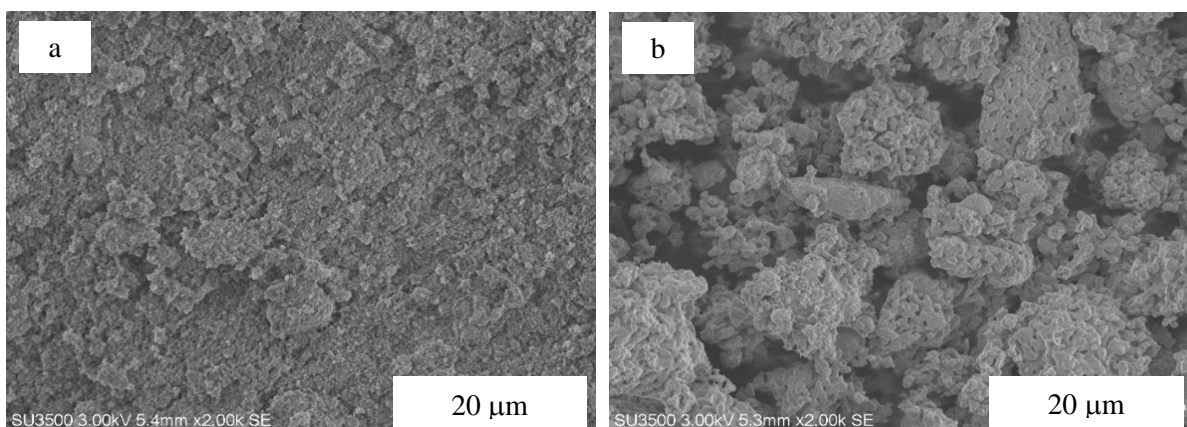
No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang HA/cm <sup>-1</sup>	Bilangan Gelombang HA kalsinasi/ cm <sup>-1</sup>
1	Regangan PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	566,9; 962,4	571,3; 962
2	Regangan asimetri PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1081	1023,1
3	Tekuk asimetri PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	602,9	602,4
4	Regangan O-H bebas	3571,4	3571,8
5	O-H terikat	3411,4	2077,2 dan 2002,4
6	Tekuk O-H	631,9	631,4
7	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1456,7; 874,2; 1418,5	—

Sementara itu, puncak yang lebar ditunjukkan oleh gugus fosfat yang menyebabkan pengamatan gugus karbonat pada 1456,7 dan 1418,5 cm<sup>-1</sup> tidak dapat dilakukan. Pada 2077,2 dan 2002,4 cm<sup>-1</sup> merupakan puncak untuk gugus O-H yang mungkin terjebak pada kisi kristal. Hilangnya gugus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dan O-H pada HA yang disintering menyebabkan

perubahan konsentrasi fosfat secara relatif yang akan merubah rasio Ca/P (Gautam *et al.*, 2017).

### Morfologi HA

Morfologi HA dianalisis dengan SEM, sementara itu kandungan unsur-unsur yang terdapat dalam HA secara semikuantitatif dapat diprediksi dengan EDS. Mikrograf SEM HA ditunjukkan pada Gambar 3.



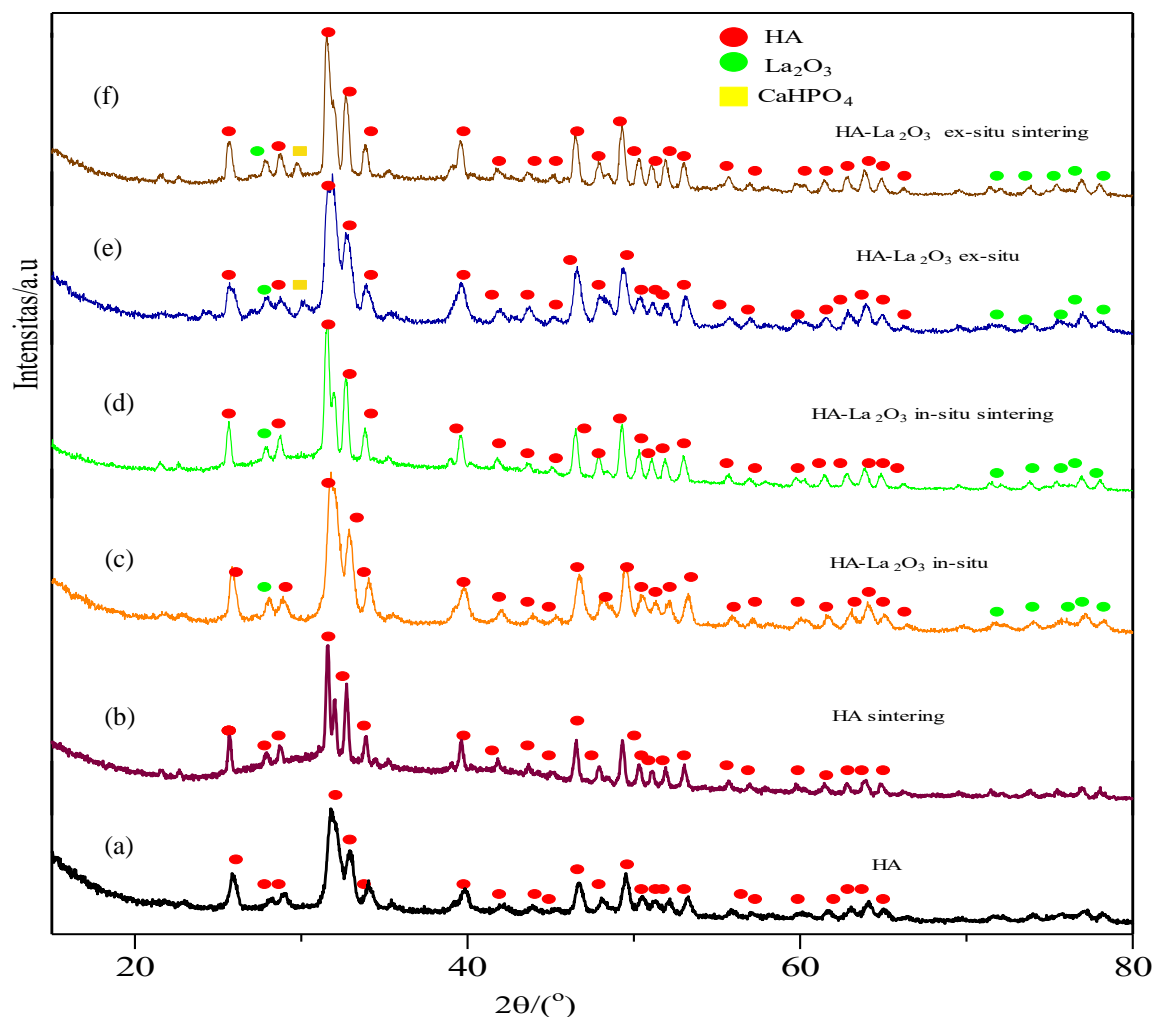
**Gambar 3.** Mikrograf SEM HA (a) sebelum kalsinasi dan (b) setelah dikalsinasi.

Morfologi HA sebelum kalsinasi (a) membentuk aglomerat, tapi aglomerasi nampak bertambah pada HA yang sudah dikalsinasi (b), dengan bentuk molekul bulat. Komposisi unsur-unsur berdasarkan karakterisasi EDS adalah sebagai berikut; Ca 33,82%, karbon 10,20% dengan perbandingan Ca/P = 1,74. Sementara itu rasio Ca/P untuk hidroksiapatit setelah sintering yaitu 1,82 dengan kandungan Ca sebesar 38,67% dan karbon sebesar 5,34%. Perbedaan komposisi ini dimungkinkan karena perbedaan daerah yang diamati saat pengambilan gambar, namun perbedaan masih dalam batas yang diperbolehkan.

### Karakterisasi Struktur Komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Untuk pembentukan komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> digunakan HA yang belum disintering, dengan alasan perbandingan Ca/P (1,74) mendekati Ca/P seharusnya yaitu 1,67. Pada penelitian ini dilakukan dua cara yang berbeda untuk preparasi komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yaitu cara *ex-situ* dan *in-situ* yang perbedaannya sudah dijelaskan pada metode penelitian. Selain itu juga dilakukan analisis XRD pada dua komposit yang disintering dan tidak disintering. Hal ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh perbedaan kedua cara tersebut terhadap struktur, kemurnian dan kristalinitas komposit yang dihasilkan. Difraktogram XRD HA dan komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ditunjukkan pada Gambar 4.





**Gambar 4.** Difraktogram (a) HA (b) HA sesudah sintering (c) komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *in-situ* (d) komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *in-situ* sesudah sintering (e) komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *ex-situ* (f) komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *ex-situ* sesudah disintering.

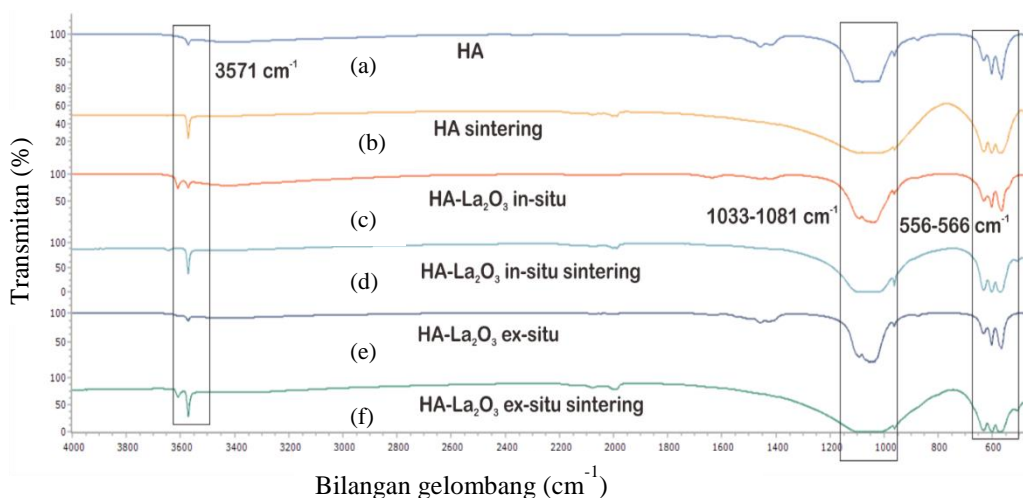
Terbentuknya komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  dengan cara *in-situ* ditandai dengan adanya puncak pada  $2\theta = 31,7^\circ$  khas untuk puncak HA, sementara puncak khas untuk  $\text{La}_2\text{O}_3$   $2\theta = 27,9^\circ$ , sebelum dan sesudah disintering. Kristalinitas komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  meningkat dari 76,4%. Sementara itu puncak khas tertinggi untuk HA pada difraktogram HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *ex-situ* sebelum sintering berada pada  $2\theta = 31,6^\circ$  dan  $2\theta = 31,5^\circ$  untuk komposit sesudah sintering, sementara puncak khas untuk  $\text{La}_2\text{O}_3$   $2\theta = 27,6^\circ$ . Tidak ada perubahan yang signifikan untuk puncak-puncak khas HA dan  $\text{La}_2\text{O}_3$  pada komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  yang disintesis *in-situ* dan *ex-situ*. Keberadaan lantanum oksida dikonfirmasi dengan difraktogram lantanum oksida standar yaitu ICSD 98-005-6771. Namun peningkatan kristalinitas komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  sebelum dan sesudah sintering lebih tinggi yaitu 80% dibandingkan dengan hasil cara *in-situ*.

Perbedaan kemurnian komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang dihasilkan dengan metode *ex-situ* dan *in-situ* adalah adanya fasa sekunder lain yaitu kalsium hidrogen fosfat (dikonfirmasi dengan ICSD 98-041-1737) pada *ex-situ* yang ditandai dengan munculnya puncak pada 2θ = 31,5°. Perbedaan lainnya dari sintesis *in-situ* dan *ex-situ* yaitu ukuran kristal serta parameter kisi dari komposit yang ditunjukkan pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Karakteristik komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasil sintesis

Senyawa	Struktur	Grup Ruang	a=b/ Å	c/ Å	V/ Å <sup>3</sup>	Ukuran Kristal, ~31,5°/ Å	Densitas Teroretis/ (g.cm <sup>-3</sup> )
HA-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>Ex-situ</i>	Heksagonal	P 6 <sub>3</sub> /m	9.429647	6.881449	529.92	148.7933	3.16
HA-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>In-situ</i>			9.418933	6.876278	528.32	162.7787	3.16

Perubahan struktur HA menjadi komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> juga dilengkapi dengan karakterisasi gugus fungsi dengan FT-IR. Spektra FT-IR komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebelum dan sesudah disintering yang dihasilkan dengan cara *in-situ* dan *ex-situ* ditunjukkan pada Gambar 5.



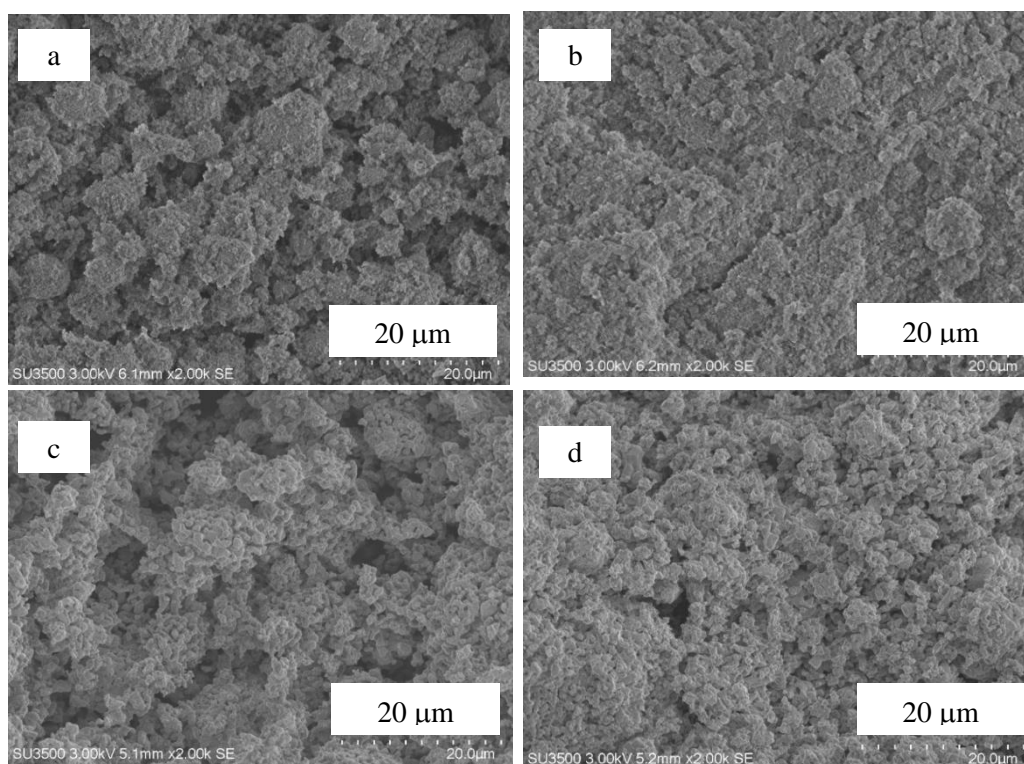
**Gambar 5.** Spektra FT-IR (a) HA (b) HA sesudah sintering (c) komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in-situ* (d) komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in-situ* sesudah sintering (e) komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *ex-situ* (f) komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *ex-situ* sesudah disintering.

Spektrum HA dan komposit HA memiliki kemiripan serapan untuk tiap gugusnya. Hal ini teramati untuk regangan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> untuk pada 556-566,6 cm<sup>-1</sup>, regangan asimetri PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> berada pada 1033-1081 cm<sup>-1</sup>, regangan OH bebas berada pada 3571 dan 3610 cm<sup>-1</sup>, dan serapan khas karbonat yang teridentifikasi untuk HA dan kompositnya. Puncak yang tajam pada bilangan tersebut menandakan tidak adanya ikatan hidrogen antar molekulnya. Perbedaan serapan regangan asimetri dimungkinkan karena interaksi La dengan gugus PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Gautam *et al.*, 2017). Puncak serapan OH bebas pada spektrum komposit setelah disintering

berada pada  $3572\text{ cm}^{-1}$ , artinya serapan OH bebasnya lebih kuat dibandingkan dengan spektrum pada komposit sebelum sintering. Serapan OH terikat masih teridentifikasi untuk HA sintering pada  $2002,4$  dan  $2077,2\text{ cm}^{-1}$ . Serapan karbonat pada HA dan komposit setelah sintering tidak dapat diamati karena serapan yang lebar untuk  $\text{PO}_4^{3-}$  (serapan asimetri). Regangan  $\text{PO}_4^{3-}$  untuk semua sampel setelah sintering mengalami peningkatan bilangan gelombang pada  $571,4 - 571,6\text{ cm}^{-1}$ . Kesimpulan perbedaan spektrum komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  tidak signifikan, namun sedikit perbedaan akan terlihat pada puncak sekitar  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  yang melebar bila komposit disintering.

### Morfologi Komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$

Perbedaan morfologi komposit karena perbedaan metode preparasinya diamati dengan SEM. Morfologi permukaan material dipengaruhi karakteristik fisik seperti bentuk pori dan kerapatan yang akan juga mempengaruhi sifat mekaniknya (Gautam *et al.*, 2017), seperti kuat tekan dan kekerasan. Kuat tekan dan kekerasan komposit merupakan parameter-parameter yang diperhatikan untuk aplikasinya, terutama sebagai bahan tambal gigi dan graf tulang. Mikrograf SEM komposit ditunjukkan pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Morfologi SEM komposit (a) HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *in-situ* (b) HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *ex-situ* (c)  $\text{La}_2\text{O}_3$  *in-situ* setelah sintering dan (d) HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  *ex-situ* setelah sintering.

Seperti material pada umumnya, perlakuan sintering akan meningkatkan kerapatan dan ukuran butirnya, begitu pula yang terjadi pada komposit HA- $\text{La}_2\text{O}_3$  yang dihasilkan dengan cara *in-situ* dan *ex-situ*. Dengan bantuan piranti lunak *ImageJ* ukuran, HA- $\text{La}_2\text{O}_3$

yang dihasilkan dengan cara *in-situ* dan *ex-situ* setelah disintering, secara berturut-turut adalah 0,027 dan 0,046  $\mu\text{m}$ . Rata-rata ukuran HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in-situ* sedikit lebih kecil dibandingkan dengan hasil *ex-situ*. Namun, bentuk butir keduanya hampir sama, tidak bisa dibedakan. Analisis semi kuantitatif SEM-EDS juga dilakukan untuk mengetahui kandungan pada sampel dan perbandingan mol antara Ca dan P (Tabel 4).

**Tabel 4.** Kandungan unsur-unsur pada komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasil karakterisasi EDS.

No	Unsur	Persen unsur					
		Komposit HA-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in-situ/ %	Komposit HA-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in-situ sintering/%	Komposit HA-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ek-situ/%	Komposit HA-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ek-situ sintering/%	HA sintering /%	HA /%
1	Kalsium (Ca)	37,34	36,54	38,44	33,46	38,67	33,82
2	Fosfor (P)	16,82	16,11	17,27	15,70	16,46	15,04
3	Magnesium (Mg)	–	0,56	0,63	0,60	–	–
4	Karbon (C)	4,02	1,96	–	2,55	5,34	10,20
5	Lantanum (La)	0,99	0,92	2,74	2,09	–	–
6	Oksigen (O)	40,83	43,91	40,93	45,60	39,54	40,94
7	Rasio Ca/P	1,72	1,76	1,73	1,65	1,82	1,74

Berdasarkan hasil EDS, keberadaan unsur-unsur pada HA dan komposisinya tidak merata. Magnesium pada komposit ada dalam jumlah yang kecil dan hanya terdeteksi pada komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang dihasilkan secara *in-situ* yang sudah disintering dan *ex-situ*. Karbon terdeteksi pada semua sampel kecuali pada komposit *ex-situ*. Keberadaan karbon pada sampel dapat disebabkan adanya senyawa lain yang mungkin ada dan terbentuk selama proses sintesis, seperti karbonatapatit. Perbedaan hasil komposisi unsur-unsur sangat dimungkinkan terjadi, karena beberapa alasan, yang pertama adalah keterbatasan EDS mengidentifikasi secara semikuantitatif, kesamaan tingkat energi yang dihasilkan tiap unsur dapat menyebabkan kesalahan penerjemahan unsur-unsur yang seharusnya. Alasan kedua, sangat dimungkinkan secara keseluruhan sampel komposit tidak homogen, keberadaan unsur-unsur disetiap area yang diamati tidak sama. Berdasarkan hasil EDS perbandingan Ca/P dari semua komposit berada pada perbandingan yang sesuai ( $1,65 \leq \text{Ca/P} \leq 1,82$ ), mengacu pada ISO 13779-1:2008 tentang spesifikasi hidroksiapatit untuk implan tulang.

## KESIMPULAN

Berdasarkan karakterisasi XRD, FT IR dan SEM-EDX dapat disimpulkan bahwa komposit HA-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dengan metode hidrotermal secara *in-situ* memiliki kemurnian dan kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan hasil secara *ex-situ*. Perbedaan ukuran butir yang dihasilkan juga diamati pada metode hidrotermal secara *in-situ* menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil. Selain itu, sintesis komposit dengan cara *in-situ* lebih efisien karena dapat menghemat energi dan biaya.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Dikti melalui program PKM-PE 2019 No. kontrak 1563/UN6.1.1/KM/2019 dan PDUPT No. 2789/UN6.D/LT/2019 atas dukungan dana pada penelitian ini. Terimakasih pula kepada Nur Akbar telah membantu analisis kristalinitas sampel HA.

## DAFTAR PUSTAKA

- Azis, Y., Novesar, J., Zultiniar, Syukri, A., and Hadi, N., 2015. Synthesis of Hydroxyapatite by Hydrothermal Method from Cockle Shell (*Anadara granosa*). *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(5), 798–804.
- Bartonicikova, E., Vojtisek, J., Tkacz, J., Porizka, J., Masilko, J., Moncekova, M., and Parizek, L., 2017. Porous HA / Alumina Composites Intended for Bone-tissue Engineering. *Materiali in Tehnologije/Materials and Technology*. 51, 631–636.
- Bozkurt, Y., Pazarlioglu, S., Gokce, H., Gurler, I., and Salman, S., 2015. Hydroxyapatite Lanthanum Oxide Composites. *Acta Physica Polonica A*. 127, 1407–1409.
- Brabu, B., Haribabu, S., Revathy, M., Anitha, S., Thangapandiyan., Navaneethakrishnan, K. R., Gopalakrishnan, Murugan, S. S., and Kumaaravel., 2015. Biocompatibility Studies on Lanthanum Oxide Nanoparticles. *Toxicology Research*. 4, 1037–1044.
- Chao, S. C., Ming-Jia, W., Nai-Su, P., and Shiow-Kang, Y., 2015. Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite Microspheres for Hard Tissue Repair. *Materials Science and Engineering C*. 57, 113–122.
- Gautam, C. R., Kumar, S., Mishr, V. K., and Biradar, S., 2017. Synthesis, Structural and 3-D Architecture of Lanthanum Oxide Added Hydroxyapatite Composites for Bone Implant Applications: Enhanced Microstructural and Mechanical Properties. *Ceramics International*. 43, 14114–14121.
- Gerber, L. C., Moser, N., Luechinger, N. A., Stark, W. J., and Grass, R. N., 2012. Phosphate Starvation as An Antimicrobial Strategy: The Controllable Toxicity of Lanthanum Oxide Nanoparticles. *Chemical Communications*. 48, 3869–3871.
- Hu, J., Russell, J. J., Ben-Nissan, B., and Vago, R., 2001. Production and Analysis of Hydroxyapatite from Australian Corals via Hydrothermal Process. *Journal of Materials Science Letters*. 20(1), 85–87.

- Jamarun, N., Asril, A., Zulhadjri, Z., Azharman, T., and Permata, S., 2015. Effect of Hydrothermal Temperature on Synthesize of Hydroxyapatite from Limestone through Hydrothermal Method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 7(6), 832–837.
- Lavigueur, C. and Zhu, X. X., 2012. Recent Advances in The Development of Dental Composite Resins. *Royal Society of Chemistry Advances*. 2, 59.
- Lee, S. W., Balázs, C., Balázs, K., Seo, D. hyun, Kim, H. S., Kim, C. H., and Kim, S. G., 2014. Comparative Study of Hydroxyapatite Prepared from Seashells and Eggshells as a Bone Graft Material. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 11(2), 113–120.
- Lim, C., 2015. Toxicity of Two Different Sized Lanthanum Oxides in Cultured Cells and Sprague-Dawley Rats. *Toxicological Research*. 31, 181-189.
- Liu, T. -Y., Chen, S. -Y., Liu, D. -M., and Liou, S. -C., 2005. On the Study of BSA-loaded Calcium-deficient Hydroxyapatite Nano-carriers for Controlled Drug Delivery. *Journal of Controlled Release* . 107, 112-121.
- Lou, W., Dong, Y., Zhang, H., Jin, Y., Hu, X., Ma, J., Liu, J., and Wu, G., 2015. Preparation and Characterization of Lanthanum-incorporated Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates. *International Journal of Molecular Sciences*. 16(9), 21070–21086.
- Mahn, E., 2013. Clinical Criteria for The Successful Curing of Composite Material RevclA/-Nica Periondoncia. *Implantol Y Rehabil Oral*. 6, 148-153.
- Nurlaela, A., Dewi, S. U., Dahlan, K., and Soejoko, D. S., 2013. Pemanfaatan Limbah Cangkang Telur Ayam dan Bebek Sebagai Sumber Kalsium Untuk Sintesis Mineral Tulang. *Jurnal Pendidikan Fisika Indonesia*. 10, 81-85.
- Oliveira, D. A., Benelli, P., and Amante, E. R. 2013. A Literature Review on Adding Value to Solid Residues: Egg Shells. *Journal of Cleaner Production*. 46, 42-47.
- Rodriguez-Lugo, V., Salinas-Rodriguez, E., Vazquez, R. A. Aleman, K., and Rivera, A. L., 2017. Hydroxyapatite Synthesis from A Starfish and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate using a Hydrothermal Method. *Royal Society of Chemistry*. 7, 7631-7639.
- Sa, Y., Guo, Y., Feng, X., Wang, M., Li, P., Gao, Y., Yang, X., and Jiang, T., 2017. Are Different Crystallinity-Index-Calculating Methods of Hydroxyapatite Efficient and Consistent?. *New Journal of Chemistry*. 41(13), 5723–5731.
- Sitohang, F., Yelmida, A., and Zultiniar., 2016. Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Kulit Telur Ayam Ras Melalui Metode Hidrotermal. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*. 3, 1-7.
- Statistik Subdirektorat Pariwisata ed., 2018. *Kajian Konsumsi Bahan Pokok 2017*. Jakarta: BPS RI.
- Pires, C. P. P., Drubi, B. F., Casemiro, L. A., Garcia, L. D. F. R., and Consani, F. D. C. P., 2009. Polymerization Shrinkage Stress of Composite Photoactivated by Different Light Source. *Brazial Dental*. 20, 319-324.
- Verma, D., Katti, K., and Katti, D., 2006. Experimental Investigation of Interfaces Inhydroxyapatite/Polyacrylic Acid/Polycaprolactone Composites using Photoacoustic FTIR Spectroscopy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 77A(1), 59–66.

- Waheed, S., Sultan, M., Jamil, T., and Hussain, T., 2015. Comparative Analysis of Hydroxyapatite Synthesized by Sol-gel, Ultrasonication and Microwave Assisted Technique. *Materials Today: Proceedings*. 2, 5477–5484.
- Wardani, N. S., Ahmad, F., and Irdoni., 2015. Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Telur dengan Metode Presipitasi. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*. 2, 1-6.
- Zhang, Y., Liu, Y., Ji, X., Banks, C. E., and Song, J., 2011. Flower-like Agglomerates of Hydroxyapatite Crystals formed on an Egg-shell Membrane. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 82(2), 490–496.