

SINTESIS DAN KARAKTERISASI BIOHIDROKSIAPATIT (BHAp) BERBASIS LIMBAH BIOMATERIAL RAHANG BAWAH TULANG SAPI DENGAN TEKNIK PEMBAKARAN

(SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF BIOHYDROXYAPATITE BASED BIOMATERIAL WASTE OF BOVINE BONE MANDIBLE BY COMBUSTION TECHNIQUE)

Dwi Asmi*, Firda, dan Ahmad Sulaiman

Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung,
Bandar Lampung dwi.asmi@fmipa.unila.ac.id.
Jl. Prof. Sumantri Brojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145

ABSTRACT

The use of biomaterial waste based bovine bone mandible to obtained novel bioceramic powder of bio-hydroxyapatite (BHAp) by simple combustion technique was studied. The bio-hydroxyapatite (BHAp) powder was produced from bovine bone mandible after calcination at 800-900°C for 5h. The Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR) study confirmed the presence of hydroxyl (-OH), phosphate (PO_4^{3-}) and carbonate (CO_3^{2-}) functional groups. The x-ray diffraction (XRD) analysis results revealed that BHAp powder has been successfully synthesized. The surface morphology of BHAp powder was employed by scanning electronic microscopy (SEM) and showed the spherical grains with a diameter of approximately $\leq 1 \mu\text{m}$.

Keywords: Biohydroxyapatite, bovine bone mandible, FTIR, XRD and SEM

ABSTRAK

Telah dilakukan pembuatan bubuk biokeramik biohidroksiapatit (BHAp) baru dengan memanfaatkan limbah biomaterial padat rahang bawah (mandibular) tulang sapi menggunakan teknik pembakaran sederhana. Produksi bubuk biohidroksiapatit (BHAp) dari rahang bawah tulang sapi diperoleh melalui kalsinasi pada suhu 800-900 °C selama 5 jam. Hasil studi dengan menggunakan FTIR menunjukkan keberadaan gugus fungsi hidroksil (-OH), posfat (PO_4^{3-}) dan karbonat (CO_3^{2-}) pada sampel. Kristal struktur hidroksiapatit pada sampel juga terbukti dengan analisis difraksi sinar-x (XRD). Morfologi permukaan BHAp sampel dengan scanning electron microscopy (SEM) menunjukkan butiran-butiran berbentuk bulat merata dengan diameter $\leq 1 \mu\text{m}$.

Katakunci: biohidroksiapatit, rahang bawah tulang sapi, FTIR, XRD dan SEM.

1. PENDAHULUAN

Keramik hidroksiapatit (HAp) adalah salah satu senyawa berbasis kalsium posfat dan merupakan komponen mineral anorganik utama yang ada dalam jaringan keras (tulang), enamel gigi dan gigi manusia dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, serta memiliki komposisi teoritik dengan molar rasio Ca/P sebesar 1,67 [1]. Keramik HAp secara luas telah diaplikasikan dalam bidang medik karena memiliki sifat unik yang unggul seperti biokompatibilitas tinggi [2,3], bioafinitas yang tinggi [4] dan potensial osteogenik yang tinggi [5]. Oleh sebab itu, berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis keramik HAp dengan bahan dasar komersial, seperti sol gel [6], hidrotermal [7], presipitasi [8], metode iradiasi microwave [9,10], dan mikro emulsi [11]. Mengingat bahan dasar komersial memerlukan proses dan biaya yang mahal, maka metode alternatif dengan memanfaatkan bahan dasar alamiah yang berlimpah keberadaannya dan tentunya dengan harga yang relatif murah terus dikembangkan. Salah satu bahan dasar alamiah yang paling banyak dimanfaatkan dalam pembuatan keramik hidroksiapatit (biohidroksiapatit – BHAp) adalah limbah biomaterial tulang sapi. Berbagai metode telah digunakan untuk memproduksi keramik BHAp berbasis tulang sapi seperti teknik *defatting*, alkali hidrolisis hidrotermal dan termal dekomposisi/kalsinasi [12,13,14]. Akan tetapi, kebanyakan bahan dasar tulang sapi yang digunakan dalam preparasi keramik BHAp adalah bagian tulang paha (*femur*), sedangkan pemanfaatan bagian rahang bawah tulang sapi (*mandible*) sebagai bahan dasar dalam pembuatan keramik BHAp berdasarkan hasil telusur elektronik belum pernah dilakukan. Oleh sebab itu, dalam penelitian ini dikembangkan salah satu alternatif preparasi *novel* keramik biohidroksiapatit (BHAp) berbasis limbah biomaterial rahang bawah tulang sapi (*mandible*) dengan menggunakan teknik termal dekomposisi pembakaran.

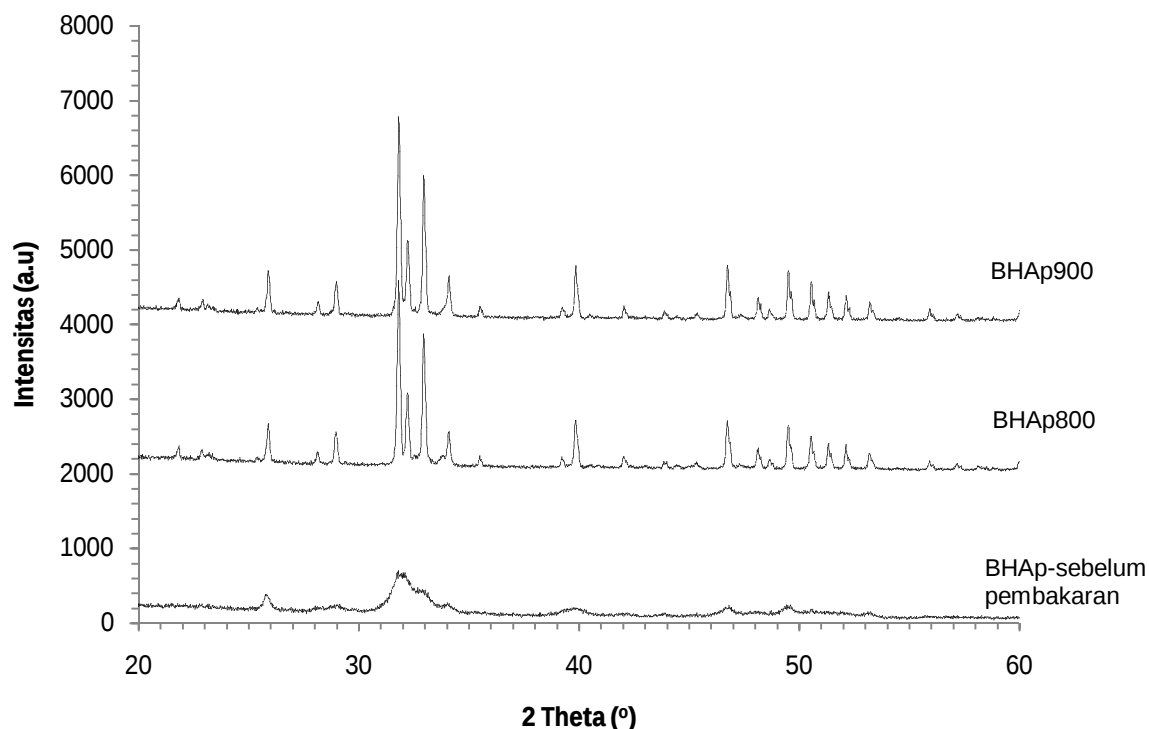
2. METODE PENELITIAN

Rahang bawah tulang sapi segar diperoleh dari tempat pemotongan sapi lokal yang ada di Bandar Lampung. Gigi dan daging yang menempel pada rahang dibuang dan tulang dipotong kecil dengan dimensi kurang lebih 1 x 2 cm, bagian yang diambil untuk penelitian ini adalah bagian tulang padatnya. Tulang dicuci hingga bersih dengan aquades kemudian direbus menggunakan *pressure cooker* selama 5 jam dan dikeringkan dalam oven selama 48 jam pada suhu 120 °C. Tulang kering kemudian dihancurkan dengan menggunakan *mortar* dan *pestle*, kemudian diblender untuk menghasilkan bubuk dasar BHAp dan disimpan dalam plastik sampel. Bubuk dasar BHAp kemudian dibakar pada suhu 500 °C dengan laju pembakaran 5 °C/menit dengan waktu penahanan 30 menit dan dilanjutkan pada suhu 800 °C (BHAp800) dan 900 °C (BHAp900) selama 5 jam

dan penurunan ke suhu ruang. Analisis struktur kristal pada sampel sebelum dibakar dan sesudah dibakar (BHAp800 dan BHAp900) dilakukan dengan alat difraktometer sinar-x (PW3040/60 X'pert Pro) menggunakan radiasi $\text{CuK}\alpha$, tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan 2 theta 5-80 derajat. Analisis gugus fungsional dilakukan dengan menggunakan spektrometer FTIR (Perkin Elmer Optima 100), sedangkan karakterisasi mikrostruktur menggunakan Scanning Electron Microscopy (JEOL JSM-5610LV).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

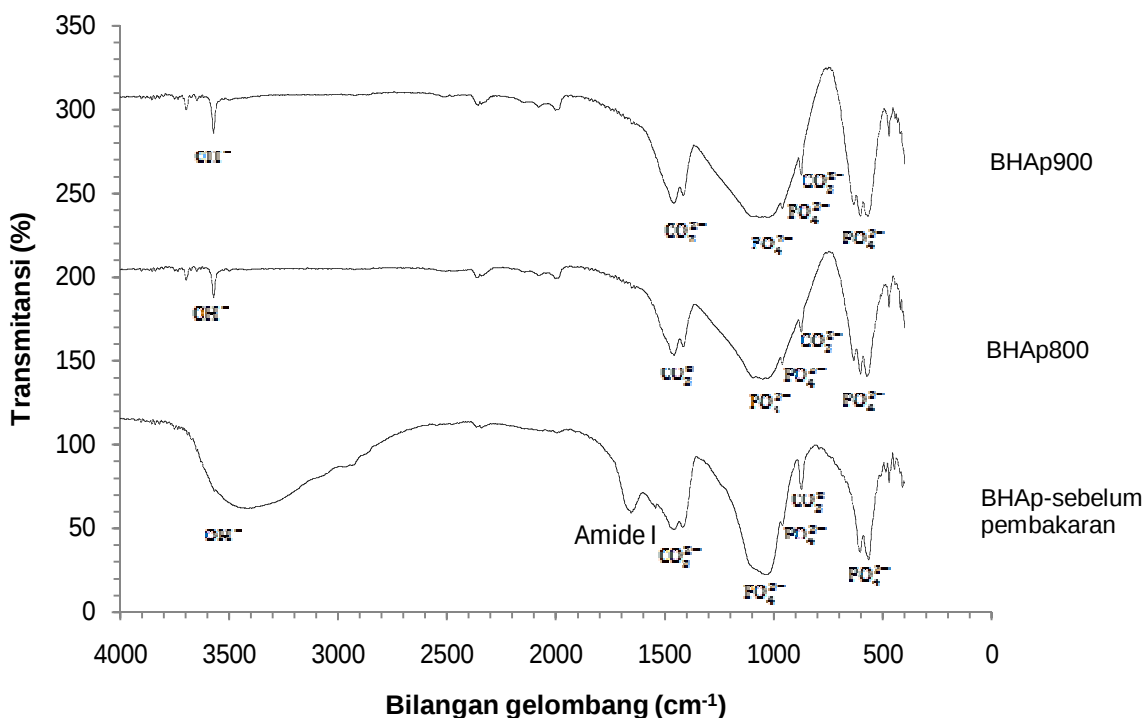
Difraksi sinar-x (XRD) digunakan untuk mengevaluasi kemurnian fasa dan sifat-sifat struktur kristalografi komponen mineral rahang bawah tulang sapi sebelum dan sesudah pembakaran. Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-x (XRD) yang diperoleh pada sampel keramik BHAp sebelum dibakar dan sesudah dibakar pada suhu 800 °C (BHAp800) dan 900 °C (BHAp900) dengan waktu penahanan selama 5 jam. Difraktogram pada sampel menunjukkan hanya pola karakteristik hidroksiapatit yang teridentifikasi pada semua sampel, hal ini berdasarkan pada hasil pencocokan dengan data base referensi difraksi sinar-x file JCPDS (*Joint Committe Powder Diffraction Standard*) No: 09-0432. Pada sampel BHAp sebelum dibakar, pola difraksi sinar-x menunjukkan bahwa kristalinitas tulang sapi sangat rendah dan mempunyai puncak yang lebar pada rentang 30-35 °, hal ini disebabkan oleh keberadaan senyawa kolagen dalam matrik tulang yang menyebarkan difraksi sinar-x dan karena struktur amorf tulang. Pola struktur amorf ini sesuai dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Ooi *et al* [12] dengan menggunakan bahan dasar tulang sapi bagian paha (*femur*). Dengan meningkatnya suhu pembakaran yaitu pada suhu 800 °C, kristalinitas keramik BHAp meningkat hal ini ditunjukkan dengan puncak-puncak difraksi yang semakin tajam dengan intensitas yang lebih tinggi. Hasil yang sama juga diperoleh berdasarkan pada penelitian yang telah dilakukan oleh Haberkö *et al* [14] dan Figueiredo *et al* [15]. Tidak terjadi perubahan fasa pada sampel BHAp yang dibakar pada suhu 900 oC. Seperti yang diharapkan, ketajaman puncak-puncak difraksi berhubungan dengan perubahan ukuran kristal yang meningkat seiring dengan kenaikan suhu pembakaran. Hasil ini sangat konsisten dengan perubahan struktur yang sangat signifikan pada mineral tulang yang terjadi pada rentang suhu 600 dan 800 °C [14,15].



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x (XRD) sampel keramik BHAp sebelum pembakaran dan sesudah dibakar pada suhu 800 °C dan 900 °C selama 5 jam.

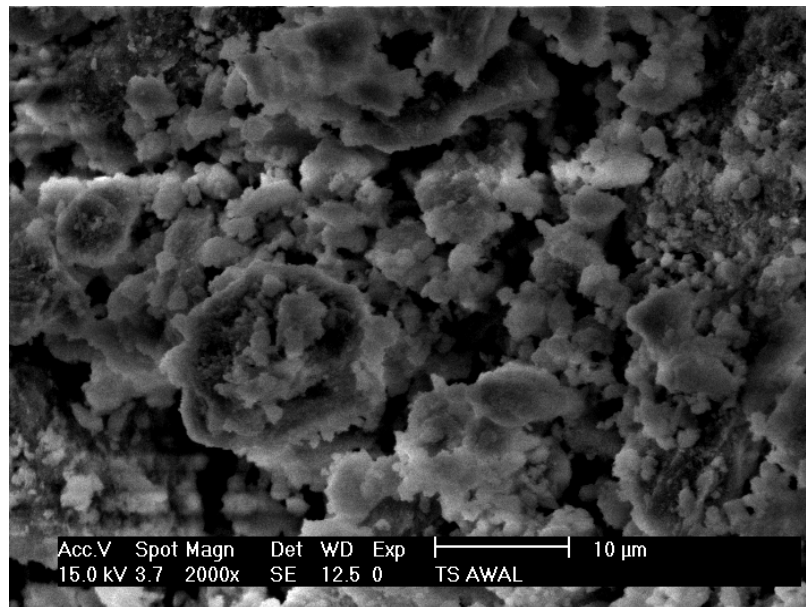
Untuk mendapatkan informasi yang lebih tentang komponen dan gugus fungsional yang terdapat pada sampel, spektroskopi FTIR digunakan sebagai tambahan pada teknik difraksi sinar-x (XRD). Spektrum FTIR sampel sebelum dibakar dan sesudah dibakar pada suhu 800 °C (BHAp800) dan 900 °C (BHAp900) dengan rentang bilangan gelombang 4000 – 400 cm^{-1} ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil analisis spektrum FTIR pada sampel BHAp sebelum dibakar menunjukkan bahwa gugus fungsi OH^- muncul pada rentang bilangan gelombang yang lebar yaitu antara 3432,88 cm^{-1} dan 3398,25 cm^{-1} . Rentang bilangan gelombang gugus fungsi OH^- berkisar antara 3700-3600 cm^{-1} , 3550-3500 cm^{-1} dan 3000-1700 cm^{-1} [16], serta 3572 cm^{-1} [17]. Gugus fungsi posfat PO_4^{3-} terdapat pada bilangan gelombang 1033,65 cm^{-1} , 602,26 cm^{-1} , dan 564,76 cm^{-1} . Gugus fungsi fospat memiliki rentang bilangan gelombang berkisar antara 1100-950 cm^{-1} [16], 603 cm^{-1} dan 1051 cm^{-1} [18]. Selanjutnya gugus fungsi karbonat CO_3^{2-} ditunjukkan pada bilangan gelombang 872,74 cm^{-1} , 1419,86 cm^{-1} dan 1458,74 cm^{-1} . Gugus fungsi karbonat memiliki rentang bilangan gelombang berkisar antara 1459 cm^{-1} dan 1413 cm^{-1} [19], 873 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} dan 1456 cm^{-1} [18]. Pada sampel ini teramati pita serapan yang terkait dengan protein grup amide yaitu pada bilangan gelombang 1654.91 cm^{-1} yang berkaitan dengan gugus fungsi kolagen tipe amide I [16].

Hasil karakterisasi spektrum FTIR sampel BHAp setelah dibakar pada suhu 800 °C dan 900 °C dengan rentang bilangan gelombang 4000 – 400 cm^{-1} ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil analisis spektrum FTIR pada kedua sampel menunjukkan gugus fungsionalitas yang sama yaitu terdapat gugus fungsi OH^- (hidroksil), CO_3^{2-} (karbonat), dan PO_4^{3-} (posfat). Pada sampel BHAp800 gugus fungsi OH^- yang terletak pada bilangan gelombang 3698,22 cm^{-1} , 3571,34 cm^{-1} , sedangkan pada sampel BHAp900 gugus ini terletak pada bilangan gelombang 3697,93 cm^{-1} , 3571,85 cm^{-1} [16]. Gugus fungsi CO_3^{2-} pada sampel BHAp800 terletak pada bilangan gelombang 1457,87 cm^{-1} , 873,60 cm^{-1} , dan 632,27 cm^{-1} , sedangkan pada sampel BHAp900 gugus fungsi CO_3^{2-} terletak pada bilangan gelombang 1457,01 cm^{-1} , 632,23 cm^{-1} , dan 873,39 cm^{-1} [16,19]. Gugus fungsi berikutnya adalah gugus PO_4^{3-} . Sampel BHAp800 memiliki gugus PO_4^{3-} pada bilangan gelombang 1029,79 cm^{-1} , 961,93 cm^{-1} , 601,96 cm^{-1} , 571,20 cm^{-1} , dan 471,40 cm^{-1} . Sedangkan sampel BHAp900 memiliki gugus PO_4^{3-} pada bilangan gelombang 1095,57 cm^{-1} , 1028,85 cm^{-1} , 961,87 cm^{-1} , 602,78 cm^{-1} , 576,0 cm^{-1} , dan 470,80 cm^{-1} [16,18].

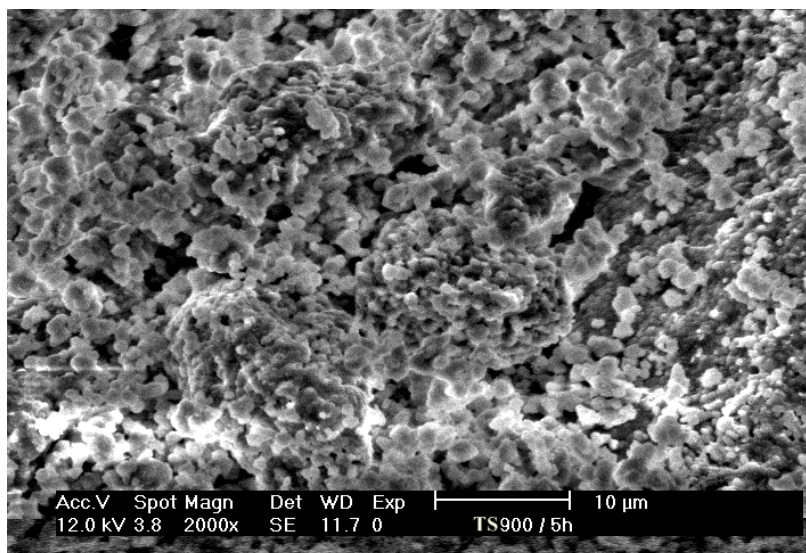


Gambar 2. Spektra gugus fungsi sampel BHAp sebelum pembakaran dan hasil pembakaran pada suhu 800 °C dan 900 °C selama 5 jam.

Gambar 3 menunjukkan morfologi sampel BHAp sebelum pembakaran dan sesudah pembakaran pada suhu 900 °C. Perlakuan panas menyebabkan perubahan morfologi pada permukaan sampel tulang sapi. Sampel BHAp sebelum pembakaran (Gambar 3a) menunjukkan bentuk morfologi butiran yang tidak beraturan (*irregular*) dengan ukuran parikel pada rentang 1-10 μm . Sedangkan pada sampel BHAp900, morfologi butiran lebih merata dengan bentuk butiran bulat yang beraturan dengan ukuran butiran < 1 μm .



(a)



(b)

Gambar 3. SEM sampel BHAp sebelum pembakaran (a) dan setelah dibakar pada suhu 900°C selama 5 jam (b).

4. KESIMPULAN

Berdasarkan pada hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa produksi keramik biohidroksiapatit (BHAp) berbasis limbah biomaterial rahang bawah tulang sapi (*mandible*) dengan teknik pembakaran sederhana dan biaya yang relatif murah telah sukses dilakukan. Analisis struktur kristal XRD dan gugus fungsi FTIR menunjukkan kemurnian fasa dan kristalinitas bubuk biohidroksiapatit hasil preparasi dengan ukuran butiran $< 1 \mu\text{m}$, dengan demikian limbah biomaterial rahang bawah tulang sapi sangat potensial untuk dapat digunakan sebagai alternatif bahan baku baru dalam pembuatan keramik hidroksiapatit untuk dapat aplikasi dalam bidang medik.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia atas bantuan biaya penelitian sesuai dengan Surat Perjanjian Penugasan dalam Rangka Pelaksanaan Penelitian Hibah Kompetensi Nomor. 305/UN26/8/PL/2014 tanggal 2 Juni 2014.

6. PUSTAKA

- [1]. Best S.M, Porter A.E, Thian E.S and Huang J. Bioceramics:, Past, present and for the future. *Journal European Ceramics Society*. 2008;28:1319–1327.
- [2]. Chen L, Mccrate J.M. Lee J. C., and Li H. The role of surface charge on the uptake and biocompatibility of hydroxyapatite nanoparticles with osteoblast cells. *Nanotechnology*. 2011;22(10):105708.
- [3]. Rabiei A, Blalock T, Thomas B, Cuomo J, Yang Y, and Ong J. Microstructure, mechanical properties, and biological response to functionally graded HA coatings. *Materials Science and Engineering: C*. 2007;27(3):529-533.
- [4]. Pramanik S, Agarwal A, and Rai K.N. Development of high strength hydroxyapatite for hard tissue replacement. *Trends Biomaterial Artificial Organs*. 2005;19(1):46-51.
- [5]. O'Hare P, Meenan J. B, Burke G.A, Byrne G, Dowling D, and Hunt J. A. Biological responses to hydroxyapatite surfaces deposited via a co-incident microblasting technique. *Biomaterials*. 2010;31(3):515-522.
- [6]. Agrawal K, Singh G, Puri D, and Prakash S. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2011;10(8): 727-734.
- [7]. Yoshimura M, Sujaridworakun P, Koh F, Fujiwara T, Pongkao D and Ahniyaz A. Hydrothermal conversion of calcite crystals to hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*. 2013;33:2569-2577.

- [8]. Santos M.H, de Oliveira M, de Freitas Souza P, Mansur H.S, Vasconcelos W.L. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Material Research*. 2004; 7(4): 625-630.
- [9]. Jalota S, Tas C.A. and Bhaduri S.B. Microwave assisted synthesis of calcium phosphate nano whiskers. *Journal Material Research*. 2004;19(6):1876-1881.
- [10]. Samar J, Kalita, Saurabh Verma. Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*. 2010;30(2):295-303.
- [11]. Koumoulidis G.C, Katsoulidis A.P, Ladavos A.K, Pomonis P.J, Trapalis C.C, Sdoukos A.T, and Vaimakis T.C. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route. *Journal Colloid Interface Science*. 2003;259:254–260.
- [12]. Ooi C.Y, Hamdi M and Ramesh S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International*. 2007; 33(7):1171–1177.
- [13]. Ruksudjarit A, Pengpat K, Rujijanagul G and Tunkasiri T. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *Current Applied Physics*. 2008;8(3-4):270–272.
- [14]. Haberko K, Buc'ko M.M, Brzezinska-Miecznik J, Haberko M, Mozgawa W, Panz T, Pyda A and Zarebski J. Natural hydroxyapatite-its behaviour during heat treatment. *Journal European Ceramics Society*. 2006;26:537–542.
- [15]. Figueiredo M, Fernando A, Martins G, Freitas J, Judas F, and Figueiredo H. Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*. 2010;36(8):2383–2393.
- [16]. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application*. John Wiley and Sons, Ltd. 2004.
- [17]. Elkayar A, Yehia E and Assaad M. Properties of Hydroxyapatite from Bovine Teeth. *Bone and Tissue Regeneration Insights*. 2009;2(7):31-36.
- [18]. Bahrololoom M. E, Javidi M, Javadpour S and Ma J. Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2009;10(2):129-138.
- [19]. Luna-Zaragosa, D., Romero-Guzman, E.T., and Reyes-Gutierrez, L.R. 2009. Surface and Physicochemical Characterization of Phosphates Vivianite, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2009;8(8):591-609.