

Sintesis *Magnetite*/Hidroksiapatit Composite Menggunakan Metode Presipitasi dengan Variasi *Magnetite* dan Suhu Pemanasan

Wiriyon Jordy¹, Ahmad Fadli², Drastinawati²

¹Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, ²Dosen 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 : wjr.jordy@gmail.com

ABSTRACT

Technologies in era of globalization had been improved especially for human health in biomedical. Magnetite/Hydroxyapatite composite is one of new promising idea as drug carrier for a drug delivery application. The purpose of this research is synthesis of the composite by using magnetite & hydroxyapatite, and analyze the effect of percentage of Fe and heating temperature to the characteristic of the composite were produced by using precipitation method. The powder of magnetite was dispersed in 50 ml of aquadest and mixed with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for 30 minutes, and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ added to the suspense. The pH of suspension was controlled by added NH_4OH 25% until pH 11 with reaction for 120 minutes at 90°C . The suspension was aged for 1 day, washed and separated the precipitated from suspense. The precipitate was dried until 1 day at 70°C and ended with calcined the precipitate for 3 hours at 400°C until powder of composite was collected. The powder of composite was characterized with XRD, and VSM. The higher heating temperature to 90°C had affected higher crystallinity from 80.68% to 86.58%. However, the higher percentage of Fe had affected the crystal size of magnetite from 14.744 nm to 19.894 nm, with a good magnetization value was 8.81 emu/g. Based on the resulted from characterized of the composite, were concluded for the synthesis of composite magnetite/hydroxyapatite were succeeded and can be applied as a drug carrier in the drug delivery system.

Keywords : composite, drug carrier, hydroxyapatite magnetite.

1. Pendahuluan

Semakin meningkatnya penggunaan zat kimia dalam kehidupan manusia, mengakibatkan penurunan tingkat kesehatan pada manusia. Salah satu penyakit mematikan yang paling di takuti dan sulit untuk disembuhkan yaitu kanker (Mondal dkk, 2017). Selama ini, penyembuhan kanker hanya ditempuh dengan menggunakan metode kemoterapi yang menimbulkan dampak negatif seperti kerontokan rambut, hilangnya memori pada otak, serta menyerang sel sehat pada tubuh manusia. Hal inilah yang menyebabkan

semakin menurunnya peluang hidup penderita kanker pasca pengobatan.

Berbagai penelitian dan usaha pengobatan dikembangkan dalam upaya meminimalisir dampak negatif kemoterapi, Salah satunya ialah teknologi *drug delivery system* (sistem penghantar obat). *Drug delivery system* merupakan teknologi penghantaran obat menuju target dengan pelepasan obat yang terkontrol pada waktu dan lokasi tubuh target yang mengalami tumbuhnya sel asing / penyakit dengan mengurangi efek samping yang dapat ditimbulkan terhadap tubuh. Keunggulan

dari *drug delivery system* yaitu kuantitas konsentrasi obat yang diperlukan lebih sedikit pada sel target, kemampuan menuju lokasi sel target yang lebih akurat, dan meminimalisir efek penggunaan obat terhadap sel tubuh yang sehat (Arruebo dkk, 2007).

Govindan dkk (2017) melaporkan bahwa material yang paling menarik dan marak di kembangkan dalam pada *drug delivery system* (DDS) ialah *magnetite* (Fe_3O_4). Hal ini di karenakan sifat dari *magnetite* dengan saturasi magnet superparamagnetis yang tinggi, sifat *biocompatible* dan sifat rendahnya toksisitas pada tubuh. Sifat superparamagnetis tinggi akan menyebabkan *magnetite* mudah di kendalikan dengan menggunakan medan magnet eksternal menuju sel target kanker dan juga mampu dipisahkan dari lingkungan sel target (Meidanchi dkk, 2014). Oleh karena itu, *magnetite* dijadikan sebagai material *promising* dalam aplikasi *biomedical, cancer treatment* (Aval dkk, 2016), penyembuhan kanker prostat, tumor dan *hyperthermia* (Iwasaki dkk, 2013).

Pengembangan material pada teknologi *nano drug delivery* yang terus dilakukan ialah *composite*. Komposit merupakan campuran dan gabungan dari dua jenis material yang memiliki sifat berbeda dengan tujuan membentuk sifat baru dengan saling menutupi kelemahan sifat kedua jenis material, dan komposit yang marak di kembangkan yaitu penggunaan material *promising magnetite* dengan hidroksiapatit. Pemilihan hidroksiapatit disebabkan oleh karena golongan biomaterial senyawa mineral apatit yang memiliki kesamaan sifat secara kimia dengan komposisi tulang dan gigi manusia yang dapat secara luas dipergunakan dalam dunia medis.

Tulisan ini akan mensintesis komposit menggunakan material *magnetite* yang berbasis hidroksiapatit, serta

menganalisa pengaruh dari *magnetite* dan suhu pemanasan terhadap sifat dan karakteristik komposit yang dihasilkan.

2. Metode Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Magnetite*, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck), NH_4OH 25% (Merck), dan aquadest. Adapun alat-alat yang digunakan pada penelitian sintesis *Composite Magnetite/Hidroksiapatit* yaitu buret 50 ml, *hot plate*, termometer, *magnetic stirrer*, pH meter, gelas kimia 500 ml, gelas ukur 100 ml, gelas ukur 10 ml, kertas indikator, oven, *furnace*, statif dan klem, dan cawan penguap.

2.1 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel bebas. Variabel tetap pada penelitian ini yaitu jumlah $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ialah 34 mmol, kecepatan pengadukan 800 rpm serta suhu kalsinasi 400°C . Adapun variabel bebas pada penelitian ini adalah suhu pemanasan 70°C , 80°C , 90°C serta persentase *magnetite* (% mol Fe) terhadap mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebesar 10 %mol, 15 %mol, 20 %mol dan 25 %mol.

2.2 Sintesis Komposit Magnetite / Hidroksiapatit

Magnetite dilarutkan dengan 50 ml aquadest. Kemudian kedalam gelas piala tersebut akan ditambahkan dengan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yang telah dilarutkan dengan 100 ml aquadest. Setelah itu, larutan didalam gelas piala ditambahkan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang telah dilarutkan dengan aquadest. Masing-masing larutan ditambahkan secara perlahan. pH larutan kemudian dikontrol pada pH 11 dengan penambahan NH_4OH 25%.

Larutan kemudian dipanaskan pada suhu 90°C dan diaduk selama 120 menit. Setelah mencapai waktu reaksi, campuran kemudian didinginkan hingga mencapai

suhu ruang dan *diaging* selama 1440 menit. Presipitat yang dihasilkan kemudian dipisahkan dan dicuci dengan aquadest hingga mencapai pH netral.

Setelah itu, presipitat kemudian dikeringkan pada suhu 70°C selama 1440 menit. Presipitat kemudian dikalsinasi pada suhu 400°C selama 180 menit untuk menghasilkan bubuk komposit *magnetite* / Hidroksiapatit.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Analisa XRD

Berdasarkan hasil Analisa XRD, dapat diperoleh data berupa ukuran kristal hidroksiapatit, *magnetite*, kristalinitas komposit, serta kesesuaian puncak difraktogram dengan referensi.

Dengan penggunaan %Fe yang lebih besar, mengakibatkan semakin meningkatnya data *counts* intensitas dari *magnetite*. Semakin banyak intensitas dari *magnetite*, maka semakin besar pula ukuran kristal untuk senyawa *magnetite*. Meningkatnya intensitas *Magnetite* dapat dibuktikan dari semakin tajam dan *narrow* dari *Peak Magnetite*, serta data intensitas *magnetite* yang paling tinggi pada 236,85 cts pada sampel dengan %Fe 25% diantara sampel komposit lainnya. Sedangkan untuk sampel *composite* dengan %Fe 10% menghasilkan intensitas *magnetite* sebesar 127,93 cts.

Selain itu, efek dari pengaruh semakin banyaknya %Fe terhadap intensitas, mengakibatkan semakin menurunnya intensitas hidroksiapatit. Pernyataan ini dapat dibuktikan dari data *intensity counts of hydroxyapatite* pada %Fe 10% sebesar 512,34 cts, sedangkan sampel *composite* dengan %Fe 25% sebesar 313,98 cts.

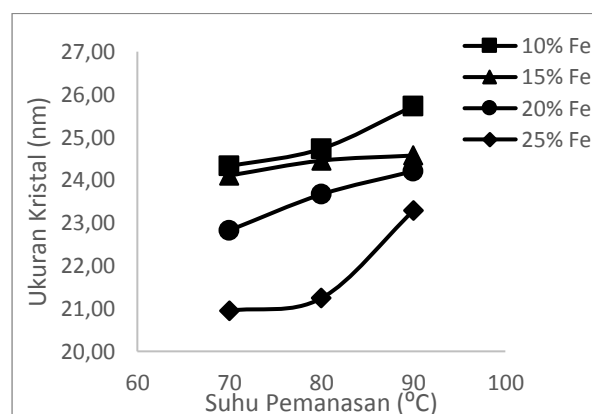
Menurut Sato dan Nakahira (2013), Menurunnya data *counts* intensitas dari senyawa hidroksiapatit disebabkan oleh semakin banyaknya kandungan Fe dari senyawa *magnetite*, sehingga mengakibatkan semakin menurunnya tingkat %kristalinitas sampel komposit *magnetite*/hidroksiapatit tersebut

Pengaruh dari kenaikan suhu pemanasan dari 70°C menjadi 90°C terhadap intensitas hidroksiapatit ialah berbanding lurus. Hal ini berarti bahwa, semakin besar kenaikan suhu pemanasan dalam proses sintesis komposit, maka data *counts* dari intensitas hidroksiapatit yang dihasilkan akan semakin besar.

Pernyataan ini menandakan bahwa *peak* yang dihasilkan semakin tajam dan *narrow* sehingga mengakibatkan %kristalinitas dari sampel komposit menjadi semakin meningkat. Menurut Govindan *et al* (2017), Semakin tinggi %kristalinitas sampel, semakin bagus pula kualitas dari komposit *magnetite* / hidroksiapatit sebagai *drug carrier*.

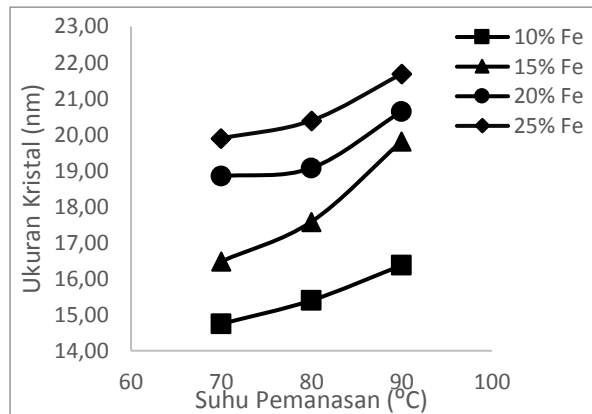
Peak difraktogram yang dihasilkan dari sampel komposit untuk variasi %Fe 10%, 15%, 20% dan 25% pada suhu pemanasan 70°C, dan 90°C telah memiliki kemiripan dan kesesuaian dengan *peak* standar dari referensi ICDD.

Gambar 3.1 menunjukkan data ukuran kristal dari hidroksiapatit dan *magnetite* sesuai dengan variasi %Fe dan suhu pemanasan.



Gambar 3.1 Ukuran Kristal Hidroksiapatit

Gambar 3.2 menunjukkan data ukuran kristal dari *magnetite*.



Gambar 3.2 Ukuran Kristal *Magnetite*

Ukuran kristal yang dimiliki suatu komposit *Magnetite* dan Hidroksiapatit dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer (3.1).

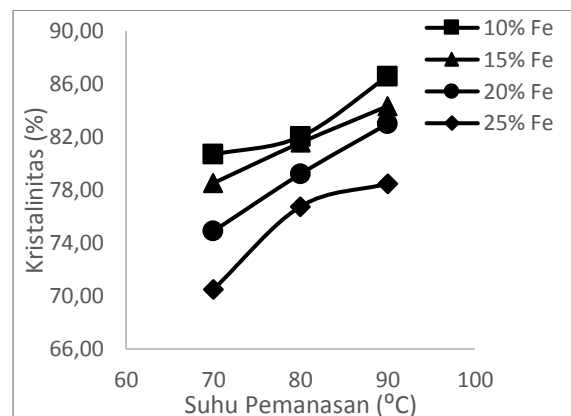
$$D \text{ (nm)} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (3.1)$$

Pengaruh dari semakin besar penggunaan %Fe pada komposit *Magnetite* /Hidroksiapatit yaitu mengakibatkan penurunan data ukuran kristal Hidroksiapatit dan kenaikan ukuran kristal dari *Magnetite*. Hal ini disebabkan oleh semakin banyaknya penggunaan *Magnetite* mengakibatkan jumlah komposisi *Magnetite* yang lebih banyak pada komposit, sehingga menimbulkan kenaikan ukuran kristal *Magnetite*.

Pernyataan ini sesuai dengan penelitian oleh Sato dan Nakahira (2013), yaitu semakin besar penggunaan kadar %Fe pada komposit, akan menyebabkan kenaikan ukuran kristal *magnetite* pada komposit. Menurut Kalska *et al* (2015), ukuran kristal *magnetite* yang dapat dijadikan sebagai *carrier* dengan *good quality* dalam proses *drug delivery* yaitu sebesar 10 – 200 nm.

Tingginya kristalinitas sangat berperan penting dalam proses penghantaran obat dalam aplikasi *drug delivery system* (Aval *et al*, 2016).

Gambar 3.3 memperlihatkan data kristalinitas komposit pada variasi %Fe dan suhu pemanasan.



Gambar 3.3 Data Kristalinitas Komposit

Semakin tinggi suhu pemanasan yang digunakan dalam proses sintesis komposit *magnetite*/hidroksiapatit, semakin tinggi pula %kristalinitas yang diperoleh. Menurut Kazemzadeh *et al* (2011), hal ini dikarenakan suhu pemanasan akan menyebabkan proses nukleasi kristal berlangsung lebih cepat selama proses reaksi, sehingga menghasilkan kristal yang lebih kuat dan kristalinitas yang lebih baik, yang dapat ditandai dari data kristalinitas yang semakin meningkat.

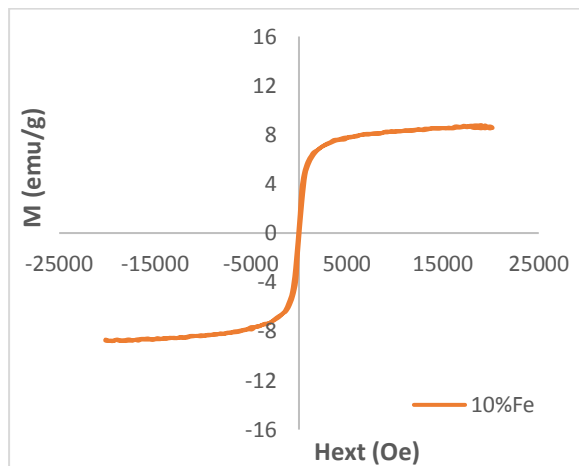
Banyaknya penggunaan %Fe pada sampel komposit juga berpengaruh terhadap data %kristalinitas. Menurut Sato dan Nakahira (2013), semakin besar penggunaan dari %Fe akan menyebabkan penurunan %kristalinitas. Hal ini diakibatkan oleh semakin banyak kandungan ion Fe didalam sampel komposit.

Pernyataan Sato dan Nakahira (2013) sesuai dengan data kristalinitas yang diperoleh pada penelitian ini. Pernyataan ini diperkuat oleh data kristalinitas sampel komposit %Fe 15% sebesar 78,51%, sedangkan data kristalinitas juga semakin mengalami peningkatan menjadi 81,56% dan 84,33% pada suhu pemanasan 80°C dan 90°C.

3.2 Hasil Analisa VSM

Analisa VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) merupakan metode Analisa dalam menentukan kekuatan magnetisasi yang dimiliki oleh suatu sampel ketika didekati dengan medan magnet eksternal.

Gambar 3.6 menunjukkan kurva histeresis (*loop*) yang diukur pada suhu 296 K dengan medan magnet eksternal yang bervariasi pada rentang -20.000 (Oe) hingga 20.000 (Oe).



Gambar 3.4 Kurva Histeresis Komposit *Magnetite*/Hidroksiapatit

Berdasarkan Gambar 3.4, nilai Saturasi Magnet (M_s) dari sampel komposit menunjukkan nilai yang berbeda pada penggunaan %Fe yang berbeda. Magnetisasi saturasi merupakan magnetisasi maksimum atau kondisi dimana kenaikan intensitas medan magnet H tidak akan membuat kenaikan kerapatan medan magnet M . Nilai magnetisasi saturasi menunjukkan daya magnetisasi dari sebuah material.

Adapun nilai dari saturasi magnetisasi ditampilkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Nilai Magnetisasi (M_s) pada Sampel Komposit

Suhu Pemanasan	% Fe	Nilai Magnetisasi (M_s)	H_c (Koersivitas)
90°C	10%	8,81	0,8

Berdasarkan data pada Tabel 3.1, nilai magnetisasi (M_s) yang dihasilkan pada suhu pemanasan 90°C yang sama yakni dengan variasi %Fe 10% menunjukkan nilai magnetisasi yang baik sebesar 8,81 emu/g.

Secara umum, gambar memperlihatkan adanya histeresis loop yang sangat sempit dengan nilai koersivitas (H_c) yang mendekati nol. Menurut Aval *et al* (2016), jika nilai koersivitas (H_c) suatu sampel menghasilkan nilai hampir sama dengan nol, maka dapat dipastikan sampel tersebut memiliki sifat kemagnetan yang paling baik yaitu superparamagnetis. Hal ini membuktikan bahwa sifat magnetis yang dihasilkan pada penelitian komposit *magnetite*/hidroksiapatit ini ialah bersifat superparamagnetis. Sifat ini merupakan sifat yang paling baik dan sangat bermanfaat jika diaplikasikan pada *drug delivery system* dengan metode *external magnetic field*.

Penentuan sifat kemagnetan sampel tidak hanya dapat dideteksi dari nilai koersivitas (H_c). Aspek lain yang dapat dijadikan sebagai pertimbangan ialah dari aspek Ukuran Kristal *Magnetite*. Menurut Arruebo *et al* (2007), jika ukuran kristal suatu *magnetite* telah memiliki ukuran < 25 nm, maka *magnetite* akan bersifat superparamagnetis. Pernyataan Arruebo *et al* (2007) telah sesuai dengan penelitian komposit *magnetite*/hidroksiapatit ini yakni menghasilkan sifat superparamagnetis.

4. Kesimpulan

1. Komposit *Magnetite*/Hidroksiapatit telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode presipitasi.
2. Semakin besar penggunaan %Fe pada komposit, maka mengakibatkan ukuran kristal *magnetite* semakin besar 19,89 nm, penurunan %kristalinitas menjadi 78,47%, serta sifat magnetisasi yang lebih tinggi yaitu 8,81 emu/g.
3. Semakin tinggi suhu pemanasan yang digunakan pada saat sintesis komposit, maka mengakibatkan

peningkatan ukuran kristal hidroksiapatit menjadi 25,73 nm, dengan peningkatan kristalinitas menjadi 83,00%.

4. Komposit *Magnetite*/Hidroksiapatit yang telah disintesis telah memenuhi karakteristik dan dapat diaplikasikan sebagai *drug carrier* dalam *drug delivery*.

4. Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada KEMENRISTEK-DIKTI yang telah membiayai seluruh biaya yang berkaitan dengan penelitian penulis.

Daftar Pustaka

- Arruebo, M., Pacheco, R.F., Ibarra, M.R., dan Santamaria, J., (2007), "Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery", *Nanotoday*, 2(3) : 1-5.
- Aval, N.A., Islamian, J.P., Hatamian, M., Arabfirouzjaei, M., Javadpour, J., dan Rashidi, M.R., (2016), "Doxorubicin Loaded Large-Pore Mesoporous Hydroxyapatite Coated Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticle for Cancer Treatment", *International Journal of Pharmaceutics*, 16 : 4-8.
- Govindan, B., Latha, B.S., Nagamony, P., Ahmed, F., Saifi, M.A., Harrath, A.H., dan Alwasel, S., (2017), "Design Synthesis of Nanostructured Magnetic Hydroxyapatite Based Drug Nanocarrier for Anti-Cancer Drug Delivery Toward the Treatment Human Epidermoid Carcinoma", *Nanomaterials*, 138 (7) : 1-16.
- Iwasaki, T., Nakatsuka, R., Murase, K., Takahata, H., Nakamura, H., dan Watano, S., (2013), "Simple and Rapid Synthesis of Magnetite / Hydroxyapatite Composites for Hyperthermia Treatments via a Mechanochemical Route", *International Journal of Molecular Sciences*, 14 : 1-14.
- Kalska, B.S., Wykowska, U., Satula, D., dan Nordblad, P., (2015), "Thermal Treatment of Magnetite Nanoparticles", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6 : 1385-1396.
- Kazemzadeh, R., Behnamghader, A., dan Hesaraki, S., (2011), "Effect of Synthesis Temperature on Phase and Morphological Characteristics of Hydroxyapatite Nanoparticles", *Advanced Materials Research*, 264 : 1329-1333.
- Mondal, S., Maniyasagan, P., Bharathiraja, S., Moorthy, M.S., Nguyen, V.T., Kim, H.H., Lee, K.D., dan Oh, J.W., (2017), "Hydroxyapatite Coated Iron Oxide Nanoparticles : A Promising Nanomaterial for Magnetic Hyperthermia Cancer Treatment", *Nanomaterials*, 7 (426) : 1-3.
- Nakahira, A dan Sato, M., (2013), "Influence of Fe addition to Hydroxyapatite by Hydrothermal Process", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121 (7) : 559-582.
- Sato, M dan Nakahira, A., (2013), "Influence of Fe addition to hydroxyapatite by aqueous solution process", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121 (5) : 422-425.