

Sintesis Komposit Magnetit/Hidroksiapatit Menggunakan Metode Hidrotermal dengan Variasi Waktu dan Konsentrasi FeCl_3

Bima Wandika Putra¹, 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 : bimarota@gmail.com

ABSTRACT

Magnetite / hydroxyapatite composite is a material that can be used as a drug carrier. The purpose of this study was analyzing variations in time and FeCl_3 concentration on the characteristics of composites produced using the hydrothermal method. A total of 0.3248 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol or 0.05 M), sodium citrate 1.1764 gr (4 mmol or 0.10 M), and 0.3604 gr urea (6 mmol or 0.15 M) dissolved in 40 ml of distilled water, then 0.1 g of PEG (7.5 g/L) is added while stirring until it runs out, then added Hydroxyapatite powder as much as 30% by weight, stirring until it dissolves. After being put in a Teflon container. The container was put into an oven and set at 210 ° C. The reaction times used in this study were 5, 7, 9, 12 and 15 hours. Furthermore, it was carried out with the help of an external magnetic field (permanent magnet) so that the process can be carried out quickly and more effectively. Furthermore, it was settled by completion. The sample is then dried at oven temperature 120°C for 12 hours. The resulting composite powder was characterized by XRD, BET, TEM, and VSM. Increasing hydrothermal time to 15 hours at a concentration of 0.15 M, increasing the surface area of particles from 64.48 m^2/gr to 67.41 m^2/gr . Where as the variation of higher FeCl_3 concentration from 0.05 M to 0.15 M is the large size of magnetite crystals 18.41 nm to 22.77 nm. Variation of higher FeCl_3 concentration enlarged the surface area of particles from 48.21 m^2/gr to 67.41 m^2/gr , increased magnetic saturation value from 13.24 emu / gr to 17.27 emu/gr, with the shape of the particles produced round shape measuring 15 nm.

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

1. Pendahuluan

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 (Fe_3O_4). Magnetit (Fe_3O_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), akuades 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, TEM dan VSM.

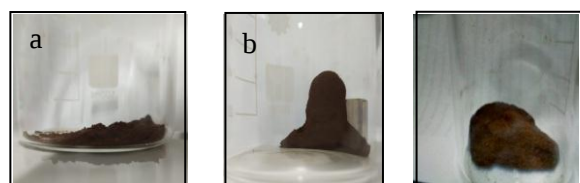
2.3 Sintesis Komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$

Komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ disintesis menggunakan metode hidrotermal.

Sebanyak 0,54g 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 waktu hidrotermal 5,7,9,12, dan 15 jam) sambil diaduk selama satu jam, lalu dimasukkan ke dalam wadah hidrotermal. Wadah hidrotermal dimasukkan ke dalam oven dan diatur pada berbagai konsentrasi reaktan FeCl_3 , (0,05 M, 0,1 M dan 0,15 M). 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.



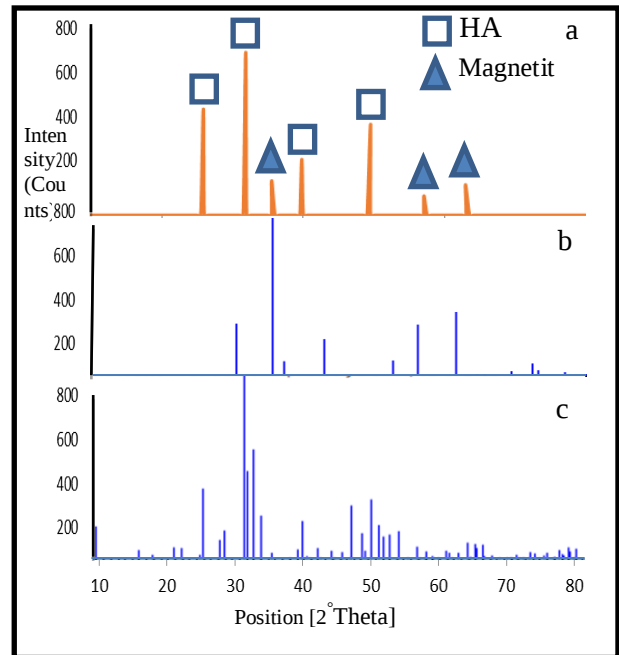
Gambar 3.1 Partikel Komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ Berinteraksi dengan Magnet (a) Sebelum Berinteraksi dengan Magnet, (b) Bertinteraksi dengan Magnet, (c) Setelah Berinteraksi dengan Magnet

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 diajuhkan (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

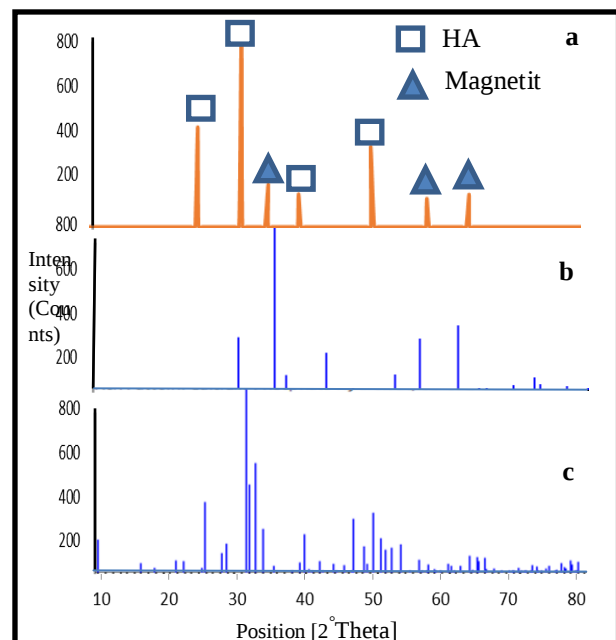
Puncak yang tinggi menunjukkan bahwa sampel memiliki kristalinitas tinggi dan puncak yang lebar menunjukkan bahwa sampel berukuran nanometer (Hariyanto dkk., 2018). Gambar 3.2 menunjukkan pola difraktogram komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ dengan perbandingan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ 30/70% pada suhu reaksi 200°C, 220°C dan 240°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°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 waktu hidrotermal 15 Jam pada konsentrasi FeCl_3 sebesar 0,05 M dengan intensitas 800 cts



Gambar 3.2 Difraktogram Komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ dengan konsentrasi FeCl_3 0,05 M pada waktu hidrotermal (a) 15 jam

Gambar 3.3 menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi magnetit dalam komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ menurunkan intensitas puncak dari hidroksiapatit yang mengindikasikan semakin menurunnya kristalinitas dari hidroksiapatit.



Gambar 3.3 Difraktogram Komposit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ pada Waktu Hidrotermal 15 Jam, dengan konsentrasi FeCl_3 0,15 M

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. 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 Fe₃O₄/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 λ adalah ketetapan yang sudah diketahui yaitu K = 0,9 dan λ = 0,1541 nm dengan β adalah FWHM (*full width at half maximum*), dan θ adalah *diffraction angel* sehingga diameter kristal (D) partikel magnetit dan hidroksiapatit dapat ditentukan.

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).

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. Ukuran partikel yang dihasilkan dari penelitian ini yaitu magnetit rata-rata 15 nm dan hidroksiapatit rata-rata 25 nm. Komposit Fe₃O₄/HA yang dihasilkan memenuhi kriteria untuk aplikasi *drug delivery*, yaitu memiliki ukuran partikel < 100 nm yang memiliki bentuk seragam 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 Super paramagnetic Monodisperse Porous Fe₃O₄ 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_3O_4 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.
- 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.
- World Health Organization. (2017). Cancer-World Health Organization <http://www.who.int/features/factfiles/cancer/en/> Diakses pada 25 Januari, 2018.