

Karakterisasi Hidroksiapatit dari Kalsit (PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo) sebagai *Bone Graft Sintetis*

(Characterization of Hydroxyapatite from Calcite (PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo) as a Synthetic Bone Graft)

R.Aj. Mahardhika Safanti P¹, Hengky Bowo Ardhiyanto², Nadie Fatimatuzzahro²

¹Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Jember

²Bagian Biomedik Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Jember

Korespondensi: R.Aj. Mahardhika Safanti P. Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Jember.
Email.: myheartdika@gmail.com

ABSTRACT

Backgrounds: The alveolar bone was an important part of maxilla and mandible and the excessive alveolar bone resorption increase difficulty of dental treatments. It needed the regenerative therapy like synthetic bone graft from hydroxyapatite, but it cost expensive because of Indonesia still import it. Indonesia had local calcium source and can be used to make hydroxyapatite. **Objective:** This research conducted to analyze physical and chemical characteristics of hydroxyapatite from PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo calcite tested using X-Rays Diffractometer (XRD) and Fourier Transform Infra Red (FTIR). **Methods:** Calcite was heated in oven until reached 900°C and hold in 2 hours then mixed with 0.5 M DHP and heated with microwave in 400 watt for 20 minutes. Dried it with incubator in 50°C for 5 hours then tested with XRD and FTIR. **Result:** Hydroxyapatite from PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo calcite had similar characteristics with XRD pattern of hydroxyapatite stoichiometry and HA 200 Jepang. The FTIR result showed identic ions between hydroxyapatite from PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo calcite with HA 200 Jepang, although there was carbonate ion. **Conclusion:** This research succeed making hydroxyapatite from PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo calcite which had an identic characteristic with HA 200 Jepang.

Kata Kunci : bone, calcite, FTIR , graft, hydroxyapatite, XRD,

Pendahuluan

Tulang alveolar adalah bagian dari maksila dan mandibula yang menyediakan perlekatan tulang pada ligamen periodontal sehingga dapat berfungsi sebagai pendukung soket gigi (alveoli).¹ Resorpsi tulang alveolar yang berlebihan meningkatkan kesulitan perawatan dibidang kedokteran gigi. Untuk itu perlu dilakukan suatu terapi yang bersifat regeneratif seperti *bone graft*.²

Pada perkembangannya sudah banyak digunakan bahan pengganti *bone graft* berasal dari

hidroksiapatit. Hidroksiapatit merupakan anggota kelompok mineral apatit dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dan memiliki gambaran identik dengan jaringan keras seperti tulang, dentin dan enamel. Hidroksiapatit mempunyai sifat dapat menyesuaikan dengan kecocokan tubuh manusia (biokompatibel), dapat menyatu dengan tulang manusia (bioaktif) dan dapat menstimulasi pertumbuhan dan pembentukan tulang (osteokonduktif).^{3,4}

Produk hidroksiapatit saat ini banyak didominasi produk dari

Jepang dan Korea sehingga untuk memenuhi kebutuhan, Indonesia masih impor dan harga menjadi lebih mahal.⁵ Indonesia memiliki potensi kekayaan alam yang melimpah, salah satunya sumber daya mineral kalsit yang didapatkan dari pegunungan kapur di Indonesia. Peneliti ingin menggunakan kalsit dari PT. Dwi Selo Giri Mas Sidoarjo karena kalsit yang diproduksi telah memiliki sertifikat dari sehingga kandungan yang terdapat didalamnya terpantau.^{6,7}

Untuk mengetahui hidroksiapatit yang disintesis dari kalsit sudah memenuhi standar sebagai *bone graft* perlu dilakukan beberapa uji. Uji yang digunakan sebagai pendahuluan adalah uji bahan untuk diamati karakteristik fisika (komposisi, kemurnian, dan struktur kristal) dan kimia (gugus fungsi dan senyawa penyusun). Karakteristik fisika hidroksiapatit sintesis kalsit dilihat menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) yang dicocokkan dengan karakteristik hidroksiapatit dan kalsit stokiometri yang didapat dari *Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)*, kemudian dibandingkan dengan karakteristik HA 200 Jepang. Karakteristik kimia hidroksiapatit sintesis kalsit dilihat menggunakan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* yang dicocokkan dengan karakteristik kimia kalsit dan HA 200 Jepang.

Metode Penelitian

Kalsit dikalsinasi dengan memanaskan kalsit dalam oven dengan kenaikan temperatur bertahap 3°C per menit hingga mencapai suhu 900°C kemudian dipertahankan selama 2 jam. Selanjutnya membuat larutan *diamonium hydrogen phosphate* (DHP) 0,5 M dengan cara melarutkan serbuk DHP 132 M

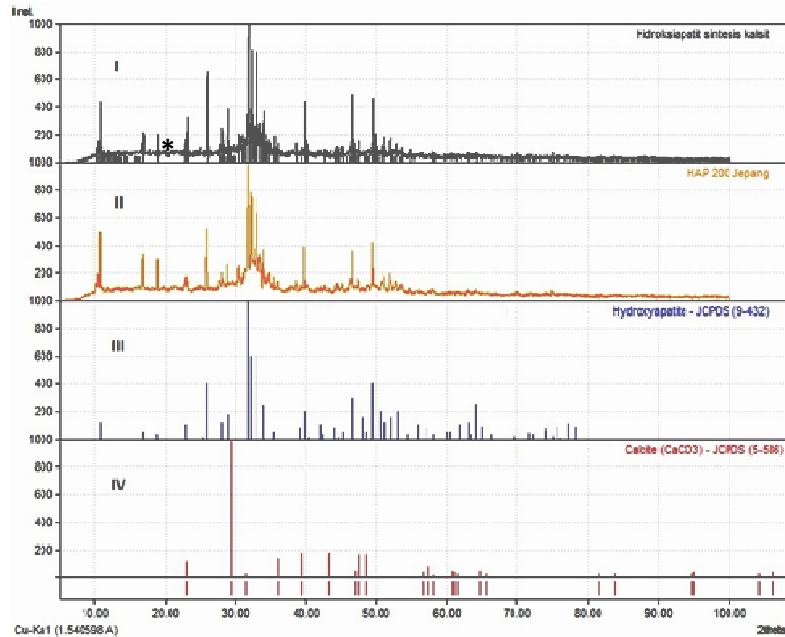
sebanyak 66 gr dalam akuades sebanyak 1 liter kemudian dicampur dengan *magnetic stirrer*. Serbuk kalsit yang sudah dikalsinasi sebanyak 0,5 gr dicampur dengan larutan DHP 0,5 M sebanyak 40 ml di dalam wadah teflon dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit kemudian dipanaskan dengan *microwave* pada daya 400 watt selama 20 menit. Larutan yang didapat disaring dengan kertas saring dan dibilas dengan akuades. Endapan yang didapat kemudian dikeringkan dalam inkubator selama 5 jam pada suhu 50°C. Ulangi tahap diatas hingga didapatkan 6 gram serbuk hidroksiapatit sintesis kalsit.

Hasil yang sudah dikeringkan dan HA 200 Jepang kemudian di uji dengan XRD dengan cara 5 gram sampel hidroksiapatit sintesis kalsit dicetak dan dipress pada wadah sampel. Sampel dikarakterisasi menggunakan alat *Advanced X-Ray Diffractometer-Bruker AXS model D8* dengan logam target Cuprum (Cu) yang memiliki panjang gelombang 15.4060 Å, 40 kV, 40 mA dan sudut peninaran 2theta dimulai dari 0° sampai 90°. Hasil yang tampak pada monitor alat selanjutnya dilakukan interpretasi hasil.

Uji FTIR dilakukan dengan cara Mempersiapkan sampel 1 gram sampel hidroksiapatit sintesis kalsit. Sampel dimasukkan pada tempat sampel kemudian dipress. Sampel diletakkan pada alat FTIR merk *PerkinElmer* dengan jangkauan 4000 – 400 cm⁻¹ untuk melihat ikatan molekul-molekul yang dimiliki hidroksiapatit sintesis kalsit. Hasil yang tampak pada monitor alat selanjutnya dilakukan interpretasi hasil.

Hasil Penelitian

Berdasarkan karakterisasi menggunakan XRD didapatkan hasil sebagai berikut :



Gambar 1. Hasil Karakterisasi XRD Hidroksiapatit Sintesis Kalsit (I), HA 200 Jepang (II), Hidroksiapatit Stokiometri JCPDS 9-432 (III), Kalsit Stokiometri JCPDS 5-586 (IV).
Keterangan: Tanda bintang menunjukkan puncak kalsit pada hidroksiapatit sintesis kalsit

Tabel 1. Posisi puncak data XRD

2 theta (°)	Intensitas			
	HA-K	HA-S	HA 200 Jepang	K-S
10.7600	324	120	327	-
16.8320	193	70	223	-
25.8790	613	40	438	-
28.8990	135	180	142	-
31.7380	1182	1000	1000	-
32.1840	774	600	725	-
32.8953	760	600	683	-
34.0480	202	250	211	-
23.0220	270	-	-	120

Keterangan:

HA-K: Hidroksiapatit sintesis kalsit

HA-S: Hidroksiapatit stokiometri

K-S : Kalsit stokiometri

Tabel 2. Data hasil analisa kuantitatif.

Hasil analisa	HA-K	HA-S	HA 200 Jepang
Bentuk	heksagonal	heksagonal	heksagonal
Kisi	a = 9.4081 Å c = 6.8887 Å	a = 9.423 Å c = 6.875 Å.	a = 9.4166 Å c = 6.8745 Å

Keterangan:

HA-K : Hidroksiapatit sintesis kalsit

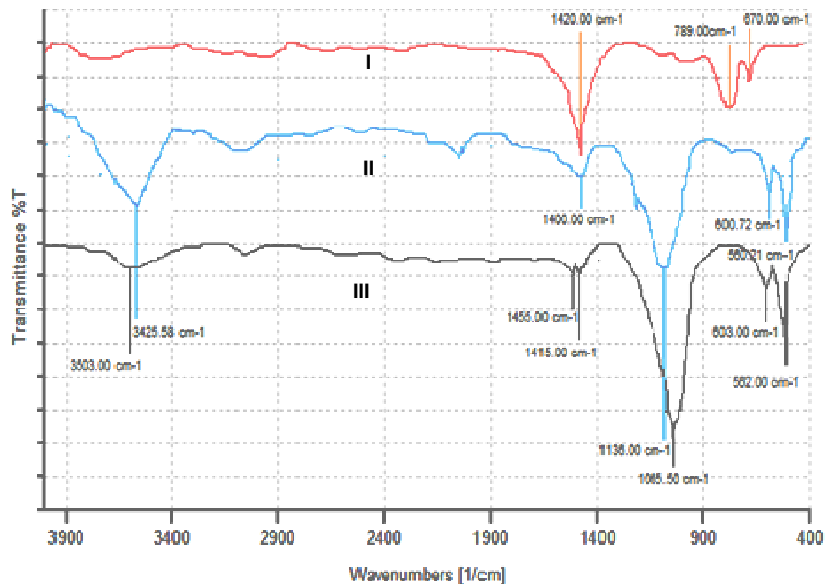
HA-S : Hidroksiapatit stokiometri

Pada penelitian ini adanya hidroksiapatit stokiometri dan kalsit stokiometri merupakan standar yang dimiliki alat penelitian bersumber dari data *Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)*. Data standar dari JCPDS merupakan data yang secara otomatis muncul apabila senyawa yang diuji memiliki kemiripan dengan data standar.

Hasil analisa grafik yang didapatkan dari karakterisasi XRD pada gambar 1 dan tabel 1 menunjukkan adanya puncak utama yang identik dengan puncak utama yang dimiliki hidroksiapatit stokiometri (JCPDS 09-432) dan HA 200 Jepang. Hidroksiapatit sintesis kalsit memiliki puncak utama dengan intensitas tertinggi yang identik dengan hidroksiapatit stokiometri dan HA 200 Jepang pada nilai 2θ sebesar $25,879^\circ$, $31,7380^\circ$, $32,8953^\circ$, dan $34,048^\circ$. Selain itu didapatkan puncak kalsit (CaCO_3) stokiometri pada grafik hidroksiapatit sintesis kalsit dengan puncak $23,0220^\circ$. Berdasarkan hasil analisa tersebut dapat diketahui

komposisi hidroksiapatit sintesis kalsit secara kualitatif identik dengan hidroksiapatit stokiometri dan HA 200 Jepang. Selain itu juga didapatkan informasi tentang kemurnian hidroksiapatit sintesis kalsit, dimana ditemukannya kalsit pada hidroksiapatit sintesis kalsit menunjukkan adanya pengotor dan dapat berpengaruh terhadap kemurniannya.

Secara kuantitatif pada tabel 2 didapat informasi tentang struktur kristal hidroksiapatit sintesis kalsit yaitu bentuk kristal hidroksiapatit sintesis kalsit identik dengan hidroksiapatit stokiometri dan HA 200 Jepang yaitu berbentuk heksagonal. Hal ini dikarenakan parameter kisi kristal hidroksiapatit sintesis kalsit ($a = 9.4081 \text{ \AA}$ $c = 6.8887 \text{ \AA}$) memiliki parameter kisi yang identik dengan parameter kisi kristal hidroksiapatit stokiometri ($a = 9.423 \text{ \AA}$ dan $c = 6.875 \text{ \AA}$) dan HA 200 Jepang ($a = 9.4166 \text{ \AA}$ dan $c = 6.8745 \text{ \AA}$). Berdasarkan karakterisasi FTIR didapatkan hasil sebagai berikut:



Gambar 2. Grafik hasil karakterisasi FTIR kalsit (I), HA 200 Jepang (II), dan hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selo Giri Mas, Sidoarjo (III)

Tabel 3. Data puncak grafik hasil karakterisasi

Jenis Ion	Panjang Gelombang (cm ⁻¹)		
	Kalsit	HA-K	HA 200 Jepang
Karbonat (CO ₃ ²⁻)	670,00	1415,00	1400,00
	789,00	1455,00	
	1420,00		
Fosfat (PO ₄ ³⁻)		562,00	560,21
		603,00	600,72
		1065,50	1136,00
Hidroksil (OH ⁻)		3503,00	3425,58

Keterangan:

HA-K : Hidroksiapatit sintesis kalsit

Grafik kalsit pada gambar 2 (I) dan data puncak FTIR pada tabel 3 menunjukkan adanya tiga puncak yang merupakan puncak dari ion karbonat (CO₃²⁻) yaitu pada 670 cm⁻¹, 789 cm⁻¹ dan 1420 cm⁻¹, dimana ion karbonat (CO₃²⁻) juga muncul pada grafik hidroksiapatit sintesis kalsit yaitu pada 1415 cm⁻¹ dan 1455 cm⁻¹. Grafik hidroksiapatit sintesis kalsit pada gambar 4.2 (II) dan data puncak FTIR pada tabel 4.3 juga menunjukkan adanya ion lain yang terdapat pada sampel yaitu ion fosfat (PO₄³⁻) pada 1065,5 cm⁻¹, 603 cm⁻¹, dan 562 cm⁻¹ dalam bentuk pita belah dan ion hidroksil (OH⁻) pada 3503 cm⁻¹. Data puncak ion fosfat dan ion hidroksil tersebut identik dengan data puncak HA 200 Jepang yang menunjukkan ion fosfat muncul pada 1136,00 cm⁻¹, 560,21 cm⁻¹, dan 600,72 cm⁻¹ serta ion hidroksil pada 3425,58 cm⁻¹. Berdasarkan hasil analisis tersebut didapatkan informasi bahwa gugus fungsi dan senyawa penyusun hidroksiapatit sintesis kalsit identik dengan gugus fungsi dan senyawa penyusun HA 200 Jepang.

Pembahasan

Berdasarkan hasil analisa grafik XRD, secara kualitatif didapatkan pola grafik hidroksiapatit sintesis kalsit yang identik dengan pola grafik hidroksiapatit stokiometri (JCPDS 09-432) dan HA 200 Jepang,

namun masih ditemukan puncak yang dimiliki oleh grafik kalsit stokiometri (JCPDS 05-856). Hasil analisa XRD tersebut diperkuat dengan hasil analisa dari grafik FTIR hidroksiapatit sintesis kalsit yang menunjukkan masih adanya senyawa karbonat pada hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo.

Ditemukannya kalsit (CaCO₃) dalam hidroksiapatit diduga berasal dari tidak sempurnanya reaksi *diamonium hidrogen phosphat* (DHP) dalam mengubah kalsit menjadi hidroksiapatit. Sebelum diubah menjadi hidroksiapatit, kalsit dikalsinasi terlebih dahulu untuk mendapatkan senyawa kalsium oksida (CaO) kemudian senyawa CaO direaksikan dengan DHP dan dipanaskan dengan *microwave* untuk mendapatkan senyawa hidroksiapatit. Apabila dilihat dari proses tersebut, ditemukannya kalsit dalam hidroksiapatit dapat disebabkan oleh dua hal. Pertama, jumlah DHP dalam larutan tidak dapat mengubah serbuk CaO secara keseluruhan. Kedua, tidak tepatnya suhu dan waktu pemanasan sehingga reaksi antara DHP dengan CaO tidak berlangsung dengan baik. CaO dalam ukuran serbuk yang besar tidak dapat dirubah secara keseluruhan menjadi hidroksiapatit dengan temperatur pemanasan yang rendah, sehingga

dibutuhkan waktu pemanasan yang lebih lama atau suhu pemanasan yang lebih tinggi. Kedua hal tersebut menyebabkan di dalam hidroksiapatit masih terkandung CaO yang dapat mengikat CO₂ dari udara dan menyebabkan terbentuknya kalsit.^{8,9}

Berdasarkan grafik karakterisasi XRD, kalsit ditemukan dalam hidroksiapatit sintesis kalsit dengan intensitas puncak yang rendah dan bukan merupakan puncak tertinggi dari kalsit. Kalsit dalam intensitas yang tinggi pada hidroksiapatit akan menghambat pembentukan kristal hidroksiapatit. Hal ini berpengaruh pada derajat kristalinitas dan kemurnian hidroksiapatit dan menyebabkan hidroksiapatit yang dihasilkan bersifat amorf. Apabila kalsit ditemukan dalam intensitas yang rendah dapat dikatakan derajat kristalinitas dan kemurnian hidroksiapatit mendekati 100%.⁵

Grafik XRD hidroksiapatit sintesis kalsit juga menunjukkan derajat kristalinitas yaitu pada 2theta sebesar 31,7380° dengan intensitas sebesar 1.182. Derajat kristalinitas hidroksiapatit dapat dilihat pada tingginya intensitas dan lebar puncak pada pola difraksi. Semakin tinggi intensitas puncak dan semakin sempit puncak maka semakin tinggi kristalinitas hidroksiapatit.¹⁰

Derajat kristalinitas dari hidroksiapatit sintesis kalsit juga dapat dilihat dengan hasil analisa data FTIR yang menunjukkan adanya ion fosfat (PO₄³⁻) pada bilangan gelombang 1065,5 cm⁻¹, 603 cm⁻¹, dan 562 cm⁻¹ dengan intensitas tinggi. Diantara gelombang 603 cm⁻¹ dan 562 cm⁻¹ pola pita membentuk bentuk pita belah dan identik dengan pita yang dimiliki HA 200 Jepang. Ion fosfat dapat ditemukan pada hidroksiapatit dalam 4 mode vibrasi, yaitu:

- 1) Vibrasi *stretching* (v1), dengan bilangan gelombang sekitar 956 cm⁻¹.
- 2) Vibrasi *bending* (v2), dengan bilangan gelombang sekitar 363 cm⁻¹.
- 3) Vibrasi asimetri *stretching* (v3), dengan bilangan gelombang sekitar 1030 sampai 1090 cm⁻¹.
- 4) Vibrasi antisimetri *bending* (v4), dengan bilangan gelombang sekitar 562 sampai 603 cm⁻¹ dalam bentuk pita belah dan merupakan pita terkuat.

Derajat kristalinitas hidroksiapatit sintesis kalsit ditandai oleh pita v4 dalam bentuk belah dengan puncak 562 dan 603 cm⁻¹. Kadar belah pita absorpsi fosfat v4 menunjukkan kandungan fase kristal (derajat kristalinitas) apatit dalam sampel yang dipengaruhi oleh intensitas ion karbonat. Semakin tinggi intensitas ion karbonat dalam sampel hidroksiapatit maka pita absorpsi fosfat v4 akan berbentuk kontinu dan semakin rendah intensitas ion karbonat maka pita absorpsi fosfat v4 akan berbentuk belah dan sampel bersifat kristalin.¹¹

Semakin kristalin (derajat kristalinitas tinggi) suatu bahan maka dapat diindikasikan semakin besar pula ukuran butir kristal bahan tersebut yang berarti semakin kecil mikroporositas yang ada pada bahan. Mikroporositas pada suatu bahan berpengaruh pada sifat mekanik bahan sehingga bahan dengan mikroporositas kecil memiliki sifat mekanik yang lebih baik. Derajat kristalinitas hidroksiapatit juga berpengaruh pada aktifitas sel. Berdasarkan penelitian, hidroksiapatit berfase kristalin meningkatkan jumlah sel pluripotensial yang terserap pada proses *osteoinduksi* dan sel-sel tersebut berkembang lebih baik pada proses *osteokonduksi*.¹²

Hasil analisa data FTIR juga didapatkan adanya ion OH⁻ pada

hidroksiapatit sintesis kalsit dengan bilangan gelombang 3503 cm^{-1} dengan intensitas rendah dan puncak landai. Hasil analisa FTIR pada HAP 200 Jepang juga menunjukkan adanya ion OH^- pada bilangan gelombang 3425 cm^{-1} . Ion OH^- muncul disekitar bilangan gelombang 3400 cm^{-1} dan apabila muncul dalam intensitas rendah menunjukkan terdapat sedikit kandungan H_2O sehingga sampel sudah benar-benar kering.¹¹

Berdasarkan analisa data XRD secara kuantitatif, hidroksiapatit sintesis kalsit memiliki parameter kisi dan bentuk yang identik dengan parameter kisi dan bentuk hidroksiapatit stokiometri (JCPDS 09-432) dan HA 200 Jepang.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo dapat dikatakan sebagai hidroksiapatit. Hal ini didasarkan pada hasil penelitian menggunakan karakterisasi XRD didapatkan sifat yang identik antara hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo dengan hidroksiapatit stokiometri dan HA 200 Jepang dan hasil karakterisasi FTIR pada hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo mengindikasikan adanya ion-ion fosfat dan hidroksil yang identik dengan ion-ion fosfat dan hidroksil HA 200 Jepang dengan ditemukannya puncak ion karbonat. Selain itu, perlu dilakukan pengujian lebih lanjut untuk meningkatkan kualitas hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo dengan cara merubah suhu pemanasan atau merubah perbandingan kalsium dan fosfat. Disamping itu juga perlu dilakukan uji-uji lain seperti uji sifat mekanik dan uji biokompatibilitas atau menggunakan alat karakterisasi

yang lain seperti *X-Ray Fluorescence (XRF)* atau *Atomic Absorbtion Spectrophotometry (AAS)* dan pembuatan *scaffold* hidroksiapatit sintesis kalsit PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo yang pada akhirnya dapat diaplikasikan sebagai *bone graft*.

Daftar Pustaka

1. Carranza FA. *Clinical Periodontology*. Philadelphia: WB. Saunders, Co; 2006.
2. Reksoprojo S. *Kebutuhan Biomaterial di Indonesia: The 1st Indonesian Tissue Bank Scientific Meeting & workshop on Biomaterial Application*; 2001: 19-24.
3. Park J, Lakes RS. *Biomaterials : An Introduction*. Berlin, Germany : Springer; 2007.
4. Bronzino JD. *Tissue Engineering and Artificial Organs 3rd Edition*. CRC Press; 2006.
5. Herliansyah MK. *Produksi Hydroksiapatite Bone Graft dari Bahan Baku Alami Lokal Untuk Pengganti Bone Feller Import pada Aplikasi Biomedis*. Yogyakarta : Fakultas Teknik Universitas Gajah Mada; 2010.
6. Madiadipoera T. *Bahan Galian Industri di Indonesia*. Bandung : Direktorat Jendral Geologi dan Sumber Daya Mineral; 1999.
7. Sucofindo. *Report of Analysis : Calcium Carbonate PT. Dwi Selogiri Mas Sidoarjo*. Surabaya: Sucofindo; 2011.
8. Marist Al. *Pelapisan Komposit Hidroksiapatit-Kitosan pada Logam Stainless Steel 316 untuk Meningkatkan Ketahanan Korosi*. Skripsi. Bogor: Institut Pertanian Bogor Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. 2011.
9. Zhang X, Vecchio KS. *Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite rods*. *Journal of*

- Crystal Growth* 2007; 308(1): 133-140.
10. Ningsih RP, Wahyuni N, Destiarti L. Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Kepah (*Polymesoda erosa*) dengan variasi waktu pengadukan. *JKK*. 2014; 3 (1): 22-26.
 11. Soejoko DS, Wahyuni S. Spektroskopi Inframerah Senyawa Kalsium Fosfat Hasil Presipitasi. *Makara, Sains* 2002; 6(3): 117-120.
 12. Hahn BD, Lee JM, Park DS, Choi JJ, Ryu J, Yoon WH, Lee BK, Shin DS, Kim HE. Enhanced bioactivity and biocompatibility of nanostructured hydroxyapatite coating by hydrothermal annealing. *Thin Solid Films* 2011; 519: 2194-2199.