DOI: 10.17977/um024v3i12018p016

# PSE (Journal of Physical Science and Engineering)



http://journal2.um.ac.id/index.php/jpse EISSN: 2541-2485

# Sintesis, Karakterisasi Struktur dan Sifat Optik Nanopartikel Hidroksiapatit/Magnetit

Y A Hariyanto<sup>\*1</sup>, A Taufiq<sup>1</sup>, S Sunaryono<sup>1</sup>

Received 01 Maret 2018

Revised 13 Maret 2018

Accepted for Publication 14 Maret 2018

Published 14 April 2018



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License

<sup>1.</sup> Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang No. 5, Malang, 65145, Indonesia

\*E-mail: yuanita.amalia.1603228@students.um.ac.id

#### Abstract

Hydroxyapatite becomes one of the promising biomaterials to be applied in medical fields due to its special performances such as biocompatible and non-toxic. To improve the performance of hydroxyapatite, it is necessary to develop the hydroxyapatite by compositing with magnetite. In this work, the hydroxyapatite/magnetite was synthesized using precipitated method and characterized using XRD, FTIR, SEM-EDAX, and UV-Vis spectrometer for investigating the detailed structure, functional group, morphology, and band gap energy of the prepared sample. The results show that the sample has two phases with high purity i.e. hydroxyapatite and magnetite without any impurities. The data analysis using the Scherrer's equation shows that the hydroxyapatite/magnetite has particle size of about 10 nm. Meanwhile, the data analysis using FTIR indicates the presence of atomic bonds from both of hydroxyapatite and magnetite. Morphologically, it is seen that the sample has an agglomeration in the nanometric size. Interestingly, the hydroxyapatite/magnetite has a band gap energy of about 3.8 eV which is in the range of the band gap energy of hydroxyapatite and magnetite.

Keywords: Nanoparticles, structure, optical property, hydroxyapatite, magnetite

# Abstrak

Hidroksiapatit adalah material yang sangat menjanjikan untuk diaplikasikan dalam bidang medis karena memiliki sifat biokompatibel dan tidak beracun. Untuk meningkatkan performa aplikasi hidroksiapatit tersebut perlu dilakukan rekayasa material dengan mengkompositkan hidroksiapatit Dalam penelitian dan magnetit. ini. hidroksiapatit/magnetit disintesis menggunakan metode pengendapan dan dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDAX, dan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui struktur, gugus fungsi, morfologi, dan energi gap dari hidroksiapatit/magnetit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel membentuk dua fase dengan kemurnian tinggi yaitu fase hidroksiapatit dan magnetit tanpa impuritas. Hasil analisis data XRD menggunakan persamaan Scherrer menunjukkan bahwa hidroksiapatit/magnetit memiliki rata-rata ukuran partikel sekitar 10 nm. Sementara hasil analisis data menggunakan FTIR menunjukkan adanya vibrasi ikatan atom dari hidroksiapatit dan magnetit. Dari hasil uji SEM, secara morfologi terlihat adanya aglomerasi dari sampel dengan distribusi ukuran partikel dalam orde nanometer. Menariknya, sampel hidroksiapatit/magnetit memiliki energi gap sebesar 3,8 eV yang berada dalam rentang energi gap dari hidroksiapatit dan magnetit.

Kata Kunci: Nanopartikel, struktur, sifat optik, hidroksiapatit, magnetit

#### Pendahuluan 1.

Hidroksiapatit adalah salah satu biokeramik yang akhir-akhir ini dikaji secara intensif khususnya terkait aplikasi dalam dunia medis [1]. Secara umum, hidroksiapatit banyak diaplikasikan secara luas untuk regenerasi tulang, implan tulang dan gigi, serta ortopedi [2]-[4]. Luasnya aplikasi tersebut tidak terlepas dari sifat penting yang dimiliki oleh hidroksiapatit diantaranya bioresorbabel, osteokonduktif, biokompatibel, dan tidak beracun [5]–[7]. Sampai saat ini, material hidroksiapatit terus dikaji untuk meningkatkan performa aplikasinya dengan berbagai cara diantaranya dengan melakukan rekayasa struktur dan morfologi. Beberapa penelitian yang telah dilakukan diantaranya subtitusi hidroksiapatit dengan Ce [8], subtitusi kalsium hidroksiapatit dengan magnetit [9], perubahan *load transfer* dari hidroksiapatit dan kolagen selama proses deformasi tulang [10]. Akan tetapi, untuk beberapa aplikasi tertentu, hidroksiapatit memiliki beberapa keterbatasan seperti saat diaplikasikan pada agen kontras untuk *magnetic resonance imaging* (MRI) [11], pengobatan anti kanker berbasis hipertermia [12], dan agen penghantaran obat [13]. Hal ini terjadi karena hidroksiapatit tidak memiliki sifat magnet yang baik. Dengan demikian, upaya untuk mengatasi kelemahan hidroksiapatit menjadi penting dilakukan.

Adapun cara meningkatkan performa hidroksiapatit terkait sifat magnet untuk keperluan aplikasi medis dilakukan melalui kombinasi dengan partikel nano magnetik dalam bentuk komposit [14]. Kombinasi dengan magnetit menjadi penting karena magnetit memiliki keunggulan khususnya sifat magnetisasinya yang relatif tinggi, dan bersifat biokompatibel [13], serta permukaannya yang mudah untuk dimodifikasi [15], maka partikel nano magnetit menjadi pilihan penting untuk dikompositkan dengan hidroksiapatit. Bahkan, magnetit juga memiliki keunggulan lain yaitu dapat berinteraksi baik dengan medan magnet luar dan pada saat medan luar dihilangkan sekalipun partikel ini menunjukkan sifat magnet yang baik [16]. Oleh sebab itu, penambahan magnetit dalam hidroksiapatit memberi sifat baru yang lebih baik khususnya untuk diaplikasikan dalam dunia medis seperti sebagai agen kontras untuk MRI, hipertermia, dan *drug delivery*.

Dalam riset ini, hidroksiapatit dan magnetit disintesis menggunakan metode pengendapan pada suhu ruang. Karakteristik struktur kristal, vibrasi ikatan atom yang terbentuk dari hidroksiapatit/magnetit, dan morfologinya dianalisis menggunakan XRD, FTIR, dan SEM-EDAX. Sementara sifat optik hidroksiapatit/magnetit dikarakterisasi menggunakan UV-Vis.

# 2. Metode Penelitian

Dalam preparasi sampel, langkah awal diawali dengan mereaksikan larutan FeCl<sub>2</sub> dan FeCl<sub>3</sub> dengan NH<sub>4</sub>OH dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruang untuk memperoleh presipitat magnetit. Selanjutnya, presipitat dicuci hingga pH menunjukkan nilai netral yang dilanjutkan dengan proses pengeringan untuk memperoleh serbuk magnetit. Sementara untuk memperoleh hidroksiapatit, serbuk Ca(OH)<sub>2</sub> dilarutkan dalam HNO<sub>3</sub> pada suhu ruang dan didapatkan larutan Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Selanjutnya, larutan tersebut direaksikan dengan serbuk magnetit pada suhu ruang untuk memperoleh larutan. Larutan yang telah terbentuk dari proses sebelumnya direaksikan dengan larutan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dan dititrasi NH<sub>4</sub>OH dan pH dikontrol pada kondisi basa untuk memperoleh endapan. Lebih lanjut, endapan dicuci beberapa kali dengan akuades sampai pH dalam kondisi netral yang kemudian dikeringkan untuk memperoleh serbuk hidroksiapatit/magnetit. Serbuk sampel kemudian dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDAX, dan spektrometer UV-Vis untuk mengetahui struktur, gugus fungsi, morfologi, dan energi gap dari hidroksiapatit/magnetit. Analisis data XRD menggunakan metode *Rietveld* dan fiting Lorentzian. Sementara analisis data UV-Vis menggunakan fiting linier dengan persamaan Kubelka-Munk.

# 3. Hasil dan Pembahasan

# 3.1 Karakterisasi Struktur Kristal Hidroksiapatit/Magnetit

Pola difraksi sinar-X partikel nano hidroksiapatit/magnetit dianalisis menggunakan metode *Rietvield* dengan mencocokan pola difraksi hasil uji XRD dengan pola difraksi dari *database*. Difraktogram hasil analisis sampel ditunjukkan pada Gambar 1. Analisis kualitatif secara visual menunjukkan bahwa puncak magnetit terbentuk pada 2-teta =  $30,1^{\circ}$ ;  $35,4^{\circ}$ ;  $43,1^{\circ}$ ;  $57,1^{\circ}$ ; dan  $62,6^{\circ}$ . Secara umum, hasil tersebut memiliki nilai yang sama untuk pola difraksi yang dilaporkan oleh Valizadeh *dkk* [17]. Akan tetapi, pola difraksi pada Gambar 1 tidak menunjukkan adanya puncak hidroksiapatit. Secara fisis, hal ini disebabkan karena komposisi hidroksiapatit yang digunakan hanya setengah dari komposisi magnetit.



Gambar 1. Hasil Fiting Pola Difraksi hidroksiapatit/magnetit

Hasil analisis data secara kuantitatif menggunakan program Rietica menunjukkan bahwa pola difraksi yang terbentuk adalah dua fase, yaitu fase 1 (hidroksiapatit) dan fase 2 (magnetit) sesuai dengan *database* AMCSD 0002281 untuk fase 1 dan ICSD 30860 untuk fase 2. Pada fase 1 telah berhasil terbentuk fase hidroksiapatit dengan grup ruang  $p \ 6 \ 3 \ m$  dengan sistem kristal heksagonal, sel satuan sebesar a = b = 9,337 Å dan c sebesar 7,154 Å. Pada fase 2 telah berhasil terbentuk fase magnetit dengan grup ruang  $f \ d \ -3 \ m$  dengan sistem kristal spinel kubik yang memiliki nilai sel satuan sebesar a = b = c = 8,369 Å. Puncak yang tinggi menunjukkan bahwa sampel memiliki kristalinitas tinggi dan puncak yang lebar menunjukkan bahwa sampel berukuran nanometer. Lebih lanjut, hal ini dapat dijustifikasi dari hasil fiting menggunakan persamaan *Scherrer* yang dituliskan pada Persamaan 1 didapatkan ukuran kristal sekitar 10 nm [18]

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

dimana, *B* merupakan lebar pada setengah puncak (FWHM), *K* adalah konstanta dengan nilai sebesar 0,9,  $\lambda$  merupakan panjang gelombang Cu K $\alpha$  (nm),  $\theta$  merupakan sudut difraksi (derajat), dan *D* merupakan ukuran kristal dari sampel (nm).

Analisis fiting ini dilakukan untuk mengetahui ukuran kristal menggunakan persamaan *Lorentzian*. Hasil dari analisis fiting menunjukkan bahwa puncak pada rentang  $2\theta 35^0 - 36^0$  memiliki nilai FWHM sebesar 0,85. Secara struktur, gambar 3-dimensi struktur kristal hidroksiapatit dan magnetit disajikan pada Gambar 3.

Gambar 3 menunjukkan struktur kristal 3-dimensi dari hidroksiapatit dan magnetit. Terlihat bahwa hidroksiapatit memiliki struktur heksagonal dan magnetit memiliki struktur kubik. Gambar stuktur 3-dimensi tersebut memberikan informasi jarak antar atom dalam 1 sel satuan, dimana besarnya jarak antar atom dalam satu bidang dapat dituliskan pada Persamaan 2

$$d_{hkl} = \left(\frac{a^2 + b^2 + c^2}{h^2 + k^2 + l^2}\right)^{\frac{1}{2}},$$
(2)

dimana,  $d_{hkl}$  adalah jarak atom dalam suatu bidang, *a*, *b*, *c* adalah parameter kisi dari kristal, dan *h*, *k*, *l* adalah bidang kristal.



Gambar 2. Hasil analisis fiting Lorentzian FWHM hidroksiapatit/magnetit



Gambar 3. Struktur kristal (a) hidroksiapatit, (b) magnetit

#### 3.2 Karakterisasi Morfologi Hidroksiapatit/Magnetit

Morfologi hidroksiapatit/magnetit dikarakterisasi menggunakan SEM yang disajikan pada Gambar 4. Sementara kandungan elemen yang terdapat didalam sampel dideteksi menggunakan *energy dispersive X-ray* (EDAX) yang disajikan pada Gambar 4.

Hasil karakterisasi menggunakan SEM pada perbesaran 100.000x, secara visual terlihat bahwa morfologi yang terbentuk berupa bulatan membentuk aglomerasi. Jika diamati lebih teliti, terlihat bahwa ukuran yang terbentuk berada dalam rentang nanometer. Menurut hasil penelitian yang telah dilaporkan Dong *dkk* (2010), morfologi partikel yang terbentuk dari hidroksiapatit/magnetit adalah bulatan yang tidak beraturan. Akan tetapi, penelitian tersebut hanya melaporkan pada perbesaran 5000x [19].



Gambar 4. Morfologi hidroksiapatit/magnetit

Unsur	% berat	% atomik
0	30,54	55,04
Р	13,36	12,43
Ca	17,54	12,62
Fe	38,56	19,91
matrik	Koreksi	ZAF

 Tabel 1. Kandungan unsur hidroksiapatit/magnetit

Disisi lain analisis unsur dengan EDAX juga telah dilakukan, dimana unsur atomik yang terbentuk dari hidroksiapatit/magnetit ditunjukkan pada Tabel 1. Hasil spektrum EDAX menunjukkan adanya kandungan unsur pembentuk hidroksiapatit/magnetit diantaranya Ca, P, Fe, dan O. Hal ini menunjukkan secara morfologi telah berhasil dikonfirmasi bahwa terbentuk hidroksiapatit/magnetit berukuran nanometer.

#### 3.3 Karakterisasi Gugus Fungsi Hidroksiapatit/Magnetit

Berdasarkan Gambar 5 teridentifikasi adanya beberapa puncak, yaitu pada bilangan gelombang sekitar 441 cm<sup>-1</sup>, 585 cm<sup>-1</sup>, 1059 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>, 1669 cm<sup>-1</sup>, 2315 cm<sup>-1</sup> dan 3225 cm<sup>-1</sup>. Secara umum, terjadi 2 vibrasi ikatan atom dari Fe-O yang ditunjukkan bilangan gelombang pada 441 cm<sup>-1</sup> dan 585 cm<sup>-1</sup>. Bilangan gelombang 585 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi kisi ikatan Fe-O pada posisi tetrahedral dan oktahedral dari Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sedangkan, vibrasi pada bilangan gelombang 441 cm<sup>-1</sup> hanya terjadi pada posisi oktahedral Fe, dimana sesuai dengan vibrasi ikatan atom Fe-O dari *bulk* magnetit, hasil tersebut dapat dikonfirmasi oleh hasil penelitian srividhya *dkk* (2016) bahwa pada rentang bilangan 630-550 cm<sup>-1</sup> dan 447 cm<sup>-1</sup> terjadi vibrasi ikatan atom dari Fe-O [20]. Pada vibrasi 447 cm<sup>-1</sup> juga terjadi *overlapping* dengan gugus phospat seperti yang dilaporkan oleh Valizadeh *dkk* (2014) [17]. Bilangan gelombang 1059 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi ikatan atom P-O dari gugus fungsi PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> stretching. Pada hasil penelitian sebelumnya nilai dari gugus fungsi PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> stretching memiliki nilai yang hampir sama yaitu pada bilangan gelombang 1050 cm<sup>-1</sup> [16].

Sementara pada bilangan gelombang 1635 cm<sup>-1</sup> dan 3225 cm<sup>-1</sup> merupakan gugus fungsi dari O-H *bending* dan sesuai dengan penelitian Yang *dkk* (2010) yang melaporkan bahwa terjadi *bending* gugus O-H pada bilangan gelombang 1636 cm<sup>-1</sup> [16]. Lebih lanjut, gugus O-H ini juga sesuai dengan penelitian yang dilaporkan Shehap dan Akil (2016) terjadi vibrasi pada rentang 3305 cm<sup>-1</sup> [21]. Vibrasi ikatan atom yang terjadi pada bilangan gelombang 2315 merupakan vibrasi dari gugus fungsi  $CO_2$  dimana terjadi vibrasi *stretching asymmetric* karena  $CO_2$  dari atmosfer, hasil ini bersesuaian dengan penelitian yang dilaporkan oleh Cabaco *dkk* (2012) [22]. Adapun nilai bilangan gelombang dari beberapa refrensi disajikan dalam Tabel 2.



Gambar 5. Vibrasi atom dari hidroksiapatit/magnetit

## 3.4 Karakterisasi Sifat Optik Hidroksiapatit/Magnetit

Hasil karakterisasi spektrofotemer UV-Vis untuk mengetahui nilai absorbansi hidroksiapatit/magnetit dilakukan pada bilangan gelombang 200-800 nm. Hasil pengukuran disajikan pada Gambar 6. Pada Gambar 6 terlihat bahwa terjadi absorbansi pada panjang gelombang 510 nm. Berdasarkan hukum Lambert-Beer, besarnya nilai absorbansi larutan sebanding dengan besarnya konsentrasi larutan pengabsorbsi, sesuai dengan Persamaan 3 [27]

$$A = \varepsilon C l \,, \tag{3}$$

dimana A adalah nilai absorbansi,  $\varepsilon$  merupakan absortivitas molar, C adalah konsentrasi larutan pengabsorbsi, dan l adalah lebar kuvet. Persamaan 3 mengimplikasikan bahwa semakin besar nilai absorbansi, maka nilai panjang gelombang yang diserap material semakin tinggi.

Sementara untuk mengetahui nilai energi gap dilakukan fiting linear pada grafik hubungan  $(\alpha h\nu)^2$  dan  $h\nu$ . Keterkaitan antara nilai absorbansi dan energi foton memenuhi persamaan Kubelka-Munk [17], seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 4

$$\alpha h \upsilon = B \left( h \upsilon - E_{g} \right)^{n}, \tag{4}$$

dimana hv merupakan energi foton yang besarnya sama dengan  $\frac{hc}{\lambda}$ , *B* merupakan konstanta,  $E_g$  adalah energi gap yang dimiliki sampel, dan *n* bernilai 1/2 (untuk *direct gap*) dan 2 (untuk *indirect gap*).

Tabel 2. Tabel ikatan atom hidroksiapatit/magne
---

Ikatan atom	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Bilangan gelombang dari referensi (cm <sup>-1</sup> )
Fe – O	441	447 [20], 470 [23]. 417 [24]
Fe – O	585	550-630 [20], 576 [23], 670 [24], 572 [25]
P – O	1059	1050 [16], 1040 [17], 1040 dan 1090 [25], 1025 dan 1109 [26]
O – H	1518, 1635	1636 [16], 1600 [17], 1640 [25]
C - O	2315	2349 [22]
O – H	3225	3420 [16], 3488 [17], 3440 [25], 3305 [26]



Gambar 6. Grafik absorbansi spektrofotometer UV-Vis hidroksiapatit/magnetit



Gambar 7. Hasil Fitting Energi Gap hidroksiapatit/magnetit

Hasil fiting pada Gambar 7 memberikan informasi bahwa nilai energi gap hidroksiapatit/magnetit sebesar 3,8 eV. Hasil tersebut masih berada dalam rentang energi gap yang dimiliki magnetit yaitu sebesar 1,8 eV [28] dan hidroksiapatit sebesar 3,9 eV [16]. Hasil penelitian Valizadeh dkk (2014) melaporkan bahwa energi gap dari hidroksiapatit/magnetit sebesar 3,3 eV [17]. Hasil ini juga menunjukkan bahwa komposit hidroksiapatit/magnetit terbentuk dengan baik seperti yang ditunjukkan oleh hasil pengukuran sebelumnya. Dengan demikian, hal ini memberi peluang besar dalam pengembangan aplikasi hidroksiapatit/magnetit.

### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil Penelitian, sampel hidroksiapatit/magnetit telah berhasil disintesis menggunakan metode pengendapan pada suhu rendah. Analisis struktur kristal menggunakan metode *rietvield* 

diperoleh ukuran kristal hidroksiapatit/magnetit sekitar 10 nm. Hasil ini didukung dengan analisis menggunakan SEM yang menunjukkan bahwa morfologi hidroksiapatit/magnetit berada dalam orde nanometer. Lebih lanjut, analisis sifat optik menunjukkan bahwa terjadi absorbansi pada panjang gelombang 510 nm dan nilai energi gap hidroksiapatit/magnetit sebesar 3,8 eV.

# Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Universitas Negeri Malang (UM) yang telah memberikan hibah penelitian tahun 2018 malalui dana PNBP untuk AT.

# Daftar Rujukan

- [1] E. M. Rivera-Muñoz, "Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization," *Biomed. Eng. Front. Chall.*, 2011.
- [2] Herdianto, Nendar. 2011. "Studi Bioresorbabilitas Biokeramik Bhiphasic Calcium *Phosphate* (BCP) Sebagai Material Pengganti Tulang." Jakarta: UI.
- [3] S. Joschek, B. Nies, R. Krotz, and A. Göpferich, "Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone," *Biomaterials*, vol. 21, no. 16, pp. 1645–1658, Aug. 2000.
- [4] Madhumathi, K., K.T. Shalumona, V.V. Divya Rania, H. Tamurab, T. Furuikeb, N. Selvamurugana, S.V. Nair, and R. Jayakumara. 2009. "Wet Chemical Synthesis of Chitosan Hydrogel Hydroxyapatite Composite Membranes for Tissue Engineering Applications." *International Journal of Biological Macromolecules* 45: 12–15. doi:10.1016/j.ijbiomac.2009.03.011.
- [5] Y. Luo *et al.*, "Docetaxel loaded oleic acid-coated hydroxyapatite nanoparticles enhance the docetaxel-induced apoptosis through activation of caspase-2 in androgen independent prostate cancer cells," *J. Controlled Release*, vol. 147, no. 2, pp. 278–288, Oct. 2010.
- [6] G. D. Venkatasubbu, S. Ramasamy, G. S. Avadhani, V. Ramakrishnan, and J. Kumar, "Surface modification and paclitaxel drug delivery of folic acid modified polyethylene glycol functionalized hydroxyapatite nanoparticles," *Powder Technol.*, vol. 235, pp. 437–442, 2013.
- [7] P. Ylinen, "Applications of coralline hydroxyapatite with bioabsorbable containment and reinforcement as bone graft substitute: An experimental study," 2006.
- [8] O. Kaygili, S. V. Dorozhkin, and S. Keser, "Synthesis and characterization of Ce-substituted hydroxyapatite by sol-gel method," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 42, pp. 78–82, 2014.
- [9] J. Trinkunaite-Felsen, A. Prichodko, M. Semasko, R. Skaudzius, A. Beganskiene, and A. Kareiva, "Synthesis and characterization of iron-doped/substituted calcium hydroxyapatite from seashells Macoma balthica (L.)," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 1287–1293, 2015.
- [10] A. C. Deymier-Black, F. Yuan, A. Singhal, J. D. Almer, L. C. Brinson, and D. C. Dunand, "Evolution of load transfer between hydroxyapatite and collagen during creep deformation of bone," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 1, pp. 253–261, 2012.
- [11] A. Tesch *et al.*, "Luminomagnetic Eu<sup>3+</sup>- and Dy<sup>3+</sup>-doped hydroxyapatite for multimodal imaging," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 81, pp. 422–431, Dec. 2017.
- [12] S. Mondal *et al.*, "Hydroxyapatite Coated Iron Oxide Nanoparticles: A Promising Nanomaterial for Magnetic Hyperthermia Cancer Treatment," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 12, p. 426, Dec. 2017.
- [13] L. Gu, X. He, and Z. Wu, "Mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite composite for targeted drug delivery," *Mater. Res. Bull.*, vol. 59, pp. 65–68, 2014.
- [14] N. Petchsang, W. Pon-On, J. H. Hodak, and I. M. Tang, "Magnetic properties of Co-ferritedoped hydroxyapatite nanoparticles having a core/shell structure," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 13, pp. 1990–1995, Jul. 2009.
- [15] M. Akrami *et al.*, "Evaluation of multilayer coated magnetic nanoparticles as biocompatible curcumin delivery platforms for breast cancer treatment," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 107, pp. 88096– 88107, 2015.
- [16] Z. Yang, X. Gong, and C. Zhang, "Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, pp. 117–121, 2010.

- [17] S. Valizadeh, M. H. Rasoulifard, and M. S. Dorraji, "Modified Fe3O4-hydroxyapatite nanocomposites as heterogeneous catalysts in three UV, Vis and Fenton like degradation systems," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, pp. 358–366, 2014.
- [18] B. Kundu *et al.*, "Doxorubicin-intercalated nano-hydroxyapatite drug-delivery system for liver cancer: an animal model," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9557–9566, 2013.
- [19] L. Dong, Z. Zhu, Y. Qiu, and J. Zhao, "Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/*magnetite* composite adsorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 3, pp. 827–834, Dec. 2010.
- [20] S. J. Iyengar, M. Joy, T. Maity, J. Chakraborty, R. K. Kotnala, and S. Ghosh, "Colloidal properties of water dispersible *magnetite* nanoparticles by photon correlation spectroscopy," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 17, pp. 14393–14402, 2016.
- [21] A. M. Shehap and D. S. Akil, "Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/PVA for different composites thin films.," *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, vol. 9, no. 1, 2016.
- [22] M. I. Cabaço, M. Besnard, Y. Danten, and J. A. P. Coutinho, "Carbon dioxide in 1-butyl-3methylimidazolium acetate. I. Unusual solubility investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 6, pp. 1605–1620, 2012.
- [23] O. Acisli, A. Khataee, S. Karaca, A. Karimi, and E. Dogan, "Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of *magnetite* nanostructures prepared by high energy planetary ball mill," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 754–762, 2017.
- [24] G. G. Utkan, F. Sayar, P. Batat, S. Ide, M. Kriechbaum, and E. Pişkin, "Synthesis and characterization of nanomagnetite particles and their polymer coated forms," J. Colloid Interface Sci., vol. 353, no. 2, pp. 372–379, 2011.
- [25] E. B. Ansar, M. Ajeesh, Y. Yokogawa, W. Wunderlich, and H. Varma, "Synthesis and characterization of iron oxide embedded hydroxyapatite bioceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 95, no. 9, pp. 2695–2699, 2012.
- [26] C. Huang, Y. Zhou, Z. Tang, X. Guo, Z. Qian, and S. Zhou, "Synthesis of multifunctional Fe3O4 core/hydroxyapatite shell nanocomposites by biomineralization," *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 18, pp. 5026–5031, 2011.
- [27] J. Zhang, S. Rana, R. S. Srivastava, and R. D. K. Misra, "On the chemical synthesis and drug delivery response of folate receptor-activated, polyethylene glycol-functionalized *magnetite* nanoparticles," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 1, pp. 40–48, 2008.
- [28] A. Yazdani, M. Ghazanfari, and F. Johar, "Light trapping effect in plasmonic blockade at the interface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Ag core/shell," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 51, pp. 40989–40996, 2015.