

# Sintesis Partikel Komposit Magnetit/Hidroksiapatit Menggunakan Metode Hidrotermal

Lilis Suriani<sup>1</sup>, Ahmad Fadli<sup>2</sup>, Fajril Akbar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, <sup>2</sup>Dosen Jurusan Teknik Kimia,  
Laboratorium Material dan Korosi

Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau  
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5 Simpang Baru, Panam,  
Pekanbaru 28293

Email : lilissuriani43@gmail.com

## ABSTRACT

*Magnetite/hydroxyapatite composites can be applied in biomedical fields such as drug delivery, orthopedics, protein adsorption/release, hyperthermia therapy, and solid phase extraction from plasmid DNA. The purpose of this study was to study the effect of reaction temperature and hydroxyapatite ratio on the crystallinity, crystal size, particle size, magnetism and morphology of the composites of magnetite/hydroxyapatite synthesized using the hydrothermal method. Composites were synthesized from 2 mmol of FeCl<sub>3</sub>, 4 mmol of citrate and 6 mmol of urea which were dissolved in 40 ml of distilled water and stirred at 300 ppm using a magnetic stirrer for 15 minutes, then added 7.5 g/L polyethylene glycol and commercial hydroxyapatite of various concentrations (70%, 80% and 90%) and stirred again for 1 hour. Then the suspension was put into a hydrothermal container and in the oven at a temperature of 200°C, 220°C, and 240°C for 12 hours. The magnetite/hydroxyapatite composite particles obtained were then characterized by X-ray Diffraction (XRD), and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The magnetite particles produced are cubically shaped and hydroxyapatite were hexagonally shaped. The increase in reaction temperature from 200°C to 240°C at the concentration of magnetite are 10% increased the crystals size of magnetite from 22,87 nm to 24,162 nm and crystal size of hydroxyapatite increased from 26,456 nm to 27,8 nm. While the increase in the concentration of magnetite in composite from 10% and 30% at 240°C increased the crystal size of magnetite from 24,162 nm to 27,472 nm, decreased the crystal size of hydroxyapatite from 27,8 nm to 26,288 nm. Magnetite/hydroxyapatite composite were superparamagnetic with coercivity 0,2 Oe and saturation magnetization (Ms) 4,2 emu/g.*

**Keywords:** composite, drug delivery system, hydrothermal, hydroxyapatite, magnetite

## 1. Pendahuluan

Kanker merupakan salah satu penyakit yang sangat berbahaya dan menjadi penyebab kematian tertinggi di dunia. Menurut *World Health Organization* (WHO) (2017), pada tahun 2012 terdapat 14.067.894 kasus kanker dan 8.201.575 kematian yang meningkat pada tahun 2015 yaitu 17,5 juta kasus kanker yang menyebabkan 8,8 juta kematian (16%) akibat kanker diseluruh

dunia. Pada tahun 2017 hampir 9 juta orang meninggal di seluruh dunia akibat kanker dan akan terus meningkat hingga 13 juta orang per tahun di 2030. Menurut Kementerian Kesehatan Republik Indonesia (KemenkesRI) (2017), prevalensi penyakit kanker di Indonesia juga cukup tinggi, yaitu 0,14% jumlah penduduk.

Teknologi terbaru yang sedang dikembangkan dalam bidang medis adalah *drug delivery system* (DDS). *Drug delivery*

*system* adalah *system* penghantaran obat langsung ke target dengan menggunakan *carrier* (Juliano dan Akhtar, 1992). *Carrier* yang intensif digunakan untuk *drug delivery system* adalah magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) merupakan nanopartikel yang digunakan secara intensif untuk aplikasi biomedis seperti *magnetic resonance imaging* (MRI), pemisah sel, *biosensing*, *drug delivery* dan terapi hipertermia pada kanker. Magnetit memiliki koersivitas rendah, superparamagnetis tinggi, suhu *curie* yang rendah, dan memiliki sifat *low toxicity* pada tubuh. Sifat superparamagnetis tinggi menyebabkan magnetit mudah di kendalikan dengan menggunakan medan magnet eksternal menuju sel target kanker dan juga mampu dipisahkan dari lingkungan sel target. Oleh karena itu magnetit dianggap material yang menguntungkan dalam aplikasi *biomedical* khususnya *drug delivery system* (Govindan dkk., 2017). Akan tetapi penggunaan langsung magnetit untuk aplikasi biomedis sangat tidak disarankan karena *biofouling* magnetit dalam plasma darah yang menyebabkan aglomerasi dan segregasi oleh *retikuler system endotel* dan apabila magnetit terkontak langsung dengan sel atau jaringan tubuh dapat menyebabkan stress oksidatif sel. Sehingga dibutuhkan material yang *biocompatible* untuk melapisi magnetit. Terdapat beberapa modifikasi melapisi permukaan magnetit dengan menggunakan keramik dan polimer. Namun lapisan polimer dapat dengan mudah larut karena perubahan pH, suhu, reaksi kimia atau enzimatis dan mudah larut dalam cairan tubuh (Mondal dkk., 2017). Komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  yang dihasilkan dipelajari pengaruh suhu sintesis dan rasio HA terhadap sifat kristalinitas, ukuran partikel, ukuran kristal, sifat magnet dan morfologi untuk bisa di aplikasikan dalam bidang *biomedic* khususnya *drug delivery system*.

## 2. Metode Penelitian

### 2.1 Bahan Baku

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*) sebagai agen pembentuk magnetit, urea (*Merck*), hidroksiapatit komersial ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), natrium sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (*Merck*), polietilen glikol (PEG) 1000 (99%) (*Merck*), aquades dan etanol 98% (*Merck*) sebagai pencuci.

### 2.2 Peralatan yang digunakan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu wadah hidrotermal, neraca analitik, *magnetic stirrer*, oven, magnet, spatula, gelas ukur 100 ml, gelas kimia 100 ml, gelas ukur 10 ml, cawan penguap serta alat karakterisasi seperti XRD, dan VSM.

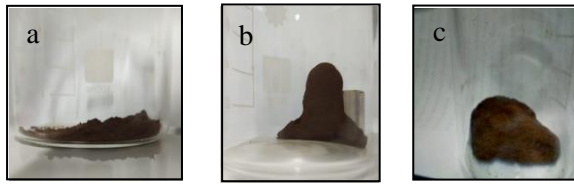
### 2.3 Sintesis Komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$

Komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  disintesis menggunakan metode hidrotermal. Sebanyak 0,54g  $\text{FeCl}_3$ , 1,176 g natrium sitrat, dan 0.361 g urea dilarutkan dalam 40 mL akuades kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan pengadukan 300 rpm selama 15 menit kemudian ditambahkan 0,3 g PEG dan hidroksiapatit dengan berbagai persentase (90 %, 80 %, 70 %) sambil diaduk selama satu jam, lalu dimasukkan ke dalam wadah hidrotermal. Wadah hidrotermal dimasukkan ke dalam oven dan diatur pada berbagai temperatur (200°C, 220°C dan 240°C,) selama 12 jam. Endapan berwarna coklat gelap yang terbentuk dipisahkan dengan magnet, kemudian dicuci dengan akuades dan etanol, lalu dikeringkan pada oven dengan suhu 120°C selama 12 jam.

## 3. Hasil dan Pembahasan

Terbentuknya komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  secara kualitatif dicirikan dengan partikel berwarna coklat yang dapat berinteraksi

dengan medan magnet seperti yang terlihat pada Gambar 3.1.



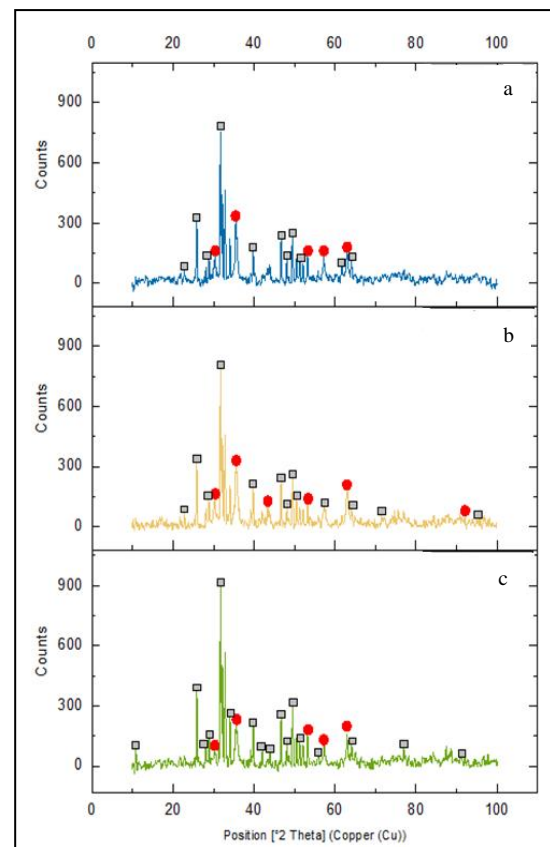
**Gambar 3.1** Partikel Komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  Berinteraksi dengan Magnet (a) Sebelum Berinteraksi dengan Magnet, (b) Bertinteraksi dengan Magnet, (c) Setelah Berinteraksi dengan Magnet

Ketika didekatkan dengan medan magnet luar, komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  berinteraksi dengan magnet dan tertarik sempurna (Gambar 3.1 b). Sifat magnet komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  muncul saat didekatkan dengan medan magnet luar kemudian hilang pada saat medan magnet diijuhkan (Gambar 3.1 c). Hal ini menunjukkan bahwa komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  memiliki sifat paramagnetik.

### 3.1 Pengaruh Suhu Reaksi Hidrotermal dan Perbandingan Konsentrasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ Terhadap Ukuran Kristal dan Kristalinitas

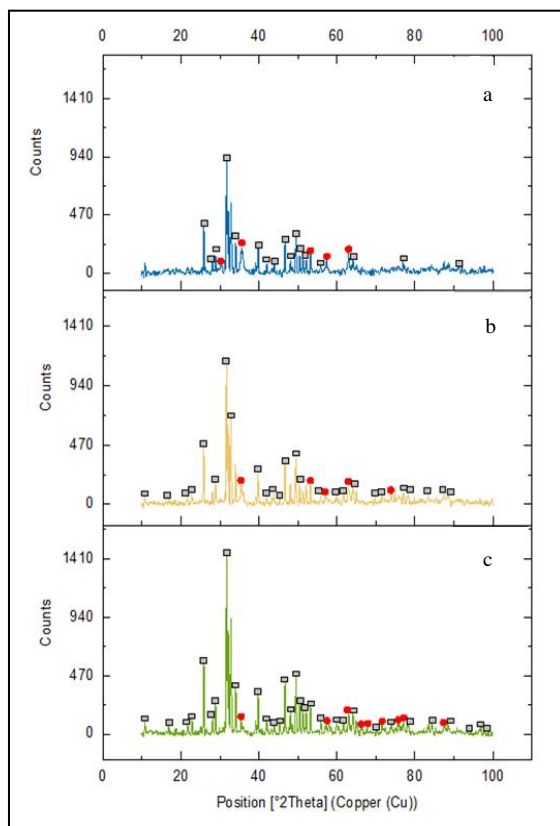
Puncak yang tinggi menunjukkan bahwa sampel memiliki kristalinitas tinggi dan puncak yang lebar menunjukkan bahwa sampel berukuran nanometer (Hariyanto dkk., 2018). Gambar 3.2 menunjukkan pola difraktogram komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  dengan perbandingan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  30/70% pada suhu reaksi  $200^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  dan  $240^\circ\text{C}$ , Gambar 3.3 menunjukkan pola difraktogram komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  dengan perbandingan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  30/70%, 20/80% dan 10/90% pada suhu reaksi  $200^\circ\text{C}$ . Posisi puncak dan intensitas dari puncak refleksi pada sampel dikonfirmasi bahwa struktur kristal dari magnetit dan hidroksiapatit masing-masing adalah *cubic* dan *hexagonal* yang cocok dengan pola XRD standar magnetit dan hidroksiapatit (ICDD).

Gambar 3.2 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi hidrotermal, difraktogram hidroksiapatit yang dihasilkan menunjukkan adanya suatu kecenderungan pada penurunan intensitas puncak hidroksiapatit yang mengindikasikan semakin menurunnya kristalinitas dari hidroksiapatit, hal ini terjadi karena adanya penambahan PEG mengurangi agregasi nukleasi sehingga menurunkan kristalinitas hidroksiapatit (Govindan dkk., 2014). Difraktogram magnetit yang dihasilkan menunjukkan adanya peningkatan intensitas puncak yang mengindikasikan semakin meningkatnya kristalinitas dari magnetit. Intensitas puncak komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  tertinggi dihasilkan pada  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  10/90% pada suhu reaksi  $200^\circ\text{C}$  dengan intensitas 1.410 Counts.



**Gambar 3.2** Difraktogram Komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  dengan Perbandingan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  30/70% pada Suhu (a)  $240^\circ\text{C}$ , dan (b)  $220^\circ\text{C}$ , (c)  $200^\circ\text{C}$

Gambar 3.3 menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi magnetit dalam komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA menurunkan intensitas puncak dari hidroksiapatit yang mengindikasikan semakin menurunnya kristalinitas dari hidroksiapatit. Iwasaki dkk., (2013) dan Murakami dkk., (2008) menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi magnetit menurunkan intensitas puncak hidroksiapatit menurun. Intensitas puncak magnetit mengalami kenaikan dengan meningkatnya konsentrasi magnetit didalam komposit.



**Gambar 3.3** Difraktogram Komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA pada Suhu 200°C, dengan Perbandingan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA (a) 30/70%, (b) 20/80%, dan (c) 10/90%

Posisi puncak dan intensitas dari puncak refleksi pada sampel dikonfirmasi bahwa struktur kristal dari magnetit dan hidroksiapatit masing-masing adalah *cubic* dan *hexagonal* yang cocok dengan pola XRD standar magnetit dan hidroksiapatit (ICDD). Difraktogram sinar-X pada Gambar 3.2 dan Gambar 3.3 menunjukkan

bahwa komposit yang dihasilkan terdiri dari dua senyawa murni yaitu magnetit dan hidroksiapatit, tanpa terdeteksi reaktan-reaktan yang digunakan. Hal ini mengindikasikan bahwa metode hidrotermal yang dilakukan pada penelitian ini memiliki kinerja dan selektivitas yang baik dalam mensintesis komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA. Selain itu, proses pencucian dan pengeringan pada tahap akhir proses sintesis telah berhasil menghilangkan sisa-sisa reaktan yang masih tertinggal pada komposit.

Ukuran kristal partikel ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer yaitu:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (4.1)$$

Nilai K dan  $\lambda$  adalah ketetapan yang sudah diketahui yaitu K = 0,9 dan  $\lambda$  = 0,1541 nm dengan  $\beta$  adalah FWHM (*full width at half maximum*), dan  $\theta$  adalah *diffraction angel* sehingga diameter kristal (D) partikel magnetit dan hidroksiapatit dapat ditentukan seperti yang terlampir pada Tabel 4.1

**Tabel 4.1** Ukuran Kristal (D) Magnetit dan Hidroksiapatit untuk Masing-Masing Sampel

Temperatur (°C)	Sampel			Ukuran Kristal (nm)	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HA (%)	Hidroksiapatit	Magnetit		
200	10/90	26,456	22,870		
	20/80	26,261	24,638		
	30/70	25,927	25,698		
220	10/90	27,429	23,132		
	20/80	26,663	25,447		
	30/70	26,137	26,702		
240	10/90	27,800	24,162		
	20/80	27,103	25,534		
	30/70	26,288	27,479		

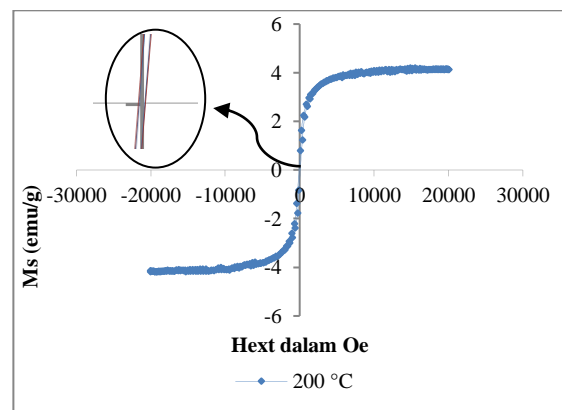
Tabel 4.1 menunjukkan bahwa diameter kristal magnetit dan hidroksiapatit terus mengalami kenaikan ukuran diameter

dengan meningkatnya suhu reaksi hidrotermal, kenaikan ukuran kristal dari magnetit dan hidroksiapatit dengan meningkatnya suhu reaksi hidrotermal terjadi karena pada proses hidrotermal ukuran kristal partikel dikontrol oleh laju proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Kecepatan laju proses nukleasi bergantung pada suhu reaksi, nukleasi menjadi lebih cepat dari pada pertumbuhan kristal pada suhu yang tinggi sehingga mengakibatkan kenaikan ukuran kristal (Laurent dkk., 2008; Sari, 2017; Govindan dkk., 2014). Suhu reaksi hidrotermal berperan penting dalam meningkat kristalinitas hidroksiapatit dan pertumbuhan struktur kristal berbentuk seperti batang serta menghasilkan magnetit yang tersebar secara homogen pada matriks hidroksiapatit (Govindan dkk., 2017). Kristal magnetit terus mengalami kenaikan dengan meningkatnya konsentrasi magnetit pada komposit dan kristal hidroksiapatit terus mengalami penurunan ukuran diameter kristal. Secara teoritis peningkatan konsentrasi magnetit sangat mempengaruhi laju pertumbuhan kristal dan nukleasi magnetit yang menyebabkan peningkatan pembentukan jumlah inti yang lebih besar yang mengakibatkan ukuran partikel magnetit menjadi lebih besar. Magnetit dengan ukuran yang lebih besar mengontrol pertumbuhan nukleasi hidroksiapatit yang secara signifikan mengurangi diameter dan ukuran hidroksiapatit (Govindan dkk., 2014).

### 3.2 Sifat Kemagnetan Komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA

Gambar 3.4 memperlihatkan kurva histeresis dari komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA yang disintesis dengan perbandingan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA 10/90% pada suhu reaksi 200°C. Dari kurva histeresis diperoleh besaran sifat kemagnetan berupa koersivitas ( $H_c$ ), dan magnetisasi saturasi ( $M_s$ ). Nilai magnetisasi saturasi atau dikenal dengan magnetisasi jenuh menunjukkan kemampuan partikel nanomagnetit untuk mempertahankan kesearahan domain-

domain magnetiknya ketika masih dikenai medan magnet luar. Medan koersivitas merupakan besarnya medan yang dibutuhkan untuk membuat magnetisasinya bernilai nol. Semakin besar nilai medan koersivitas maka semakin kuat pula sifat kemagnetan bahannya.



**Gambar 3.4** Kurva Histeresis Komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA Hasil Sintesis dengan Perbandingan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA 10/90% pada Suhu Reaksi 200 °C

Berdasarkan kurva histeresis (Gambar 3.4) koersivitas sampel dengan perbandingan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA 90/10% pada suhu reaksi 200°C yaitu 84,43 Oe. Hal ini menunjukkan bahwa nanomagnetit yang dihasilkan bersifat superparamagnetis pada temperatur ruang. Magnetit dengan ukuran kurang dari 30 nm memiliki sifat superparamagnetis (Cheng dkk., 2010)., Magnetisasi saturasi ( $M_s$ ) dari komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA adalah 4,2 emu/g.

## 4. Kesimpulan

Peningkatan konsentrasi magnetit dalam komposit meningkatkan ukuran kristal magnetit, menurunkan ukuran kristal hidroksiapatit. Peningkatan suhu reaksi menyebabkan peningkatan ukuran kristal magnetit dan hidroksiapatit. Komposit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HA yang dihasilkan memenuhi kriteria untuk aplikasi *drug delivery*, yaitu memiliki ukuran kristal < 100 nm dan bersifat superparamagnetis.

## 5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kemenristekdikti atas pembiayaan penelitian ini pada tahun 2018 dan *biomaterial research group*.

## 6. Daftar Pustaka

- Cheng, W., Tang, K., Qi, Y., Sheng, J., & Liu, Z. (2010). One-Step Synthesis of Superparamagnetic Monodisperse Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow and Core-Shell Spheres. *Journal of Materials Chemistry*, 20(9), 1799-1805.
- Govindan, B., Prabhu, D., Mangalaraj, D., Viswanathan, C., & Ponpandian, N. (2014). Facile In Situ Growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles On Hydroxyapatite Nanorods For pH Dependent Adsorption and Controlled Release of Proteins. *The Royal Society of Chemistry*, 4, 50510–50520.
- Govindan, B., Kumar, A. J., Kathick, K., Mangalaraj, D., Viswanathan, C., & Ponpandian, N. (2014). Shape Evolution and Size Controlled Synthesis of Mesoporous Hydroxyapatite Nanostructures and Their Morphology Dependent Pb (II) Removal from Waste Water. *The Royal Society of Chemistry*, 4, 37446-37457.
- Govindan, B., Latha, B. S., Nagamony, P., Ahmed, F., Saifi, M. A., Harrath, A. H., Alwasel, S., Mansour, L., & Alsharaeh, E. H. (2017). Designed Synthesis of Nanostructured Magnetic Hydroxyapatite Based Drug Nanocarrier for Anti-Cancer Drug Delivery Toward the Treatment of Human Epidermoid Carcinoma. *Nanomaterials*, 7(138), 1-16.
- Hariyanto, Y. A., Taufiq, A., & Sunaryono, S. (2018). Sintesis Karakterisasi Struktur dan Sifat Optik Nanopartikel Hidroksiapatit/Magnetit. *Journal of Physical Science and Engineering*, 3(1), 16-24.
- Iwasaki, T., Nakatsuka, R., Murase, K., Takata, H., Nakamura, H., & Watano, S. (2013). Simple and Rapid Synthesis of Magnetite/Hydroxyapatite Composites for Hyperthermia Treatments Via a Mechanochemical Route. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(5), 9365-9378.
- KemenkesRI. (2017). Kementerian Kesehatan Ajak Masyarakat dan Kendalikan Kanker Diakses pada 27 Januari, 2018
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & N Muller, R. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *American Chemical Society*, 108(6), 2064-2110.
- Mondal, S., Manivasagan, P., Bharathiraja, S., Moorthy, M. S., Nguyen, V. T., Kim, H. H., Nam, S. Y., Lee, K. D., & Oh, J. (2017). Hydroxyapatite Coated Iron Oxide Nanoparticles: A Promising Nanomaterial for Magnetic Hyperthermia Cancer Treatment. *Nanomaterial*, 7(426), 1-15.
- Murakami, S., Hosono, T., Jeyadevan, B., Kamitakahara, M., & Ioku, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Magnetite/Hydroxyapatite Composite Material for Hyperthermia Therapy for Bone Cancer. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(9), 950-954.
- Sari, E. O. (2017). Crystal-Growth Kinetics of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Nanoparticles with Ostwald Ripening Model Approach. *Tesis*. Universitas Riau, Pekanbaru.

*World Health Organization*. (2017). Cancer-World Health Organization <http://www.who.int/features/factfiles/cancer/en/> Diakses pada 25 Januari, 2018.