

PENYIAPAN KOMPOSIT HIDROKSIAPATIT - ZIRKONIA SEBAGAI BAHAN BIOKERAMIK

The Preparation of Hydroxyapatite – Zirconia Composites as Bioceramic Materials

Eneng Maryani, Sri Cicih Kurniasih, Naili Sofiyarningsih, Bayu Priyanto

Balai Besar Keramik(BBK) – BPPI - Kemenperin
Jl. Jendral Ahmad Yani 392 Bandung Indonesia Telp. (022) 7206221

Naskah masuk: 13 Juli 2018, Revisi 1:6 Agustus 2018, Revisi 2:6 September 2018, Diterima: 6 September 2018

ABSTRAK

*H*idroksiapatit (HAP) banyak digunakan sebagai bahan biokeramik karena karakteristiknya yaitu: memiliki komposisi mineral sama dengan tulang dan gigi, tidak menyebabkan efek sitotoksik, serta bersifat biokompatibel, bioaktif dan *osteoconductivity* yang sangat baik. Namun, sifat mekanis dari hidroksiapatit kurang baik, sehingga tidak dapat digunakan untuk fungsi biologis yang harus menerima beban yang berat. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi struktur hidroksiapatit agar fungsinya menjadi lebih baik melalui proses *reinforcement* (pembentukan komposit) dengan bahan lain, diantaranya zirkonia (ZrO_2). Pada penelitian ini dilakukan penyiapan bahan biokeramik komposit hidroksiapatit – zirkonia dengan masing-masing komponen disiapkan dari bahan alam lokal. Komposisi komposit hidroksiapatit – zirkonia yang disiapkan adalah 75:25, 50:50, dan 25:75. Pada semua komposisi komposit yang dibuat setelah dikalsinasi pada suhu 1000 °C, terjadi perubahan fasa hidroksiapatit menjadi whitlockit dan terbentuk fasa zirkonia tetrahedral. Komposit HAP- ZrO_2 = 75:25 merupakan komposisi terbaik karena bersifat bioaktif yang disebabkan kadar hidroksiapatit paling tinggi dan semua kristal zirkonia berada dalam fasa tetrahedral.

Kata Kunci: biokeramik, hidroksiapatit, zirkonia, komposit, whitlockit, tetrahedral, kalsinasi

ABSTRACT

*H*ydroxyapatite (HAP) is a material often used as a bioceramic because of its special characteristics such as has the same mineral composition as the original bone and teeth, does not cause cytotoxic effects, biocompatible, bioactive and promote *osteoconductivity*. However HAP shows poor mechanical properties so it is less applicable to biological applications that must accept heavy loads. Therefore, it is necessary to modify the hydroxyapatite structure through the process of *reinforcement* (composite formation) with other materials such as zirconia (ZrO_2). In this research, hydroxyapatite – zirconia composite prepared from each component made from local natural

mineral. The compositions of prepared hydroxyapatite – zirconia composites are 75:25, 50:50, and 25:75. In all composite compositions prepared after calcination at 1000 °C, hydroxyapatite phase change into whitlockite and tetrahedral zirconia phase formed. Composite of HAP-ZrO₂ =75:25 is the most suitable proportion because they still the highest hydroxyapatite content and all zirconia is in the tetrahedral phase

Keywords: *bioceramic, hydroxyapatite, zirconia, composite, whitlockite, tetrahedral, calcination*

I. PENDAHULUAN

Hidroksiapatit (HAP) merupakan senyawa yang dibentuk dari unsur kalsium dan fosfor dengan formula kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ atau $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Senyawa ini dapat disintesis secara biologis maupun secara kimia-fisik (proses keramik) dengan prekursor yang beraneka ragam. Penggunaan hidroksiapatit dalam bidang biomedis sangat luas, diantaranya sebagai bahan untuk perbaikan (*repair*) atau penggantian (*replacement*) jaringan tulang dan gigi. Hal ini disebabkan karakteristik hidroksiapatit yang istimewa yaitu: memiliki komposisi mineral sama dengan tulang dan gigi, tidak menimbulkan efek sitotoksik, dapat langsung membentuk ikatan dengan jaringan tubuh, serta bersifat biokompatibel, bioaktif dan *osteoconductivity* yang sangat baik [1-11]. Namun demikian, hidroksiapatit sintesis memiliki kelemahan sifat

mekanis seperti kekuatan, ketangguhan (*toughness*), dan kekerasan yang terbatas serta bersifat rapuh, sehingga tidak dapat digunakan untuk fungsi biologis yang harus menerima beban yang berat seperti tulang paha, tulang lengan dan sebagainya[1-9]. Oleh karena itu hidroksiapatit hanya cocok digunakan sebagai serbuk pengisi bioaktif dalam implan (*bioactive filler*).

Untuk meningkatkan atau mengembangkan fungsi hidroksiapatit menjadi bagian alat biologis yang kuat dan tangguh dalam menerima beban untuk fungsi yang sesuai, maka perlu dilakukan modifikasi struktur antara lain dengan proses *reinforcement* (pembentukan komposit) dengan bahan lain. Beberapa bahan penguat tersebut adalah alumina, zirkonia, mullit, spinel, dan bahan keramik inert lainnya [1-6].

Zirkonia merupakan salah satu bahan penting yang dapat menambah

kekuatan dan ketangguhan (*toughness*) pada jaringan tulang dan gigi, baik berupa serbuk maupun komposit dalam bentuk padat yang sinter karena memiliki sifat biokompatibel dan durabilitas yang sangat baik pada lingkungan fisiologis [1-3, 6-9]. Beberapa peneliti telah melakukan sintesis komposit HAP-ZrO₂ dengan menggunakan komposisi ZrO₂ (5-40 %vol). Penambahan zirkonia pada hidroksiapatit tersebut mampu meningkatkan kekuatan, kekerasan dan *fracture toughness* dari komposit yang dihasilkan[6-9].

Reaksi antara zirkonia dan matrik hidroksiapatit menyebabkan terjadinya dekomposisi HAP menjadi trikalsium fosfat (TCP), larutan padat CaO dalam ZrO₂ yang umumnya terjadi pada suhu yang lebih tinggi dari 1300 °C [9]. Oleh karena itu, suhu sintering dari komposit HAP-zirkonia perlu diturunkan. Metode penurunan suhu sintering dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu: pembakaran menggunakan tungku *hot pressing/ hot isostatic pressing* (HIP), dengan penambahan bahan aditif seperti CaF₂[8] yang dapat sinter pada suhu 1000 – 1050 °C, dan penggunaan zirkonia kurang dari 20 % dapat menurunkan suhu sintering di bawah 1300 °C. Penambahan CaF₂ dapat

menurunkan suhu sintering dan menghambat perubahan HAP menjadi TCP.

Pembuatan komposit HAP-ZrO₂ yang dilakukan pada beberapa artikel umumnya menggunakan bahan kimia dengan *grade* p.a., dan masih berskala laboratorium. Pada penelitian ini disintesis zirkonia dan hidroksiapatit dari bahan alam yang telah diisolasi sebelumnya[12-13]. Selain itu dilakukan penyiapan serbuk nano-submikron hidroksiapatit-zirkonia untuk pembuatan komposit HAP-ZrO₂ untuk aplikasi biokeramik.

II. METODOLOGI PENELITIAN

a. Penyiapan zirkonia dan hidroksiapatit

Penyiapan zirkonia dari pasir zirkon dari PT. Monokem Surya dilakukan melalui metode destruksi sintering seperti yang telah dilakukan Soewanto Rahardjo dkk. (2015) [12]. Prekursor yang dihasilkan dari proses tersebut adalah Zr(OH)₄.

Hidroksiapatit disintesis dari bahan kapur Padalarang dan asam fosfat dengan metode seperti yang telah dilakukan oleh K. Wahyudi, dkk (2016) [13] menghasilkan pasta hidroksiapatit yang masih basah.

b. Pembuatan serbuk komposit HAP-ZrO₂

Sebelum dibuat massa komposit hidroksiapatit (HAP) – zirkonia sesuai Tabel 1, dilakukan penentuan kadar ZrO₂ dalam Zr(OH)₄ dan kadar HAP dalam pasta HAP melalui metode gravimetri. Kemudian masing-masing bahan ditimbang dan dilakukan pencampuran pasta HAP dengan Zr(OH)₄, dengan komposisi yang telah ditetapkan seperti tertera pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Serbuk Komposit HAP Zirkonia

No.	Kode	ZrO ₂ , %	HAP, %
1.	ZHA	25	75
2.	ZHB	50	50
3.	ZHC	75	25

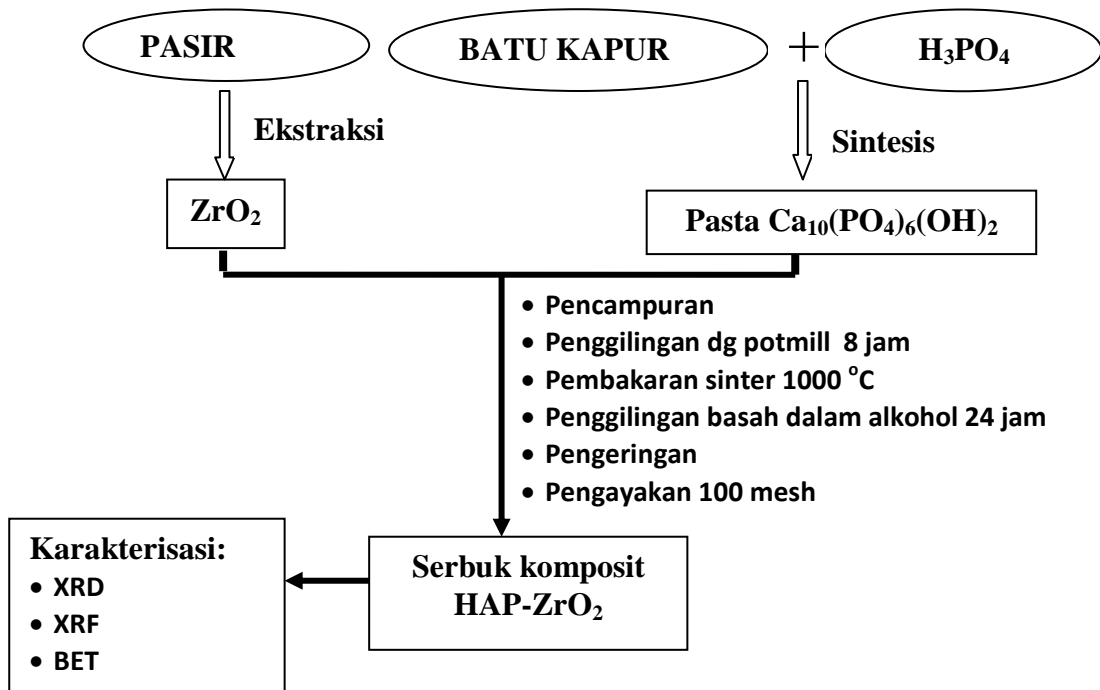
Penggilingan campuran dilakukan dalam *pot mill* selama 24 jam (bila perlu ditambah sukrosa 10 % berat). Kemudian hasil gilingan dikeringkan pada suhu ± 150 °C. Setelah kering, bahan dikalsinasi pada suhu 1000 °C dengan penahanan 2 jam pada suhu tersebut. Penggilingan basah bahan komposit HAP-ZrO₂ dilakukan kembali dalam media alkohol selama 24 jam. Selanjutnya dikeringkan sehingga diperoleh serbuk komposit dari HAP-ZrO₂ dan diayak kering sampai lolos

ayakan 100 mesh. Bahan siap untuk dibuat benda uji dan prototip. Alur proses pembuatan komposit HAP – zirkonia dapat dilihat pada Gambar 1.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakteristik kimia komposit hidroksiapatit – zirkonia

Komposisi kimia dari komposit hidroksiapatit – zirkonia yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 2. Kadar ZrO₂ makin meningkat dari kode ZHA-ZHB-ZHC karena zirkonia yang ditambahkan makin banyak pada urutan komposit tersebut (Tabel 1). Selain itu, berdasarkan urutan kode komposit tersebut, kadar oksida yang makin meningkat adalah Na₂O, SO₃, SiO₂, HfO₂, MoO₃, dan Y₂O₃. Komponen kimia pengotor berupa Na₂O dan SO₃ berasal dari sisa pereaksi yang digunakan pada proses ekstraksi zirkonia sedangkan oksida lainnya merupakan mineral pengotor yang ikut terekstraksi bersama zirkonia yang berasal dari pasir zirkon. Kadar dari komponen pengotor tersebut relatif kecil yaitu < 5%. Komponen kimia seperti Y₂O₃, CaO dan MgO dapat bertindak sebagai aditif penstabil pada modifikasi struktur kristal zirkonia, ZrO₂ [14-15].



Gambar 1. Diagram alir percobaan penyiapan komposit HAP - zirkonia

Tabel 2. Komposisi kimia komposit HAP-Zirkonia

Senyawa Kimia	Kadar (%berat)		
	Kode ZHA	Kode ZHB	Kode ZHC
ZrO ₂	25,38	46,92	66,99
CaO	38,92	24,47	11,77
P ₂ O ₅	28,52	17,83	7,64
Na ₂ O	0,951	2,34	2,85
SiO ₂	1,73	2,00	2,24
Al ₂ O ₃	1,23	1,20	1,67
SO ₃	1,90	3,20	2,99
MgO	0,316	0,201	0,118
HfO ₂	0,270	0,546	0,813
MoO ₃	0,118	0,194	0,295
Y ₂ O ₃	0,0585	0,103	0,147
Fe ₂ O ₃	0,112	0,0966	0,101
TiO ₂	0,0657	0,0530	0,0798
K ₂ O	0,0141	0,0907	0,0956

Sebaliknya, kadar CaO dan P₂O₅ makin menurun dari kode ZHA-ZHB-ZHC karena hidroksiapatit yang

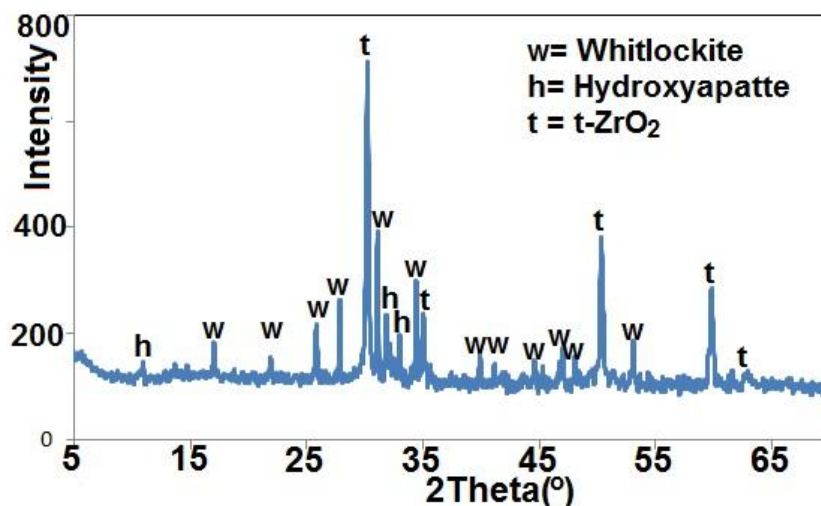
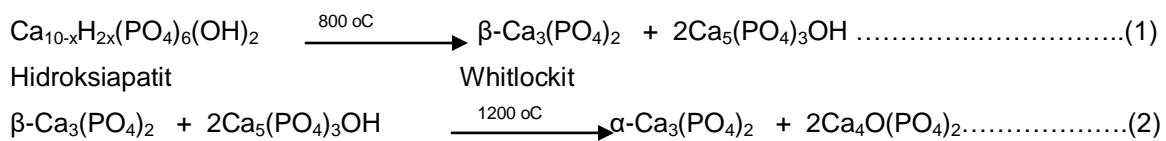
ditambahkan makin sedikit pada urutan komposit tersebut (Tabel 1). Komponen kimia pengotor yang

kadarnya ikut menurun sesuai urutan komposit tersebut adalah MgO. Hal ini kemungkinan disebabkan MgO yang berasal dari mineral dolomit [CaMg(CO₃)₂] yang terdapat dalam kapur yang digunakan untuk mensintesis hidroksiapatit.

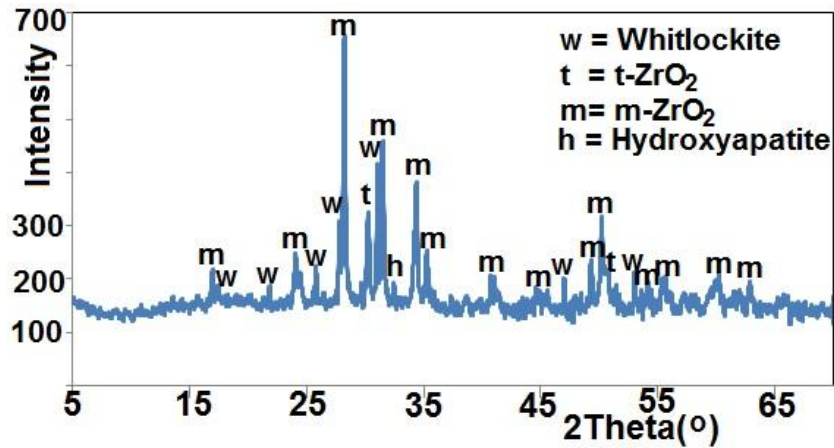
3.2. Karakteristik mineral komposit hidroksiapatit – zirkonia

Hidroksiapatit yang dibuat komposit dengan zirkonia berubah fasa menjadi whitlockit setelah dikalsinasi pada suhu 1000 °C (Gambar 2, 3 dan 4). Whitlockit

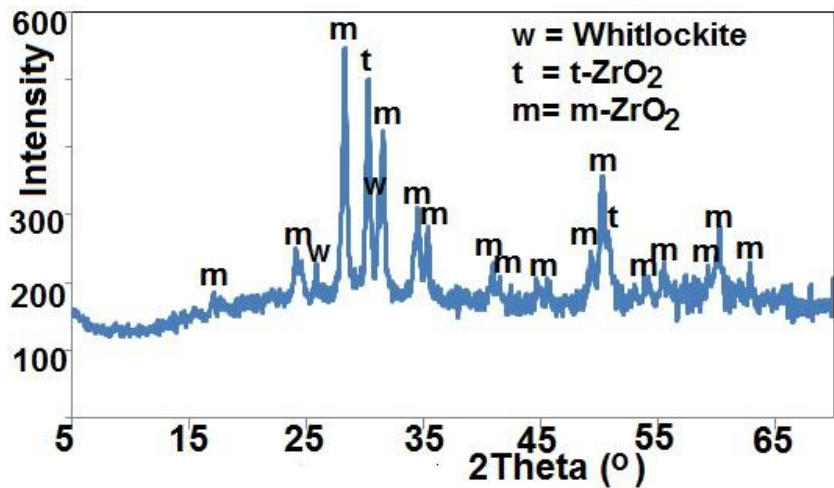
adalah trikalsium fosfat (Ca₃(PO₄)₂) (TCP) yang banyak terdapat dalam tulang, gigi, tendon, dan beberapa kerang [16]. Senyawa TCP berada dalam 2 (dua) bentuk fasa, yaitu α- dan β-whitlockit. Perubahan fasa hidroksiapatit menjadi whitlockit terjadi mulai suhu 800 °C yang menghasilkan β-whitlockit. Pada suhu yang lebih tinggi yaitu 1200 °C, β-whitlockit berubah fasa menjadi α-whitlockit. Hal ini sesuai dengan reaksi transformasi perubahan fasa dari hidroksiapatit berikut:



Gambar 2. Difraktogram komposit ZHA yang dikalsinasi pada suhu 1000 °C



Gambar 3. Difraktogram komposit ZHB yang dikalsinasi pada suhu 1000 °C



Gambar 4. Difraktogram komposit ZHC yang dikalsinasi pada suhu 1000 °C

Pada komposit ZHA dan ZHB, masih terdapat hidroksiapatit yang belum berubah fasa menjadi whitlockit, seperti terlihat pada Gambar 2 dan 3. Kadar sisa hidroksiapatit pada ZHA lebih besar daripada ZHB. Hal ini dapat dilihat dari tinggi puncak hidroksiapatit pada ZHA (Gambar 2) lebih tinggi daripada ZHB (Gambar 3).

Zirkonia memiliki tiga jenis fasa kristal yaitu zirkonia monoklin (m-

ZrO₂), tetrahedral (t-ZrO₂) dan kubik (c-ZrO₂). Zirkonia monoklin berada pada suhu ruang sampai suhu < 1170 °C. Zirkonia tetragonal terjadi pada suhu antara 1170 °C dan 2370 °C. Zirkonia kubik berada pada suhu > 2370 °C [16]. Fasa zirkonia yang terbentuk pada komposit ZHA merupakan fasa tetrahedral seperti terlihat pada Gambar 2. Zirkonia tetrahedral juga terbentuk pada komposit ZHB dan ZHC seperti

terlihat pada Gambar 3 dan 4. Fasa zirkonia tetrahedral terbentuk pada suhu 1000 °C (lebih rendah dari suhu transformasi secara teoritis yaitu suhu 1170 °C). Fasa t-ZrO₂ juga masih terbentuk pada suhu ruang, tidak bertransformasi menjadi fasa monoklin. Hal ini terjadi karena adanya bahan penstabil yang terkandung dalam komposit seperti Ca²⁺, Mg²⁺, dan Y³⁺ (lihat Tabel 2) [15].

Pada komposit ZHB dan ZHC masih mengandung fasa m-ZrO₂ seperti terlihat pada Gambar 3 dan 4, sedangkan pada ZHA tidak terbentuk m-ZrO₂ (Gambar 2). Semua zirkonia pada komposit ZHA memiliki fasa tetragonal. Hal ini disebabkan pada reaksi perubahan fasa hidroksiapatit menjadi TCP yang berlanjut terus akan melepaskan CaO. Senyawa ini dapat berfungsi sebagai penstabil fasa t-ZrO₂ pada suhu ruang [17]. Oleh karena kadar hidroksiapatit pada komposit ZHA paling banyak maka bebasan CaO yang dihasilkannya lebih banyak sehingga dapat menstabilkan semua zirkonia menjadi fasa t-ZrO₂. Zirkonia tetrahedral banyak digunakan sebagai bahan biokeramik seperti Y-TZP dan Mg PSZ [18].

Senyawa hidroksiapatit dan TCP merupakan material biokeramik jenis bioaktif. : berdasarkan fungsi bioaktifnya, hidroksiapatit termasuk jenis bahan dengan permukaan aktif, sedangkan TCP termasuk bahan *biodegradable* yang akan mengalami pemecahan, pelarutan dan terbentuk kembali menjadi hidroksiapatit [19]. Komposit ZHA mengandung semua zirkonia dalam fasa t-ZrO₂ dan memiliki fasa hidroksiapatit yang paling banyak dibandingkan komposit ZHB dan ZHC, sehingga komposit ZHA ini digolongkan sebagai bahan bioaktif. Komposit ZHB mengandung zirkonia dalam bentuk m-ZrO₂ dan t-ZrO₂ serta mengandung hidroksiapatit dengan jumlah yang lebih sedikit sehingga digolongkan sebagai bahan semi bioaktif. Komposit ZHC mengandung zirkonia dalam bentuk m-ZrO₂ dan t-ZrO₂ serta tidak mengandung hidroksiapatit, sehingga digolongkan sebagai bahan bioinert.

3.3. Karakteristik tekstural komposit hidroksiapatit – zirkonia

Luas permukaan dari komposit hidroksiapatit – zirkonia dapat dilihat pada Tabel 3. Komposit hidroksiapatit – zirkonia kode ZHC yang dikalsinasi suhu 1000 °C menunjukkan luas

permukaan terbesar dibandingkan kode komposit yang lainnya yaitu 16,539 m²/g (Tabel 3). Luas permukaan komposit tersebut masih lebih kecil dibandingkan luas permukaan dari masing-masing bahan penyusun komposit yaitu hidroksiapatit yang memiliki luas permukaan 26 m²/g [20], dan zirkonia yang memiliki luas permukaan <100 m²/g [21].

Tabel 3. Data luas permukaan komposit hidroksiapatit – zirkonia

Kode	Suhu kalsinasi (°C)	Luas permukaan (m ² /g)
ZHA	1000	11,997
ZHB	1000	6,237
ZHC	1000	16,539

IV. KESIMPULAN

Komposit hidroksiapatit – zirkonia telah berhasil dibuat dari masing-masing komponen yang disiapkan dari bahan alam yaitu pasir zirkon dan batu kapur. Komposit dengan kadar HAP 75% merupakan bahan yang bersifat bioaktif karena mengandung kadar hidroksiapatit paling tinggi dan semua zirkonia berada dalam fasa tetrahedral.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Bapak Suhandu,

Peneliti Utama dari Balai Besar Keramik atas jasa dan bantuannya yang tidak terhingga dalam pengerjaan penelitian dari karya tulis ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. B. Bulut, Z.E. Erkmen, E.S. Kayali, "Biocompatibility of Hydroxyapatite-Alumina and Hydroxyapatite-Zirconia Composite including Commercial Inert Glass (CIG) as a Ternary Component", *J. Ceram. Sci. Tech.*, 2016, 07(03), 263-276
2. K. Prabakaran, S. Kannan & S. Rajeswari, "Development and Characterisation of Zirconia and Hydroxyapatite Composites for Orthopaedic Application", *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2005, 18(2), 114-116
3. S.S. Baidya, "Preparation and Characterization of Hydroxyapatite – Zirconia Composite", Thesis, Dept. of Ceramic Eng., National Institute of Technology, Rourkela, 2013
4. F. Mohamaddoost, H.M. Yusoff, K.A. Matori, F. Ostovan, & G.R. Vahedi, "Bio Ceramic Zirconia/Hydroxyapatite Nano Composite Extracted from Bovine

- Bone”, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2014, 8(15), 302-306
5. J.S. Al-Sanabani, A.A. Madfa & F.A. Al-Sanabani, “Application of Calcium Phosphate Materials in Dentistry”, International Journal of Biomaterials, 2013, 1-12
 6. J.A. Nordin, D.H. Prajitno, S. Saidin, H. Nur, & H. Hermawan, “Structure-Property Relationships of Iron-Hydroxyapatite Ceramic Matrix Nanocomposite Fabricated using Mechanochemical Method”, Materials Science and Engineering, 2015, C 51, 294-299
 7. S. Awasthi, “A Study on Structural Properties of Hydroxyapatite – Zirconia Composites” Thesis, Dept. of Ceramic Eng., National Institute of Technology, Rourkela, 2015
 8. M.G. Kutty & R. Singh, “The Effects of Zirconia Additions on the Sintering Behaviour and Phase Stability of Hydroxyapatite Ceramics”, Pertanika J. Sci. & Technol., 2001, Supplement, 9(2), 229-238
 9. J. Brzezińska-Miecznik, K. Haberko, M.M. Bućko, G. Grabowski & M. Sitarz, “Hydroxyapatite of Natural Origin – Zirconia Composites, Preparation and Reactions within the System”, Processing and Application of Ceramics, 2016, 10(4), 219-225
 10. E. Karamian, A. Nasehi, S. Saber-Samandari, & A. Khandan, “Fabrication of Hydroxyapatite-Baghdadite Nanocomposite Scaffolds Coated by PCL/Bioglass with Polyurethane Polymeric Sponge Technique”, Nanomed. J., 2017, 4(3), 177-183
 11. T. Laonapakul, “Synthesis of Hydroxyapatite from Biogenic Wastes”, KKU Engineering Journal, 2015, 42(3), 269-275
 12. S. Rahardjo, Suhandu, U. Karsono & N. Sofiyarningsih, “Teknologi Destruksi Sintering untuk Perolehan ZrO_2 dan SiO_2 dari Pasir Zirkon”, Prosiding Seminar Nasional Keramik XIV, 27 Mei 2015, 90-105
 13. K. Wahyudi, F. Edwin & N. Sofiyarningsih, “Sintesis dan Karakterisasi Bone Ash Sintetik dari Bahan Alam”, Jurnal Keramik dan Gelas Indonesia, 2016, 25(2), 46-58
 14. K. Obradović-Djuričić, V. Medić, S. Dodić, D. Gavrilov, D. Antonijević & M. Zrilić, “Dilemmas in Zirconia Bonding: A Review”, Srp Arh Celok

- Lek., 2013, 141(5-6), 395-401M.R. Gauna, M.S. Conconi, S. Gomez, G. Suarez, E.F. Aglietti, & N.M. Rendtorff, "Monoclinic – Tetragonal Zirconia Quantification of Commercial Nanopowder Mixtures by XRD and DTA", *Ceramics – Silikáty*, 2015, 59(4), 318-325
15. D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, V.A. Morozov, S.Y. Stefanovich, O.V. Dimitrova, O.V. Barishnikova & B.I. Lazoryak, "A New Hydrogen-Containing Whitlockite-Type Phosphate $\text{Ca}_9(\text{Fe}_{0,63}\text{Mg}_{0,37})\text{H}_{0,37}(\text{PO}_4)_7$: Hydrothermal Synthesis and Structure", *Z. Kristallogr.*, 2014, 229(12), 823-830
16. E. ŞAHİN, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Alumina-Zirconia Biocomposites", Thesis, 2006, Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology
17. B.S. Purwasasmita & E. Maryani, "Inovasi dan Teknik Fabrikasi Material Biokeramik", *JKGI*, 2007, 16(1), 45-56
18. B.S. Purwasasmita & E. Maryani, "Inovasi dan Teknik Fabrikasi Material Biokeramik", *JKGI*, 2007, 16(1), 45-56
19. Y. Avnimelech, E.C. Moreno, & W.E. Brown, "Solubility and Surface Properties of Finely Divided Hydroxyapatite", *J. of Research of the National Bureau of Standards*, 77A(1), 1973
20. Q. Ge, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Zirconia Nanocomposite Using Self-Assembled Block Copolymer Template", Graduate Theses and Dissertations, 2012, Iowa State University