

DOI <http://dx.doi.org/10.36722/sst.v7i3.1128>

## Karakterisasi Sifat Listrik Dan Sifat Termal Hidroksiapatit, Fluorhidroksiapatit Dan Fluorapatit

Riza Riano<sup>1</sup>, Sulistioso Giat Sukaryo<sup>2</sup>, Bambang Sugeng<sup>2</sup>, Yessie Widya Sari<sup>1\*</sup>, dan Akhiruddin M<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Dramaga, Bogor, Kode Pos 16680

<sup>2</sup>Pusat Penelitian BRTBBMN BRIN, Serpong, Tangerang Selatan, Kode Pos 15314

Penulis untuk Korespondensi/E-mail: [yessie.sari@apps.ipb.ac.id](mailto:yessie.sari@apps.ipb.ac.id)

**Abstract** - The apatite compound that is often used in medicine and dentistry is hydroxyapatite with the chemical formula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Fluor ions can substitute hydroxyl ions from hydroxyapatite to form crystals with the formula  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , with the value of x indicating the index number of hydroxyl groups ( $\text{OH}^-$ ) replaced by fluor ions ( $\text{F}^-$ ). This study aims to determine the effect of fluor ion substitution on hydroxyapatite on electrical properties and thermal stability. In this study, the hydrothermal method was characterized by X-Ray diffractometer (XRD), Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR), LCR meter, Thermogravimetry Analysis (DTA), and Differential Thermal Analysis (TGA). The XRD and FTIR analysis results showed that the samples obtained were in the form of hydroxyapatite, fluorhydroxyapatite, and fluorapatite, which was also indicated by the presence of functional groups  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , and  $\text{OH}^-$  group libration mode at a wavenumber of  $740\text{ cm}^{-1}$ . There was a decrease in the lattice parameter a and an increase in the crystal size as the substitution of fluor ions increased. Based on the results of the electrical and thermal properties characterization, fluorapatite has the highest conductivity and better thermal stability when compared to hydroxyapatite and fluohydroxyapatite.

**Abstrak** - Senyawa apatit yang sering digunakan di dunia kedokteran dan kedokteran gigi adalah hidroksiapatit dengan rumus kimia  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Fluor bisa mensubstitusi hidroksiapatit dan dapat mempengaruhi struktur kristal, kristalinitas, muatan permukaan, kelarutan dan sifat-sifat lainnya, yang mengarah pada perubahan besar dalam kinerja biologis pada saat digunakan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh substitusi ion fluor pada hidroksiapatit terhadap sifat listrik dan kestabilan termal. Sifat listrik dari bahan penting dalam aplikasi dikarenakan dalam proses pertumbuhan tulan dan mineralisasi akan lebih cepat hanya pada permukaan bermuatan negatif dari HAp terpolarisasi. Pada penelitian ini menggunakan metode hidrotermal yang dikarakterisasi dengan difraktometer sinar X (X-Ray diffractometer, XRD), spektroskopi inframerah transformasi Fourier (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, FTIR), LCR meter serta Thermogravimetry Analysis (TGA) dan uji Differential Thermal Analisis (DTA). Hasil analisis dengan XRD dan FTIR menunjukkan sampel yang diperoleh dalam bentuk hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluorapatite yang ditunjukkan pula dengan adanya gugus fungsi  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  dan mode librasi gugus  $\text{OH}^-$  pada bilangan gelombang  $740\text{ cm}^{-1}$ . Terjadi penurunan parameter kisi a dan peningkatan ukuran kristal seiring dengan meningkatnya ion fluor yang mensubstitusi. Berdasarkan hasil karakterisasi sifat listrik dan termal, fluorapatit memiliki konduktivitas tertinggi dan kestabilan termal yang lebih baik jika dibandingkan dengan hidroksiapatit dan fluohidroksiapatit

**Keywords** – Fluor, Hydroxyapatite, Hydrothermal, eggshell, Biomaterial

## PENDAHULUAN

Senyawa apatit yang sering digunakan di dunia kedokteran dan kedokteran gigi adalah hidroksiapatit dengan rumus kimia  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Hal ini dikarenakan hidroksiapatit termasuk bahan bioaktif yang mampu merangsang pertumbuhan jaringan tulang dan memiliki sifat biokompatibel yang tinggi karena sifatnya yg mirip dengan jaringan tulang pada tubuh [1].

Hidroksiapatit yang disintesis dari bahan organik maupun anorganik bersifat bioaktif dan biokompatibel serta dianggap sama baiknya untuk aplikasi in vitro. Hidroksiapatit dapat disintesis dengan menggunakan bahan organik sebagai sumber kalsium seperti cangkang telur, kulit ikan, dan tulang sapi [2]. cangkang telur mengandung 96% kalsium karbonat [3] hidroksiapatit terbukti berhasil disintesis dengan menggunakan cangkang telur dengan ukuran nano dan homogen, [4]–[6].

Fluor bisa mensubstitusi gugus hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) di dalam hidroksiapatit membentuk kristal dengan rumus  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_{2x}$ , dengan nilai  $x$  menunjukkan jumlah indeks gugus hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) yang diganti dengan ion fluor ( $\text{F}^-$ ) [7], [8]. Kehadiran fluor terbukti meningkatkan kestabilan termal, *driving force* pertumbuhan kristal pada proses kalsinasi dan konduktivitas serta peningkatan kompatibilitas dari hidroksiapatit [8]–[11].

Substitusi fluor pada hidroksiapatit akan merubah sifat listriknya. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh [12], pada fluorapatit memiliki konduktivitas listrik yang lebih baik jika dibandingkan dengan hidroksiapatit. Sifat listrik dari bahan penting dalam aplikasi seperti alat pacu jantung dan stimulator, serta implan piezoelektrik untuk merangsang pertumbuhan tulang [13]. Selain itu pertumbuhan tulang dan mineralisasi lebih cepat hanya pada permukaan bermuatan negatif dari HAP terpolarisasi [14].

Sifat mekanik dari hidroksiapatit yang membatasi penerapannya sebagai implant tulang yaitu memiliki kekuatan yang rendah dan mudah retak. Dengan mensubstitusi hidroksiapatit menggunakan fluor diharapkan bisa meningkatkan sifat mekanik dari hidroksiapatit. Berdasarkan hasil penelitian [15], fluorhidroksiapatit dengan ion fluor dan gugus hidroksil yang berbeda menunjukkan peningkatan kepadatan dengan peningkatan ion fluor. Namun, luas permukaan sampel fluor apatit (FA)

menunjukkan nilai yang lebih rendah daripada sampel hidroksiapatit.

Beberapa cara yang bisa digunakan untuk menghasilkan fluorhidroksiapatit adalah reaksi *solid state*, presipitasi, hidrotermal dan sol gel yang mana hasil dari fluorhidroksiapatit dalam bentuk bubuk atau keramik [7], [8], [11]. Hidroksiapatit yang diperoleh dengan metode hidrotermal akan menghasilkan kristal yang homogen, dan memiliki kemurnian bahan yang lebih terjaga dibandingkan dengan metode lain karena sampel dimasukkan ke dalam teflon dan bejana baja yang tertutup rapat sehingga terjaga dari kontaminasi luar [16], [17]. Agar dapat digunakan dengan baik sebagai implan tulang dan tambal gigi, maka perlu dilakukan pengaturan kandungan fluor pada saat menyintesis hidroksiapatit dengan kemurnian yang baik, sehingga sifat listrik, sifat mekanik dan biokompatibilitas bisa disesuaikan sesuai dengan kebutuhan.

## METODE

### Desain, tempat dan waktu

Penelitian ini dilakukan pada bulan Januari sampai Oktober 2021. Preparasi dan sintesis sampel dari cangkang telur ayam dilakukan di Laboratorium Biofisika dan Nanostruktur Departemen Fisika, FMIPA IPB. Karakterisasi AAS dilakukan di Laboratorium Jasa Pengujian, Kalibrasi dan Sertifikasi IPB. Karakterisasi XRD dilakukan di BATAN Puspitex Serpong. Karakterisasi FTIR dilakukan di Laboratorium Pusat Studi Biofarmaka, LPPM IPB. Uji sifat listrik dengan LCR Meter dilakukan di Laboratorium Spektroskopi Departemen Fisika, FMIPA IPB. Uji sifat termal dengan DTA dan TGA dilakukan di Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi (PPNN) ITB.

### Bahan dan alat

Alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas ukur, erlenmeyer, gelas piala, *crucible*, lumpang alu, plastik *wrap*, *furnace* Vulcan, *furnace* Nabertherm, neraca digital, *hydrothermal autoclave*, oven, sudip, Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer, *x-ray diffraction* (XRD) Shimadzu XRD-7000, *x-ray diffraction* (XRD) Rigaku MiniFlex, Hitachi STA7300 DT/TGA, dan HiTESTER 3522-50 LCR Meter, serbuk CaO dari hasil kalsinasi cangkang telur ayam, akuades,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pro analis, dan  $\text{NH}_4\text{F}$  pro analis.

**Tahapan penelitian**

Hasil kalsinasi cangkang telur yang sudah terbentuk erbuk kalsium oksida CaO sebagai sumber kalsium, asam fosfat (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sebagai sumber fosfat, dan NH<sub>4</sub>F sebagai sumber fluor masing-masing dilarutkan ke dalam 100 mL *aquadest*. Kemudian semua larutan dimasukkan ke dalam tabung hidrotermal dengan perbandingan molaritas mengikuti Tabel 1.

Molaritas NH<sub>4</sub>F yang digunakan sesuai dengan fraksi mol flourhidroksiapatit mengikuti persamaan Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2-x</sub> F<sub>x</sub> dengan x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, dan 2, dengan rasio C<sub>a</sub>/P yang digunakan 1.67 dan x adalah derajat fluoridisasi. Proses hidrotermal dilakukan pada suhu 150 °C. Sampel ini dipanaskan selama 3 jam. Setelah proses hidrotermal selesai dilanjutkan dengan proses *aging* selama 24 jam, sampel kemudian disaring dan dikeringkan dengan kertas saring untuk memperoleh endapan. Endapan yang telah dihilangkan cairannya dikeringkan dalam *oven* selama 1 jam pada suhu penahan 100 °C. Setelah dikeringkan, sampel *disintering* pada suhu penahan 600 °C selama 2 jam.

Tabel 1 Perbandingan molaritas sampel

Fraksi fluor	Sampel	Molaritas (M)		
		Ca(OH) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> F
0.0	HAP	5	3	0.0
0.2	FHA02	5	3	0.2
0.4	FHA04	5	3	0.4
0.6	FHA06	5	3	0.6
0.8	FHA08	5	3	0.8
1.0	FA	5	3	1.0

**Pengolahan dan Analisis data**

Karakterisasi sampel CaO dimaksudkan untuk mengetahui kemurnian dari CaO hasil kalsinasi cangkang telur ayam. Karakterisasi sampel CaO tersebut dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-X (*X-Ray diffractometer*, XRD) dan untuk mengukur kadar kalsium (Ca<sup>2+</sup>) dilakukan karakterisasi dengan menggunakan spektroskopi serapan atom (*Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS). Hasil sintering dari sampel hidroksiapatit (HAP), fluorhidroksiapatit (FHA), dan fluorapatit (FA) kemudian dianalisis dengan XRD untuk mengetahui fasa sampel yang terbentuk dan untuk mengetahui struktur kristal suatu material kristalit dan non-kristalit. Hasil XRD berupa grafik intensitas sinar-X yang ditangkap oleh detektor ketika terjadi interferensi konstruktif dengan sampel terhadap sudut 2θ yang terbentuk. Data yang didapatkan kemudian dicocokkan dengan data literatur *Joint Commitee on Powder*

*Diffraction Standars* (JCPDS). Data hasil XRD juga dianalisis guna mendapatkan jarak antar kisi adalah dengan Metode Cohen dan ukuran kristal dengan menggunakan persamaan Scherrer Termodifikasi. Persamaan modifikasi Debye Scherrer dirumuskan sebagai berikut:

$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \tag{1}$$

$$\ln \beta = \ln \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \tag{2}$$

$$\ln \beta = \ln \frac{1}{\cos \theta} + \ln \frac{K \lambda}{D} \tag{3}$$

Dengan membuat grafik hubungan  $\ln \frac{1}{\cos \theta}$  sebagai sumbu x dan  $\ln \beta$  sebagai sumbu y maka akan didapat nilai intersep (Y<sub>0</sub>) yang mana merupakan nilai  $\ln (K\lambda/D)$ , sehingga:

$$D = \frac{K \lambda}{e^{Y_0}} \tag{4}$$

Keterangan:

β=nilai dari *Full Width at Half Maximum* (FWHM) (rad)

θ=sudut difraksi (derajat)

K=faktor bentuk dari kristal 0.98 untuk heksagonal

D=ukuran kristal

λ=panjang gelombang dari sinar-X (1.541874 Å)

Dalam menentukan kandungan gugus fungsi yang terkandung dalam idroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluorapatit dilakukan menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (*Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy*, FTIR) pada rentang bilangan gelombang 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>. Konduktivitas sampel hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluorapatit dilakukan menggunakan LCR meter. Sampel ini diuji pada rentang frekuensi 50 Hz sampai 50 MHz dengan total titik pengukuran sebanyak 200 titik. Uji *Thermogravimetry Analysis* (TGA) untuk menentukan perubahan massa serta uji *Differential Thermal Analisis* (DTA) dilakukan guna mengetahui terdapat indikasi endotermik atau eksotermik.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

hasil kalsinasi cangkang telur ayam berdasarkan data *Joint Identifikasi Committee on Powder*

Diffraction Standards (JCPDS) untuk CaO (37-1497). Hasil penyesuaian puncak-puncak tertinggi milik CaO pada nilai 2θ antara 10 ° sampai 70 ° yaitu 32.35 °, 37.50 °, 53.99 °, 64.31 °, 67.46 °. Nampak pula pada grafik sudut 34.4 ° yang mana merupakan fasa dari Ca(OH)<sub>2</sub>. Fasa dari Ca(OH)<sub>2</sub> muncul sebagai akibat dari CaO yang memiliki sifat hidroskopis atau mudah menyerap air.

Puncak-puncak fasa hasil XRD dari kalsinasi cangkang telur ayam dengan suhu 1000 °C menghasilkan sudut 2θ yang memiliki nilai yang mendekati database JCPDS yang dapat dilihat pada Tabel 2. Berdasarkan hasil identifikasi menggunakan spektrometer XRD, senyawa kalsium cangkang telur ayam dalam bentuk CaO dan Ca(OH)<sub>2</sub>. Untuk mendukung data tersebut, digunakan pula hasil karakterisasi AAS yang memperlihatkan komposisi unsur dari senyawa kalsium yang diperoleh. Komposisi unsur kalsium yang diperoleh dari karakterisasi AAS sebesar 54.56%. Persentase komposisi massa kalsium dari cangkang telur ayam yang diperoleh dari hasil AAS hampir mendekati massa kalsium berdasarkan literatur yaitu sebesar 55.02% [18].

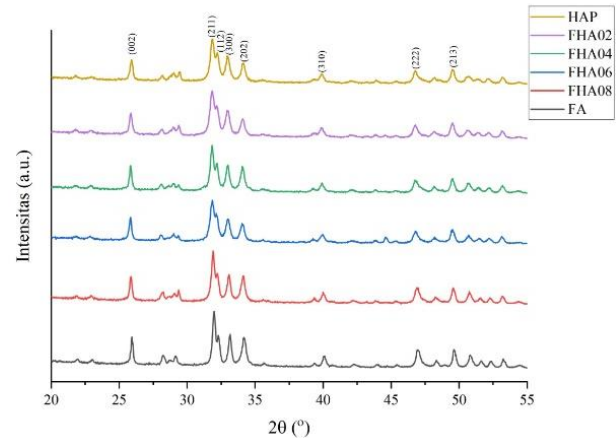
Tabel 2 Perbedaan sudut 2θ pada puncak XRD hasil kalsinasi 1000 °C dengan 2θ database JCPDS

Database	Sudut 2θ (°) hasil kalsinasi 1000 °C	Perbedaan sudut 2θ (°)	
JCPDS	32.20	32.35	0.15
	37.35	37.50	0.15
	53.85	53.99	0.14
	64.15	64.31	0.16
	67.37	67.46	0.13

Pola difraksi sinar-X pada sampel hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluor apatit ditunjukkan pada Tabel 2. Analisis data XRD dilakukan dengan membandingkan data hasil karakterisasi dengan pola difraksi hasil *Joint Commite on Powder Diffraction Standars* (JCPDS) nomor 150876 untuk fluorapatit (FA) dan nomor 090432 untuk hidroksiapatit (HAP). Puncak-puncak fasa hasil XRD dari sampel menghasilkan sudut 2θ yang memiliki nilai yang mendekati database JCPDS.

Hasil karakterisasi ditunjukkan pada Gambar 1. Analisis XRD menunjukkan bahwa sampel merupakan fase hidroksiapatit dan fluorapatit dengan bentuk heksagonal dengan nilai parameter kisi ditunjukkan pada Tabel 2. Analisis penentuan parameter kisi dengan menggunakan metode

Cohen. Berdasarkan hasil perhitungan nampak bahwa ketepatan parameter kisi diatas 95%.

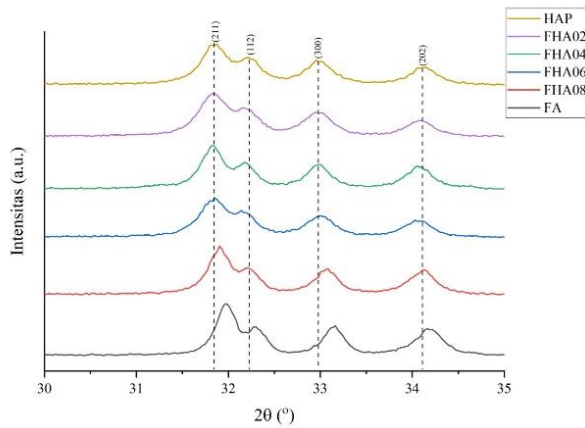


Gambar 1. Gambar pada difraksi sinar-X hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluorapatit.

Berdasarkan Gambar 1. Nampak bahwa hasil puncak XRD sampel mengalami pergeseran intensitas maksimum seiring dengan peningkatan kandungan fluor dalam sampel. Hasil perhitungan rata-rata ukuran kristal dengan metode Scherrer Termodifikasi ditunjukkan pada Tabel 2. Penggunaan Scherrer Termodifikasi memberikan rata-rata ukuran kristal yang lebih akurat dikarenakan penggunaan *Least Squares Fit to straight line* pada grafik hubungan  $\ln 1/\cos\theta$  sebagai sumbu-x dan  $\ln \beta$  sebagai sumbu-y adalah memberikan nilai rata-rata dari keseluruhan data ukuran kristal [19] berdasarkan data ukuran rata-rata sampel, nampak bahwa ukuran kristal berada di bawah 28 nm dan terjadi peningkatan ukuran kristal seiring dengan konsentrasi kandungan fluor dalam sampel.

Tabel 3 Parameter kisi sampel dengan Metode Cohen

Sampel	Parameter kisi (Å) Metode Cohen		Ketepatan Parameter Kisi (%)	
	a = b	c	a = b	c
HAP	9.420	6.897	99.97	99.84
FHA02	9.556	6.926	98.03	99.39
FHA04	9.410	6.881	99.93	99.93
FHA06	9.447	6.921	99.69	99.89
FHA08	9.526	6.999	98.68	98.38
FA	9.405	6.906	99.86	99.71



Gambar 2 Pergeseran intensitas maksimum sampel untuk rentang sudut 30-35 °

Tabel 4 Hasil perhitungan ukuran kristal dengan metode Scherrer

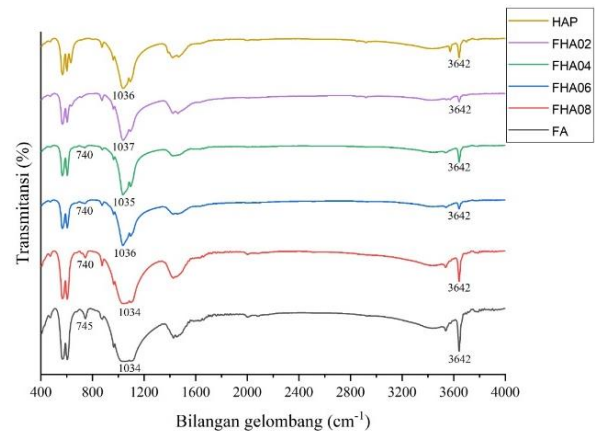
Sampel	Panjang gelombang Intersept		Ukuran kristal (nm)
	(Å)	(Y <sub>0</sub> )	
HAP	1.541874	-4.9829	22.05
FHA02	1.541874	-5.0087	22.62
FHA04	1.541874	-5.1154	25.17
FHA06	1.541874	-4.8126	18.59
FHA08	1.541874	-5.2195	27.93
FA	1.541874	-5.2457	28.67

Berdasarkan hasil identifikasi menggunakan spektrometer FTIR pada Gambar 3, Gugus fungsi PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> terdapat pada semua sampel baik itu hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit maupun fluorapatit. Dari 4 macam mode vibrasi yang dimiliki PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, keseluruhan sampel hanya memiliki mode vibrasi ν<sub>1</sub>, ν<sub>3</sub> dan ν<sub>4</sub>. Mode vibrasi ν<sub>1</sub> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dari semua sampel eksperimen berada pada bilangan gelombang 961, 962, 964, 963, 964, dan 964 cm<sup>-1</sup>. Untuk mode vibrasi ν<sub>3</sub> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> berada pada bilangan gelombang 1036, 1037, 1035, 1035, 1036, dan 1034 cm<sup>-1</sup>. Mode vibrasi ν<sub>4</sub> berada pada bilangan gelombang 602, 603, 604, 695, 604, dan 604 cm<sup>-1</sup>.

Gugus fungsi OH<sup>-</sup> terdapat pada semua sampel baik itu hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit maupun fluorapatit. Gugus fungsi OH<sup>-</sup> akan muncul pada bilangan gelombang sekitar 3400-3700 cm<sup>-1</sup> [6]. Munculnya gugus fungsi hidroksi pada sampel FA, dikarenakan sifat dari fluoroapatit yang mudah menyerap air.

Berdasarkan hasil FTIR nampak penyerapan spektrum untuk konsentrasi fluor x = 0.4, 0.6, 0.8, dan 2 pada bilangan gelombang 740 cm<sup>-1</sup>, yang merupakan mode librasi gugus OH<sup>-</sup> yang terhubung

dengan ion fluor melalui ikatan hidrogen [7], [20]. Selain serapan spektrum dari gugus fosfat dan OH<sup>-</sup>, yang nampak pada spektrum hasil FTIR semua sampel, terdapat spektrum serapan dari ion karbonat pada rentang 1400 – 1500 cm<sup>-1</sup> [7]. Munculnya serapan dari ion karbonat terjadi pada saat proses sintesis dari sampel yang menyerap ion karbonat dari udara

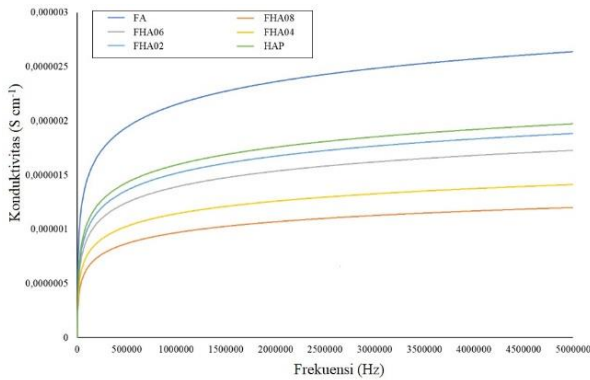


Gambar 3 Spektra FTIR hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit, dan fluorapatit

Konduktivitas listrik bahan apatit dipengaruhi oleh komposisi dan parameter kimia fisik seperti jari-jari ionik dan kemampuan polarisasi [12]. Berdasarkan Gambar 4 nampak bahwa nilai konduktivitas dari semua sampel dipengaruhi frekuensi, yaitu semakin tinggi frekuensi maka semakin besar pula konduktivitas bahan. Selain itu, untuk sampel fluorapatit memiliki nilai konduktivitas tertinggi. Tingginya konduktivitas fluorapatite dibandingkan dengan hidroksiapatit dan fluorhidroksiapatit disebabkan oleh tingginya ion fluor, yang mana merupakan komposisi kimia elektrolit dalam fluorapatit. Mekanisme konduksi terkait dengan lompatan fluoride di sepanjang sumbu c, yang merupakan satu-satunya kemungkinan untuk konduksi dikarenakan adanya cacat pada kisi kristal yang muncul akibat aktivitas termal dengan energi aktivasi tinggi yaitu pada 1.86 eV [21].

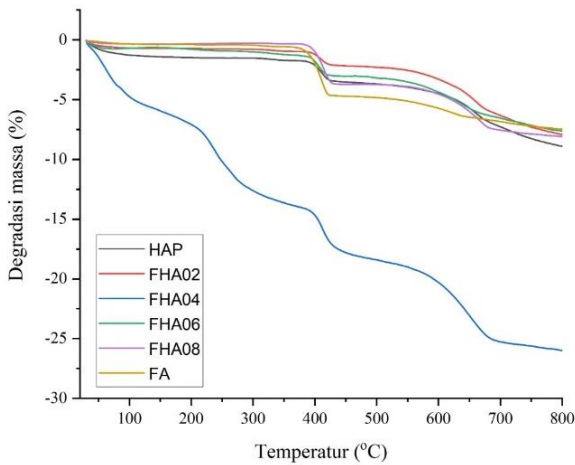
Konduktivitas dari sampel hidroksiapatit dan sampel fluorhidroksiapatit lebih rendah dari fluorapatite. Lebih rendahnya nilai konduktivitas dari hidroksiapatit disebabkan mekanisme konduksi dari hidroksiapatit berdasarkan lompatan proton di antara rantai ikatan OH<sup>-</sup> yang berdekatan melalui ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [12]. Berdasarkan Gambar 6, nampak bahwa urutan nilai konduktivitas fluorhidroksiapatit dari yang tertinggi hingga terendah yaitu pada fluorhidroksiapatit dengan x =0.2, 0.6, 0.4, 0.8. Ketidakteraturan nilai konduktivitas

fluorhidroksiapatit menunjukkan tidak ada hubungan antara rasio molaritas [P]/[F] yang digunakan dalam proses sintesis fluorhidroksiapatit dengan konduktivitas fluorhidroksiapatit [22].



Gambar 4 Konduktivitas hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluorapati

Analisis TGA dilakukan guna mengetahui perubahan berat dari sampel setelah dilakukan pemanasan pada suhu 25 – 800 °C. Untuk suhu di atas 800-1400 °C perubahan massa dari hidroksiapatit tidak signifikan, yang menunjukkan adanya kestabilan termal pada rentang suhu ini [23]. Hasil karakterisasi dengan TGA nampak pada Gambar 5.



Gambar 5 Grafik hasil pengukuran TGA

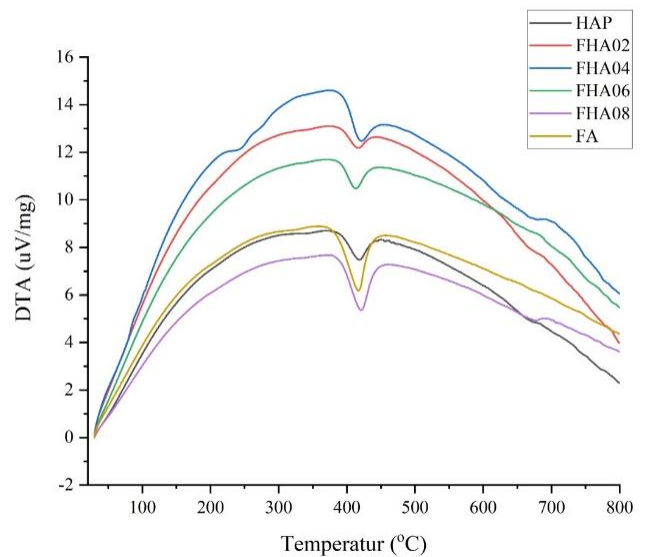
Berdasarkan grafik hasil pengukuran dengan TGA, nampak bahwa semua sampel mengalami penurunan berat pada daerah rentang suhu tertentu. Yang pertama yaitu rentang suhu 25 – 170 °C, dengan penurunan berat antara 0.361% – 6.232%. Penurunan berat pada rentang ini terjadi akibat adanya penguapan dari air yang terserap dalam sampel. Kemudian pengurangan berat dari sampel terjadi pada rentang suhu 200 – 600 °C, dengan penurunan berat antara 2.582% – 13.870% pada

rentang ini terjadi dekomposisi  $H_3PO_4^{2-}$ . Rentang ketiga yaitu pada suhu 650 – 800 °C, merupakan daerah dekomposisi antara  $CO_4^{2-}$  dan  $HPO_4^{1-}$  [24], [25]. Perubahan massa dan suhu endotermik sampel hasil karakterisasi DTA dan TGA nampak pada Tabel 5.

Tabel 5 Perubahan massa dan suhu endotermik sampel hasil karakterisasi DTA dan TGA

Sam pel	Mas sa Awal (mg)	Massa Terdegradasi (%)			Suhu Endotermik (°C)
		25- 170 °C	170- 650 °C	660- 800 °C	
HAP	3.146	1.424	3.060	4.412	417
FHA02	2.225	0.677	2.582	4.635	417
FHA04	2.215	6.304	13.870	5.712	422
FHA06	2.397	0.706	3.623	3.274	414
FHA08	3.492	0.336	4.178	3.552	420
FA	3.135	0.376	5.349	1.745	416

Hasil analisis kurva DTA dilakukan guna mengetahui terdapat indikasi endotermik atau eksotermik. Berdasarkan grafik pengukuran DTA, terdapat kurva endotermik dari masing-masing sampel pada rentang suhu 414 – 422 °C. pada Gambar 6, nampak adanya puncak endotermik yang menunjukkan terjadinya perubahan fasa dari sampel.



Gambar 6 Hasil pengukuran DTA sampel

## KESIMPULAN

Metode hidrotermal bisa digunakan dalam membuat hidroksiapatit, fluorhidroksiapatit dan fluorapatit yang dikonfirmasi dari hasil XRD dan FTIR. Hasil analisis XRD, menunjukkan bahwa sampel yang diperoleh mengalami perubahan parameter kisi dan ukuran rata-rata sampel yang dipengaruhi oleh kandungan fluor dalam sampel. Pada parameter kisi, semakin tinggi kandungan fluor dalam sampel, maka parameter kisi mengalami penurunan, sedangkan pada ukuran rata-rata sampel mengalami kenaikan. Hasil analisis FTIR menunjukkan kandungan gugus OH<sup>-</sup> pada bilangan gelombang 3641-3642 cm<sup>-1</sup>, yang tidak mengalami penurunan akibat adanya substitusi ion fluor menunjukkan semua sampel memiliki sifat mudah menyerap air, dan meningkatnya intensitas penyerapan pada bilangan gelombang 740 cm<sup>-1</sup>, yang mana merupakan mode librasi gugus OH<sup>-</sup> dan menunjukkan tersubstitusinya ion fluor dalam hidroksiapatit. Dari hasil karakterisasi sifat listrik dan sifat termal, fluorapatit memiliki konduktivitas tertinggi dan kestabilan termal yang lebih baik jika dibandingkan dengan hidroksiapatit dan fluohidroksiapatit.

## REFERENSI

- [1] D. H. Kohn, "Bioceramics," in *Biomedical engineering and design handbook*, Second., vol. 1, M. Kutz, Ed. New York: McGraw-Hill, 2009, p. 377. Accessed: Jun. 01, 2021. [Online]. Available: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=291420>
- [2] S. L. Pandharipande and S. S. Sondawale, "Review on synthesis of hydroxyapatite and its bio-composites," *IJSTR*, vol. 5, no. 17, pp. 3410–3416, 2016.
- [3] M. Hincke T., J. Gautron, Y. Nys, A. B. R. Navarro, K. Mann, and M. D. McKee, "The eggshell: structure, composition and mineralization," *Front Biosci*, vol. 17, no. 1, pp. 1266–1280, 2012, doi: 10.2741/3985.
- [4] G. Gergely *et al.*, "Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell," *Ceramics International*, vol. 36, no. 2, pp. 803–806, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.09.020.
- [5] K. Dahlan and Hardiyanti, "Sintesis dan karakterisasi  $\beta$ -tricalcium phosphate dari cangkang telur ayam dengan variasi suhu sintering," *Jurnal Biofisika*, vol. 8, no. 2, p. 7, 2012.
- [6] Y. W. Sari, D. Y. Asra, and K. Dahlan, "Effect of microwave irradiation on the synthesis of carbonated hydroxyapatite (cha) from chicken eggshell," *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 187, p. 012016, Nov. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/187/1/012016.
- [7] N. V. Bulina, S. V. Makarova, I. Yu. Prosanov, O. B. Vinokurova, and N. Z. Lyakhov, "Structure and thermal stability of fluorhydroxyapatite and fluorapatite obtained by mechanochemical method," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 282, p. 121076, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2019.121076.
- [8] Hafiz, Nurlily, and Y. W. Sari, "The effect of pH variation on fluor-hydroxyapatite nano crystal synthesis with microwave irradiation method," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1505, p. 012064, 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1505/1/012064.
- [9] L. M. Rodríguez-Lorenzo, J. N. Hart, and K. A. Gross, "Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite," *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3777–3785, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00259-X.
- [10] K. A. Bhadang and K. A. Gross, "Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings," *Biomaterials*, vol. 25, no. 20, pp. 4935–4945, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.043.
- [11] Y. Chen and X. Miao, "Thermal and chemical stability of fluorhydroxyapatite ceramics with different fluorine contents," *Biomaterials*, vol. 26, no. 11, pp. 1205–1210, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.027.
- [12] A. Laghizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente, and J. Macquete, "Comparison of electrical properties between fluoroapatite and hydroxyapatite materials," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 156, no. 1, pp. 57–60, Jan. 2001, doi: 10.1006/jssc.2000.8958.
- [13] J. B. Park and R. S. Lakes, *Biomaterials: an introduction*, 3rd ed. New York: Springer, 2007.
- [14] K. Kapat, Q. T. H. Shubhra, M. Zhou, and S. Leeuwenburgh, "Piezoelectric nano-biomaterials for biomedicine and tissue regeneration," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 44, p. 1909045, Oct. 2020, doi: 10.1002/adfm.201909045.

- [15] K. Pajor, L. Pajchel, and J. Kolmas, "Hydroxyapatite and Fluorapatite in Conservative Dentistry and Oral Implantology—A Review," *Materials*, vol. 12, no. 17, p. 2683, Aug. 2019, doi: 10.3390/ma12172683.
- [16] L. Montazeri, J. Javadpour, M. A. Shokrgozar, S. Bonakdar, and S. Javadian, "Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite nano-size powders," *Biomed. Mater.*, vol. 5, no. 4, p. 045004, Aug. 2010, doi: 10.1088/1748-6041/5/4/045004.
- [17] S. K. W. Ningsih, *Sintesis anorganik*. Padang: UNP Press Padang, 2016.
- [18] D. Yonata, S. Aminah, and W. Hersoelistyorini, "Kadar Kalsium dan Karakteristik Fisik Tepung Cangkang Telur Unggas dengan Perendaman Berbagai Pelarut," *Jurnal Pangan dan Gizi*, p. 12, 2017.
- [19] M. Sumadiyasa and I. B. S. Manuaba, "Penentuan Ukuran Kristal Menggunakan Formula Scherrer, Williamson-Hull Plot, dan Ukuran Partikel dengan SEM," *Buletin Fisika*, vol. 19, no. 1, pp. 28–35, Feb. 2018.
- [20] I. Demnati, D. Grossin, F. Errassifi, C. Combes, C. Rey, and N. Le Bolay, "Synthesis of fluor-hydroxyapatite powder for plasma sprayed biomedical coatings: Characterization and improvement of the powder properties," *Powder Technology*, vol. 255, pp. 23–28, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2013.10.022.
- [21] I. Es-saidi, J. Labrag, A. Laghzizil, and J.-M. Nunzi, "Electrical and dielectric behaviors of thermally treated phosphate minerals," *Solid State Sciences*, vol. 111, p. 106440, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106444.
- [22] Z. S. Kubro, S. T. Wahyudi, and K. Dahlan, "Synthesis of calcium phosphate: influence of sintering temperature on the formation of fluorhydroxyapatite," *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, vol. 13, no. 1, p. 8, 2020.
- [23] P. Hui, S. L. Meena, G. Singh, R. D. Agarawal, and S. Prakash, "Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method," *JMMCE*, vol. 09, no. 08, pp. 683–692, 2010, doi: 10.4236/jmmce.2010.98049.
- [24] S. Lazić, S. Zec, N. Miljević, and S. Milonjić, "The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid," *Thermochimica Acta*, vol. 374, no. 1, pp. 13–22, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(01)00453-1.
- [25] Aminatun *et al.*, "Study of Mechanical and Thermal Properties in Nano-Hydroxyapatite/Chitosan/Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite-Based Scaffold for Bone Tissue Engineering: The Roles of Carboxymethyl Cellulose," *Applied Sciences*, vol. 10, no. 19, p. 6970, Oct. 2020, doi: 10.3390/app10196970.