

## **PEMBUATAN *HIDROXYAPATITE* DARI LIMBAH TULANG SAPI MENGUNAKAN METODE *SOL-GEL***

**M. Yuri Wardana<sup>1,\*</sup>, Ratnasari<sup>2</sup>, Reza Fauzan<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Program Studi Sarjana Terapan Teknologi Kimia Industri

<sup>2,3</sup> Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Lhokseumawe

\* E-mail: m.yuriwadana@yahoo.co.id

### **ABSTRAK**

Hidroxyapatite yang dihasilkan berasal dari limbah tulang sapi dengan menggunakan metode sol-gel. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan hidroxyapatite yang baik dengan variasi suhu ( $T = 400, 500, 600$ ) °C dan waktu ( $t = 3, 4, 5, 6$ ) jam didalam furnace melalui uji densitas dan karakterisasi. Konsentrasi HCl optimum pada sintesis prekursor  $\text{CaCl}_2$  adalah 1 M dan volume  $\text{H}_3\text{PO}_4$  optimum pada sintesis hidroxyapatite adalah 25 mL. Densitas terbaik yang diperoleh adalah 2,95 gr/mL dengan suhu 500 °C dan waktu 6 jam. Hidroxyapatite terbaik dikarakterisasi dengan XRD dan FTIR. Hasil yang diperoleh pada XRD menunjukkan kristalinitas sampel yang tinggi dengan dibuktikan melalui peak yang tajam dan sempit. Sedangkan pada FTIR, bilangan gelombang 500 sampai 1500  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $\text{PO}_4^{3-}$ , pada bilangan gelombang 3500 sampai 3650  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus OH dan pada bilangan gelombang 3500 sampai 3650  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus CaO.

**Kata kunci :** *tulang sapi, hidroxyapatite, sol-gel, densitas, karakterisasi*

### **ABSTRACT**

*The resulting hydroxyapatite is derived from cow bone waste by using sol-gel method. The purpose of this study was to obtain a good hydroxyapatite with temperature variation ( $T = 400, 500, 600$ ) °C and time ( $t = 3, 4, 5, 6$ ) hours in the furnace through the density and characterization test. The optimum HCl concentration on  $\text{CaCl}_2$  precursor synthesis was 1 M and the optimum  $\text{H}_3\text{PO}_4$  volume in hydroxyapatite synthesis was 25 mL. The best density obtained is 2.95 gr/mL with a temperature of 500 °C and a time of 6 hours. The best hydroxyapatite is characterized by XRD and FTIR. The results obtained on the XRD show high sample crystallinity as evidenced by sharp and narrow peaks. While in FTIR, the wave number 500 to 1500  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of the  $\text{PO}_4^{3-}$  group, in the wave number 3500 to 3650  $\text{cm}^{-1}$  indicating the presence of OH group and at the wavelength number 3500 to 3650  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of a CaO group.*

**Keywords:** *cow bone, hydroxyapatite, sol-gel, density, characterization*

## **PENDAHULUAN**

Hidroxyapatite [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ] merupakan kristal kalsium apatite yang banyak dimanfaatkan sebagai implant tulang karena kemampuannya bersinergi dengan tubuh manusia. Selain sebagai implant tulang, kristal hidroxyapatite juga berfungsi sebagai penyerap logam berat, penstabil limbah radioaktif serta juga dimanfaatkan sebagai support katalis. Hidroxyapatite dibuat dengan beberapa metode, antara lain dengan wet chemical methods (presipitasi), hidrotermal, elektrokimia, dan sol-gel. Tingginya biaya produksi tersebut membuat banyak peneliti berusaha mencari alternatif pembuatan hidroxyapatite dari sumber alami yang lebih murah dan mudah didapatkan. Sumber alami hidroxyapatite antara lain terdapat pada tulang sapi (Saputri, A.H).

Selama ini sebagian besar kebutuhan hidroxyapatite dipenuhi dengan cara mengimpornya dari negara lain seperti Jepang, Amerika serikat, dan Swiss, dikarenakan harga jual hidroxyapatite di Indonesia sangat mahal. Di Indonesia sendiri menghasilkan 101,25 ton per tahun yang belum dimanfaatkan secara optimal. Sapi juga merupakan hewan ternak yang sangat tinggi produksinya di Indonesia. Maka, penelitian mengenai pembuatan hidroxyapatite dari limbah tulang sapi dapat memberikan kontribusi besar dalam menangani masalah tersebut (Pinangsih, 2014).

Penelitian mengenai pembuatan hidroxyapatite telah banyak dilakukan oleh para ilmuwan-ilmuwan dari berbagai bahan baku, diantaranya adalah dengan menggunakan cumi-

cumi, gipsum alam, cangkang telur, dan tulang ikan. Pembuatan hidroxyapatite dari tulang ikan pertama kali dilakukan oleh Ozawa et. al. dimana hidroxyapatite dihasilkan melalui proses pembakaran tulang ikan di suhu tinggi yaitu  $700\text{ }^\circ\text{C}$  dengan waktu yg divariasikan. Para peneliti juga mengarahkan bahwa suhu dan waktu pembakaran yang sangat berpengaruh terhadap proses tersebut. Penelitian lain yang menggunakan limbah tulang sapi yaitu yang dilakukan oleh Pinangsih et.al. dimana hidroxyapatite terbentuk pada suhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 6 jam.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses pembuatan hidroxyapatite dari limbah tulang sapi (iga sapi) dengan metode sol-gel, mempelajari pengaruh kondisi operasi berupa suhu dan waktu pembakaran sehingga dapat memperoleh Hidroxyapatite yang baik dengan membandingkan terhadap densitas yang sesuai dengan standarnya, serta melakukan karakterisasi dengan XRD dan FTIR. Kelebihan metode sol-gel antara lain dapat mengontrol komposisi secara teratur, menggunakan temperatur rendah, memiliki kemurnian dan homogenitas yang tinggi, dan juga relatif sederhana sehingga dapat diterapkan dalam industri.

## **METODE**

### **Bahan dan Alat**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah tulang sapi, aquades ( $\text{H}_2\text{O}$ ), asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 85% 0,1 M, etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 50%, asam klorida ( $\text{HCl}$ )

37% 1 M, natrium hidroksida (NaOH) 0,1% dan aseton 25%.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Furnance, oven, piknometer, neraca analitik, pengaduk magnet, hot plate, wadah perendaman, cawan porselin, beaker glass, spatula, pipet ukur, ball pipet, mortal, XRD (Shimadzu XRD-7000), FTIR (Shimadzu IRP restige-21).

### **Pembentukan Bubuk Tulang sapi (CaO)**

Tulang sapi (Tulang iga) sebanyak 3 Kg dibersihkan dan direbus selama 3 jam. Kemudian direndam dalam 3 L larutan NaOH 0,1% selama 7 jam dalam wadah yang berfungsi untuk membersihkan tulang sapi, lalu tiriskan dan kemudian direndam dalam wadah yang berisi 3 L aseton 25% selama 8 jam yang berguna untuk menghilangkan kadar lemak dari tulang sapi. Kemudian, tulang ditiriskan dan dijemur dibawah sinar matahari selama 4 hari. Tahap berikutnya, tulang sapi kering yang telah dihancurkan di ambil 200 gr dipanaskan pada temperatur 800 °C selama 3 jam.

### **Sintesis Prekursor CaCl<sub>2</sub> dengan HCl 1 M**

Prosedur sintesis CaCl<sub>2</sub> dilakukan dengan cara bubuk tulang sapi (CaO) yang terbentuk sebanyak 1 gr ditambahkan HCl 1M 50 mL. Larutan dipanaskan pada suhu 90 °C (suhu larutan) sambil diaduk menggunakan magnetik stirer pada hot plate dengan waktu 1 jam. Kemudian endapan yang terbentuk disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 15 jam. Endapan CaCl<sub>2</sub> yang sudah kering ditimbang dan dicatat massanya.

### **Sintesis Hidroxyapatite dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M**

Prosedur sintesis hidroxyapatite dilakukan melalui pencampuran antara CaCl<sub>2</sub> dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M sebanyak 25 mL. Mula-mula 1 gr CaCl<sub>2</sub> dilarutkan di dalam gelas kimia dengan 50 mL etanol 50%. Kemudian larutan tersebut di panaskan sambil diaduk dan di tambahkan larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> yang diteteskan pada larutan CaCl<sub>2</sub>. Larutan campuran tersebut dipanaskan pada 120 °C selama 15 menit atau larutan tersebut sampai pekat, kemudian diamkan 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. Lakukan sesuai dengan sampel yang dibutuhkan. Kemudian dipanaskan dalam furnance pada suhu dan waktu yang akan divariasikan, sehingga gel berubah menjadi padatan hidroxyapatite. Padatan hidroxyapatite ditimbang dan dicatat massanya. Selanjutnya dilakukan uji densitas dan karakterisasi.

### **Pengujian Densitas Zat Padat**

Prosedur pengujian densitas zat padat menggunakan piknometer dilakukan terlebih dahulu dengan menentukan volume piknometer, yaitu berat piknometer yang berisi aquadest dikurang berat piknometer kosong, kemudian hasil tersebut dibagi dengan berat jenis aquadest. Setelah mendapatkan volume piknometer kemudian lakukan pengujian dengan penambahan zat padat untuk mendapatkan densitas padatan, yaitu berat padatan tersebut dibagi dengan volume padatan.

Rumus yang digunakan adalah :

$$\rho_{\text{padatan}} = \frac{\text{massa padatan}}{\text{volume padatan}}$$

$$= \frac{\text{massa padatan}}{\text{volume piknometer} - \text{volume aquadest}}$$

### Karakterisasi Hidroxyapatite Menggunakan XRD dan FTIR

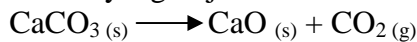
Hidroxyapatite yang dihasilkan kemudian dikarakterisasikan dengan menggunakan XRD dan FTIR. Dari XRD didapatkan informasi bahwa analisa XRD untuk mengetahui derajat kristalisasi hidroxyapatite yang memberikan pengaruh perbedaan kondisi operasi yang lebih signifikan. Sedangkan FTIR untuk mengetahui gugus fungsional pada hidroxyapatite.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

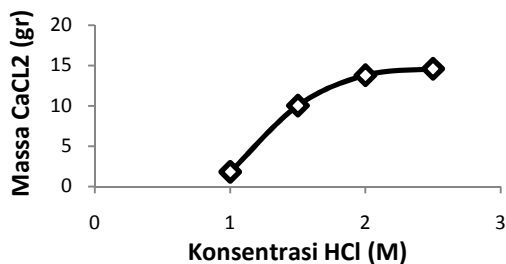
### Pembentukan Bubuk Tulang Sapi (CaO)

Pembentukan bubuk tulang sapi (CaO) dilakukan dengan cara kalsinasi pada temperatur 800 °C selama 3 jam. Pada tahap ini terjadi reaksi dekomposisi kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) menjadi kalsium oksida (CaO). Ca dapat terisolasi dalam bentuk CaO (Pinangsih, A.C & Wardhani, S., 2014).

Reaksi yang terjadi :



### Sintesis Prekursor CaCl<sub>2</sub> dengan HCl 1 M



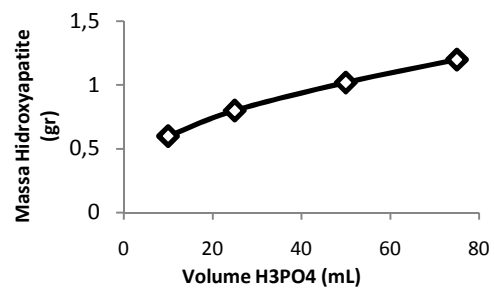
**Gambar 1.** Hubungan massa prekursor CaCl<sub>2</sub> terhadap konsentrasi HCl

Hasil sintesis prekursor CaCl<sub>2</sub> dengan parameter konsentrasi HCl pada saat penelitian dilakukan yaitu semakin tinggi konsentrasi HCl maka massa prekursor CaCl<sub>2</sub> terbentuk semakin besar. Pada konsentrasi HCl 1M dihasilkan CaCl<sub>2</sub> berwarna putih, namun pada konsentrasi lebih dari 1M dihasilkan CaCl<sub>2</sub> berwarna kuning. Warna kuning ini menunjukkan adanya pengotor. Pengotor ini berasal dari H<sup>+</sup> berlebih yang tidak dapat bereaksi sehingga menempel pada produk akhir CaCl<sub>2</sub>. Pada konsentrasi rendah H<sup>+</sup> habis bereaksi sehingga tidak ada H<sup>+</sup> berlebih yang menjadi pengotor. Sehingga pada volume tetap 50 mL konsentrasi HCl 1M merupakan kondisi optimum dan menjadi konsentrasi yang diambil untuk pembentukan CaCl<sub>2</sub> (Pinangsih, A.C & Wardhani, S., 2014). CaCl<sub>2</sub> yang terbentuk sebanyak 1,8 gr

Reaksi yang terjadi :



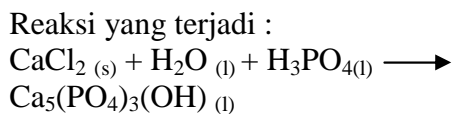
### Sintesis Hidroxyapatite dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M



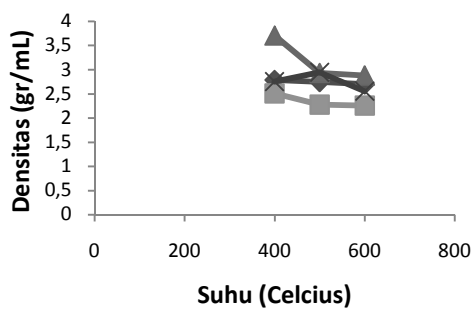
**Gambar 2.** Hubungan massa Hidroxyapatite terhadap volume H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Sintesis Hidroxyapatite menggunakan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1M dengan volume 10 mL dan 25 mL menghasilkan Hidroxyapatite berwarna

putih tulang. Namun pada volume 50 mL dan 75 mL Hidroxyapatite yang dihasilkan berwarna putih ke abu-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 pada semua sampel. Dengan waktu yang sama, gel yang mengandung  $H_3PO_4$  lebih tinggi dan belum kering sempurna, dan ketika dipanaskan pada suhu tinggi, proses pengeringan tidak berlangsung optimal (Pinangsih, A.C & Wardhani, S., 2014). Jadi volume optimal yang digunakan adalah 25 mL dan menghasilkan Hidroxyapatite sebanyak 0,8 gr.



### Densitas yang diperoleh melalui variasi suhu dan waktu



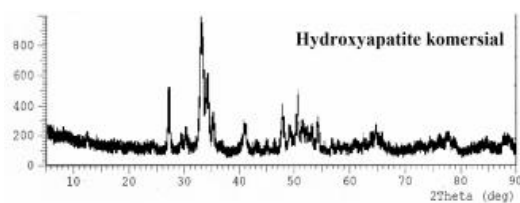
**Gambar 3.** Hubungan densitas hidroxyapatite terhadap suhu dan waktu pemanasan

◆(3 jam) ■(4 jam) ▲ (5 jam) x(6 jam)

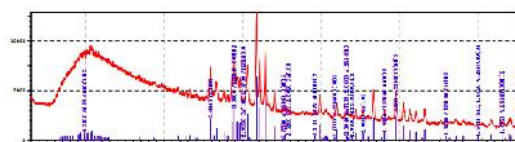
Hasil pengujian densitas hidroxyapatite menggunakan piknometer seperti terlihat pada **Gambar 3** menunjukkan bahwa

semakin tinggi suhu dan waktu pemanasan pada hidroxyapatite maka densitas yang diperoleh semakin rendah. Densitas hidroxyapatite yang terbaik yaitu pada suhu  $500^{\circ}C$  selama 6 jam dengan densitas 2,95 gr/mL. Ferraz et.al (2004) menyatakan bahwa densitas hidroxyapatite terbaik yaitu 3,19 gr/mL. Untuk mengetahui hidroxyapatite terbaik dapat juga dilakukan dengan pengujian karakterisasi.

### Karakterisasi hidroxyapatite menggunakan XRD



(a)

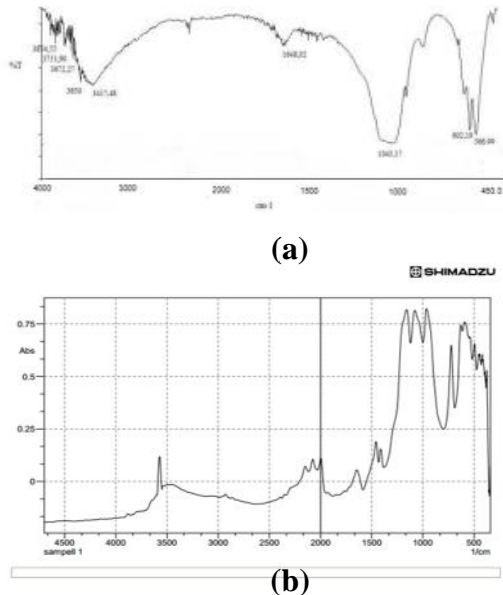


(b)

**Gambar 4.** (a) Hasil pengujian XRD hidroxyapatite komersial (Saputri, A.H. & Winaningsih, I.). (b) Hasil pengujian XRD hidroxyapatite (Laboratorium kimia analisis)

Pada **Gambar 4 (b)** menunjukkan hasil analisa XRD sampel pada kondisi operasi suhu pembakaran  $500^{\circ}C$  dengan waktu 6 jam merupakan sampel yang memberikan hasil peak intensitas difraksi sinar-X yang paling mendekati standar hidroxyapatite komersial. Peak yang tajam dan sempit menunjukkan kristalinitas sampel yang tinggi (Saputri, A.H. & Winaningsih, I.).

## Karakterisasi hidroxyapatite menggunakan FTIR



**Gambar 5.** (a) Hasil pengujian FTIR hidroxyapatite komersial (Wathi D.F.A, Wardhani S, Khunur M.M). (b) Hasil pengujian FTIR hidroxyapatite (Laboratorium kimia analisis)

Pada **Gambar 5** menunjukkan hasil analisa FTIR pada hidroxyapatite. Gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  terdeteksi pada bilangan gelombang 500 sampai  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Puncak ini menunjukkan ikatan gugus fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dengan vibrasi ulur dan tarik dari gugus P- O. Menurut Danilchenko, spektogram infra merah hidroxyapatite memiliki pita pada  $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  dan  $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{PO}_4^{3-}$ . Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang 3500 sampai  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , kemudian gugus CaO berada pada bilangan gelombang 1200 sampai  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

Pada **Gambar 5** menunjukkan hasil analisa FTIR pada hidroxyapatite. Gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  terdeteksi pada bilangan gelombang 500 sampai  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Puncak ini menunjukkan ikatan gugus

fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dengan vibrasi ulur dan tarik dari gugus P- O. Menurut Danilchenko, spektogram infra merah hidroxyapatite memiliki pita pada  $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  dan  $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{PO}_4^{3-}$ . Gugus OH terdeteksi pada bilangan gelombang 3500 sampai  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , kemudian gugus CaO berada pada bilangan gelombang 1200 sampai  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa :

1. Semakin tinggi konsentrasi HCl maka massa prekursor  $\text{CaCl}_2$  terbentuk semakin besar.
2. Konsentrasi HCl terbaik diperoleh pada konsentrasi 1 M yang menghasilkan  $\text{CaCl}_2$  sebanyak 1,8 gr yang berwarna putih
3. Semakin banyak volume  $\text{H}_3\text{PO}_4$  maka massa hidroxyapatite yang terbentuk semakin besar.
4. Volume  $\text{H}_3\text{PO}_4$  terbaik diperoleh pada volume 25 mL yang menghasilkan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sebanyak 0,8 gr yang berwarna putih.
5. Semakin tinggi suhu dan waktu pembakaran pada hidroxyapatite maka densitas yang diperoleh semakin rendah.
6. Dari hasil analisa menggunakan ANOVA menunjukkan bahwa waktu lebih mempengaruhi terhadap densitas hidroxyapatite yang diperoleh.
7. Densitas hidroxyapatite yang terbaik yaitu pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 6 jam dengan densitas 2,95 gr/mL.

## DAFTAR PUSTAKA

- Barakat, N.A.M. Khil F.A. Omran A.M. Kim H.Y. 2009. Extraction of Pure Natural Hydroxyapatite from the Bovine Bone Bio Waste By Three Different Methods. *Material Processing Technology*. Vol. 209. Pp. 3408-3415.
- Cullity, B., D., Stock, S., R. 2001. Element of X-Ray Diffraction, Third Edition, Prentice Hall Company, New Jersey, hal 167-183.
- 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.
- Giwangkara, S.E G., 2006. *Aplikasi Logika Syaraf Fuzzy Pada Analisis Sidik Jari Minyak Bumi Menggunakan Spetrofotometer Infra Merah – Transformasi Fourier (FT-IR)*. Sekolah Tinggi Energi dan Mineral, Cepu – Jawa Tengah.
- Kano, S., Yamazaki, A., Otsuka R., dkk. 1994. Aplication of Hidroxyapatite-Sol As Drug Carrier. *Journal Biomedical Materials and Enginerring*. 4, hal 283.
- Kusrini, E., Sontang, M. 2012. Characterization of X-Ray Diffraction and Electron Spin Responance : Effects of Sintering Time and Temperature on Bovine Hidroxyapatite. *Rad. Physical and Chem.* 81, hal 18-125.
- Pinangsih, A.C & Wardhani, S., 2014. Sintesis Biokramik Hidroxyapatite Dari Limbah Tulang Sapi Menggunakan Metode Sol-Gel. Universitas Brawijaya Malang.
- Rachmania, P. A., 2012. Preparasi Hidroxyapatite dari Tulang Sapi dengan Metode Kombinasi Ultrasonic dan Spray (Tesis).
- Reichert, J., Binner, J. 1996. An Evaluation of Hidroxyapatite-Based Filters For Removal of Heavy Metal Ions Form Aqueous Solutions. *Journal Materials Science*. 31, hal 1231-1241.
- Salman, S., Soundararajan, S., Safina, G., dkk. 2008. Hidroxyapatite as a Novel Reversible In situ Adsorption Matrix For Enzyme Thermistor-Based FIA. *Journal Talanta*. 77, hal 490-493.
- Saputri, A.H. & Winaningsih, I. . Proses Pembuatan Fishibone Hidroxyapatite dari Limbah Tulang Ikan Bandeng. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro, hal 1-7.
- Sontang, M. 2000. *Optimasi Hidroxyapatite dalam Tulang sapi Melalui Proses Sintering*. Tesis, Universitas Indonesia.
- Silverstein, R. M. & Webster, F.X. 1998. *Spectrometric Indentification of Organic Compounds Sixth Edition*, John Wiley and Sons Inc, New York.
- Strobel, R. & Pratsinis, S.E. 2007. Flame Aerosol Synthesis of Smart Nanostructured Materials. *Journal of Materials Chemistry*. 17, hal 4743-4756.
- Wathi D.F.A, Wardhani S, Khunur M.M., 2014. Pengaruh perbandingan Massa Ca:P Terhadap Sintesis Hidroksiapatit Tulang Sapi dengan Metode Kering. Universitas Brawijaya Malang.