

PENGARUH PERBANDINGAN MASSA Ca:P TERHADAP SINTESIS HIDROKSIAPATIT TULANG SAPI DENGAN METODE KERING

Ayu Fahimah Diniyah Wathi, Sri Wardhani*, Mohammad Misbah Khunur

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: wardhani@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh perbandingan massa Ca:P dan temperatur kalsinasi terhadap sintesis biokeramik hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, dari tulang sapi. Kalsium dan fosfor dalam tulang sapi digunakan sebagai unsur utama pembentuk hidroksiapatit. Sintesis hidroksiapatit dilakukan melalui metode kering, yaitu reaksi antara padatan dengan padatan. Dalam penelitian ini digunakan bahan baku tulang sapi yang telah diabukan dan $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ sebagai sumber fosfor. Abu tulang sapi dan $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ dengan variasi perbandingan massa Ca:P sebesar 1:0,065; 1:0,038; dan 1:0,032 diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama tiga jam. Campuran tersebut dipanaskan dalam *furnace* selama dua jam pada temperatur 1000 °C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa hidroksiapatit yang optimal diperoleh pada perbandingan massa Ca:P sebesar 1:0,065. Hasil karakterisasi dengan XRF menunjukkan bahwa kadar fosfor dalam hidroksiapatit meningkat dari kadar fosfor dalam abu tulang sapi sebesar 0,31%, sedangkan kadar kalsium dalam hidroksiapatit menurun dari kadar kalsium dalam abu tulang sapi sebesar 3,6%. Karakterisasi menggunakan FTIR menunjukkan pita serapan gugus PO_4^{3-} , gugus OH^- bending, dan karbonat.

Kata kunci: biomaterial, hidroksiapatit, metode kering, tulang sapi.

ABSTRACT

This research aims to study the influence of Ca:P mass ratio and calcination temperature on the synthesis of hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, made from cow bone. Calcium and phosphorus in the bone are used as the main ingredients of hydroxyapatite. The hydroxyapatite is synthesized using dry method, in which the reaction is conducted in solid state. In this research, the bones, which has been made into ashes, and $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, as a source of phosphorus, were used. The bone ash and $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ were stirred for 3 hours using magnetic stirrer in variation of Ca:P mass ratio of 1:0.065; 1:0.038; and 1:0.032. The mixture was heated in a furnace for 2 hours in calcination temperature of 1000 °C. The results showed that the optimum hydroxyapatite were obtained from Ca:P mass ratio of 1:0.065. XRF analysis showed that the concentration of phosphorus in hydroxyapatite is increasing by 0.31% than those measured in cow bone ash. In contrast, the concentration of calcium in hydroxyapatite is decreasing by 3.6% than those measured in cow bone ash. FTIR analysis confirms the presence of PO_4^{3-} , bending OH^- , and CO_3^{2-} groups.

Key words: biomaterials, cow bone, dry method, hydroxyapatite.

PENDAHULUAN

Dewasa ini, penelitian mengenai biomaterial yaitu sintesis bahan biokeramik, digunakan dalam bidang biomedis. Dari berbagai biokeramik yang disintesis, salah satu yang sering digunakan adalah hidroksiapatit. Hidroksiapatit terutama sering digunakan dalam bidang ortopedi dan periodontal [1].

Hidroksiapatit termasuk dalam senyawa kelompok mineral apatit, mineral anorganik penyusun tulang dan gigi yang utama. Hidroksiapatit, dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, telah disintesis sejak awal tahun 1970 dan merupakan salah satu biomaterial yang paling banyak digunakan saat ini. Secara klinis, telah digunakan sejak 20 tahun lalu karena sifatnya yang sangat baik [2].

Karakter yang dimiliki hidroksiapatit antara lain bioaktif, biokompatibel, osteokonduktif, tidak toksik, dan tidak imunogenik [1]. Hidroksiapatit dalam kehidupan sehari-hari dapat digunakan untuk perbaikan tulang dan gigi yang rusak. Selama ini, hidroksiapatit sintetis diimpor dengan harga yang mahal, yaitu satu juta rupiah untuk setiap gram berdasarkan data BPPT [3].

Di Indonesia, sapi yang tercatat dalam BPS pada tahun 2011 baik yang dipotong di rumah potong hewan maupun di luar rumah potong hewan adalah berjumlah 1.519.178 ekor [4]. Pemotongan hewan tersebut sudah barang tentu menghasilkan limbah, salah satunya adalah tulang sapi yang selama ini dimanfaatkan sebagai bahan baku kerajinan dan pembuatan tepung sebagai pelengkap mineral dalam pembuatan pakan ikan. Secara kimia, tulang sapi mengandung unsur seperti kalsium dan fosfor. Kalsium yang terkandung dalam tulang sapi adalah sebesar 7,07% dalam bentuk senyawa CaCO_3 , 1,96% dalam bentuk senyawa CaF_2 , dan 58,30% dalam bentuk senyawa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Sedangkan fosfor sebanyak 2,09% dalam bentuk senyawa $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ dan 58,30% dalam bentuk senyawa $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [5]. Kalsium dan fosfor merupakan unsur utama pembentuk hidroksiapatit sehingga tulang sapi dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam sintesis hidroksiapatit.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah tulang sapi, NaOH 1%, aseton 96%, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, dan akuades. Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, kertas saring, cawan porselin, *furnace*, mortar, oven Fischer Scientific 655 F, neraca Mettler AE 50, Spektrofotometer XRF (*X-Ray Fluorescence*) Philips, dan Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) Shimadzu.

Prosedur

Isolasi Kalsium (Ca) dari Tulang Sapi

Tulang sapi sebanyak 1 kg dibersihkan dari daging-daging dan lemak kemudian direbus dalam panci bertekanan tinggi. Kemudian tulang sapi direndam dalam larutan NaOH 1% selama 24 jam dan direndam dalam larutan aseton 96%. Tulang sapi tersebut dipanaskan pada temperatur 1000 °C selama 6 jam dan digerus menggunakan mortar hingga halus. Setelah itu, dilakukan pengujian kadar kalsium (Ca) dan unsur lain dalam abu tulang sapi menggunakan XRF dan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dalam abu tulang sapi.

Sintesis Hidroksiapatit

Tulang yang telah dikalsinasi dan $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ditimbang dengan variasi perbandingan massa sebagai berikut :

Tabel 1. Perbandingan massa Ca:P

Perbandingan Massa Ca dalam Abu Tulang Sapi : $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	Massa Abu Tulang Sapi (g)	Massa $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (g)
1:0,065	23,35	3,71
1:0,038	23,35	2,2
1:0,032	23,35	1,85

Abu tulang sapi dan $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ dicampur dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama tiga jam. Kemudian dipanaskan dalam *furnace* pada temperatur 1000 °C selama dua jam. Setelah pemanasan dilakukan, hasil pemanasan didinginkan kemudian ditimbang untuk mengetahui massa yang hilang akibat pemanasan yang dilakukan.

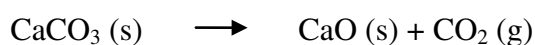
Uji kelarutan hasil sintesis hidroksiapatit dalam akuades

Hidroksiapatit hasil sintesis dari variasi perbandingan massa dan temperatur ditimbang dengan neraca analitik sekitar 0,05 gram, dilarutkan dalam 5 mL akuades, dan disaring menggunakan kertas saring yang sudah ditimbang massanya untuk mengetahui massa padatan hidroksiapatit yang terlarut dalam akuades.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi sampel

Kalsinasi tulang sapi pada 1000 °C bertujuan untuk menghilangkan senyawa-senyawa organik dalam tulang dan mengubah CaCO_3 menjadi CaO seperti pada persamaan berikut :



menghasilkan abu tulang sapi yang berwarna putih keabu-abuan dan berupa padatan kasar. Abu tulang sapi digerus dengan tujuan membuat abu lebih halus sehingga mempermudah

proses sintesis, seperti pada Gambar 1. Selanjutnya, dilakukan karakterisasi terhadap abu tulang sapi yang dihasilkan. Karakterisasi yang dilakukan antara lain XRF (*X-ray Fluorescence*) serta FTIR.



Gambar 1. Abu tulang sapi

Sintesis hidroksiapatit dengan metode kering

Setelah dilakukan sintesis menggunakan metode kering, dilakukan pemanasan pada 1000 °C selama dua jam. Setelah pemanasan dilakukan, hasil pemanasan didinginkan kemudian ditimbang untuk mengetahui massa yang hilang akibat pemanasan. Rendemen ditunjukkan pada Tabel 2.

Reaksi yang terjadi dalam sintesis hidroksiapatit metode kering adalah :



Tabel 2. Rendemen hidroksiapatit

Massa Ca:P	Rendemen (%) (1000 °C)
1:0,065	91,625
1:0,038	88,625
1:0,032	73,5

Tabel 2 menunjukkan bahwa semakin kecil massa fosfor yang ditambahkan menyebabkan semakin sedikit rendemen yang terbentuk. Hal ini diakibatkan karena fosfor, yang merupakan unsur utama penyusun hidroksiapatit, menghasilkan hidroksiapatit yang terbentuk semakin sedikit seiring dengan semakin sedikitnya fosfor yang ditambahkan.

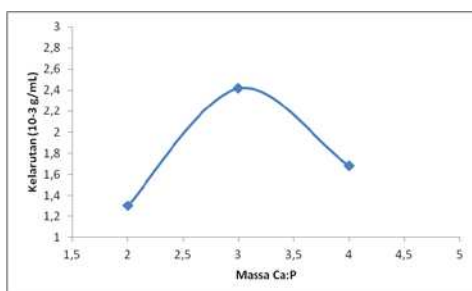
Karakterisasi

Uji kelarutan hidroksiapatit dalam akuades ditunjukkan pada Tabel 3 dan Gambar 2. Kelarutan hidroksiapatit mengalami peningkatan dari perbandingan massa Ca:P sebesar 1:0,065 menuju perbandingan massa Ca:P sebesar 1:0,038 dan mengalami penurunan pada perbandingan massa Ca:P sebesar 1:0,032. Hal tersebut diakibatkan adanya pengotor akibat dari penggunaan krusibel yang sama.

Hidroksiapatit dengan kelarutan paling rendah merupakan hidroksiapatit yang paling baik karena mengacu pada kelarutan hidroksiapatit yang sangat sedikit larut dalam akuades [6]. Sehingga hidroksiapatit yang paling baik adalah hidroksiapatit dengan variasi massa Ca:P = 1:0,065 yang ditunjukkan pada Gambar 3.

Tabel 3. Kelarutan hidroksiapatit dalam akuades

Massa Ca:P	Kelarutan (10^{-3} g/mL)
1:0,065	1,3
1:0,038	2,42
1:0,032	1,68



Gambar 2. Grafik kelarutan hidroksiapatit dalam akuades



Gambar 3. Hidroksiapatit hasil sintesis variasi Ca:P = 1:0,065 1000 °C

Tabel 4 yang merupakan hasil karakterisasi dengan XRF menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kadar fosfor sebesar 0,31% yang akibat adanya penambahan fosfor dari senyawa $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ pada abu tulang sapi dalam sintesis hidroksiapatit. Sedangkan kadar kalsium dalam hidroksiapatit menurun dari kadar kalsium dalam abu tulang sapi sebesar 3,6% akibat adanya penambahan fosfor.

Tabel 4. Kadar unsur-unsur penyusun dalam abu tulang sapi dan hidroksiapatit

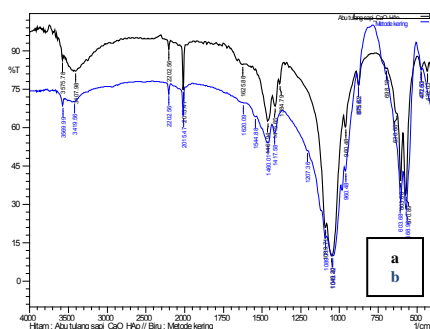
Komponen	Kadar (%)	
	Abu Tulang Sapi	Hidroksiapatit
P	8,07	8,38
Ca	89,88	86,28
Fe	0,40	3,19
Cu	0,077	0,098
Zn	0,24	0,51
Sr	0,93	0,93
Re	0,1	0,1
Yb	0,50	0,49

Hasil karakterisasi menggunakan FTIR menghasilkan spektrogram IR seperti pada Gambar 6 untuk abu tulang sapi (a) dan hidroksiapatit (b). Gambar 6a menunjukkan adanya serapan gugus PO_4^{3-} pada bilangan gelombang 1049,20 dan 1089,71 cm^{-1} yang merupakan

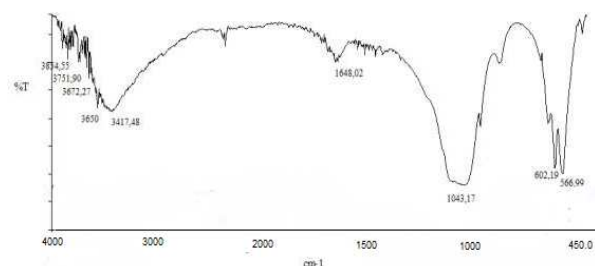
vibrasi asimetri *stretching* dan pada $603,68\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi asimetri *bending*. Gugus OH^- *bending* terdeteksi pada $1415,66\text{ cm}^{-1}$, serta gugus CO_3^{2-} pada $1461,94\text{ cm}^{-1}$.

Spektrogram yang ditampilkan pada Gambar 6b menunjukkan adanya serapan gugus PO_4^{3-} pada $1043,42\text{ cm}^{-1}$ dengan vibrasi asimetri *stretching* dan $568,96\text{ cm}^{-1}$, serta gugus OH^- pada $1620,09\text{ cm}^{-1}$ dan $3669,99\text{ cm}^{-1}$. Menurut Danilchenko [7], spektrogram inframerah hidroksiapatit memiliki pita pada $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ dan $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ untuk PO_4^{3-} , dan pita superposisi gugus OH^- pada $1550\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$.

Dalam hidroksiapatit sintesis, terdapat pita tambahan pada $3670\text{--}3570\text{ cm}^{-1}$ untuk pita ion OH^- hidroksiapatit yang mengalami vibrasi peregangan dan $1420\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ untuk pita gugus karbonat [8]. Dalam hidroksiapatit hasil sintesis metode kering pada penelitian ini, terdapat pita serapan pada $1460,01\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita gugus karbonat. Keberadaan pita karbonat dalam spektrogram inframerah hidroksiapatit disebabkan adanya kandungan CaO yang mampu mengikat CO_2 dari udara sehingga membentuk CaCO_3 . Spektrogram hidroksiapatit komersil yang digunakan sebagai perbandingan ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 6. Spektrogram IR abu tulang sapi (a) dan hidroksiapatit (b)



Gambar 7. Spektrogram IR hidroksiapatit komersil

KESIMPULAN

Hidroksiapatit dapat disintesis dari tulang sapi yang telah dikalsinasi dan $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ melalui metode kering. Penelitian ini menunjukkan bahwa semakin kecil massa fosfor yang ditambahkan menyebabkan semakin sedikit rendemen yang terbentuk. Dan dihasilkan hidroksiapatit paling optimal pada perbandingan massa Ca:P sebesar $1:0,065$.

Hasil karakterisasi dengan XRF menunjukkan bahwa kadar fosfor dalam hidroksiapatit meningkat dari kadar fosfor dalam abu tulang sapi sebesar $0,31\%$, sedangkan kadar kalsium dalam hidroksiapatit menurun dari kadar kalsium dalam abu tulang sapi sebesar $3,6\%$. Karakterisasi menggunakan FTIR menunjukkan pita serapan gugus PO_4^{3-} , gugus OH^- *bending*, dan karbonat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada DIKTI selaku pemberi dana dalam penelitian ini, Dra. Sri Wardhani, M.Si. dan Drs. Mohammad Misbah Khunur, M.Si. selaku Dosen Pembimbing I dan II, serta laboran Laboratorium Kimia Anorganik UB.

DAFTAR PUSTAKA

1. Warastuti, Y., Abbas, B., 2011, Sintesis dan Karakterisasi Pasta *Injectable Bone Substitute* Iradiasi Berbasis Hidroksiapatit, *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi*, halaman 73 - 95, Pusat Aplikasi Teknologi Isotop dan Radiasi - BATAN, Jakarta Selatan.
2. Hassan, A., Swaminathan, D., 2011, An *In Vitro* Study to Evaluate the Genotoxicity of Value Added Hydroxyapatite as a Bone Replacement Material, *Sains Malaysia*, nomor 40, volume 2, halaman 163 – 171.
3. Dewi, T., 2007, Dari Batu Jadi Tulang, *Tempo* [Online], 15 Januari 2014, <http://www.tempo.co/read/news/2007/01/15/06191264/Dari-Batu-Jadi-Tulang>, diakses tanggal 17 Januari 2014.
4. BPS, 2011, Jumlah Ternak yang Dipotong di Rumah Potong Hewan dan di Luar Rumah Potong Hewan yang Dilaporkan (Ekor) 2000 – 2012, http://www.bps.go.id/tab_sub/view.php?kat=3&tabel=1&daf%09tar=1&id_subyek=24¬ab=13, diakses tanggal : 20 September 2013.
5. Perwitasari, D.S., 2008, Hidrolisis Tulang Sapi Menggunakan HCl untuk Pembuatan gelatin, *Pengolahan Sumber Daya Alam dan Energi Terbarukan*, Surabaya, 18 Juni 2008.
6. Science Lab, 2005, MSDS $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927077>, diakses tanggal : 12 Januari 2014.
7. Muntamah, 2011, Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (*Anadara granosa*, sp), *Tesis*, Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
8. Danilchenko, S.N. dkk., 2009, Chitosanhydroxyapatite Composite Biomaterials Made by a One Step Co-precipitation Method : Preparation, Characterization and In Vivo Tests, *Journal of Biology Physic sand Chemistry* 9(3), halaman 119-126.