

Sintesis dan karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah *Dental Gypsum* Tipe 2 sebagai Bahan Baku *Bone Graft*

Hengky Bowo Ardhiyanto*, Yenny Yustisia**, Amiyatun Naini***

*Bagian Biomedik, **Bagian Biologi Oral, ***Bagian Prostodonsia Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Jember

Correspondence: hengky_ardhiyanto@yahoo.com, Jl. Kalimantan 37 Jember

Abstract

Hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] has been widely used as bone substitute material because it has similar crystal structure with bone. Hydroxyapatite can be synthesized from many sources including Gypsum (calcium sulphate hemihydrate). In dentistry, gypsum has been used as temporary casts or models and then become wasted. This research aims to process dental gypsum waste as an alternative resource of hydroxyapatite. Dental gypsum waste were meshed into 250 mesh size powder form and then synthesized with diammonium hydrogen phosphate [(NH₄)₂ HPO₄] in microwave. Hydroxyapatite powder were then characterized using FTIR (Fourier Transform-Infra Red spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) dan SEM (Scanning Electro Microscope). The results showed that synthesized hydroxyapatite has similar characteristics with commercial hydroxyapatite and JCPDS standard.

Key words: Hydroxyapatite, Dental gypsum, bone graft,

Pendahuluan

Perkembangan ilmu biomaterial di bidang medis saat ini berkembang pesat. Salah satu biomaterial yang banyak menarik perhatian para peneliti adalah bahan pengganti tulang atau *bone graft* sintesis yang berasal dari hidroksiapatit [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]. Susunan kristal hidroksiapatit yang memiliki gambaran identik dengan tulang dan gigi pada manusia membuat hidroksiapatit sangat populer dikembangkan sebagai material pengganti tulang. Material ini bersifat biokompatibel, osteokonduktif, serta dapat menyatu dengan tulang sehingga dapat meningkatkan proses regenerasi tulang (Bronzino, 2006).

Hidroksiapatit dapat disintesis dari banyak sumber yang salah satunya adalah gipsum (CaSO₄.2H₂O) atau kalsium sulfat dihidrat dengan menggunakan metode *hydrothermal* yaitu mereaksikan gipsum dengan diamonium hidrogen fosfat [(NH₄)₂ HPO₄] atau DHP menggunakan *microwave* (Sedyono dan Tontowi, 2008). Produk gipsum yang digunakan dalam bidang kedokteran sebagai model studi maupun model kerja pada awalnya berbentuk bubuk hemihidrat, kemudian dicampur dengan air dan mengalami

pengerasan (Anusavice, 2003). Setelah pemakaian model studi maupun model kerja selesai, model sering kali dibuang sehingga menjadi limbah yang dapat mencemari lingkungan. Oleh karena itu, dilakukan pemanfaatan limbah gipsum kedokteran gigi untuk disintesis kembali menjadi sesuatu yang bermanfaat yaitu menjadi hidroksiapatit.

Dengan bahan baku yang memanfaatkan limbah model gipsum kedokteran gigi diharapkan dapat dijadikan sebagai sumber alternatif pembuatan hidroksiapatit yang ramah lingkungan, maka penelitian ini dilakukan dengan tujuan (1) mensintesis hidroksiapatit dari limbah *dental gypsum*; (2) menghasilkan hidroksiapatit dengan karakteristik yang serupa dengan hidroksiapatit komersial dan sesuai standar.

Tinjauan Pustaka

Gipsum Kedokteran Gigi. Gipsum merupakan mineral yang ditambang dari alam. Gipsum juga merupakan produk sampingan dari berbagai proses kimia. Secara kimiawi, gipsum yang dihasilkan untuk tujuan kedokteran gigi adalah kalsium sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) murni (Anusavice, 2003). Gipsum kedokteran gigi terdiri atas beberapa tipe. Menurut Spesifikasi ADA No.25 gipsum kedokteran gigi terdiri atas lima tipe. Gipsum kedokteran gigi tipe I disebut Plaster of Paris, tipe II disebut Plaster model, tipe III disebut Dental stone, tipe IV disebut Dental stone high strength, tipe V disebut Dental stone high strength high ekspansif (Anusavice, 2003).

Secara komersial, gipsum dihaluskan dan dipapar dengan temperatur $110 - 120^\circ\text{C}$ untuk mengeluarkan bagian air dari kristalisasi. Ini sesuai dengan tahap pertama dalam reaksi: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kalsium sulfat dihidrat) \rightarrow $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (kalsium sulfat hemihidrat). Begitu temperatur semakin ditingkatkan, sisa air dari kristalisasi dikeluarkan dan terbentuk produk seperti yang diinginkan (Anusavice, 2003). Selama proses pemanasan, gipsum kehilangan 1,5 g mol dari 2 g mol air dan berubah menjadi kalsium sulfat hemihidrat (Craig, 2002). Berbeda dengan reaksi pembentukan plaster dan stone, reaksi pengerasan gipsum berkebalikan dengan reaksi pembentukan plaster dan stone. Ketika kalsium sulfat hemihidrat dicampur dengan air maka akan terbentuk kalsium sulfat dihidrat dan energi. Reaksi kimianya sebagai berikut: $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (Plaster) + $11/2 \text{H}_2\text{O}$ (air) \rightarrow $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*gipsum kedokteran gigi*) + 3900 kal/g mol. Reaksi tersebut adalah reaksi eksotermis. Hal ini karena ketika 1 g mol kalsium sulfat hemihidrat direaksikan dengan 1,5 g mol air akan

terbentuk 1 g mol kalsium sulfat dihidrat dan energi kalor (panas) sebesar 3900 kal/ g mol[4].

Dalam bidang kedokteran gigi, salah satu tipe gipsum yang sering dipakai adalah gipsum tipe II atau model plaster, yang terdiri dari kalsium sulfat terkalsinasi (β -hemihidrat) sebagai bahan utamanya dan zat tambahan untuk mengontrol setting time (Combe, 1986). β -hemihidrat terdiri dari partikel kristal ortorombik yang lebih besar dan tidak beraturandengan lubang-lubang kapiler sehingga partikel β -hemihidrat menyerap lebih banyakair bila dibandingkan dengan α -hemihidrat (Anusavice, 2003)Dental gypsum tipe ini digunakan terutama untuk keperluan laboratorium dan model akhir pencetakan rahang tidak bergigi serta digunakan untuk mengisi kuvet dalam pembuatan protesa. Biasanya dipasarkan dalam warna putih alami sehingga terlihat kontras dengan tipe III dan IV yang umumnya berwarna (Anusavice, 2012).

Pembuatan Hidroksiapatit dari Bahan Gipsum

Furuta dkk. (1998) mensintesa hidroksiapatit dari reaksi antara gipsum *mod waste* 5 x 10 x 20 mm dengan 40 ml 0,5 M larutan diamonium hidrogen fosfat dengan cara *hydrothermal treatment (conventional-hydrothermal)* pada suhu 50 – 100oC dan dipelajari sifat-sifatnya. Katsuki dkk. (1999) mensintesa hidroksiapatit dengan *microwave*. Sintesa hidroksiapatit diperoleh dari reaksi antara serbuk gipsum (0,5 gr) dan 40 ml 0,5 M larutan diamonium hidrogen fosfat pada suhu 100oC selama 0,5 – 120 menit dalam Teflon menggunakan sebuah *microwave digestion system*. Kemudian hasilnya dicuci dengan air murni, lalu dikeringkan pada suhu di bawah 50oC. Untuk mengetahui pengaruh *microwave*, juga dilakukan reaksi yang sama dengan cara *conventional-hydrothermal*. Dengan cara *microwave* diperoleh konversi gipsum ke hidroksiapatit (100%) dalam waktu 5 menit, sedangkan dengan *conventional-hydrothermal* membutuhkan waktu 8 hari

Hidroksiapatit. Hidroksiapatit (HA) dengan formula kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah suatu keramik yang memiliki sifat biokompatibilitas yang baik karena secara kimia dan fisika kandungan mineralnya sama dengan tulang dan gigi pada manusia (gambar 2). Hidroksiapatit adalah keramik bioaktif yang sudah luas penggunaannya dalam aplikasi medis antara lain untuk reparasi tulang yang mengalami kerusakan, pelapisan logam

prostesa (implan) untuk meningkatkan sifat biologi dan mekanik dan juga sebagai media penghantaran obat (*drug delivery*). Secara termodinamik hidroksiapatit sangat stabil pada pH, temperatur dan komposisi fisiologi fluida[7].

Kristal hidroksiapatit mempunyai ukuran yang sama dengan kristal hidroksi apatit tulang, yaitu berkisar 20 – 50 nm[8]. Secara stokiometri ratio Ca/P hidroksiapatit adalah 1,67 dan secara kimia sama dengan mineral tulang manusia. Hidroksiapatit adalah komponen anorganik utama penyusun jaringan tulang. Adanya kesamaan struktur kimia dengan mineral jaringan tulang manusia, maka hidroksiapatit sintetis menunjukkan daya afinitasnya dengan baik yaitu dapat berikatan secara kimiawi dengan tulang[8].

Metode Penelitian

Untuk pemecahan masalah dalam penelitian ini, dirancang 2 tahap penelitian yang dilakukan pada tahun pertama.

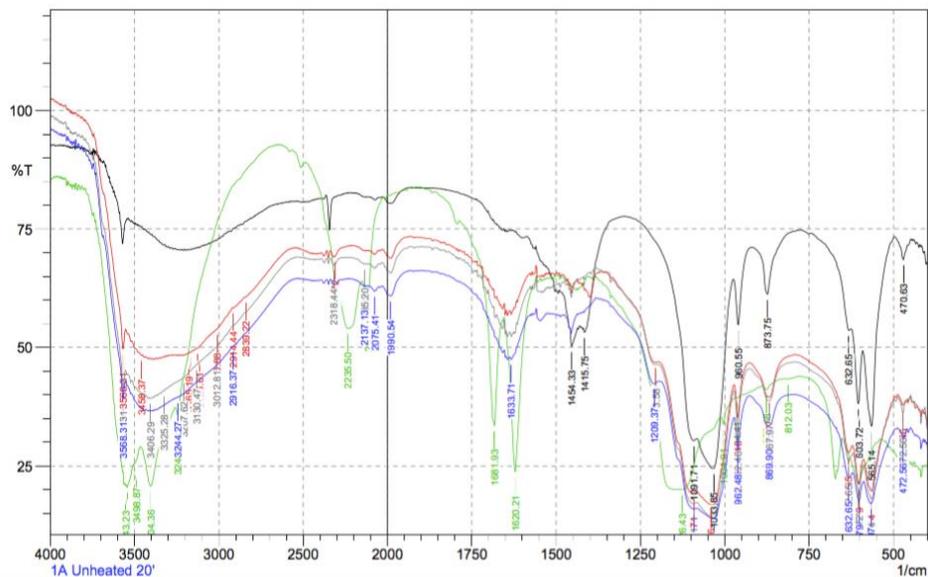
Tahap I : Sintesis hidroksiapatit dari gipsum kedokteran gigi

1. Serbuk gipsum dicampur dengan larutan DHP, dengan perbandingan 500 mg serbuk dan 40 ml larutan DHP. Suspensi tersebut lalu dimasukkan ke dalam *microwave* dan dipanaskan (proses hidrotermal) pada daya output 400W selama 20, 30, dan 40 menit. Larutan kemudian dicuci dengan menggunakan 500 ml aquades sekaligus disaring dengan menggunakan kertas saring beberapa kali sampai pH netral. Kemudian serbuk dikeringkandalam suhu 40⁰C selama 4 jam.
3. Karakterisasi serbuk Hidroksiapatit:
Untuk mengetahui apakah yang dihasilkan itu hidroksiapatit, maka dilakukan karakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD, lalu membandingkannya dengan hasil FTIR dan XRD dari HAP 200 (Jepang). Untuk mengetahui morfologi dari serbuk hidroksiapatit yang dihasilkan dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM.

Hasil

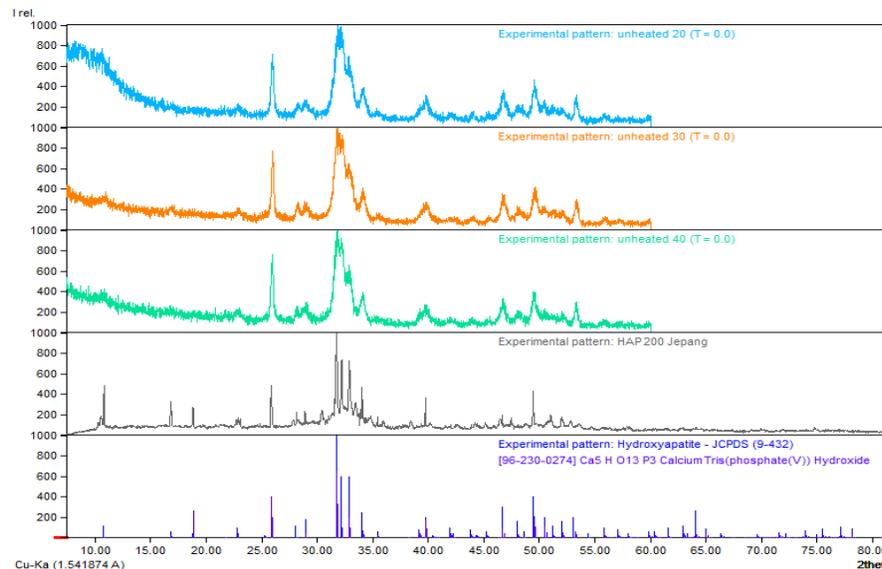
Secara umum spectra FTIR pada HA sintesis mengindikasikan adanya ion- ion fosfat (PO_4^{3-}),hidroksil (OH^-) dan karbonat (CO_3^{2-}) yang identik dengan HA komersil.

Akan tetapi gugus karbonat pada HA komersil didapatkan dengan intensitas yang lebih tinggi. Selain ditemukannya ion fosfat juga ditemukan ion karbonat (CO_3^{2-}) dan ion hidroksil (OH^-). Pada limbah gipsum tipe II ion karbonat ditemukan pada bilangan 1633.71 cm^{-1} dan 1990.54 cm^{-1} . Untuk ion hidroksil ditemukan pada bilangan 2075.41 cm^{-1} , 2137.13 cm^{-1} , 2916.37 cm^{-1} , 3244.27 cm^{-1} , dan 3568.31 cm^{-1} . Sedangkan pada HAp 200 ditemukan ion karbonat sebagai karbonatapatit pada bilangan gelombang $1415,75 \text{ cm}^{-1}$ dan $1454,33 \text{ cm}^{-1}$ dan tidak ditemukan ion hidroksil yang dikarenakan tidak ada atau rendahnya kadar ion hidroksil dalam HAp 200. Menurut Pattanayak, dkk (2005) ion karbonat jika ditemukan pada hidroksiapatit berada pada bilangan gelombang 1400 sampai 1700 cm^{-1} . Menurut Soejoko, dkk (2011) ion OH^- muncul disekitar bilangan gelombang 3400 cm^{-1} dan jika muncul dengan intensitas rendah menunjukkan hanya terdapat sedikit kandungan H_2O sehingga sampel benar-benar kering. Data diatas menunjukkan bahwa terdapat kemiripan antara masing-masing kelompok dengan HAp 200 namun masih ditemukannya ion hidroksil pada masing masing kelompok yang menandakan sampel belum benar-benar kering atau masih terdapat kandungan air.



Gambar 1. Spektra FTIR serbuk hidroksiapatit hasil sintesa limbah dental gypsum (DG) tipe II tanpa pemanasan 20 menit (merah), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 30 menit (biru), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 40 menit (abu-abu), HAP 200 (hijau) dan *dental gypsum* (hitam).

Uji karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui fasa-fasa yang muncul pada masing-masing material. Dilakukan perbandingan antara peak-peak yang muncul pada HA sintetis dengan HA stokiometri (JCPDS 09-432) dan HA komersial (HA-200). Hasil karakterisasi XRD menunjukkan fasa yang identik pada HA sintesis dengan HA stokiometri dan HA komersial. Tidak ditemukan fasa gipsum pada HA sintesis. Berdasarkan hasil analisa grafik XRD didapatkan hasil analisa kualitatif dan kuantitatif. Hasil kualitatif didapatkan pola grafik sintesis hidroksiapatit pada masing-masing yang identik dengan kelompok dengan pola grafik hidroksiapatit stokiometri (JCPDS 9-432) dilihat dari deviasi bidang kristal (h k l). Bidang kristal (h k l) merupakan bertumbuhnya sinar x dengan kandungan hidroksiapatit. Hasil grafik menunjukkan puncak-puncak yang masih lebar dimungkinkan ukuran kristalit yang kecil sehingga pada grafik menimbulkan bentukan amorf (Suryadi, 2011). Bentuk amorf atau ukuran kristalit kecil terjadi karena penggunaan suhu yang terlalu tinggi saat proses sintesis hidroksiapatit (Purnama *et al*, 2006).

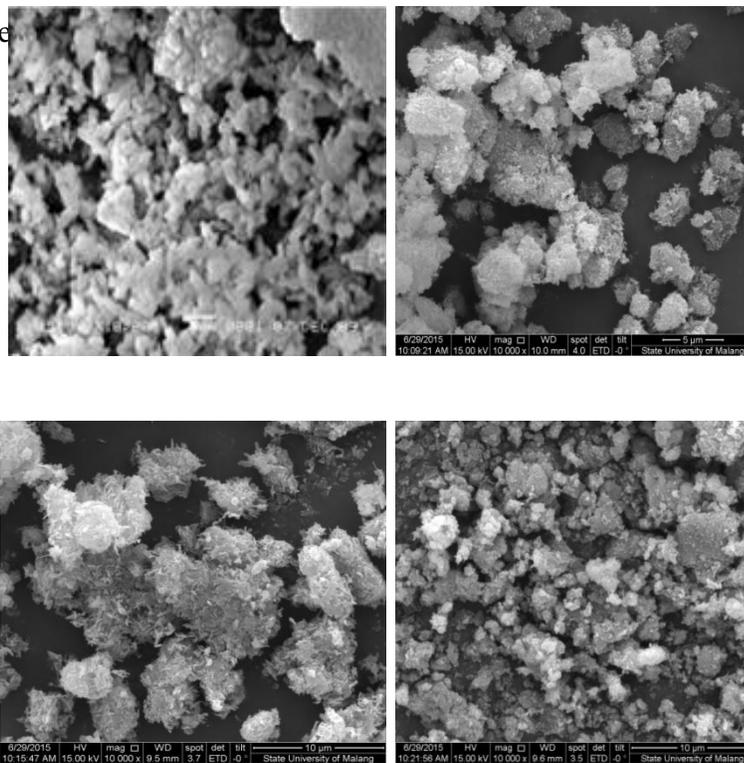


Gambar 2. Grafik perbandingan hasil karakterisasi XRD hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 20 menit (biru muda), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 30 menit (jingga), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 40 menit (hijau), HAP 200 (hitam), dan HA JCPDS 9 – 432 (biru).

Menurut Suryadi (2011) puncak tertinggi dari hidroksiapatit ditemukan pada hkl 121, 112 dan 300. Dari hasil hidroksiapat sintesis masing-masing kelompok didapatkan

puncak tertinggi juga ditemukan pada hkl 121, 211 dan 300. Kondisi tersebut muncul pada 2theta sebesar sekitar $31,70^{\circ}$ – $32,84^{\circ}$ dengan intensitas tertinggi sebesar 1000. Jika menganalisa melalui XRD menurut ningsih, dkk (2014) derajat kristalinitas hidroksiapatit dapat terlihat pada tingginya intensitas dan lebar puncak pada pola difraksi. Semakin sempit dan tingginya puncak maka semakin tinggi kristalinitas hidroksiapatitnya.

Selain berdasarkan dari analisa kualitatif yang menunjukkan adanya kemiripan, berdasarkan analisa kuantitatif juga menunjukkan adanya kemiripan dari kelompok hasil sintesis dengan hidroksiapatit stokiometri (JCPDS 9-432) maupun dengan HAP 200. Analisa kuantitatif ini dilihat dari bentukan kristal dan parameter kisi. Bentuk kristal dari semua kelompok hasil sintesis menunjukkan bentuk heksagonal yang juga dimiliki oleh hidroksiapatit stokiometri (JCPDS 9-432) dan juga HAP 200 serta memiliki parameter kisi yang ide



Gambar 3. Gambaran SEM serbuk hidroksiapatit dengan pembesaran 10.000x : HAP 200 (A), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 20 menit(B), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 30 menit (C), hidroksiapatit-DG tipe II tanpa pemanasan 40 menit (D).

Serbuk hidroksiapatit sintesis limbah gipsium kedokteran gigi tipe II dikarakterisasi menggunakan mesin SEM merk FEI tipe *Inspect-S50*. Sebelum dikarakterisasi, masing-masing sampel dilapisi dengan emas-palladium (80% emas dan 20% Pd). Dengan

pengamatan menggunakan SEM dapat dilihat morfologi sampel dan butiran-butiran halus sampel akan tampak lebih jelas bentuknya. Bentuk struktur HA komersial (HAP-200) pada gambar 23 menunjukkan bentuk partikel yang cukup padat dan teraglomerasi serta ukuran partikel cukup homogen. Partikel HAP-200 berbentuk batang dengan ukuran <5 mikron yang menyebar merata dan bentuk permukaan kasar. Hidroksiapatit hasil sintesis limbah dental gypsum memiliki bentuk partikel yang tidak beraturan, serta ukuran partikel tidak homogen. Penyebaran partikel cukup merata dengan permukaan kasar. Bentuk partikel dan ukuran hidroksiapatit sintesis tampak identik pada semua kelompok.

Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan sejauh ini, menunjukkan bahwa limbah dental gipsium memiliki potensi untuk disintesa menjadi hidroksiapatit melalui proses hidrotermal. Spektra FTIR dan pola XRD menunjukkan gambaran yang serupa atau identik dengan hidroksiapatit komersial maupun standar, meskipun hasil SEM menunjukkan adanya perbedaan morfologi dan ukuran.

Pustaka

- Anusavice, Kenneth J, 2003, Phillips: Buku Ajar Ilmu Bahan Kedokteran Gigi, Jakarta, EGC
- Bronzino, J. D., 2006, Tissue Engineering and Artificial Organs, 3rd edition, CRC Press.
- Craig, R.G., Power, J.M., 2002, Restorative Dental Material, Edisi 11, Mosby Inc. St.Louis
- Furuta, S., Katsuki, H., Komarneni, S., 1998, *Porous Hydroxyapatite Monoliths from Gypsum Waste*, j mater chem 8: 2803-6
- Herliansyah, M.K., Muzafar, C., dan Tontowi, A.E., 2012, Natural Bioceramics Bone Graft: A Comparative Study of Calcite Hydroxyapatite, Gypsum Hydroxyapatite, Bovine Hydroxyapatite and Cuttlefish Shell Hydroxyapatite, *Proceedings of the Asia Pacific Industrial Engineering & Management Systems Conference 2012 V. Kachitvichyanukul, H.T. Luong, and R. Pitakaso Eds.* pp. 1137-1146.
- Katsuki, H., Furuta, S., Komarneni, S., 1999, *Microwave Versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystals from Gypsum*, j am ceram soc 87 (8):2257-9
- Lieberman J.R., dan Friedlaender G.E., 2005, Bone Regeneration and Repair: Biology and Clinical Applications, 1st edition, Humana Press, Totowa : New Jersey, p : 241-261.
- Ohsuki M., 2009, Bone-grafting Materials Their Uses Advantages and Disadvantages, *The Journal of the American Dental Association*, Vol. 133.

- Peroos, S., Zhimei D., dan de Leeuw, N.H., 2006, A Computer Modelling Study Of The Uptake, Structure And Distribution Of Carbonate Defects In Hydroxy-Apatite, *Biomaterials*, 27, p : 2150–2161.
- Sedyono, J. dan Tontowi, A.E., 2008 Proses Sintesis dan Karakterisasi FTIR Hidroksiapatit dari Gypsum Alam Kulon Progo, *MEDIA MESIN*, Vol. 9, No. 1, Januari 2008, 6 – 12
- Suzuki, Y., Matsuya, S., Udoh, K., Nakagawa, M., Tsukiyama, Y., Koyano, K., dan Ishikawa, K., 2005, Fabrication of Hydroxyapatite Block From Gypsum Block Based on $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ Treatment, *Dental Material Journal*, 24 (4), p : 515-521.
- Rimondini, L., Nicolò, N-A., Milena, F., Gaetano G., Matilde, T., dan Giardino, R., 2004, In Vivo Experimental Study On Bone Regeneration In Critical Bone Defects Using An Injectable Biodegradable PLA/PGA Copolymer. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Patholog.*. Bologna: Instituti Ortopedic Giardino.
- Rocha, J. H. G., Lemos, A. F., Kannan, S., Agathopoulos, S., Ferreira. J. M. F, Valerio, P., dan Oktar. F. N., 2005, *Scaffolds* for Bone Restoration from Cuttlefish, *Bone* 37, p : 850-857.
- Thomas , C. B. dan Burg, K. J. L, 2007, Tissue Engineered Bone Replacements Systems, *European Cells and Materials* Vol. 13. Suppl. 2.
- van Gaalen S, Kruyt M, Meijer G, Mistry A, Van Den Brucken J, Jansen J., De Groot K., Cancedda R., Olivo C., Yaszemski M., dan Dhert W., 2008, Tissue Engineering of The Bone, *Tissue Engineerring*, Blitterswijk, C (eds), Elsevier, San Diego, p : 560.
- Zhu, W., Zhang, X., Wang, D., Lu, W., Y. Ou, Y. Han, K., Zhou, H., Liu, W., Feng, L., dan Zeng, Y., 2009, Experimental Study on the Conduction Function of Nano-Hydroxyapatite Artificial Bone, *Published in Micro & Nano Letters*, doi: 10.1049/mnl.0049