

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROKSIAPATIT (HAp) UNTUK BAHAN PENGIKAT TUNGSTAT DALAM SISTEM GENERATOR $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}^*$

Eni Hartati<sup>1</sup>, Duyeh Setiawan<sup>2</sup> dan Yati B. Yuliyati<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Padjadjaran  
Jatinangor, Jl. Raya Bandung Sumedang KM 21, Jatinangor 45363

<sup>2</sup> Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri – Badan Tenaga Nuklir Nasional (PTNBR -  
BATAN), Jl. Tamansari No.71, Bandung 40132  
Email: eni.hartati2202@gmail.com

Diterima: 30-01-2014

Diterima dalam bentuk revisi: 28-02-2014

Disetujui: 28-06-2014

### ABSTRAK

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI HIDROKSIAPATIT (HAp) UNTUK BAHAN PENGIKAT TUNGSTAT DALAM SISTEM GENERATOR  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ .** Pada penelitian ini telah disintesis hidroksiapatit melalui proses presipitasi antara kalsium hidroksida ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dengan asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) yang merupakan proses reaksi asam basa yang menghasilkan padatan kristalin yang selanjutnya akan digunakan untuk bahan pengikat tungstat dalam sistem generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ . Tujuan dari penelitian ini adalah karakterisasi untuk memastikan hasil sintesis hidroksiapatit dan menentukan parameter yang berpengaruh terhadap kinerja generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  seperti aktivasi pemanasan hidroksiapatit, pH larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , suhu reaksi, koefisien distribusi dan kapasitas serap (koefisien adsorpsi) hidroksiapatit. Karakterisasi hasil sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan FTIR, XRD dan SEM-EDAX, sedangkan penentuan kondisi optimum setiap parameter dilakukan berdasarkan koefisien distribusi dan kapasitas serap hidroksiapatit menggunakan metode spektrofotometri. Hasil karakterisasi hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) menggunakan FTIR ditunjukkan oleh munculnya puncak regang O-H pada bilangan gelombang ( $\nu$ )  $3434,9\text{ cm}^{-1}$  dan  $563,8\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan adanya gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  ditunjukkan dengan adanya ikatan P-O pada ( $\nu$ )  $1033,8\text{ cm}^{-1}$ . Karakteristik menggunakan XRD menunjukkan bahwa hidroksiapatit memiliki tiga puncak utama pada daerah  $2\theta$  yaitu  $31,875^\circ$ ,  $32,205^\circ$  dan  $33,080^\circ$ . Karakterisasi dengan SEM menunjukkan bentuk morfologi partikel *columnar* dengan ukuran 200 nm. Hasil penentuan kondisi optimum untuk masing-masing parameter diperoleh pemanasan hidroksiapatit pada suhu  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  pH 3, dan suhu reaksi  $60\text{ }^\circ\text{C}$  yang menghasilkan koefisien distribusi sebesar  $193,74\text{ mL/g}$  dan kapasitas serap (koefisien adsorpsi) sebesar  $5,20\text{ mg W/g HAp}$ .

**Kata kunci :** generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ , hidroksiapatit, radioisotop, sintesis, karakterisasi.

### ABSTRACT

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE (HAp) FOR BINDER TUNGSTATE IN  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  GENERATOR SYSTEM.** In this study, the synthesis of hydroxyapatite has been carried out through a process of precipitation of calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) with phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) based on acid base reaction process that produce crystalline solid and then it will be used for binder tungstate in  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generator system. The purpose of this study were to characterize the results of synthesized hydroxyapatite and to determine the optimum conditions on generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  performance such as activation of the heating hydroxyapatite, pH of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , reaction temperature, distribution coefficient and the adsorption capacity (adsorption coefficient) of hydroxyapatite. The characterization of synthesized hydroxyapatite was done using FTIR, XRD and SEM-EDAX, while the determination of the optimum condition of each parameters based on distribution coefficient and adsorption capacity hydroxyapatite using spectrophotometric method. The FTIR results of

\* Dipresentasikan pada Seminar Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia, BATAN – UNPAD 4 Juli 2013.

hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) showed the appearance of peaks in the O-H stretching wave number ( $\nu$ ) and  $3434.9\text{ cm}^{-1}$  and  $563.8\text{ cm}^{-1}$ , while the group  $\text{PO}_4^{3-}$  is shown by the P-O bond in ( $\nu$ )  $1033.8\text{ cm}^{-1}$ . The XRD results indicate that hydroxyapatite had three peaks at  $2\theta$  region is  $31,875^\circ$ ,  $32,205^\circ$  and  $33,080^\circ$ . Characterization by SEM showed columnar morphology with a particle size of 200 nm. The optimum conditions of each parameter obtained at hydroxyapatite heating temperature  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solution pH 3, and the reaction temperature of  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , which gave result on distribution coefficients of  $193.74\text{ mL/g}$  and adsorption capacity (adsorption coefficient) of  $5.20\text{ mg W/g HAp}$ .

**Keywords:** generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ , hydroxyapatite, radioisotopes, synthesis, characterization.

## 1. PENDAHULUAN

Teknik pembuatan radioisotop di berbagai bidang semakin berkembang khususnya yang digunakan dalam bidang kesehatan terutama untuk radioisotop yang memiliki waktu paruh pendek (1). Sistem generator radioisotop memiliki peran penting untuk pemakaian radioisotop pada tempat yang jauh dari instalansi nuklir. Radionuklida  $^{188}\text{Re}$  memiliki waktu paruh 16,9 jam dan meluruh mengemisikan partikel  $\beta$  dengan energi 2,12 MeV serta sinar  $\gamma$  dengan energi 155 keV. Radionuklida  $^{188}\text{Re}$  dapat digunakan untuk melacak rasa sakit pada tulang akibat adanya kanker (*bone pain palliation*) dan radionuklida sinovetomi (2). Radionuklida  $^{188}\text{Re}$  biasanya disediakan dengan sistem generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  menggunakan kolom alumina sebagai matriksnya dan  $^{188}\text{ReO}_4^-$  yang diikat kurang kuat dielusikan dengan larutan garam isotonik. Dalam kasus sistem generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  bahwa sebagian besar penelitian yang dilaporkan berhubungan dengan pengikatan tungsten dan renium menggunakan penukar anion atau zirconium oksida. Namun sistem-sistem tersebut pemisahan renium dari tungsten biasanya dilakukan dengan asam-asam mineral yang tidak cocok dengan aplikasi kesehatan dan memerlukan langkah-langkah tambahan

untuk menghilangkan asam-asam tersebut (3).

Sebagai alternatif matriks sistem generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  adalah hidroksiapatit (HAp). Hidroksiapatit adalah zat padat yang tidak dapat larut dengan sifat-sifat pertukaran anion yang telah diusulkan untuk menahan produk-produk fisi dari limbah nuklir (4). Oleh karena alasan tersebut maka para penelitian menganjurkan evaluasi hidroksiapatit sebagai bahan pengikat tungsten yang berpotensi untuk sistem generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ . Studi bahan pengikat dimaksudkan untuk memperoleh karakteristik dari hidroksiapatit adalah merupakan tujuan dari penelitian ini.

## 2. TEORI

### 2.1 Hidroksiapatit.

Hidroksiapatit merupakan anggota dari mineral apatit  $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ , dan memiliki rumus kimia  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Hidroksiapatit juga merupakan senyawa kalsium fosfat dengan rasio Ca/P sekitar 1,67. Jenis senyawa apatit lainnya diperoleh dengan mengganti elemen-elemen pada bagian M, Z, dan X. Bagian M dapat ditempati oleh Ca, Mg, Sr, Ba, Cd, Pb. Sedangkan Z dapat ditempati oleh unsur P, V, As, S, Si, Ge, dan gugus fungsi  $\text{CO}_3$ . Bagian X dapat ditempati

oleh unsur F, Cl, OH, O, Br, serta gugus fungsi  $\text{CO}_3$  dan OH (5).

Berbagai teknik telah dikembangkan untuk sintesis hidroksiapatit diantaranya adalah metode kering, metode basah, reaksi hidrotermal dan sol gel (6). Pembuatan serbuk hidroksiapatit dipengaruhi oleh morfologi, stoikiometri, kristalinitas dan ukuran, khususnya rentang nanometer yang memiliki peran utama dalam produksi bio-material. Sintesis serbuk hidroksiapatit telah dilakukan dengan berbagai sumber Ca dan P, diantaranya kalsium nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) dengan amonium hidrogen fosfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) dan kalsium hidroksida dengan asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (7,8).

## 2.2 Tungsten.

Tungsten (Wolfram) dalam sistem periodik menempati golongan VI B bersama-sama dengan krom dan molibdenum. Tungsten trioksida ( $\text{WO}_3$ ) tidak larut dalam asam, membentuk oksida terhidrasi,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sedangkan dalam basa,  $\text{WO}_3$  membentuk  $\text{WO}_4^{2-}$  (wolframnat) dengan struktur tetrahedral yang tidak larut dalam air dan asam. Radionuklida  $^{188}\text{W}$  (waktu paruh 69 hari) diproduksi dalam sebuah reaktor nuklir melalui reaksi nuklir seperti  $^{186}\text{W}(2n,\gamma)^{188}\text{W}$  (9).

## 2.3 Rений.

Terdapat dua radioisotop reний yang digunakan untuk radioterapi. Rений-186 mempunyai waktu paruh 3,68 hari, memancarkan partikel  $\beta^-$  dengan energi maksimum 1,07 MeV dan radiasi  $\gamma$  dengan energi 137 keV. Rений-188 memancarkan sinar  $\gamma$  berenergi 155 keV dengan emisi  $\beta^-$

pada energi maksimum 2,12 MeV dengan waktu paruh 16,98 jam. Rений-188 diproduksi melalui reaksi inti penangkapan ganda neutron termal terhadap target tungsten-186 untuk menghasilkan tungsten-188. Kemudian tungsten-188 meluruh menjadi reний-188 dan selanjutnya menjadi unsur osmium-188 yang stabil (10).

## 3. TATA KERJA

### 3.1. Bahan dan Peralatan.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah aquades, natrium hidroksida, asam hidroklorida, kalsium hidroksida, asam fosfat, dan tungsten oksida ( $\text{WO}_3$ ), semuanya adalah buatan E.Merck tingkat untuk analisis.

Sedangkan alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat gelas yang umum di laboratorium dan beberapa instrumen yang mendukung penelitian ini yaitu neraca analitis, pH meter, pemanas elektrik, *magnetic stirrer*, spektrofotometer ultraviolet-visible (UV-Vis) (*Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis*), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (Perkin Elmer), *X-Ray Diffraction* (XRD) (*Philips Analytical*), dan *Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) (Jeol JSM 6380LA).

### 3.2. Sintesis hidroksiapatit (HAp).

Sintesis hidroksiapatit menggunakan metode yang telah dikembangkan oleh Setiawan D, 2011 (11). Suspensi kalsium hidroksida 0,5 M dalam air sebanyak 360 ml diaduk dan dipanaskan pada suhu  $40 \pm 2$  °C selama satu jam. Asam fosfat 0,3 M sebanyak 6 mL/menit selama satu jam pada suhu yang sama diteteskan pada suspensi

kalsium hidroksida. Kemudian ditambahkan larutan amonia 1 M secukupnya untuk mengatur pH (pH=7). Campuran didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Supernatannya didekantasi, lalu endapannya disaring menggunakan corong Buchner. Endapan yang diperoleh di cuci menggunakan larutan induk dan disaring lagi. Kemudian endapan dikeringkan pada suhu 60, 80, 100, 200 dan 900 °C. Kemudian digerus dan disaring menggunakan saringan berukuran 200 - 325 mesh.

### **3.3. Penentuan penyerapan HAp terhadap tungstat.**

#### **3.3.1. Penentuan konsentrasi dan kurva kalibrasi tungstat.**

Ke dalam labu ukur 25 mL (n=5), masing-masing dimasukkan larutan Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> dengan konsentrasi 40, 80, 120, 160 dan 200 ppm. Kemudian ditambahkan kedalam masing-masing larutan tersebut secara berturut-turut 10 tetes HCl pekat, 1 mL SnCl<sub>2</sub> 10 %, 1 mL KSCN 25 % dan di tambahkan air suling sampai tanda batas labu. Kurva kalibrasi ditentukan dengan mengukur absorbansi kompleks tungstat dengan spektrofotometri UV-VIS pada panjang gelombang maksimum ( $\lambda_{maks.}$ ) 402 nm. Selanjutnya dibuat kurva kalibrasi dengan menggambarkan konsentrasi pada sumbu x dan absorbansi pada sumbu y.

#### **3.3.2. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi pemanasan hidroksiapatit (HAp).**

Ditimbang sebanyak 0,5 g (n=5) HAp ukuran 200 - 325 mesh, diaktivasi dengan variasi pemanasan mulai 60, 80, 100, 200 dan 900 °C. Kemudian masing-masing se-

banyak 25 ml larutan Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 200 ppm ditempatkan dalam botol vial yang berisi HAp hasil pemanasan. Selanjutnya dimasukkan ke dalam penangas air yang bersuhu 90 °C selama 3 jam. Kemudian disaring hingga HAp terpisah dari larutannya (filtrat). Sebanyak 1 mL filtrat dimasukan kedalam labu ukur 25 mL lalu ditambahkan secara berturut-turut 10 tetes HCl pekat, 1 mL SnCl<sub>2</sub> 10%, 1 mL KSCN 25% dan di tambahkan air suling sampai tanda batas labu. Perhitungan konsentrasi tungstat dengan menggunakan kurva kalibrasi (3.3.1).

#### **3.3.3. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi konsentrasi tungstat.**

Percobaan 3.3.2 diulangi (kondisi pemanasan HAp optimum) untuk variasi konsentrasi larutan Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (n=8) mulai 120, 130, 140, 150, 170, 220, 240 dan 250 ppm. Perhitungan konsentrasi tungstat untuk penentuan Kd dengan menggunakan kurva kalibrasi (3.3.1).

#### **3.3.4. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi pH larutan tungstat.**

Percobaan 3.3.3 diulangi untuk variasi pH larutan Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 200 ppm (n=5) mulai pH 3, 4, 5, 6 dan 7. Perhitungan konsentrasi tungstat untuk penentuan Kd dengan menggunakan kurva kalibrasi (3.3.1).

#### **3.3.5. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi suhu pemanasan reaksi.**

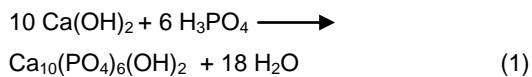
Percobaan 3.3.3 diulangi untuk variasi pemanasan larutan Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 200 ppm (n=4)

mulai suhu 60, 70, 80 dan 90 °C. Perhitungan konsentrasi tungstat untuk penentuan Kd dengan menggunakan kurva kalibrasi (3.3.1).

#### 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

##### 4.1. Sintesis Hidroksiapatit

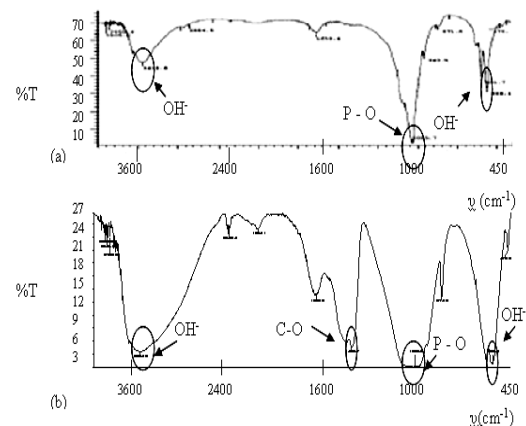
Hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) disintesis melalui proses pengendapan (*precipitation process*) dari suspensi kalsium hidroksida ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oleh larutan asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) berdasarkan reaksi berikut ini:



Proses presipitasi ini dilakukan pada pH 7. Jika presipitasi dilakukan pada kondisi basa akan menyebabkan mudah terbentuknya fase lain yang merupakan pengotor, yaitu CaO. Sedangkan bila dilakukan pada kondisi asam, maka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  akan larut dan sulit membentuk endapan HAp (8). Dari percobaan di hasilkan HAp dengan rendemen sebesar 97,25 %. Hasil sintesis HAp pada pemanasan dengan temperatur 100 °C diidentifikasi menggunakan FTIR seperti ditunjukkan pada Gambar 1(b). Pada gambar tersebut dapat dilihat adanya puncak gugus O-H pada bilangan gelombang ( $\nu$ ) 3434,9 dan 563,8  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan adanya gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  ditunjukkan dengan adanya ikatan P-O pada ( $\nu$ ) 1033,8  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan puncak pada ( $\nu$ ) 1423,7  $\text{Cm}^{-1}$  terdapat ikatan C-O yang diduga berasal dari gugus  $\text{CO}_3^{2-}$ . Kehadiran gugus tersebut merupakan hasil reaksi HAp dengan  $\text{CO}_2$  yang terdapat dalam atmosfer pada saat sintesis dan perlakuan panas. Adanya  $\text{CO}_3^{2-}$  sesuai dengan komponen pada tulang manusia yang me-

rupakan substitusi  $\text{PO}_4^{3-}$  secara natural mengikuti persamaan  $\text{Ca}_{10}(\text{CO}_3)_x(\text{PO}_4)_{6(2/3)x}(\text{OH})_2$  atau yang biasa disebut dengan *Carbonated-Hydroxyapatite* (8). Namun karena pada proses sintesis ini adanya  $\text{CO}_3^{2-}$  tidak dikontrol maka dikategorikan sebagai pengotor.

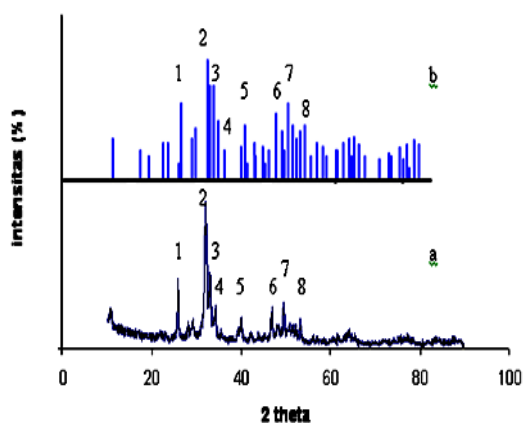
Sedangkan pada pola spektrum FTIR dari sampel HAp standard Gambar 1(a), spektrum tersebut memiliki kemiripan dengan spektrum HAp hasil sintesis Gambar 1(b) terutama pada munculnya ikatan O-H pada puncak 3438  $\text{cm}^{-1}$  dan 601  $\text{cm}^{-1}$  serta ikatan P-O pada puncak 1035  $\text{cm}^{-1}$ . Pada spektrum HAp standard tidak dijumpai adanya puncak serapan ikatan C-O pada bilangan gelombang 1423,7  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil spektrum sintesis menunjukkan hasil spektrum yang tidak jauh berbeda dengan standard (11), namun menghasilkan intensitas yang lebih kuat.



Gambar 1. Spektrum hasil identifikasi FTIR (a) HAp standard, (b) HAp sintesis

Struktur dari HAp hasil sintesis dianalisis menggunakan difraksi sinar-X. Gambar 2 merupakan grafik  $2\theta$  untuk HAp sintesis pada pemanasan 100 °C. Gambar 2(a) menunjukkan bahwa hidroksiapatit hasil

sintesis, yang diidentifikasi berdasarkan kedudukan puncak  $2\theta$ , mempunyai pola difraksi yang sama dengan pola difraksi pada Gambar 2(b) rujukan JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dengan kode PDF #090432. Menurut Purwasasmita dan Gultom (8), tiga puncak utama dari HAp adalah pada  $2\theta = 31,85^\circ$ ;  $32,31^\circ$ ;  $32,95^\circ$ . Dari hasil XRD didapat bahwa proses presipitasi menghasilkan hidroksiapatit (HAp), dibuktikan dengan Gambar 2(a) pada difraktogram HAp hasil sintesis terdapat 3 puncak utama  $2\theta$  pada  $31,87^\circ$ ,  $32,20^\circ$  dan  $33,08^\circ$ .



Gambar 2. Pola difraktogram hidroksi-apatit:  
 a. Hasil sintesis;  
 b. Data JCPDS PDF #090432

Pola XRD dapat dilihat terbentuknya kristal pada sudut  $2\theta$  antara  $31^\circ$  sampai  $34^\circ$ . Nilai kristalinitas HAp hasil sintesis kemudian dihitung dengan metoda Landi (8) menggunakan persamaan berikut :

$$X_c = 1 - \left( \frac{V_{112-300}}{I_{300}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Dimana  $X_c$  merupakan % kristalinitas,  $V_{112-300}$  merupakan puncak terendah antara

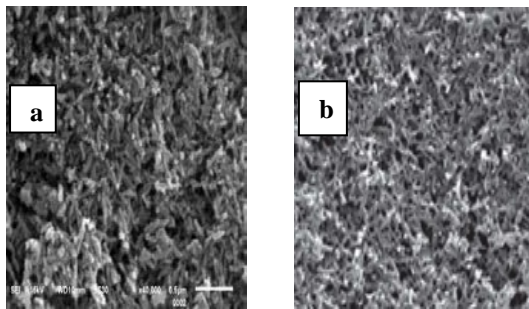
puncak hasil difraksi (bidang 112) dan (bidang 300), dan  $I_{300}$  merupakan intensitas puncak yang dihasilkan oleh (bidang 300), dari perhitungan tersebut di peroleh nilai kristalinitas sebesar 44,27 %. Sedangkan ukuran kristal dari hidroksiapatit hasil sintesis dihitung menggunakan persamaan Scherrer (8) :

$$L = k\lambda / B \cos\theta \quad (3)$$

Dimana  $L$  merupakan diameter kristalit,  $k$  merupakan konstanta 0,9,  $\lambda$  adalah panjang gelombang  $K\alpha$  yang digunakan,  $B$  merupakan *Full width half maximum* dari puncak hidroksiapatit, serta  $\theta$  yang merupakan posisi puncak. Ukuran partikel HAp makin kecil akan meningkatkan luas permukaan kontak HAp dengan jaringan sekitarnya pada saat dipergunakan. Dengan meluasnya permukaan kontak, maka ikatan antarmuka antara jaringan dengan HAp akan meningkat (8).

Selain identifikasi fase kristal dengan analisis difraksi sinar-X (XRD), juga dikarakterisasi dengan SEM (*scanning electron microscopy*) yang dilengkapi dengan EDAX untuk mengamati komposisi HAp. Foto SEM terhadap HAp hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 3(a). Dari foto SEM tampak morfologi dengan butir yang halus dan seragam seperti yang dilaporkan oleh V'azquez, 2005 (5). Gambar 3(a) pada perbesaran 40.000 kali morfologi sampel berbentuk *columnar*. Terlihat adanya aglomerasi dari partikel-partikel tersebut, hal ini disebabkan oleh tidak adanya *dispersing agent*. Morfologi ini memiliki kemiripan dengan Gambar 3(b) pada perbesaran

15.000 kali yang merupakan hasil sintesis HAp yang dilakukan oleh Santos et al., 2004 (6) dengan menggunakan metode yang sama menghasilkan produk dengan morfologi yang tidak jauh berbeda yaitu butir-butir halus dengan ukuran yang seragam.



Gambar 3. Morfologi (a) HAp sintesis (b) HAp hasil sintesis (6).

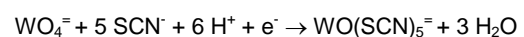
Analisis kualitatif terhadap sampel HAp dapat dilakukan juga dengan metode EDAX (*Energy Dispersive Analysis X-ray*), karena metode ini dapat menentukan perbandingan komposisi unsur penyusun dari material ini. Perhitungan dilakukan atas dasar rasio prosentase massa atom penyusun endapan HAp. Dari pengukuran, didapat massa fosfor sebesar 15,58 %, massa kalsium sebesar 33,86 % dimana kedua atom tersebut merupakan unsur penyusun HAp. Dengan demikian, perbandingan komposisi atom penyusun sampel hidroksiapatit adalah Ca:P = 5:3 sesuai dengan yang dilaporkan oleh V'azquez, 2005 (5) bahwa HAp merupakan senyawa kalsium fosfat dengan rasio Ca/P

sekitar 5/3. Rumus empiris hidroksiapatit terlihat pada Tabel 1.

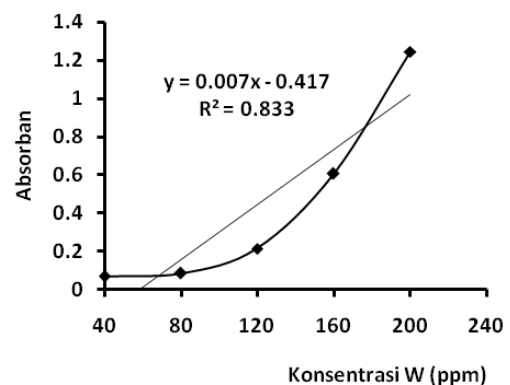
## 4.2 Penyerapan hidroksiapatit (HAp) terhadap tungstat.

### 4.2.1 Penentuan konsentrasi dan kurva kalibrasi tungstat.

Penentuan konsentrasi tungstat dilakukan berdasarkan pembentukan kompleks oksipentatiosianato tungstat  $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^-$ , yang terbentuk jika W(VI) direduksi dalam suasana asam yang mengandung ion tiosianat ( $\text{SCN}^-$ ). Reaksi yang terjadi (12):



Kurva kalibrasi tungstat ditentukan dengan mengukur absorbansi kompleks  $\text{WO}(\text{SCN})_5^-$  pada panjang gelombang ( $\lambda_{\text{maks.}}$ ) 402 nm pada berbagai konsentrasi. Kurva kalibrasi seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva kalibrasi tungstat

Tabel 1. Perbandingan komposisi elemen hasil pengukuran EDAX

Sampel	Elemen	Massa (%)	Ar (gram/mol)	Perbandingan mol	Perbandingan rumus empiris
Hap Sintesis	Ca	33,86	40,08	0,845	5
	P	15,58	30,97	0,50	3

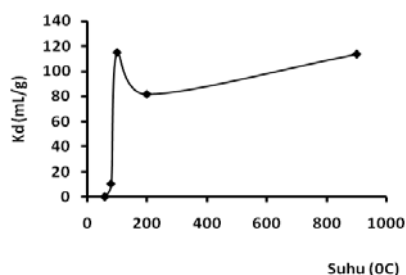
Gambar 4 menunjukkan hubungan absorbansi terhadap konsentrasi membentuk persamaan regresi linier  $Y = bX + a$  atau  $Y = 0,007X - 0,417$ . Berdasarkan hasil analisis statistik (13) diperoleh nilai intersep (a) berkisar antara  $-1,100$  dan  $+0,264$  atau  $-1,100 < a < 0,264$ . Dengan memperhatikan lebar rentang nilai (a) menunjukkan bahwa nilai 0 (nol) termasuk didalamnya. Sehingga dapat disimpulkan bahwa untuk perhitungan konsentrasi tungstat dalam percobaan selanjutnya dapat menggunakan persamaan sbb:

$$Y = 0,007X - 0,417 \quad (4)$$

Dengan  $Y =$  absorbansi,  $X =$  konsentrasi yang dicari.

#### 4.2.2. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi pemanasan hidroksiapatit (HAp).

Variasi pemanasan HAp dimulai dari 60, 80, 100, 200 dan 900 °C. Dari variasi tersebut, dapat diketahui suhu aktivasi pemanasan hidroksiapatit untuk proses serap. Penyerapan terbesar menandakan kondisi yang paling maksimum karena tungstat sepenuhnya telah maksimal diserap oleh HAp (sudah mencapai titik jenuh). Hasil percobaan ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi suhu pemanasan HAp.

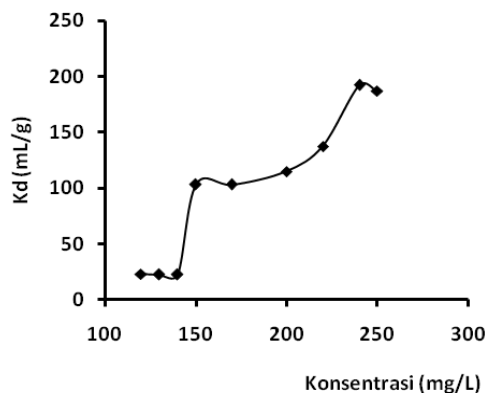
Gambar 5 menunjukkan bahwa pemanasan HAp pada 100 °C menghasilkan Kd sebesar 114,67 mL/g atau koefisien penyerapan  $x/m$  sebesar 0,0042 mg W/mg HAp. (Koefisien distribusi adalah perbandingan konsentrasi tungstat dalam HAp, ( $C_s$ ) dan dalam larutan, ( $C_l$ ) dalam keadaan kesetimbangan atau  $Kd = C_s/C_l$ . Sedangkan koefisien penyerapan adalah perbandingan berat  $W$  (tungsten) yang terserap HAp ( $x$ ) dalam berat HAp ( $m$ ) atau koefisien penyerapan =  $x/m$ ). Aktivasi HAp dilakukan dengan pemanasan yang bertujuan untuk menguapkan air yang terdapat pada permukaan HAp sampai ke seluruh rongga atau pori-pori HAp. Penguapan molekul-molekul air yang terperangkap di dalam pori-pori HAp menghasilkan jumlah pori dan luas permukaan spesifik HAp bertambah sehingga HAp menjadi lebih efektif menyerap ion tungsten. Pemanasan HAp di bawah 100 °C, penyerapannya relatif lebih kecil disebabkan karena masih banyaknya kandungan air sehingga mengganggu proses penyerapan. Air akan memenuhi pori-pori yang terdapat pada HAp sehingga tungsten tidak mampu terikat atau menempel pada HAp. Semakin tinggi suhu pemanasan menyebabkan daya serap HAp menjadi semakin kecil, hal ini dikarenakan akan menyebabkan pecahnya struktur hidroksiapatit sehingga mengurangi daya serapnya (4).

#### 4.2.3. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi konsentrasi tungstat.

Proses selanjutnya dilakukan proses penentuan Kd pada variasi konsentrasi



larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  dengan menggunakan HAp pada kondisi maksimum suhu pemanasan HAp. Hasil terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Grafik koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi konsentrasi tungstat.

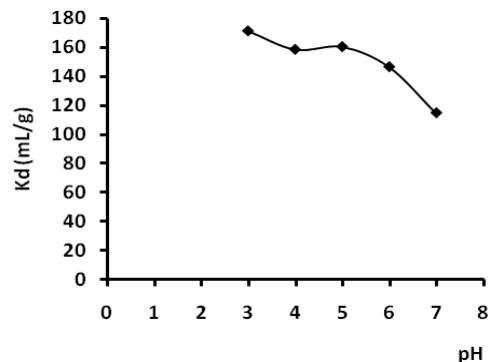
Gambar 6 menunjukkan bahwa nilai Kd-nya meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Penambahan konsentrasi larutan tungstat berarti menambah jumlah tungsten dalam larutan. Koefisien distribusi optimum dalam variasi konsentrasi tungstat diperoleh pada konsentrasi 150 ppm sebesar 103,25 mL/g dan  $x/m = 0,0030$  mg W/mg HAp.

#### 4.2.4. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi pH

Keasaman larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  memberikan pengaruh terhadap kapasitas serap HAp sehingga perlu ditentukan pH optimum dengan melakukan proses serap pada variasi pH larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  dengan kondisi suhu pemanasan optimum HAp dan konsentrasi larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  200 ppm. Hasil ditunjukkan pada Gambar 7.

Kemampuan penyerapan suatu adsorben dapat dipengaruhi oleh pH larutan. Hal ini berhubungan dengan protonasi atau

deprotonasi permukaan sisi aktif dari adsorben (6). pH akan mempengaruhi muatan permukaan adsorben, derajat ionisasi dan spesi apa saja yang dapat terserap dalam serap tersebut (14).

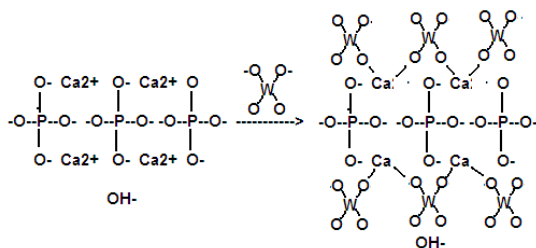


Gambar 7 Grafik koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi pH larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$

Nilai pH juga dapat mempengaruhi kesetimbangan kimia, baik pada adsorbat maupun pada adsorben. Dalam variasi pH ini kemungkinan ikatan kimia antara adsorben dengan adsorbat dapat terjadi (14).

Larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  yang direaksikan pada HAp bereaksi pada keadaan asam sampai netral. Dalam larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , tungsten (VI) oksida membentuk ion poliwolframat yang bermuatan negatif. Pembentukan ion poliwolframat ditentukan oleh pH, semakin kecil pH semakin besar muatannya dan semakin banyak pula atom tungsten yang terkandung dalam ion poliwolframat. Karena itu, semakin rendah pH semakin banyak tungsten yang akan terserap HAp. Berdasarkan Gambar 7 semakin rendah pH ( $< 7$ ) maka wolfram yang terserap semakin banyak dan maksimal pada pH 3 dengan Kd = 171,00 mL/g dan  $x/m = 0,0050$  mg W/mg HAp. Pada kondisi asam permukaan adsorben dikelilingi oleh ion  $\text{H}^+$  (karena gugus fungsi

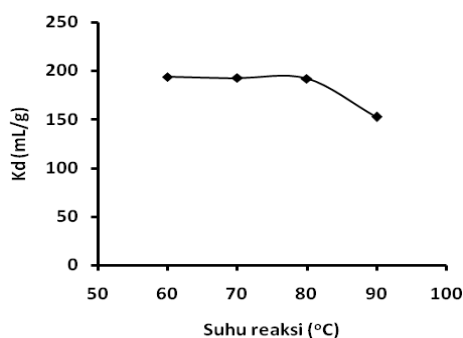
yang terdapat pada adsorben terprotonasi) sehingga adsorben bermuatan positif. Keadaan ini akan meningkatkan kemampuan HAp menyerap tungsten karena tarikan antara muatan negatif ion oksigen pada  $WO_4^{2-}$  dan ion positif  $Ca^{2+}$  pada hidroksiapatit. Perkiraan reaksi yang terjadi pada pH 7, seperti ditunjukkan pada Gambar 8 :



Gambar 8. Perkiraan reaksi pembentukan HAp pada pH 7

#### 4.2.5. Penentuan koefisien distribusi (Kd) terhadap variasi suhu reaksi.

Proses serap selanjutnya dengan dilakukan pada variasi suhu reaksi pada kondisi suhu pemanasan HAp dan pH maksimum dan konsentrasi larutan  $Na_2WO_4$  200 ppm.



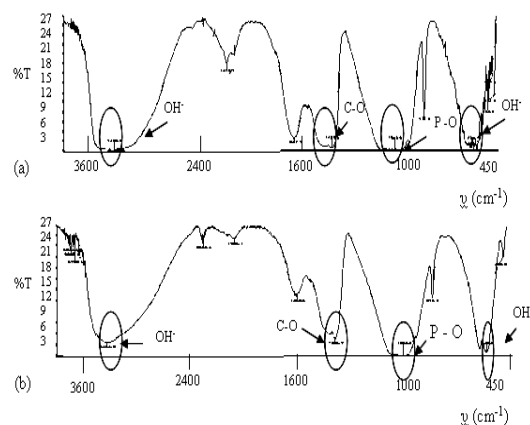
Gambar 9. Grafik koefisien distribusi ( Kd) terhadap konsentrasi larutan  $Na_2WO_4$  variasi suhu reaksi.

Gambar 9 menunjukkan bahwa penyerapan terbesar dihasilkan pada larutan yang direaksikan pada suhu 60°C dengan

$K_d = 193,74$  mL/g dan  $x/m = 0,0052$  mg W/mg HAp. Semakin tinggi suhu, semakin rendah penyerapan HAp terhadap tungsten. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu pada proses serap, maka pergerakan ion  $W^{6+}$  semakin cepat. Sehingga jumlah ion logam  $W^{6+}$  yang terserap oleh hidroksiapatit semakin berkurang (4).

#### 4.3. Karakterisasi tungsten (W)-Hidroksiapatit.

Hasil analisis menggunakan FTIR spectroscopi memberikan keterangan tentang puncak-puncak dari W-HAp. Dari spektrum FTIR W-HAp Gambar 10 (a), terlihat HAp dibangun dari  $PO_4^{3-}$  dan OH. Dapat dilihat dari adanya gugus OH<sup>-</sup> yang ditunjukkan oleh adanya ikatan O-H pada puncak 3400,9 dan 586,9  $cm^{-1}$ .

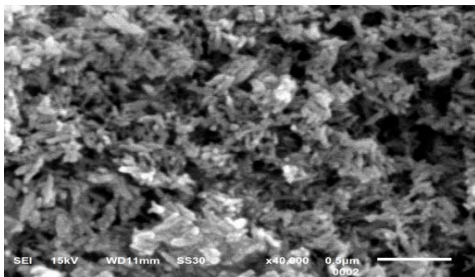


Gambar 10. Spektrum hasil uji FTIR (a) W-HAp (b) HAp sintesis

Sedangkan, puncak pada  $\nu$  1049,9  $cm^{-1}$  diduga berasal dari regang P-O pada ion  $PO_4^{3-}$ . Dibandingkan dengan spektrum FTIR HAp Gambar 10(b), spektrum W-HAp muncul puncak pada bilangan gelombang 2070,7 dan 464,9  $cm^{-1}$ , puncak ini merupakan puncak dari ikatan antara Ca-O

dimana O ini berasal dari senyawa  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Morfologi W-HAp hasil sintesis dan perlakuan panas didapatkan dari gambar SEM dengan perbesaran 40.000 kali, seperti ditampilkan pada Gambar 11 yang menunjukkan bahwa morfologi W-HAp berbentuk *columnar* namun lebih teraglomerasi di bandingkan dengan HAp Gambar 3. Hal ini disebabkan karena adanya interaksi antara adsorben dan adsorbat yang saling tarik menarik sehingga membuat partikel-partikel di dalam HAp semakin rapat. Terdapat pori-pori kosong yang muncul di permukaan HAp, hal ini di pengaruhi oleh pengaruh asam dari larutan  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  yang menyebabkan pori-pori W-HAp semakin terbuka, kekosongan tersebut menandakan bahwa W-HAp masih mampu untuk menyerap tungsten.



Gambar 11. Morfologi W-Hap pembesaran 40.000 kali

Analisis kualitatif terhadap sampel W-HAp dapat dilakukan juga dengan metode EDAX, karena metode ini dapat menentukan perbandingan komposisi unsur penyusun dari material ini. Dari pengukuran, didapat massa fosfat sebesar 14,92 %, kalsium sebesar 32,99 % serta tungsten sebesar 0,40 %.

Hidroksiapatit adalah zat padat yang tidak larut dengan sifat pertukaran anion. Studi tentang penyerapan tungsten pada

hidroksiapatit didalam larutan NaCl 0,9 %, dilaporkan bahwa tungsten dengan kuat diserap ( $K_d > 200 \text{ mL/g}$ ) oleh hidroksiapatit (4). Dengan demikian bahwa hidroksiapatit hasil sintesis pada penelitian ini dapat digunakan sebagai bahan pengikat tungstat sebagai matriks dalam sistem generator  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ .

## 5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Hidroksiapatit hasil sintesis diperoleh rendemen sebesar 97,25 % dan nilai porositas hidroksiapatit sebesar 191,27 %. Karakterisasi hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) hasil sintesis pada FTIR ditunjukkan oleh munculnya puncak regang O-H pada bilangan gelombang ( $\nu$ ) 3434,9 dan 563,8  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan adanya gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  ditunjukkan dengan adanya ikatan P-O pada ( $\nu$ ) 1033,8  $\text{cm}^{-1}$ . Karakteristik hasil XRD menunjukkan bahwa hidroksiapatit memiliki tiga puncak utama pada daerah  $2\theta$  yaitu 31,87°, 32,20° dan 33,08°. Karakterisasi dengan SEM menunjukkan bentuk morfologi partikel *columnar* dengan ukuran 200 nm.
2. Suhu yang tepat digunakan untuk aktivasi hidroksiapatit (HAp) berada pada aktivasi HAp 100 °C.
3. Untuk serapan terbaik hidroksiapatit terhadap tungstat diperoleh pH maksimum pH 3.
4. Suhu reaksi untuk serapan terbaik hidroksiapatit terhadap tungstat di peroleh pada suhu 60 °C dengan besar

koefisien distribusi (Kd) sebesar 193,74 mL/g dan kapasitas serap (koefisien serap) sebesar 5.20 mg W/g HAp.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

1. Roesch, Knapp FEE Jr. Radionuclide generator. Handbook of Nuclear Chemistry. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers; 2003.
2. Osso JA, Barrio G Jr, Oliveira A, Marczewski BS, Morae V, Camargo F, Nieto RC, Suzuki KN, Dias CRBR, Lopes PRC, Silva NC, Lima ALCP, Faintuch BL, Mengatti J, Bortoceli E, Sosa NP, Da Silva CPG. Development of a  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generator post elution concentration of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  and evaluation of high capacity adsorbents. Technical Reports Series No.470. IAEA-VIENNA; 2009.
3. Lee B, Im HJ, Luo H, Hagaman EW, Dai S. Synthesis and characterization of periodic mesoporous organosilicate anion exchange resin for perrenate adsorption Langmuir; 2006(21):5372-5376.
4. Monroy-Guazman F, Badillo-Almaraz VE, Flores Dela Torre JA, Cosgrove J, Knapp Jr FF. Hydroxyapatite based  $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$  and  $^{188}\text{W}-^{188}\text{Re}$  generator system. Research Contract No.12879; The United States- Mexico Foundation For Science; 2005: 333-347.
5. V'azquez, Guzm'anc, Barba C, Pi'na, Mungu'l N. Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes, Investigaci'on Revista Mexicana De F'isica 2005;51(3):284-239.
6. Santos MH, Marise De Oliveira, Luciana Palhares De Freitas Souza, Herman Sander Mansu, Wander Luiz Vasconcelos. Synthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process. Department of Metallurgy and Materials Engineering Federal University of Minas Gerais Rua Esp'rito Santo, 35/206, 30160-030 Belo Horizonte - MG, Brazil;2004.
7. Thamaraiselvi TV, Prabakaran K, Rajeswari S. Synthesis of Hydroxyapatite that Mimic Bone Mineralogy. Trends Biomater. Artif. Organs 2006;19(2):81-83.
8. Purwasasmita BS, Giltom RS. Sintesis dan karakterisasi serbuk hidroksiapatit skala sub-mikron menggunakan metode presipitasi. Bionatura 2008;10(2): 155-167.
9. Dadachov MS, Le Van So, Lambrecht RM, and Dadachova E. Development of a titanium tungstat-based  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generator using tungsten of natural isotopic abundance. Australian Nuclear Science and Technology Organization. Australia; 2001.
10. Rubel Chakravarty. Development of radionuclide generators for biomedical applications. Development of  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  generator. Thesis. Homi Bhabha National Institute; 2011: 178-9.
11. Setiawan D, M.Basit F. Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit unto aplikasi sinovectomi radiasi. Prosiding Seminar Nasional SDM Teknologi Nuklir. Yogyakarta: STTN;2011.
12. Mushtaq A. Inorganic ionexchangers: Their role in chromatographic radionuclide generator for the decade

- 1993-2002. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2004;262(3):797-810.
13. Sujana. *Desain dan analisis eksperimen*. Edisi ketiga. Bandung: Tarsito; 1991.
14. Riapanitra, Anung, Setyaningtyas T dan Riyani K. Penentuan waktu kontak dan pH optimum penyerapan metilen biru menggunakan abu sekam padi. *J. Molekul* 2006;1(1):41-44.

