

STABILITASI FASA KALSIUM PIROFOSFAT PADA TEMPERATUR TINGGI DENGAN PENAMBAHAN ZIRKONIA

Ihsanul Huda, Retno Kusumaningrum, Galuh Sukmarani dan Alfian Noviyanto

Program Studi Magister Teknik Mesin Universitas Mercu Buana

Email: ihsanulhuda3@gmail.com, aning@nano.or.id, galuhsukmarani@nano.or.id dan a.noviyanto@nano.or.id

Abstract

Calcium Pirofosfat is an excellent biomaterial for use as a substitute for broken or cracked bones or teeth. Calcium Pirofosfat is biocompatible, bioactive and has a chemical composition that is close to the composition of human bones and teeth. However, this biomaterial has the disadvantage of being low in mechanical properties when used to accept heavy loads. Enhancement of the mechanical properties of calcium pyrophosphate can be done by adding zircon material. Therefore, this study conducted a study of calcium pyrophosphate phase change by the addition of zircon at high temperatures. Zirconia composition added by 5% and 10% (w / w) Mixing of calcium pyrophosphate was carried out using High Energy Milling (HEM) with Ball Powder Ratio (BPR) of 5: 1 for 30 minutes. The mixture is then heated at a temperature of 1000 °C for 60 minutes. The results of characterization using XRD showed that heating treatment can decompose calcium pyrophosphate and the formation of CaZrO₃. Warming also causes larger particle sizes. The SEM results show the size of the CPP TA microstructure which was originally 590 ± 43nm to CPP TAZ5 1.212 ± 268nm and CPP TAZ10 1.324 ± 384nm. Whereas for CPP TB which was originally 455 ± 32nm to CPP TBZ5 1.112 ± 546 nm and CPP TBZ10 1.123 ± 392 nm.

Keywords: Calcium Pyrophosphate, Zirconia, High Energy Milling.

Abstrak

Kalsium Pirofosfat adalah biomaterial yang sangat baik untuk digunakan sebagai pengganti tulang atau gigi yang rusak ataupun retak. Kalsium Pirofosfat bersifat biokompatibel, bioaktif dan memiliki komposisi kimia yang mendekati komposisi pada tulang dan gigi manusia. Namun biomaterial ini memiliki kekurangan yaitu sifat mekanisnya yang rendah apabila digunakan untuk menerima beban yang berat. Peningkatan sifat mekanik kalsium pirofosfat dapat dilakukan dengan menambahkan material zirkon. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan kajian perubahan fasa kalsium pirofosfat dengan penambahan zirkon pada temperatur tinggi. Komposisi zirkonia yang ditambahkan sebesar 5% dan 10% (w/w). Pencampuran kalsium pirofosfat dilakukan menggunakan *High Energy Milling* (HEM) dengan *Ball Powder Ratio* (BPR) sebesar 5:1 selama 30 menit. Campuran selanjutnya dipanaskan pada temperatur 1000°C selama 60 menit. Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan bahwa perlakuan pemanasan dapat mendekomposisi kalsium pirofosfat dan terbentuknya CaZrO₃. Pemanasan juga

menyebabkan ukuran partikel semakin besar. Hasil SEM menunjukkan ukuran mikrostruktur CPP TA yang semula $590\pm 43\text{nm}$ menjadi CPP TAZ5 $1.212\pm 268\text{nm}$ dan CPP TAZ10 $1.324\pm 384\text{nm}$. Sedangkan untuk CPP TB yang semula $455\pm 32\text{nm}$ menjadi CPP TBZ5 $1.112\pm 546\text{nm}$ dan CPP TBZ10 $1.123\pm 392\text{nm}$.

Kata kunci: Kalsium Pirofosfat, Zirkonia, *High Energy Milling*.

Pendahuluan

Kalsium pirofosfat merupakan mineral yang mengandung ion kalsium, oksigen dan fosfat (Su et al., 2017). Kalsium pirofosfat dapat digunakan sebagai biomaterial implan tulang dan gigi (Darwis & Warastuti, 2013) karena bersifat biokompatibel, bioaktif dan memiliki komposisi kimia yang mendekati dari komposisi keduanya (Lee et al., 2009). Sintesis kalsium pirofosfat menyerupai dari Hidroksiapatit yang telah lama dipelajari dan hasilnya telah digunakan sebagai biomaterial (Lin, Liaw, Hon, & Wang, 1995).

Besarnya potensi yang ada pada kalsium pirofosfat dalam bidang biomedik, berkembanglah beberapa teknik untuk membuatnya. Metode sintesis yang sering dipergunakan adalah metode *wet-chemistry*. Metode *wet-chemistry* yang dikenal adalah metode presipitasi (Pawarangan & Yusuf, 2018), hydrothermal (Xu, Wang, Yang, & Tang, 2001), sol-gel (Rissa & Priatmoko, 2012) dan solvothermal (Ediati, Mudjahid, & Pangastuti, 2015). Pada penelitian kali ini metode solvothermal dipilih karena kepraktisannya.

Kalsium Pirofosfat bersifat rapuh dan tingkat stabilitas kekuatannya rendah (Zhou et al., 2016) namun mempunyai kelebihan dibanding dengan hidroksiapatit yaitu tingkat kelarutan dalam tubuh lebih tinggi sehingga secara bertahap dapat menggantikan sebagai tulang yang baru (Geuli, Metoki, Eliaz, & Mandler, 2016).

Untuk meningkatkan fungsi kalsium pirofosfat sebagai biomaterial yang memiliki sifat mekanik yang baik maka diperlukan modifikasi struktur melalui pembentukan komposit dengan bahan lain sebagai penguat. Beberapa bahan penguat yang sering digunakan adalah Zirkonia, Alumina, Spinel, dan Mullit (Asri, Septawendar, & Sunendar, 2016).

Zirkonia memiliki karakteristik biokompatibilitas, ketangguhan retak dan ketangguhan patah yang baik (Bulut, Erkmen, & Kayali, 2016). Zirkonia adalah bahan dari keramik yang mempunyai sifat keras dan juga memiliki sifat tahan terhadap temperatur tinggi (Baidya, 2013).

Penelitian tentang Hidroksiapatit Zirkonia pada pemanasan 1000°C telah dilakukan dan menghasilkan fasa baru yaitu zirkonia tetrahedral (Karlina et al., 2017). Sedangkan pengaruh zirkonia pada kalsium pirofosfat hingga saat ini belum banyak diteliti. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan kajian penambahan zirkonia pada biomaterial kalsium pirofosfat dan pengaruh pemanasan suhu tinggi terhadap fasa campuran.

Metode Penelitian

Penelitian ini menggunakan serbuk Biomaterial Kalsium Pirofosfat dari limbah cangkang telur ayam dan cangkang telur bebek, yang dibuat dengan menggunakan metode *solvothermal*. Kedua Biomaterial ini mempunyai dimensi ±0,5 µm sebagai matrik utama dan serbuk Zirkonia sebagai bahan campuran (Asri et al., 2016).

Serbuk Zirkonia yang ditambahkan 5% dan 10% (w/w) ke serbuk Kalsium Pirofosfat, seperti pada tabel 1 dibawah ini.

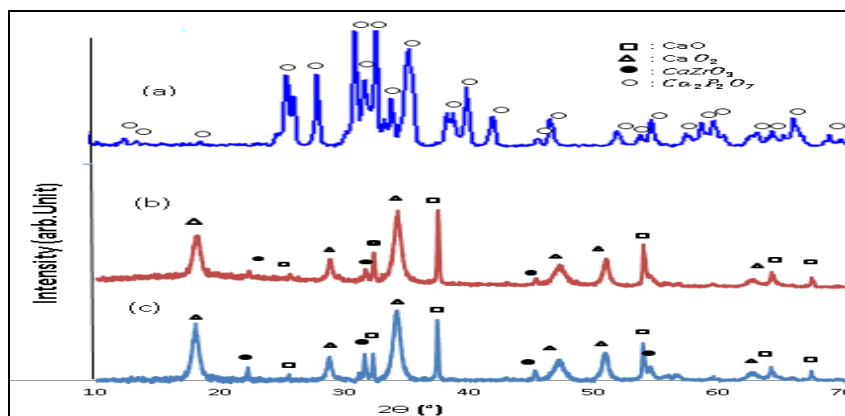
Tabel 1
Komposisi Serbuk Kalsium Pirofosfat Zirkonia

No	Jenis komposit CPP %	ZrO ₂ %	Kode
1	Telur Ayam 95	5	CPP TAZ5
2	Telur Ayam 90	10	CPP TAZ10
3	Telur Bebek 95	5	CPP TBZ5
4	Telur Bebek 90	10	CPP TBZ10

Homogenisasi campuran dilakukan menggunakan alat *High Energy Milling* (HEM) model *Shaker Mil* (Asri et al., 2016) dengan Ball Powder Ratio sebesar 5:1 satuan berat selama 30 menit pada setiap komposisinya. Kemudian dilanjutkan dengan proses pemanasan pada temperatur 1000°C selama 60 menit dengan kecepatan pemanasan dan pendinginan sebesar 5°C/menit.

Untuk menganalisis fasa pada campuran tersebut digunakan pengujian menggunakan X-Ray Diffraction (XRD, PANalytical, Netherlands) dan pengamatan struktur mikro pada material hasil pengujian dengan menggunakan Scanning Elektron Microscopy (SEM, Quanta 650, FEI, USA).

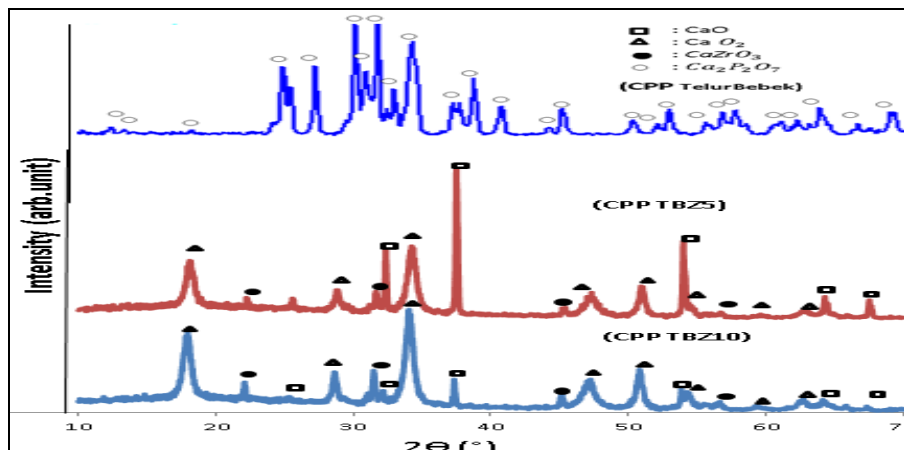
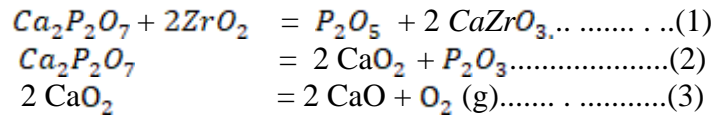
Hasil dan Pembahasan



Gambar 1
Pola Hasil Pengujian XRD (a) Sintetis CPP Telur Ayam (b) CPP TAZ5 (c) CPP TAZ10

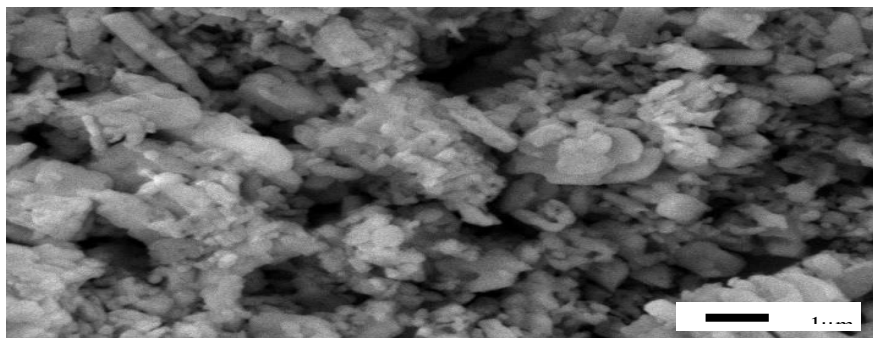
Gambar 1 memperlihatkan hasil dari pengujian menggunakan XRD untuk sampel CPP TAZ5 dan CPP TAZ10 setelah pemanasan 1000°C. Hasil dari analisis XRD, menunjukkan adanya fasa baru CaO dan CaO₂ yang terbentuk pada sampel CPP

TAZ5 dan CPP TAZ10 setelah dilakukan pencampuran dan pemanasan 1000°C, dengan fasa sampingan yang terbentuk adalah $CaZrO_3$. Terbentuknya fasa baru disebabkan oleh adanya reaksi yang terjadi pada kalsium pirofosfat dan zirkonia yang membentuk CaO_2 dan $CaZrO_3$. CaO_2 kemudian tereduksi membentuk CaO. Reaksi dekomposisi kalsium pirofosfat dapat dilihat pada persamaan reaksi (1),(2) dan (3). Hasil analisis menunjukkan bahwa semakin besar komposisi zirkonia yang ditambahkan maka intensitas fasa $CaZrO_3$ yang terbentuk semakin tinggi. Dekomposisi fasa dapat dilihat pada persamaan reaksi dibawah ini.

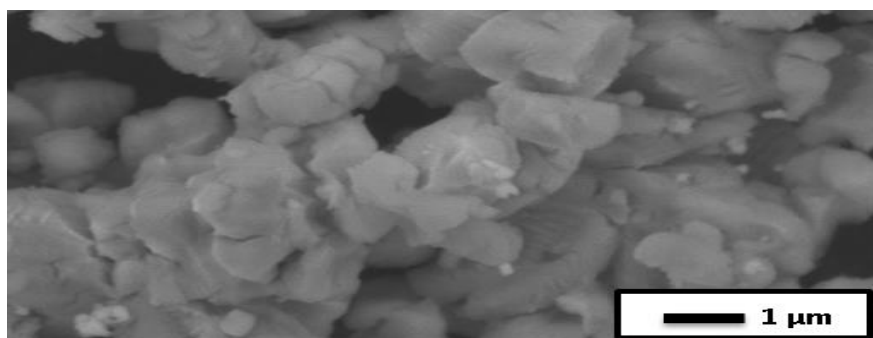


Gambar 2
Pola Hasil Pengujian XRD CPP Telur Bebek, CPP TBZ5 dan CPP TBZ10

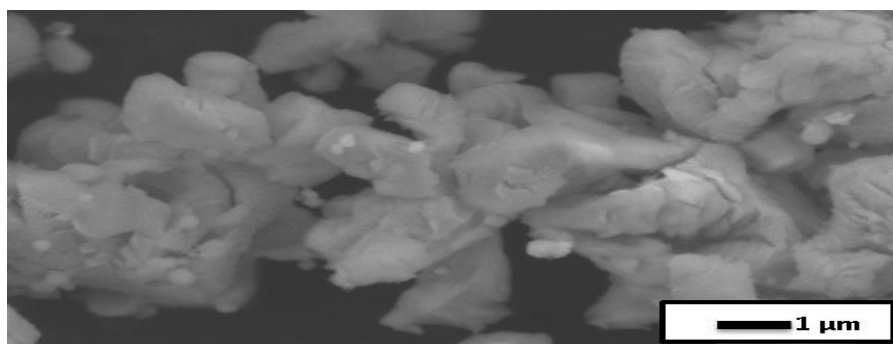
Gambar 2 menunjukkan hasil dari pengujian menggunakan XRD untuk sampel CPP TBZ5 dan CPP TBZ10 setelah proses pencampuran dan pemanasan 1000°C. Hasil dari analisis XRD menunjukkan bahwa CPP TBZ5 dan CPP TBZ10 memperlihatkan perubahan dekomposisi dari fasa sebelumnya yaitu $Ca_2P_2O_7$ ke bentuk fasa CaO dan CaO_2 , dengan fasa sampingan yang terbentuk $CaZrO_3$. Terbentuknya fasa $CaZrO_3$ terlihat dari meningkatnya peak fasa $CaZrO_3$ pada CPP TBZ10. Semakin banyak penambahan komposisi Zirkonia maka semakin meningkat pula peak fasa $CaZrO_3$. Peningkatan fasa juga terjadi pada fasa CaO_2 . Penambahan zirkonia yang banyak menyebabkan reaksi pembentukan $CaZrO_3$ semakin banyak pula, baik pada CPP TA maupun CPP TB.



(a)

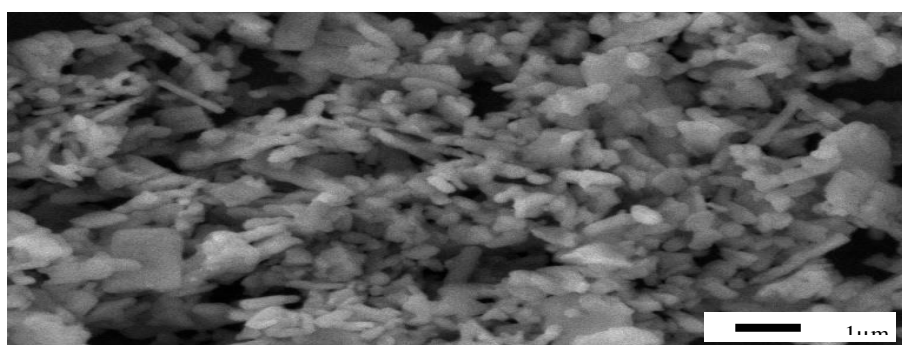


(b)

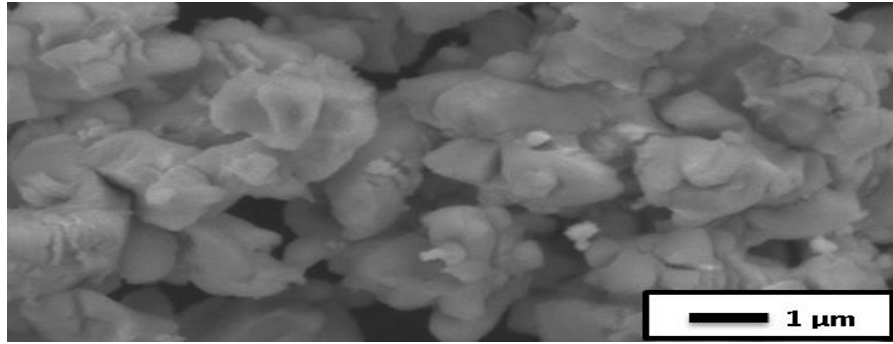


(c)

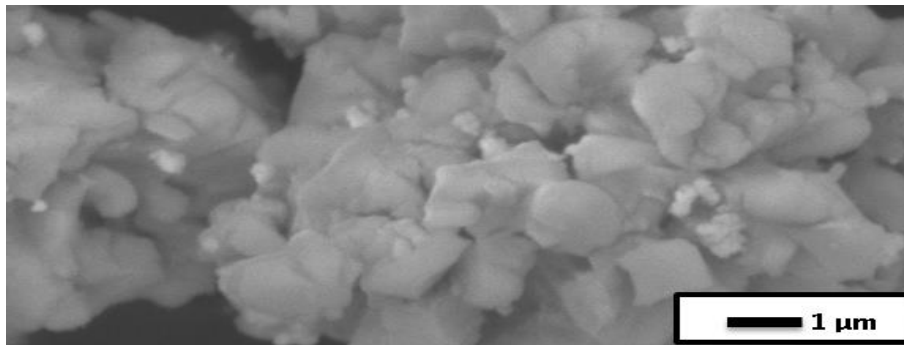
Gambar 3
Hasil SEM dari (a) CPP TA (b) CPP TAZ5, dan (c) CPP TAZ10
setelah pemanasan 1000°C



(d)



(e)



(f)

Gambar 4
Hasil SEM dari (d) CPP TB (e) CPP TBZ5 dan (f) CPP TBZ10
setelah pemanasan 1000°C

Gambar 3 dan 4 menunjukkan bahwa ukuran mikrostruktur dari CPP TA5, CPP TBZ5 dan ukuran mikrostruktur CPP TA10, CPP TBZ10 lebih besar dan lebih seragam dibanding ukuran mikrostruktur CPP TA dan CPP TB. Hal ini disebabkan oleh pemanasan 1000°C dan penambahan Zirkonia. Semakin banyak penambahan Zirkonia maka ukuran mikrostruktur nya semakin besar. Seperti terlihat pada tabel 2 dibawah ini.

Tabel 2
Hasil Pengukuran Partikel Campuran CPP

Komposisi	CPP TA	CPP TAZ5	CPP TAZ10	CPP TB	CPP TBZ5	CPP TBZ10
Ukuran Partikel	590±43 nm	1.212±268 nm	1324±384 nm	455±32 nm	1.112±546 nm	1.123±392 nm

Berdasarkan pengujian XRD bisa dilihat bahwa semakin banyak fasa yang terdapat pada bahan maka ukuran mikrostrukturnya semakin besar. Hal ini disebabkan oleh faktor pemanasan dan campuran zirkonia. Sesuai dengan hasil pengujian XRD yang menunjukkan fasa setelah proses pemanasan 1000°C dan penambahan campuran Zirkonia baik CPP TAZ5, CPP TBZ5 atau CPP TAZ10, CPP TBZ10 mendapatkan fraksi fasa yang beragam. Ukuran mikrostruktur yang besar disebabkan oleh adanya fasa baru yang terbentuk pada pencampuran kalsium pirofosfat dan zirkonia. Sedangkan pada proses setelah *Solvothermal* hanya menghasilkan satu fasa yaitu $Ca_2P_2O_7$ dan tanpa ada fasa lain, meskipun ada prosentasenya kecil.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil dari penelitian ini bahwa komposit biomaterial Kalsium Pirofosfat baik yang berasal dari cangkang telur ayam maupun cangkang telur bebek, setelah proses pencampuran dan pemanasan pada temperatur 1000°C dengan penambahan komposit Zirkonia tidak dapat stabil pada fraksi fasanya. Terlihat dari hasil pengujian XRD yang mengalami dekomposisi. Sesuai dengan reaksi kimia $Ca_2P_2O_7 + ZrO_2$ dipanaskan pada temperatur 1000°C akan bereaksi, fasa yang terbentuk $CaO_2 + CaZrO_3 + P_{2(g)}$ dan fosfatnya akan menguap. Selanjutnya CaO_2 dipanaskan akan berubah menjadi $CaO + O_{2(g)}$, sehingga O_2 akan menguap dan akan menghasilkan produk akhir yaitu berupa fasa CaO, CaO_2 dan $CaZrO_3$

Untuk ukuran mikrostruktur dari biomaterial CPP yang baru mengalami perubahan bentuk menjadi lebih besar dan lebih beraturan dibanding ukuran mikrostruktur sebelumnya. Hal ini disebabkan oleh proses pemanasan 1000°C serta penambahan Zirkonia. Untuk studi selanjutnya diperlukan, guna mendapatkan nilai pemanasan yang sesuai yang tidak merubah komposisi kimia pada Kalsium Pirofosfat agar dalam memodifikasi Kalsium Pirofosfat Zirkonia bisa tercapai.

BIBLIOGRAFI

- Asri, Lia, Septawendar, Rifki, & Sunendar, Bambang. (2016). Zirkonia untuk Aplikasi Material Restorasi Gigi. *Jurnal Keramik Dan Gelas Indonesia*, 25(2), 79–88.
- Baidya, Sudip Sukla. (2013). *Preparation and Characterization of Hydroxyapatite–Zirconia Composite*.
- Bulut, B., Erkmen, Z. E., & Kayali, E. S. (2016). Biocompatibility of Hydroxyapatite-Alumina and Hydroxyapatite-Zirconia Composite including Commercial Inert Glass (CIG) as a Ternary Component. *J. Ceram. Sci. Tech*, 7(03), 263–276.
- Darwis, Darmawan, & Warastuti, Yessy. (2013). Sintesis dan karakterisasi komposit hidroksiapatit (HA) sebagai graft tulang sintetik. *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop Dan Radiasi*, 4(2).
- Ediati, Ratna, Mudjahid, Muhammad Nadjib, & Pangastuti, Pradipta. (2015). Sintesis Zif-8 dengan Metode Solvotermal dalam Pelarut Etanol dan Dimetilformamida. *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 4(1), 15572.
- Geuli, Ori, Metoki, Noah, Eliaz, Noam, & Mandler, Daniel. (2016). Electrochemically driven hydroxyapatite nanoparticles coating of medical implants. *Advanced Functional Materials*, 26(44), 8003–8010.
- Karlina, Elin, Djustiana, Nina, Joni, I. Made, Febrida, Renny, Panatarani, Camellia, & Zakyah, Akhyar Dyni. (2017). Analisis Mikrostruktur Partikel Zirkoniakalsiasilika (ZrO₂-CaO-SiO₂) Dari Pasir Zirkon Alam Indonesia Menggunakan Metode Spray Pyrolysis. *Jurnal Material Kedokteran Gigi*, 6(1), 23–32.
- Lee, Jae Hyup, Hwang, Chang-Ju, Song, Byung-Wook, Koo, Ki-Hyung, Chang, Bong-Soon, & Lee, Choon-Ki. (2009). A prospective consecutive study of instrumented posterolateral lumbar fusion using synthetic hydroxyapatite (Bongros®-HA) as a bone graft extender. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 90(3), 804–810.
- Lin, Feng Huei, Liaw, Jen Ren, Hon, Min Hsiung, & Wang, Cheng Yi. (1995). The effects of Na₄P₂O₇· 10H₂O addition on the mechanical properties of sintered Ca₂P₂O₇ bioceramic. *Materials Chemistry and Physics*, 41(2), 110–116.
- Pawarangan, I., & Yusuf, Y. (2018). Characteristics of hydroxyapatite from buffalo bone waste synthesized by precipitation method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 432(1), 12044. IOP Publishing.
- Rissa, L. V., & Priatmoko, S. (2012). Sintesis Lapis Tipis Berbasis Nanopartikel Titania Termodifikasi Silika Secara Sol-gel Sebagai Bahan Antifogging. *Jurnal Mipa*, 35(1).

- Su, Yangyang, Li, Kezhi, Zhang, Leilei, Liu, Shoujie, Yuan, Ye, & He, Song. (2017). Calcium phosphorus bio-coating on carbon/carbon composites: Preparation, shear strength and bioactivity. *Applied Surface Science*, 419, 503–511.
- Xu, Ye, Wang, Dazhi, Yang, Lan, & Tang, Honggao. (2001). Hydrothermal conversion of coral into hydroxyapatite. *Materials Characterization*, 47(2), 83–87.
- Zhou, Huan, Hou, Saisai, Zhang, Mingjie, Chai, Hong, Liu, Yang, Bhaduri, Sarit B., Yang, Lei, & Deng, Linhong. (2016). Synthesis of β -TCP and CPP containing biphasic calcium phosphates by a robust technique. *Ceramics International*, 42(9), 11032–11038.