

SINTESIS BIOKERAMIK HIDROKSIAPATIT ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) DARI LIMBAH TULANG SAPI MENGGUNAKAN METODE SOL-GEL

Arum Candra Pinangsih, Sri Wardhani*, Darjito

*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@brawijaya.ac.id

ABSTRAK

Biokeramik hidroksiapatit telah disintesis dari limbah tulang sapi menggunakan metode sol-gel. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh konsentrasi HCl terhadap massa prekursor CaCl_2 serta volume H_3PO_4 terhadap hasil sintesis hidroksiapatit. Hasil dari penelitian ini, konsentrasi HCl optimum pada sintesis prekursor CaCl_2 adalah 1 M dan volume H_3PO_4 optimum pada sintesis hidroksiapatit adalah 25 mL. Hidroksiapatit selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, XRF, FTIR, dan SEM-EDX. Hasil XRD menunjukkan adanya 23 puncak yang mirip dengan puncak pada hidroksiapatit standar. Puncak dengan intensitas tertinggi, yaitu pada 2θ 25.93068, 50.44543, 48.70093, dan 49.0851. Hasil XRF menunjukkan bahwa fasa anorganik utama penyusun hidroksiapatit adalah kalsium (Ca) 80,1 % dan fosfor (P) 14,0 %. Hasil FTIR pada bilangan gelombang 567,03; 3402,20; dan 1635,5 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} , OH dan CaO pada hidroksiapatit hasil sintesis. Hasil SEM EDX menunjukkan ukuran hidroksiapatit hasil sintesis adalah 0,52 μm dan perbandingan persen massa Ca:P 1,04.

Kata kunci: biokeramik, hidroksiapatit, prekursor, sol-gel

ABSTRACT

Hydroxyapatite bioceramics have been synthesized from waste cow bone using sol-gel method. The purpose of this study was to determine the effect of concentration HCl for the precursor CaCl_2 mass produced and volume of H_3PO_4 for the synthesized hydroxyapatite. The results of this study, the optimum HCl concentration of the precursor synthesis was 1 M and the optimum volume H_3PO_4 on the synthesis of hydroxyapatite was 25 mL. Hydroxyapatite characterized by XRD, XRF, FTIR, dan SEM-EDX. XRD showed the presence of 23 peaks that were similar to the peak on hydroxyapatite standard. The highest intensity of peak present at 2θ 25.93068, 50.44543, 48.70093, dan 49.0851. XRF demonstrated that the hydroxyapatite main constituent were calcium 80.1 % and phosphorus 14.0 %. wave number of FTIR at 567,03; 3402,20; dan 1635,5 cm^{-1} showed the presence of PO_4^{3-} , OH, and CaO groups on the synthesized hydroxyapatite. SEM EDX indicated size of synthesized hydroxyapatite were 0,52 μm and ratio of Ca:P were 1.04.

Key words: bioceramic, hydroxyapatite, precursors, sol-gel

PENDAHULUAN

Hidroksiapatit adalah senyawa biokeramik yang memiliki rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dengan struktur heksagonal dan berbentuk padatan berwarna putih [1]. Biokeramik hidroksiapatit berpotensi sebagai bahan implan tulang dan gigi, karena memiliki sifat biokompatibilitas dan bioresorbabilitas, sehingga tidak akan ditolak oleh tubuh [2]. Banyak penelitian yang telah dilakukan oleh para ilmuwan untuk mensintesis hidroksiapatit dari berbagai bahan baku diantaranya cumi-cumi [2], gipsam alam [3], cangkang telur [4,5,6], Kalsit [7] dan tulang ikan tuna [8]. Namun, beberapa diantaranya sulit didapat dan sebagian

lagi memiliki harga yang cukup tinggi, sehingga dibutuhkan bahan pengganti yang lebih berbiaya rendah dan mudah didapat, yaitu tulang sapi yang dihasilkan sekitar 101,25 ton per tahun [9].

Penelitian ini berfokus pada metode sol-gel. Metode sol-gel dipilih karena memiliki beberapa kelebihan. Kelebihan metode sol-gel antara lain dapat mengontrol komposisi secara presisi, menggunakan temperatur rendah, memiliki kemurnian dan homogenitas yang tinggi [10, 11]. Metode sol-gel relatif sederhana sehingga dapat diterapkan dalam industri [12].

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *furnance*, oven, neraca analitik, pengaduk magnet, *motor rotary*, *hot plate*, wadah plastik, tungku bertekanan tinggi, SEM-EDX TM300, XRD PW 3050, XRF dan FTIR-8000 PC SHIMADZU.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah tulang sapi, akuades (H_2O), asam fosfat (H_3PO_4 teknis) 85% b.j 1,71 g/L, etanol 96% (C_2H_5OH), asam klorida (HCl p.a.) 37% b.j 1,19 g/L, natrium hidroksida ($NaOH$) 0,1% dan aseton.

1. Isolasi Ca dari Tulang Sapi

Tulang sapi sebanyak 1 kg dibersihkan dan direbus dalam panci bertekanan tinggi. Kemudian direndam dalam 1 L larutan $NaOH$ 0,1% selama 7 jam dalam wadah plastik. Selanjutnya, ditiriskan dan direndam dalam wadah plastik yang berisi 1 L aseton 96%. Setelah 8 jam, tulang ditiriskan dan dijemur dibawah sinar matahari. Tahap berikutnya, tulang sapi kering dipanaskan pada temperatur 1000 °C selama 6 jam. Selanjutnya, kadar Ca yang terkandung dalam abu tulang sapi hasil kalsinasi diuji menggunakan XRF (*X-ray Fluorescence*)

2. Sintesis Prekursor $CaCl_2$ dengan Parameter Konsentrasi HCl

Prosedur sintesis $CaCl_2$ dilakukan dengan cara abu tulang sapi ditambahkan HCl sesuai parameter. Larutan dipanaskan sambil diaduk. Kemudian endapan yang terbentuk disaring dan dikeringkan dalam oven. Endapan $CaCl_2$ yang sudah kering ditimbang dan dicatat massanya.

3. Sintesis Hidroksiapatit (HAp) dengan Parameter Volume H_3PO_4

Prosedur sintesis hidroksiapatit dilakukan melalui pencampuran antara $CaCl_2$ dengan H_3PO_4 . Mula-mula 1,00 g $CaCl_2$ dilarutkan di dalam gelas kimia dengan 50 mL etanol 96%. Larutan H_3PO_4 yang telah dibuat sesuai parameter diteteskan pada larutan $CaCl_2$ sambil

diaduk. Larutan campuran tersebut dipanaskan pada 120 °C sampai pekat dan didiamkan selama 1 hari. Selanjutnya dipanaskan lagi pada 120 °C sambil diaduk hingga terbentuk gel. Gel yang sudah terbentuk dikeringkan dalam oven pada 85 °C selama 22 jam. Kemudian dipanaskan dalam *furnance* pada 550 °C selama 6 jam sehingga gel berubah menjadi padatan hidroksiapatit. Padatan hidroksiapatit ditimbang dan dicatat massanya. Selanjutnya dilakukan karakterisasi.

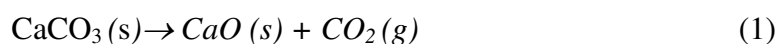
4. Karakterisasi HAp Hasil Sintesis Menggunakan XRD, XRF, FTIR dan SEM-EDX

Hidroksiapatit yang dihasilkan pada volume optimum H₃PO₄ 25 mL dikarakterisasi dengan XRD, XRF, FTIR dan SEM-EDX.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Isolasi Ca dari tulang sapi

Isolasi Ca dilakukan dengan cara kalsinasi pada 1000°C selama 6 jam. Pada tahap ini terjadi reaksi dekomposisi kalsium karbonat (CaCO₃) menjadi kalsium oksida (CaO) seperti terlihat pada Persamaan 1. Ca dapat terisolasi dalam bentuk CaO. Kadar CaO dalam abu tulang sapi selanjutnya dianalisis dengan XRF. Melalui data hasil uji XRF didapatkan kadar Ca dalam abu tulang sapi sebesar 89,88 %.



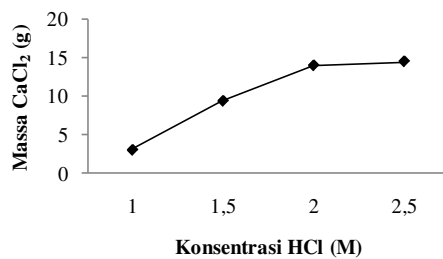
2. Sintesis Prekursor CaCl₂ dengan Parameter Konsentrasi HCl

Hasil sintesis prekursor CaCl₂ dengan parameter konsentrasi HCl tersaji pada Gambar 1, yang menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi HCl massa prekursor CaCl₂ yang terbentuk semakin besar. Pada konsentrasi HCl 1 M dihasilkan CaCl₂ berwarna putih. Namun, pada konsentrasi HCl 1,5; 2 dan 2,5 M dihasilkan CaCl₂ berwarna kuning. Warna kuning ini menunjukkan adanya pengotor. Pengotor ini berasal dari H⁺ berlebih yang tidak dapat bereaksi sehingga menempel pada produk akhir CaCl₂. Pada konsentrasi rendah H⁺ habis bereaksi sehingga tidak ada H⁺ berlebih yang menjadi pengotor. Konsentrasi HCl optimum menghasilkan CaCl₂ tanpa pengotor. Sehingga diketahui bahwa pada volume tetap 50 mL konsentrasi HCl 1 M merupakan kondisi optimum.

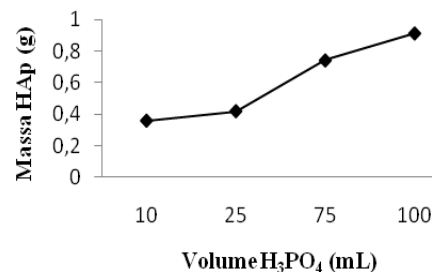
3. Sintesis Hidroksiapatit (HAp) dengan Parameter Volume H₃PO₄

Gambar 2 menunjukkan hubungan massa HAp hasil sintesis dengan volume H₃PO₄. Pada konsentrasi H₃PO₄ tetap, yaitu 0,1 M. Sintesis HAp pada variasi volume H₃PO₄ 10 dan 25 mL menghasilkan HAp berwarna putih tulang. Namun pada volume 75, dan 100 mL HAp

berwarna keabu-abuan. Hal ini disebabkan oleh volume H_3PO_4 yang semakin banyak dan berdampak pada proses pengeringan dalam oven. Lama pengeringan merupakan salah satu variabel kontrol yang diterapkan sama pada semua sampel. Dengan waktu yang sama, gel yang mengandung H_3PO_4 lebih tinggi belum kering sempurna. dan ketika dipanaskan suhu tinggi, proses kalsinasi tidak berlangsung optimal. Data percobaan ini menunjukkan bahwa massa HAp paling banyak dihasilkan pada volume H_3PO_4 100 mL yaitu 0,91 g. Namun volume optimal bukanlah 100mL, melainkan 25 mL, karena dihasilkan HAp dengan warna putih tulang dengan massa paling banyak yaitu 0,42 g.



Gambar 1. Hubungan Massa Prekursor $CaCl_2$ terhadap Konsentrasi HCl



Gambar 2. Hubungan Massa HAp terhadap Volume H_3PO_4

4. Karakterisasi HAp Hasil Sintesis Menggunakan XRD

Puncak difraktogram XRD HAp Hasil sintesis yang ditunjukkan pada Gambar 5. Difraktogram XRD menunjukkan bahwa hidroksiapatit hasil sintesis memiliki fasa kristal dan tergolong kristal tidak sempurna. Setelah dibandingkan dengan data JCPDS hidroksiapatit standar GCPDS-00-001-1008 terdapat 23 kemiripan nilai d, yaitu 3,43321; 1,94894; 1,85445; 2,15317; 2,01241; 1,94894; 1,80758; 1,77134; 1,73308; 1,63385; 1,57787; 1,53340; 1,50587; 1,46777; 1,45796; 1,31809; 1,26334; 1,24831; 1,23255; 1,14404 dan 1,10887.

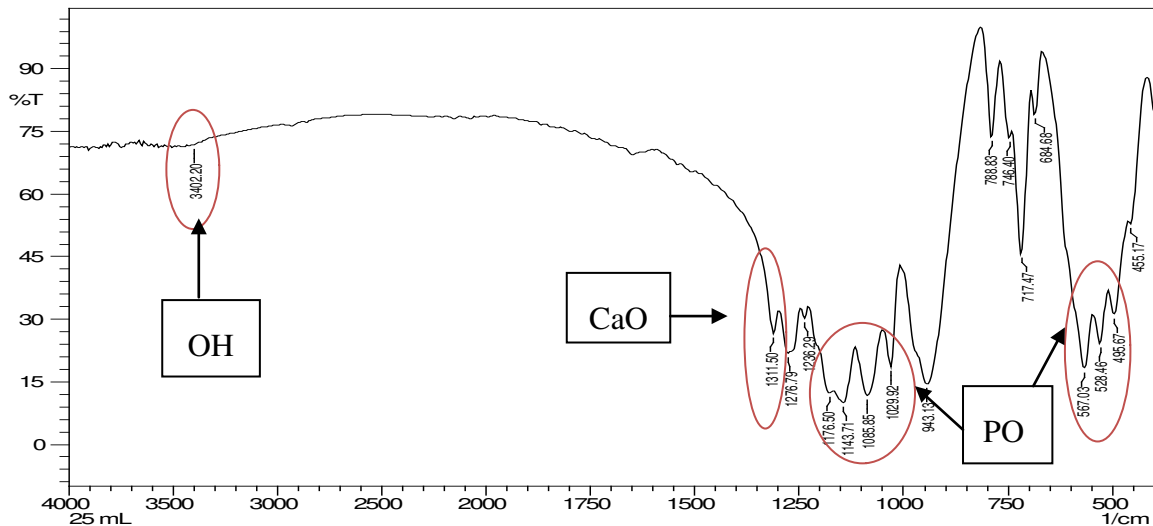
5. Karakterisasi HAp Hasil Sintesis Menggunakan XRF

Melalui pengujian XRF didapatkan kadar unsur-unsur logam yang terkandung di dalam senyawa Hidroksiapatit hasil sintesis. Unsur dengan kadar paling tinggi adalah Ca 80,1 % dan P 14,0%. Sisanya yaitu 5,9 % merupakan unsur-unsur logam lain dengan presentasi sangat kecil, yaitu Fe 4,02 %, Cu 0,14%, Sr 0,57 %, Zn 0,50%, Yb 0,37%, Re 0,2 %, Ti 0,102 % dan Ni 0,08%.

6. Karakterisasi HAp Hasil Sintesis Menggunakan FTIR

Gambar 3 menunjukkan difraktogram hasil uji FTIR HAp hasil sintesis. Berdasarkan hasil FTIR metode sol gel yang disesuaikan dengan tabel korelasi, gugus PO_4^{3-} terdeteksi pada bilangan gelombang 567,03; 943,13; 1029,92; 1085,85 dan 1276,79 cm^{-1} . Puncak ini

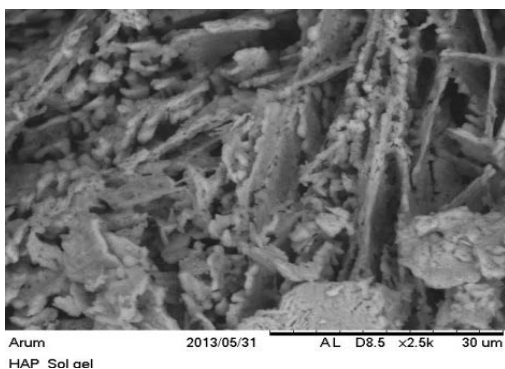
menunjukkan ikatan gugus fosfat (PO_4^{3-}) dengan vibrasi ulur dan tekuk dari gugus P-O. Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang $3402,20 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya ikatan molekul hidrogen dengan vibrasi gugus fungsi H-O-H. Ikatan Ca-O ditunjukkan pada panjang gelombang $1311,50 \text{ cm}^{-1}$ [13, 14].



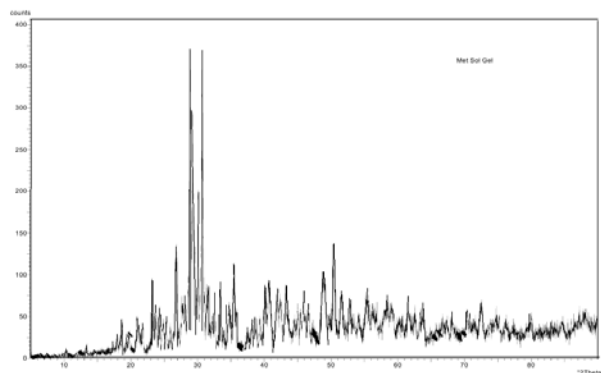
Gambar 3. Spektra FTIR HAp Hasil Sintesis

7. Karakterisasi HAp Hasil Sintesis Menggunakan SEM-EDX

Melalui hasil SEM-EDX dengan perbesaran 2500x diketahui ukuran partikel $0,6 \mu\text{m}$. Ukuran HAp hasil sintesis sedikit lebih besar dari ukuran partikel hidroksiapatit hasil penelitian Muntamah, 2011 [15] yaitu sebesar $0,52 \mu\text{m}$. Berdasarkan ukuran partikel yang terdeteksi dari SEM diketahui bahwa hidroksiapatit hasil sintesis merupakan mikropartikel. Identifikasi EDX menunjukkan komposisi sebagai berikut : karbon (C) 7%, oksigen (O) 47%, fosfor (P) 22%, dan kalsium (Ca) 23%. Perbandingan Ca : P sebesar 1,04 menunjukkan hasil yang cukup jauh dari perbandingan Ca : P hidroksiapatit komersial yaitu 1,67 [12].



Gambar 4. SEM-EDX perbesaran 2500 X



Gambar 5. Difraktogram XRD HAp Hasil Sintesis

KESIMPULAN

Hidroksiapatit dapat disintesis dari limbah tulang sapi menggunakan metode sol-gel. Pada sintesis prekursor CaCl_2 kenaikan konsentrasi HCl berbanding lurus dengan massa prekursor CaCl_2 , namun berbanding terbalik dengan kemurnian prekursor CaCl_2 yang dihasilkan. Pada sintesis hidroksiapatit dihasilkan hidroksiapatit berwarna putih pada volume H_3PO_4 optimum 25 mL. Karakterisasi melalui XRD, XRF, FTIR dan SEM-EDX telah membuktikan bahwa hasil sintesis merupakan hidroksiapatit. Hasil XRD menunjukkan adanya 23 puncak yang mirip dengan puncak pada hidroksiapatit standar. Puncak dengan intensitas tertinggi, yaitu pada 2θ 25.93068, 50.44543, 48.70093, dan 49.0851. Hasil XRF menunjukkan bahawa fasa anorganik utama penyusun hidroksiapatit adalah kalsium (Ca) 80,1 % dan fosfor (P) 14,0 %. Hasil FTIR pada bilangan gelombang 567,03; 3402,20; dan 1635,5 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} , OH, dan CaO pada hidroksiapatit hasil sintesis. Hasil SEM EDX menunjukkan ukuran hidroksiapatit hasil sintesis adalah 0,52 μm dan perbandingan persen massa Ca:P 1,04.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih ditujukan kepada dikti sebagai pemberi dana PKM tahun 2012, dosen pembimbing 1, dosen pembimbing 2, dosen-dosen Kimia Universitas Brawijaya yang telah memberi bimbingan, dan segala pihak yang telah memberi dukungan pada proses penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Nayak, A. K., 2010, Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview, *International J. of ChemTech Research*, No.2 Vol. 2, pp. 903-907
2. Orlic, S., Ivankovic H., dan Tkalcec E., 2005, Preparation of Higly Porous Hydroxyapatite Ceramics from Cuttlefish Bone, *University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, Croatia*
3. Purwojatmiko, G., 2009, *Proses Sintesa dan Pengujian XRD Hidroksiapatit dari Gypsum Alam Cikalong dengan Bejana Tekan*, Skripsi, Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah, Surakarta
4. Gergely, G., We'ber F., Luka'cs I., T'oth A., Horva'th Z.E., dkk., 2009, Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, *J. Elsevier*, No.36, pp. 803-806

5. Prasetyanti, F., 2008, *Pemanfaatan Cangkang Telur Ayam Untuk Sintesis Hidroksiapatit Dengan Reaksi Kering*, Skripsi, Departemen Fisika, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian, Bogor
6. Rivera, E. M., Araiza M., Brostow W., Castano, V.M., Estrada J. R. D. Dkk., 1999, Synthesis of Hydroxyapatite from Eggshells, *J. Elsevier*, Vol.4, pp. 128-134
7. Nasution, D. A., 2006, *Fabrikasi Serta Studi Sifat Mekanis Dan Fisis Biokeramik Hidroksiapatit (Hap) Dari Kalsit Gunung Kidul*, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
8. Venkatesan, J. dan Kim S.K., 2010, Effect of Temperature on Isolation and Characterization of Hydroxyapatite from Tuna (*Thunnus obesus*) Bone, *J. marine Drugs*, Vol. 3, pp. 4761-4772
9. Subagyo, I. 2009, *Potret Komoditas Daging Sapi*, <http://www.bni.co.id/Portals/0/Document/Ulasan%20Ekonomi/komoditas%20sapi.pdf>, diakses tanggal 30 September 2012
10. Montazeri, N., Jahaandideh R., dan Biazar E., 2011, Synthesis of Fluorapatite–Hydroxyapatite Nanoparticles And Toxicity Investigations, *International J. of Nanomedicine*, Vol. 6 Hal 197-201
11. Widodo, S., 2010, *Teknologi Sol-gel Pada Pembuatan Nano Kristalin Metal Oksida Untuk Aplikasi Sensor Gas*, Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010, Bandung
12. Solihin, Sriyono B., Saefudin, dan Prasetyo A. B., 2010, *Pengembangan Pembuatan Hydroxyapatite dan Penguatan Sifat Mekanisnya untuk Aplikasi Medis*, Program Insentif Peneliti dan Perekayasa Lmpi Tahun 2010, Pusat Penelitian Metalurgi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Serpong
13. Sedyono, J. dan Tontowi A.E., 2008, Proses Sintesis dan Karakterisasi FTIR Hidroksiapatit dari Gypsum Alam Kulon Progo, *Teknik Mesin dan Industri UGM*, Vol. 9, No. 1, Hal. 6-1
14. Silverstein, R.M. dan Webster F.X., 1998, *Spectrometric Identification of Organic Compounds Sixth Edition*, John Wiley and Sons Inc., New York
15. Muntamah, 2011, *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (*Anadra granosa, sp*)*, Tesis, Institut Pertanian Bogor, Bogor