

BAB II DASAR TEORI

2.1 Tinjauan Pustaka

Beberapa penelitian telah menunjukkan sintesis HAp menggunakan serbuk tulang sotong. Prosedur utamanya adalah persiapan cangkang kemudian di mana cangkang tersebut dihaluskan menjadi serbuk. Yuniarti dkk melakukan penelitian ini untuk membandingkan karakterisasi HAP berbahan cangkang sotong yang dikalsinasi 800°C dan 900°C. Menggunakan metode presipitasi dan diuji dengan TGA, AAS, XRD dan FTIR. Hasil uji XRD dari campuran material CaO 0,6M dan KH₂PO₄ 0,36M menunjukkan puncak *peak* pada sudut 25,94°, 32,105°, 33,78° (Yuniarti 2017).

Rachmantio dkk melakukan penelitian hidroksiapatit dengan menggunakan bahan cangkang kerang hijau melalui metode presipitasi. Studi ini meliputi proses kalsinasi pada suhu 800 derajat Celsius dengan variasi durasi penahanan selama 4,5 jam, 5,5 jam, dan 6,5 jam, serta waktu pengendapan mencapai 24 jam. Hasil dari sampel dengan variasi 6,5 jam menunjukkan kondisi paling optimal karena berhasil memproduksi HAp dengan tingkat kristalinitas 95,54%, parameter kisi, dan kemurnian yang tinggi sebesar 81,71%. (Rachmantio and Irfai 2023).

Andrean dkk melakukan penelitian hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal dan *microwave* dengan mevariasikan nilai pH Hasil analisa dari TEM morfologi hidroksiapatit yang dihasilkan seperti batang yang mirip dengan partikel tulang. Pada pH 9 dengan metode hidrotermal didapatkan hasil yang lebih baik pada penyerapan karbonatnya. Ukuran kristal terbesar yang Ditemukan ukuran 30,94 nm dengan perlakuan pH 11 dan waktu penahanan 12 jam. Sementara itu, kristal terbesar yang diperoleh melalui metode microwave adalah 29,20 nm dengan perlakuan pH 11 dan waktu penahanan 36 menit (Castro et al. 2022).

Samsul Alamsyah dan tim melaksanakan penelitian mengenai karakteristik hidroksiapatit yang dihasilkan dari cangkang rajungan dengan membandingkan metode microwave, hidrotermal, dan komersial. Dalam metode microwave, daya diatur pada 400 watt dan waktu penahanan dilakukan selama 3 menit. Berdasarkan hasil pengujian XRD yang dilakukan oleh Samsul dkk, ditemukan hasil terbaik dengan tingkat kemurnian 97.46% dan ukuran kristal 141.44 nm, dengan waktu

penahanan 16 jam pada suhu 160oC. Dari pengamatan SEM, dapat disimpulkan bahwa hidroksiapatit yang diperoleh tidak memiliki keseragaman dan tampak acak (Perwiranegara, Priharyoto Bayuseno, and Ismail 2021).

2.2 Biomaterial

Biomaterial merupakan material yang dirancang untuk berinteraksi langsung dengan jaringan serta fluida dalam tubuh, bertujuan untuk menyembuhkan, memperbaiki, atau mengganti bagian tubuh yang mengalami kerusakan, dan umumnya digunakan sebagai implan. Biomaterial wajib memiliki sifat biokompatibel yang baik sehingga tidak menimbulkan reaksi penolakan dalam tubuh manusia (Mulyani, Nurrobi, and Prajitno 2023).

Biokompatibilitas adalah Kemampuan suatu bahan untuk berinteraksi dengan sel-sel atau jaringan hidup tanpa menimbulkan efek berbahaya, kerusakan, atau reaksi sistem imun ketika diterapkan di area tertentu. Ini mempengaruhi keputusan apakah material tersebut cocok untuk digunakan dalam tubuh, bersamaan dengan karakteristik fisik dan kimia, kemudahan dalam proses, daya tarik visual, serta biaya. Biokompatibilitas biasanya dinilai dari efeknya terhadap jaringan tubuh, seperti potensi racun lokal atau sistemik, risiko alergi, dan kemungkinan memicu kanker. Pengujian biokompatibilitas dilakukan untuk memahami bagaimana material berinteraksi dengan tubuh. Jika material menyebabkan inflamasi, hal ini ditunjukkan oleh peningkatan sel neutrofil di area yang terpapar. Sementara itu, reaksi imun tubuh dapat muncul sebagai penolakan terhadap implan, termasuk alergi atau hipersensitivitas. (Ma'ruf 2018).

Pemilihan logam untuk digunakan dalam implan tergantung pada jenis aplikasinya. Baja tahan karat tipe 316L (SS316L) masih menjadi pilihan yang umum untuk berbagai jenis implan, termasuk implan ortopedi dan gigi. Namun, untuk implan yang memerlukan ketahanan aus yang tinggi, seperti sendi buatan, biasanya digunakan paduan Co-Cr. Material biometrik berbasis polimer banyak dipakai di bidang medis karena memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan implan logam. Kelebihan tersebut meliputi proses pembuatannya yang lebih mudah, sifat fisik dan mekanik yang dapat disesuaikan, serta biaya yang lebih terjangkau. Biopolimer terbagi menjadi dua jenis:

- 1) Non-absorbabel: Contohnya akrilik, nilon, yang tidak terurai dalam tubuh.
- 2) Absorbabel: Seperti asam poliglikolat dan asam poliaktat, yang dapat terurai secara alami dalam tubuh

Biomaterial bisa berbentuk padat, gel, atau lapisan tipis yang melapisi permukaan implan logam, dengan sifat kekuatan dan fisik yang bisa disesuaikan sesuai kebutuhan. Salah satu perkembangan terbaru adalah penggunaan polimer yang dapat diserap tubuh sebagai pembawa obat pada ring jantung (*drug-eluting stent*) (Hendra Hermawan 2019).

Biomaterial berbahan keramik atau biokeramik telah memberikan dampak besar dalam aplikasi biomedis, seperti pada implan, karena sifatnya yang cocok dengan tubuh. Biokeramik ini terbagi menjadi tiga jenis utama.:

- 1) Biokeramik inert: Contohnya zirconia, alumina, aluminium nitrida, dan karbon, yang tidak bereaksi dengan tubuh
- 2) Biokeramik aktif: Seperti hidroksiapatit dan bioglas, yang dapat merangsang pertumbuhan jaringan.
- 3) Biokeramik *biodegradable*: Seperti kalsium aluminat dan kalsium fosfat, yang dapat terurai secara alami dalam tubuh manusia.

Sifat yang tidak reaktif (inert), kekuatan tekanan yang tinggi, dan penampilan yang bagus, sehingga sangat cocok digunakan untuk membuat mahkota gigi buatan. Berbagai jenis biokeramik juga digunakan sebagai lapisan pada implan logam, seperti nitrida, karbon mirip berlian, serta material baru seperti bioglas dan hidroksiapatit. Biokomposit, atau biomaterial komposit, terdiri dari dua atau lebih komponen atau fase yang tidak sama, baik di tingkat mikro maupun makro. Biokomposit dapat disusun untuk mencapai beragam karakteristik mekanik dan biologis, tetapi proses pembuatannya sering kali menghadapi tantangan akibat desain yang kompleks dan banyak faktor yang perlu diperhitungkan.

Komposit memiliki potensi untuk mengatur sifat material sehingga memungkinkan adanya perpaduan antara kekakuan, kekuatan, ketangguhan, dan ringan secara bersamaan. Contoh lain dari biomaterial komposit mencakup implan ortopedi dengan struktur berpori, tambalan gigi, dan semen tulang (resin polietilen yang diperkuat dengan akrilik) (Hendra Hermawan 2019).

2.3 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit Adalah biomaterial yang banyak diterapkan, khususnya dalam area biomedis. Kajian mengenai material ini terus meningkat karena keuntungannya, seperti pemanfaatannya sebagai pengisi tulang, pelapis untuk implan bioaktif, dan dalam sistem perbaikan tulang. Hidroksiapatit memiliki karakteristik yang dapat beradaptasi dengan tubuh, mampu berintegrasi dengan jaringan tulang, serta mendukung proses penyembuhan tulang yang terluka. Hidroksiapatit bersifat tidak beracun, tidak memicu peradangan, dan memiliki komposisi kimia yang hampir sama dengan tulang, memberikan kontribusi 60-70% terhadap fase mineral di dalam tulang manusia. Semua karakteristik ini menjadikannya aman digunakan sebagai bahan implan, dengan kemampuan membangun ikatan cepat dengan tulang dan mendorong pertumbuhan tulang baru, sekaligus memiliki mekanik yang mirip dengan tulang. (Saikaew, Asawamenakul, and Buranarach 2014) (Watson et al. 2016).

2.4 Metode Sintesis Hidroksiapatit

Hidroksiapatit dapat dibuat dengan berbagai metode, seperti *sol-gel*, *mechanochemical*, *microwave*, *presipitasi*, *hidrotermal*, *emulsi*, dan metode kering (*solid state*). Setiap metode ini menghasilkan hidroksiapatit dengan karakteristik yang berbeda, seperti bentuk, ukuran butir, stoikiometri, dan struktur kristalnya (Anitha, Hareesh 2014). Tabel 2.1 memperlihatkan kelebihan dan kekurangan dari berbagai pendekatan dalam sintesis hidroksiapatit.

Tabel 2. 1 Analisis perbandingan metode sintesis hidroksiapatit (Anitha, Hareesh 2014).

Metode	General remarks	Kelebihan	Kekurangan
<i>Precipitation</i>	-Ukuran butir bertambah seiring dengan meningkatnya suhu sintering -Ukuran butir berkisar antara 7,7 nm hingga 59,0 nm.	-Murah -Ukuran nano dari hidroksiapatit (HAp) biasanya berada dalam rentang 1 hingga 100 nm	-Morfologi Hap beragam -kristalinitas yang rendah

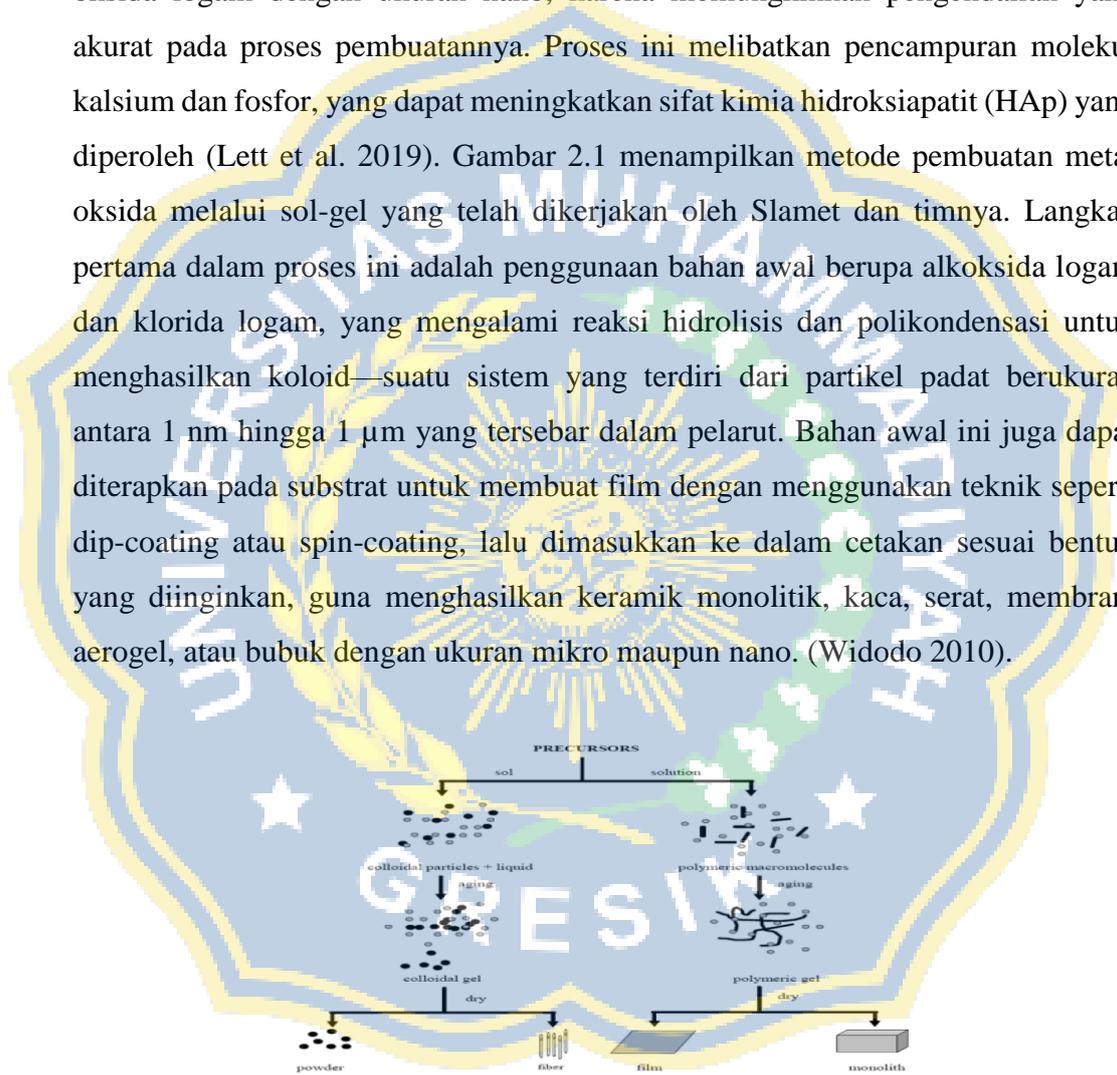
		-Jumlah bahan kimia yang sedikit	
Emulsion	<p>-Kristalinitas meningkat seiring dengan naiknya suhu pemanasan</p> <p>-Ukuran partikel berkisar antara 200 hingga 1300 μm</p> <p>-Rasio Ca/P berkisar antara 1,5 hingga 1,2</p>	-Fasa HAp memiliki tingkat kemurnian yang tinggi	<p>-Biaya yang tinggi</p> <p>-Banyak bahan kimia</p> <p>-Non-stoikiometri</p> <p>-Kristalinitas yang rendah</p>
Hidrotermal	<p>-Morfologi hidroksiapatit (HAp) berbentuk seperti batang (<i>rod-like</i>) dan memiliki bentuk kristal heksagonal</p> <p>-Rasio Ca/P adalah 1.67</p>	<p>-kristalinitas hidroksiapatit (HAp) yang tinggi</p> <p>-hidroksiapatit (HAp) stoikiometri</p>	-Biaya yang tinggi
Sol-gel	<p>-Rasio Ca/P dipengaruhi oleh suhu</p> <p>-Ukuran kristal berkisar antara 20 hingga 60 nm</p> <p>-Rasio Ca/P berkisar antara 1,66 hingga 1,77.</p>	<p>-Ukuran hidroksiapatit (HAp) dalam bentuk nano berkisar antara 1 nm hingga 100 nm.</p> <p>-Fasa (HAp) memiliki</p>	-Morfologi HAp bervariasi

		kemurnian yang tinggi	
<i>Solid-state</i>	<p>-Suhu kalsinasi memiliki pengaruh besar terhadap ukuran dan bentuk hidroksiapatit (HAp).</p> <p>-Rasio Ca/p adalah 1.67</p>	<p>-Harga yang terjangkau</p> <p>-Ukuran hidroksiapatit (HAp) dalam bentuk mikro biasanya berkisar antara 1 hingga 100 mikrometer (μm)</p> <p>-Jumlah bahan kimia yang digunakan sedikit</p>	<p>-Fasa kemurnian hidroksiapatit (HAp) rendah</p> <p>-Kristalinitas tinggi terjadi pada suhu sintering yang tinggi</p>
<i>Microwave</i>	<p>-Morfologi memiliki bentuk yang mirip dengan bunga</p> <p>-Rasio Ca/P adalah 1,67</p>	<p>-Waktu sintesis pendek</p> <p>-Hidroksiapatit (HAp) memiliki fasa kemurnian yang tinggi</p>	<p>-Menggunakan campuran larutan tertentu</p>
<i>Mechanochemical</i>	<p>-Ukuran partikel semakin kecil seiring dengan meningkatnya durasi aktivasi mekanik</p> <p>-Ukuran partikel rata-rata adalah 25nm</p>	<p>-Proses produksi yang mudah dan dilakukan pada suhu kamar</p> <p>-Harga yang terjangkau</p> <p>-Ukuran hidroksiapatit (HAp) dalam</p>	<p>-Kemurnian yang rendah</p> <p>-Kristalinitas meningkat pada suhu sintering yang tinggi</p> <p>-Non-stoikiometri</p>

		bentuk nano biasanya berkisar antara 1 hingga 100 nm.	
--	--	--	--

2.4.1 Metode *Sol-gel*

Metode sol-gel adalah teknik yang sangat efisien untuk menghasilkan material oksida logam dengan ukuran nano, karena memungkinkan pengendalian yang akurat pada proses pembuatannya. Proses ini melibatkan pencampuran molekul kalsium dan fosfor, yang dapat meningkatkan sifat kimia hidroksiapatit (HAp) yang diperoleh (Lett et al. 2019). Gambar 2.1 menampilkan metode pembuatan metal oksida melalui sol-gel yang telah dikerjakan oleh Slamet dan timnya. Langkah pertama dalam proses ini adalah penggunaan bahan awal berupa alkoksida logam dan klorida logam, yang mengalami reaksi hidrolisis dan polikondensasi untuk menghasilkan koloid—suatu sistem yang terdiri dari partikel padat berukuran antara 1 nm hingga 1 μm yang tersebar dalam pelarut. Bahan awal ini juga dapat diterapkan pada substrat untuk membuat film dengan menggunakan teknik seperti dip-coating atau spin-coating, lalu dimasukkan ke dalam cetakan sesuai bentuk yang diinginkan, guna menghasilkan keramik monolitik, kaca, serat, membran, aerogel, atau bubuk dengan ukuran mikro maupun nano. (Widodo 2010).

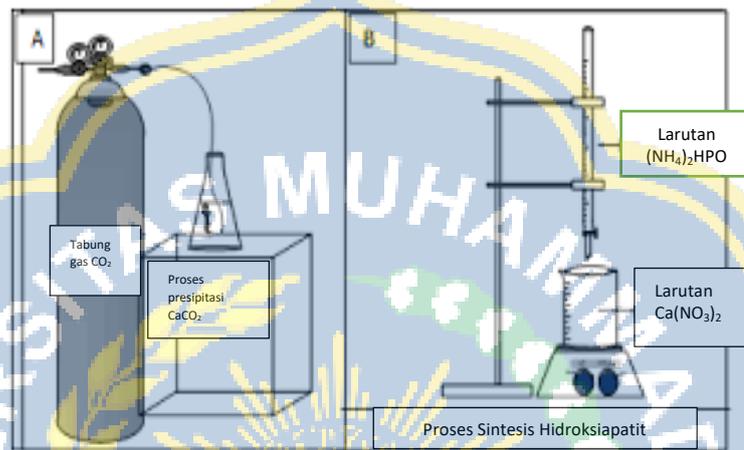


Gambar 2.1 Skema umum proses Pembuatan *sol gel* (Widodo 2010)

2.4.2 Metode *Precipitation*

Metode presipitasi memang merupakan metode yang banyak digunakan dalam sintesis hidroksiapatit (HAp) karena biaya yang relatif rendah serta kemudahan dalam prosesnya. Penelitian yang dilakukan oleh tiffani dkk dengan bahan cangkang telur ayam ras sebagai sumber Ca, HNO₃ (merck), NH₄OH 33%

(merck), gas CO₂, kertas pH, aquades dan (NH₄)₂HPO₄ (merck) dan diperoleh HAp terbaik pada kondisi konsentrasi pelarut HNO₃ 0,5 M dan rasio mol Ca/P reaktan 1,77. Pada kondisi ini memiliki ukuran partikel sebesar 40,38 nm, luas permukaan 3,606 m² /g, dan morfologi HAp berbentuk agglomerat. Gambar 2.2 menunjukkan skema pembuatan hidroksiapatit dengan metode precipitation yang telah dilakukan. Nilai pH dijaga pada nilai 10-1, pada suhu 30°C dan stokiometri Ca/P diatur pada nilai 1,57; 1,67; dan 1,77 (Tiffani Qalbi, Yelmida Azis 2018).



Gambar 2.2 Skema sintesis hidroksiapatit metode *precipitation* (Tiffani Qalbi, Yelmida Azis 2018)

2.4.3 Metode *Emulsi*

Metode *emulsi* merupakan salah satu pendekatan dalam sintesis hidroksiapatit (HAp) yang memanfaatkan campuran heterogen dari dua atau lebih cairan yang tidak saling bercampur. Dalam metode ini, biasanya digunakan dua jenis emulsi:

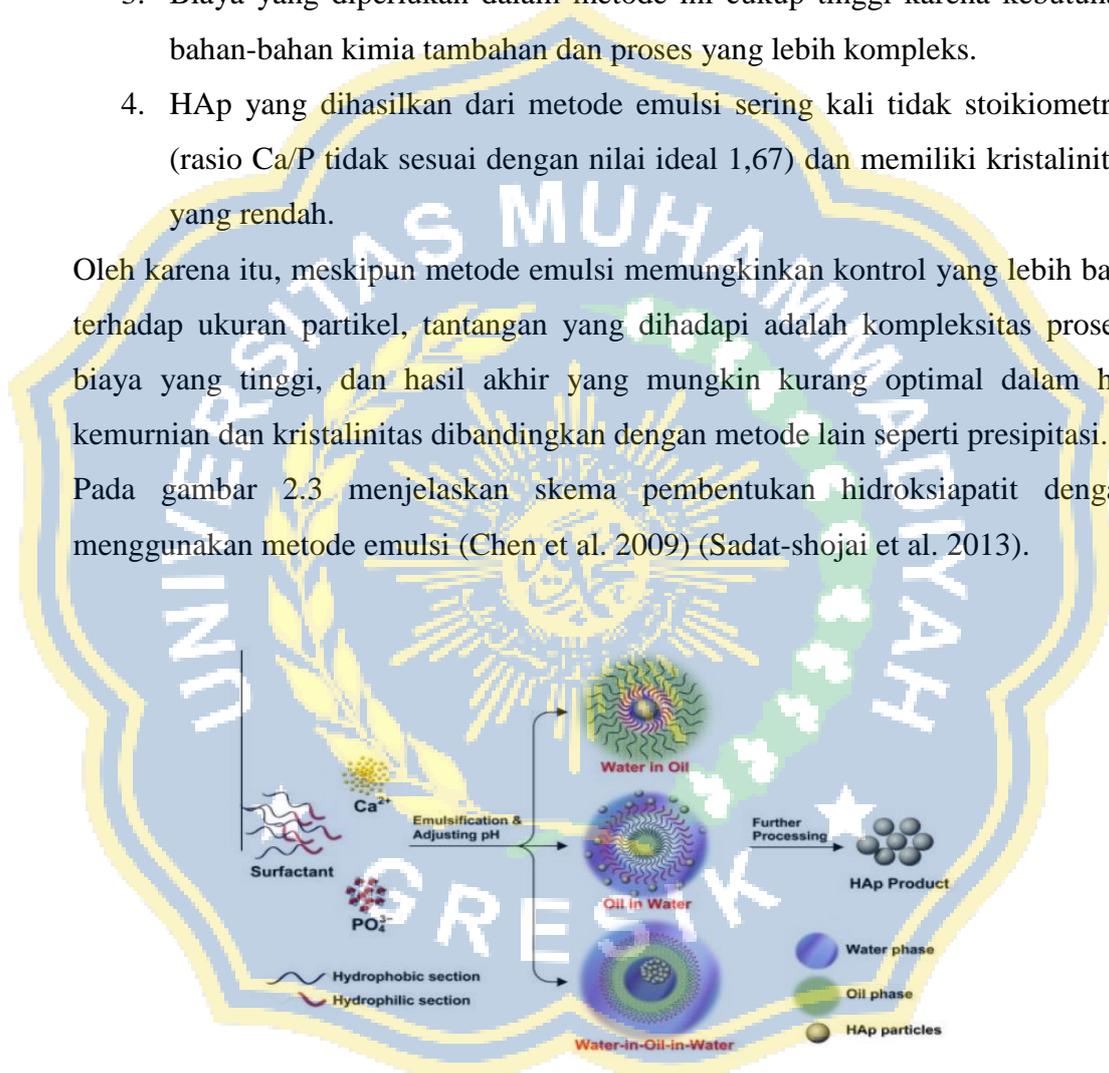
1. *Water-in-Oil* (W/O): Air didispersikan dalam minyak.
2. *Oil-in-Water* (O/W): Minyak didispersikan dalam air, dan ini yang lebih umum digunakan dalam pembuatan HAp.

Proses sintesis menggunakan emulsi bergantung pada tabrakan antar tetesan yang mengandung reaktan, yang menyebabkan terbentuknya partikel hidroksiapatit. Metode ini memungkinkan pembentukan partikel HAp dengan ukuran nano hingga mikro, tergantung pada ukuran tetesan air yang menjadi domain reaksi. Istilah "mikroemulsi" sering digunakan ketika ukuran tetesan lebih kecil, dan metode ini sangat efektif dalam menghasilkan material yang berukuran sangat kecil dan homogen.

Namun, metode ini memiliki beberapa kelemahan:

1. Temperatur kalsinasi dan sintering diperlukan untuk meningkatkan kristalinitas HAp yang terbentuk, yang berarti prosesnya lebih kompleks dan memakan waktu lebih lama.
2. Metode ini memerlukan banyak bahan kimia, terutama surfaktan dan minyak, yang digunakan untuk membentuk dan menstabilkan emulsi.
3. Biaya yang diperlukan dalam metode ini cukup tinggi karena kebutuhan bahan-bahan kimia tambahan dan proses yang lebih kompleks.
4. HAp yang dihasilkan dari metode emulsi sering kali tidak stoikiometrik (rasio Ca/P tidak sesuai dengan nilai ideal 1,67) dan memiliki kristalinitas yang rendah.

Oleh karena itu, meskipun metode emulsi memungkinkan kontrol yang lebih baik terhadap ukuran partikel, tantangan yang dihadapi adalah kompleksitas proses, biaya yang tinggi, dan hasil akhir yang mungkin kurang optimal dalam hal kemurnian dan kristalinitas dibandingkan dengan metode lain seperti presipitasi. Pada gambar 2.3 menjelaskan skema pembentukan hidroksiapatit dengan menggunakan metode emulsi (Chen et al. 2009) (Sadat-shojai et al. 2013).



Gambar 2.3 Skema sintesis hidroksiapatit metode emulsi (Sadat-shojai et al. 2013).

2.4.4 Metode *Mechanochemical*

Sintesis mekanokimia merupakan teknik yang memadukan proses mekanik dan kimiawi pada tingkat molekul untuk menciptakan material dengan karakteristik spesifik. Metode ini dapat dilaksanakan dalam berbagai keadaan, misalnya dengan

memanfaatkan atmosfer reaktif (ball milling reaktif [BM]), pada suhu yang sangat rendah (cryomilling), atau menggunakan pelarut. Di samping itu, faktor-faktor seperti lama waktu milling, perbandingan berat bubuk terhadap bola, temperatur, frekuensi milling, tipe atmosfer, dan tekanan gas juga dapat diatur untuk memengaruhi hasil akhirnya. Bergantung pada pengaturan tersebut, berbagai jenis material dapat dihasilkan, seperti fase metastabil, fase tekanan tinggi, atau fase amorf yang tidak teratur. Proses ini memungkinkan pembuatan material dengan butiran ultrafine, struktur nano, dan komposisi yang merata. Karena kemampuannya menghasilkan material nano dengan kualitas tinggi, sintesis mechanochemical sangat fleksibel dan cocok untuk berbagai aplikasi, termasuk pembuatan keramik, material komposit, dan bahan dengan sifat unik. Pada Gambar 2.4 menunjukkan skema pembuatan hidroksiapatit dengan metode mechanochemical.



Gambar 2.4 Skema pembuatan hidroksiapatit metode *mechanochemical*

2.4.5 Metode *Solid-state*

Metode *solid-state* adalah salah satu metode sintesis material tradisional yang sering dipakai, terutama untuk menciptakan bahan keramik atau padatan dengan struktur kristal. Proses ini bergantung pada difusi ionik antar bahan baku yang berbentuk serbuk padat. Karena difusi ini berlangsung sangat lambat pada suhu kamar, dibutuhkan suhu tinggi (sering kali lebih dari 1250°C) agar reaksi dapat berlangsung dengan baik. Walaupun metode ini dianggap kurang efisien karena memerlukan temperatur yang tinggi dan proses yang panjang, metode ini cukup sederhana dan sering digunakan. Untuk memastikan ukuran dan distribusi partikel yang tepat, langkah pertama adalah mencampurkan bahan dengan aditif

seperti silikon dioksida, alumina, fluorida, serta bahan pengikat seperti PVA dan pelarut organik seperti aseton. Campuran tersebut diolah melalui metode ball milling sampai menjadi pasta. Setelah itu, pasta yang dihasilkan dikeringkan hingga berubah menjadi serbuk. Selanjutnya, serbuk itu dikompresi menjadi pelet menggunakan teknik pengepresan panas atau dingin dengan tekanan mencapai 135 MPa. Terakhir, pelet disinter pada temperatur hingga 1250°C untuk memformulasikan kristal dari bahan tersebut. Pada Gambar 2.5, terdapat skema pembuatan hidroksiapatit menggunakan metode solid-state. (Cox et al. 2015);(Sadat-shojai et al. 2013).



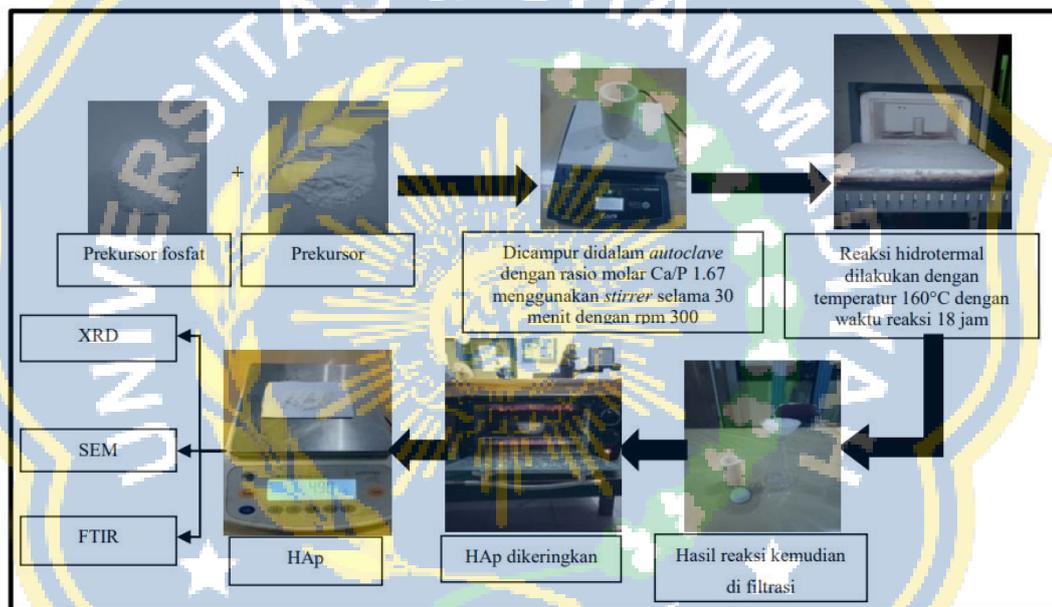
Gambar 2.5 Skema pembuuatan hidroksiapatit metode *solid-state*.

2.4.6 Metode *Hidrotermal*

Metode yang kamu deskripsikan adalah sintesis hidrotermal, Salah satu teknik yang sering diterapkan dalam pembuatan bahan keramik, termasuk hidroksiapatit. Prosedur ini melibatkan penggunaan pelarut yang dipanaskan dalam wadah tertutup (autoklaf) pada suhu yang melebihi titik didih air di bawah tekanan tinggi yang terbentuk secara alami. Teknik ini sangat bergantung pada tekanan uap air dan temperatur tinggi untuk mengatur perkembangan kristal serta penciptaan bahan. Pada suhu yang tinggi, karakteristik pelarut dan reaktan (seperti tingkat kelarutan) mengalami perubahan, sehingga variabel eksperimen bisa lebih mudah dikelola. Hal ini menyebabkan reaksi dapat diprediksi dengan lebih baik karena proses pembentukan inti kristal, pertumbuhan, dan pematangan dapat disesuaikan sesuai kebutuhan (Cox et al. 2015).

Dalam sintesis hidroksiapatit (HAp) menggunakan metode hidrotermal, beberapa variabel kunci seperti suhu hidrotermal, waktu reaksi, rasio Ca/P, dan pH

sangat mempengaruhi hasil akhir dari material yang dihasilkan. Menurut (Rifky Ismail et al. 2021), nilai pH memiliki pengaruh yang paling signifikan terhadap pembentukan kristal hidroksiapatit. Nilai pH memiliki pengaruh besar dalam pembentukan kristal hidroksiapatit. Pada pH tinggi, kristal hidroksiapatit tumbuh secara merata (*isotropi*) dan memiliki bentuk seperti bola (*spherical*) atau batang kecil (*small rod-like*). Selain itu, studi lainnya mengindikasikan bahwa suhu sintering dan pH yang lebih tinggi dapat menghasilkan kristal yang memiliki bentuk kapsul berpori yang terbentuk dari pertumbuhan dan penggabungan kristal. Gambar 2.6 menggambarkan diagram proses pembuatan hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal (Rifky Ismail et al. 2021).

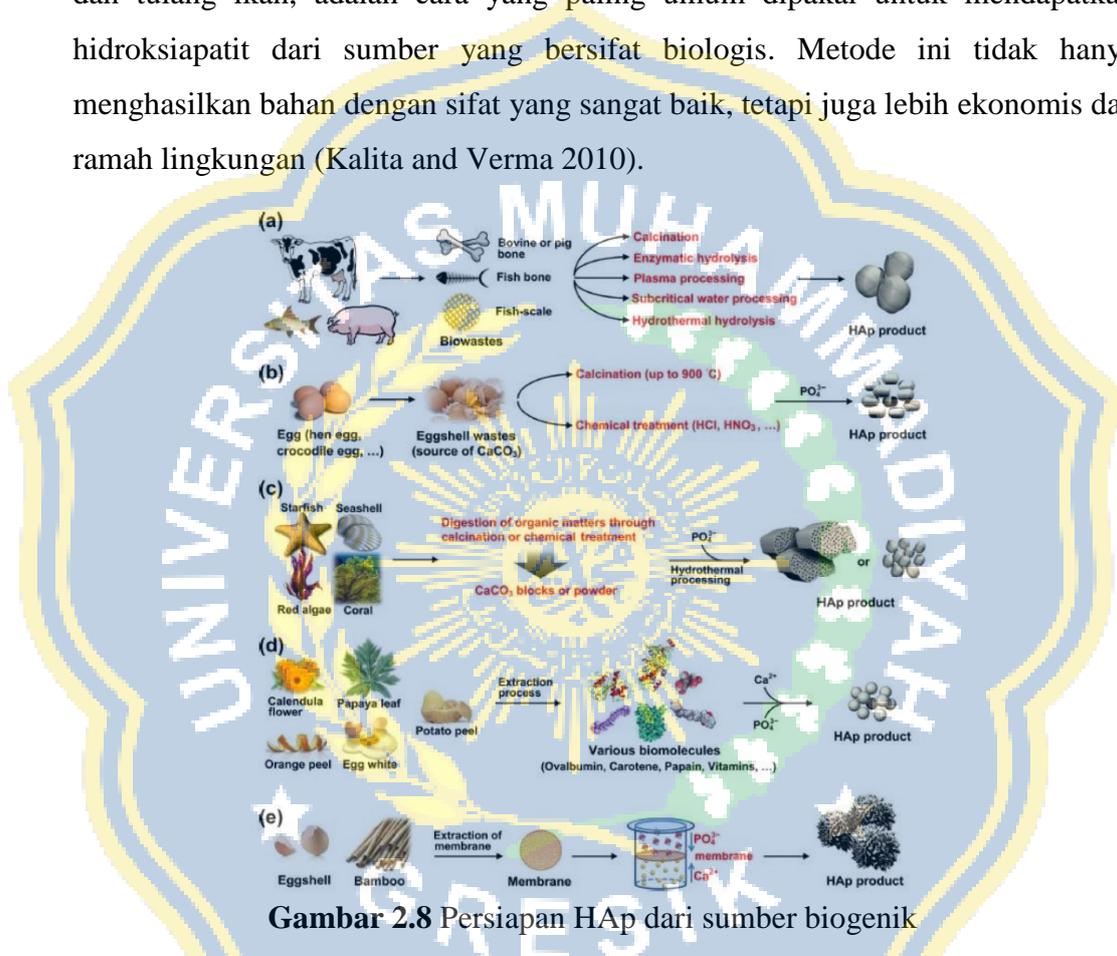


Gambar 2.6 Skema pembuatan hidroksiapatit metode hidrotermal

2.4.7 Metode *Microwave*

Metode *microwave* merupakan metode yang efisien untuk menghasilkan nano-kristal hidroksiapatit (HAp) dengan lebih cepat dibandingkan teknik lainnya. Teknik ini dikenal karena keunggulannya yang sederhana, biaya rendah, dan kemudahan dalam pengulangan, serta memiliki potensi besar untuk produksi dalam jumlah banyak. Menurut kalita dkk, metode ini dapat menghasilkan bubuk HAp dengan ukuran partikel rata-rata sekitar 12 nm, yang menunjukkan bahwa penggunaan microwave dapat mempercepat tahapan nukleasi dan mengecilkan ukuran partikel. Hidroksiapatit yang dihasilkan melalui teknik microwave memiliki

manusia. Gambar 2.8 menggambarkan lima metode utama dalam memanfaatkan sumber daya alam untuk sintesis hidroksiapatit. Metode yang dimaksud termasuk pengambilan mineral dari sisa-sisa alam, pembuatan dari kulit telur, pembuatan dari kerangka hewan laut, pembuatan dengan memanfaatkan biomolekul alami, serta pembuatan menggunakan membrane biologis. Di antara semua metode ini, Pengambilan biomineral dari bahan limbah alami, seperti tulang sapi, sisik ikan, dan tulang ikan, adalah cara yang paling umum dipakai untuk mendapatkan hidroksiapatit dari sumber yang bersifat biologis. Metode ini tidak hanya menghasilkan bahan dengan sifat yang sangat baik, tetapi juga lebih ekonomis dan ramah lingkungan (Kalita and Verma 2010).



Pembuatan hidroksiapatit (HAp) dari limbah alam biasanya melibatkan proses pemanasan selama beberapa jam untuk menghilangkan bahan organik pada tulang, sehingga hanya menyisakan HAp murni sebagai hasil akhirnya. Beberapa penelitian juga menunjukkan bahwa HAp dapat dibuat dari serbuk cangkang. Proses ini dimulai dengan menyiapkan cangkang, yang biasanya dihancurkan atau digiling menjadi serbuk terlebih dahulu (Castro et al. 2022) (Ferro and Guedes 2019).

Selain memanfaatkan jaringan keras hewan, kulit telur juga digunakan untuk memproduksi hidroksiapatit (HAp), terutama HAp berkarbonasi. Seperti terlihat Dalam Gambar 2.8 (b), cangkang telur memiliki kandungan kalsium karbonat sekitar 95-97% sebagai unsur utama, sehingga dapat digunakan sebagai sumber kalsium dalam pembuatan HAp. Secara umum, cangkang telur dipanaskan hingga mencapai suhu sekitar 900°C di dalam tungku untuk menghilangkan material organik dan mengubah kalsium karbonat menjadi kalsium oksida. Setelah kalsium oksida terpapar dengan oksigen, senyawa ini bereaksi dan menghasilkan kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Senyawa ini kemudian dicampur dengan bahan prekursor fosfat untuk membentuk kristal Hap (Sadat-shojai et al. 2013).

Penelitian tentang pembuatan hidroksiapatit (HAp) dari cangkang kerang menunjukkan hasil yang baik karena cangkang kerang mengandung kalsium karbonat (CaCO_3) yang tinggi, sekitar 95-99% dari beratnya. Karena kandungan kalsium yang melimpah, cangkang kerang sangat potensial digunakan sebagai sumber kalsium untuk sintesis HAp. Ni dan Ratner menjelaskan bahwa permukaan cangkang nacre dapat dikonversi menjadi HAp dalam larutan fosfat pada suhu ruangan melalui reaksi permukaan. Mereka mengamati bahwa mineral di permukaan cangkang nacre bertransformasi dari fase CaCO_3 tipe aragonit menjadi fase HAp. Setelah satu hari perendaman dalam larutan, sebagian kecil permukaan nacre telah berubah menjadi HAp, dan dalam 14 hari, seluruh permukaan nacre tertutup oleh lapisan HAp. Mereka menyimpulkan bahwa proses ini terjadi melalui mekanisme pengendapan dalam larutan fosfat (R. Ismail et al. 2021).

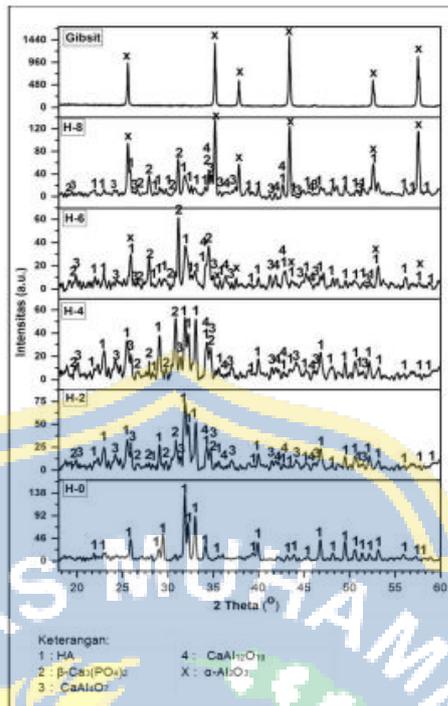
Beberapa studi menunjukkan bahwa penggunaan membran alami dapat menjadi strategi efektif untuk menghasilkan hidroksiapatit (HAp) dengan struktur nano dan morfologi khusus. Dalam sebuah studi yang menggunakan membran alami untuk sintesis HAp, ditemukan bahwa membran kulit telur, yang terbuat dari serat kolagen dengan pori-pori berukuran nano, dapat digunakan untuk mengatur pergerakan ion fosfat dan kalsium saat pembentukan hidroksiapatit (HAp). Dengan pergerakan ion yang terkendali dan lambat melalui membran, struktur HAp dengan bentuk yang spesifik dapat terbentuk. Zhang, dkk. Berhasil membangun struktur HAp yang menyerupai bunga dengan memanfaatkan membran dari kulit telur atau membran bambu. Mereka melaporkan bahwa HAp berbentuk bunga dengan kristal

yang sangat teratur dapat terbentuk di sisi atas atau bawah membran. Selain itu, perbedaan alami antara membran bambu (yang mengandung selulosa) dan membran kulit telur (yang mengandung protein) menyebabkan struktur yang dihasilkan memiliki bentuk dan karakteristik yang berbeda. Morfologi serta struktur kristal HAp ini juga suhu, pH, dan durasi proses. (Zhang, dkk., 2011).

2.6 Aplikasi Hidroksiapatit dalam Biomedis

Hidroksiapatit banyak digunakan dalam bidang biomedis karena kandungan mineralnya secara kimia dan fisika mirip dengan tulang dan gigi manusia. Hal ini membuat hidroksiapatit memiliki sifat biokompatibel, bioaktif, dan mendukung pertumbuhan tulang (osteokonduktif). Selain itu, hidroksiapatit juga memiliki kemampuan menempel yang baik pada biopolimer ketika digunakan dalam tubuh manusia. Dengan sifat biokompatibilitas, bioaktivitas, dan osteokonduktivitas yang baik, serta kemampuannya untuk berinteraksi dengan biopolimer, HAp menjadi material yang sangat efektif dan banyak digunakan dalam reparasi tulang, pelapisan implan, dan penghantaran obat. Potensi aplikasi HAp dalam bidang medis terus berkembang seiring dengan penelitian dan pengembangan lebih lanjut dalam teknologi biomaterial. (Arifiadi et al. 2022).

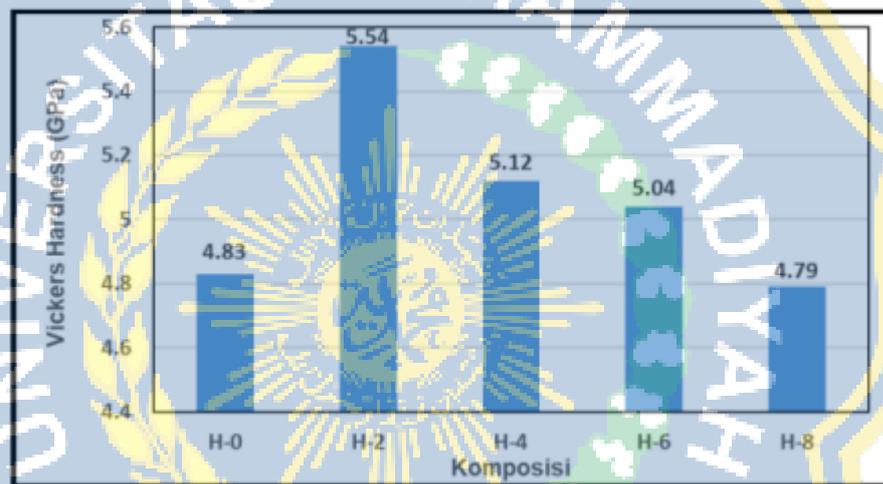
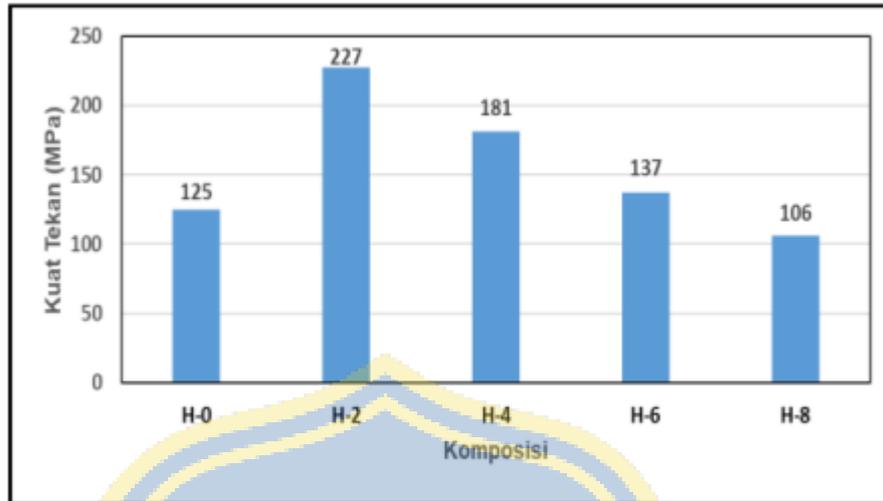
Arifiadi dan rekan-rekannya melakukan studi dengan memanfaatkan kapur alam dari Padalarang yang memiliki ukuran saringan 5mm, kemudian proses tersebut diperam selama 48 jam hingga terbentuk susu kapur. Selanjutnya, bahan tersebut digiling secara basah selama 24 jam sampai lolos saringan dengan ukuran 100 mesh. Selanjutnya, sampel yang dihasilkan dibakar pada temperatur 1200°C selama 2 jam, setelah itu produk kalsinasi disaring memakai saringan 200 mesh dan diberikan gipsit dengan proporsi yang tepat. Setelah sampel HAp dari proses kalsinasi dicampurkan dengan gipsit dan mengalami kalsinasi sekali lagi pada suhu 1200°C, terjadi pembentukan beberapa fase mineral baru dalam sampel, sebagaimana ditunjukkan oleh pola difraktogram XRD pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Diafraktogram sinar X sampel HAp dan HAp-Gibsit yang telah dikalsinasi pada suhu 1200°C selama 2 jam.

Pada Gambar 2.10, pola XRD menunjukkan bahwa pada sampel H-2 hingga H-8, terdapat puncak yang terdeteksi pada sudut $2\theta = 24,3^\circ$, $25,9^\circ$, dan $34,74^\circ$, yang sesuai dengan referensi JCPDS no. 046-1475 untuk Grossite (CaAl_4O_7). Puncak tambahan yang muncul pada sudut $2\theta = 36,34^\circ$, $34,38^\circ$, dan $42,8^\circ$ sesuai dengan data JCPDS no. 038-0470 untuk Hibonite-5H ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Seiring dengan meningkatnya komposisi gibsit dalam sampel, kekuatan kristal Grossite (CaAl_4O_7) mengalami penurunan, dari 28,64 (H-2) menjadi 20,92 (H-4), 8,6 (H-6), dan 5,38 (H-8). Di sisi lain, kekuatan fase Hibonite-5H ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) menunjukkan peningkatan, dari 3,01 (H-2), 4,47 (H-4), 9,69 (H-6), hingga 9,79 (H-8).

Dalam gambar 2.10, yang menggambarkan karakteristik mekanis dari sampel HAp dan HAp-gibsit, terdapat dua grafik: grafik (a) untuk kuat tekan dan grafik (b) untuk kekerasan Vickers. Mengacu pada grafik tersebut, sampel H-2 menunjukkan performa terbaik, Dengan menekan secara signifikan, tercapai tekanan 227 MPa dan nilai kekerasan Vickers sebesar 5,54 GPa. Akan tetapi, jika gibsit ditambahkan lebih dari 60% pada sampel H-8, hal tersebut mengakibatkan penurunan pada karakteristik mekanis.



Gambar 2.10 Sifat Mekanis Dari Sampel HAp dan HAp-gibsit: (a) Nilai Kuat Tekan;(b) Nilai Kekerasan Vickers

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, ditemukan bahwa karakteristik mekanik sampel meningkat seiring dengan peningkatan gibsit hingga 60% dari total berat. Kinerja terbaik dicapai dengan penambahan gibsit sebesar 20%, yang mendukung kekuatan tekan maksimum sebesar 227 MPa dan kekerasan Vickers sebesar 5,54 GPa. Namun, jika gibsit ditambahkan lebih dari 60% berat, akan terjadi penurunan sifat mekanik pada sampel. Hal ini disebabkan oleh dekomposisi HAp menjadi β -TCP serta dampak dari kelebihan alumina, yang menyebabkan peningkatan porositas pada sampel. (Arifiadi et al. 2022).

2.7 Karakterisasi Hidroksiapatit

Karakterisasi digunakan untuk memahami komposisi, fasa, dan struktur kristal dalam suatu material. Proses ini penting untuk mengetahui sifat-sifat material, terutama biomaterial, karena sifat tersebut dapat mempengaruhi cara material berinteraksi dengan tubuh, apakah bersifat bioaktif atau toksik. Beberapa metode pengujian yang digunakan untuk karakterisasi antara lain *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

2.7.1 *X-Ray Diffractometer* (XRD)

X-ray diffraction (XRD) merupakan teknik yang sering digunakan untuk memeriksa struktur kristal dan jarak antar atom di dalam suatu sampel. Teknik ini bekerja dengan memanfaatkan interferensi konstruktif dari sinar-X monokromatik yang berhubungan dengan kristal dalam sampel. Proses XRD dimulai dengan pemakaian tabung sinar katoda yang menghasilkan sinar-X. Sinar-X ini kemudian disaring untuk mendapatkan radiasi monokromatik sebelum dikumpulkan guna meningkatkan intensitas sinar. Setelah terkumpul, radiasi monokromatik itu diarahkan ke pocok kristal. Ketika sinar-X berinteraksi dengan struktur kristal, timbul pola difraksi yang berguna untuk mengungkap informasi struktural dari sampel, termasuk jarak antar lapisan atom dalam kisi kristal, seperti yang diilustrasikan dalam Gambar 2.11 (Bunaciu, Udriștioiu, and Aboul-Enein 2015).

Ketika sinar-X berinteraksi dengan sampel, muncul interferensi konstruktif (dan sinar yang terdifraksi) ketika kondisi memenuhi *Bragg's law* (Bunaciu, Udriștioiu, and Aboul-Enein 2015).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(2.2)$$

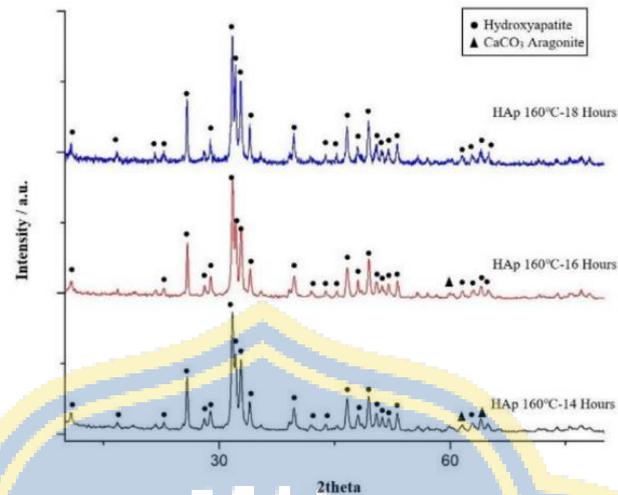
Dalam konteks difraksi sinar-X (XRD), n adalah bilangan bulat, λ menunjukkan panjang gelombang sinar-X, d adalah jarak antar bidang kristal yang terbentuk akibat difraksi, dan θ mengacu pada sudut difraksi. Prinsip ini menjelaskan hubungan antara panjang gelombang dari radiasi elektromagnetik, sudut difraksi, serta jarak antar kisi dalam materi kristal. Sinar-X yang mengalami difraksi akan terdeteksi, kemudian diproses dan dihitung. Dengan melakukan pemindaian pada sampel dengan sudut yang berbeda 2θ , semua kemungkinan arah difraksi dari kisi dapat diamati, terutama karena bahan serbuk cenderung menunjukkan orientasi

yang acak. Puncak difraksi kemudian diubah menjadi nilai d , yang memungkinkan identifikasi senyawa, karena setiap senyawa memiliki pola jarak d yang berbeda. Umumnya, pola ini dibandingkan dengan standar acuan untuk mengidentifikasi jenis material. XRD merupakan alat yang sering digunakan untuk menganalisis fase kristalin dari material, terutama dalam mengidentifikasi material yang tidak dikenal serta untuk analisis mineralogi. Data dari difraksi serbuk mencerminkan susunan atom dan molekul dalam material, menurut penjelasan kristalografi fisik. XRD mempunyai banyak keuntungannya, seperti menjadi metode non-destruktif, cepat, dan mudah dalam menyiapkan sampel. Selain itu, teknik ini menawarkan akurasi yang sangat baik dalam mengukur jarak d , mampu diaplikasikan secara in situ, dan dapat digunakan untuk menganalisis kristal tunggal, material campuran, serta material amorf, serta juga memiliki referensi standar untuk ribuan material. (Bunaciu, Udriștioiu, and Aboul-Enein 2015).



Gambar 2.11 XRD skema diagram (Bunaciu, Udriștioiu, and Aboul-Enein 2015)

Penelitian tentang sintesis hidroksiapatit (HAp) yang berasal dari cangkang kerang hijau telah dilakukan oleh Rifky dan rekan-rekannya dengan menggunakan metode XRD yang memanfaatkan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Data hasil difraksi diperiksa pada rentang sudut antara 10° hingga 90° , dengan kecepatan pemindaian 2° per menit. Identifikasi fase dilakukan dengan membandingkan pola difraksi HAp yang telah dipanaskan pada suhu 160°C selama variasi waktu 14, 16, dan 18 jam (Rifky Ismail et al. 2021). Gambar 2.12 menunjukkan contoh grafik XRD untuk HAp yang diperoleh dari cangkang kerang hijau.



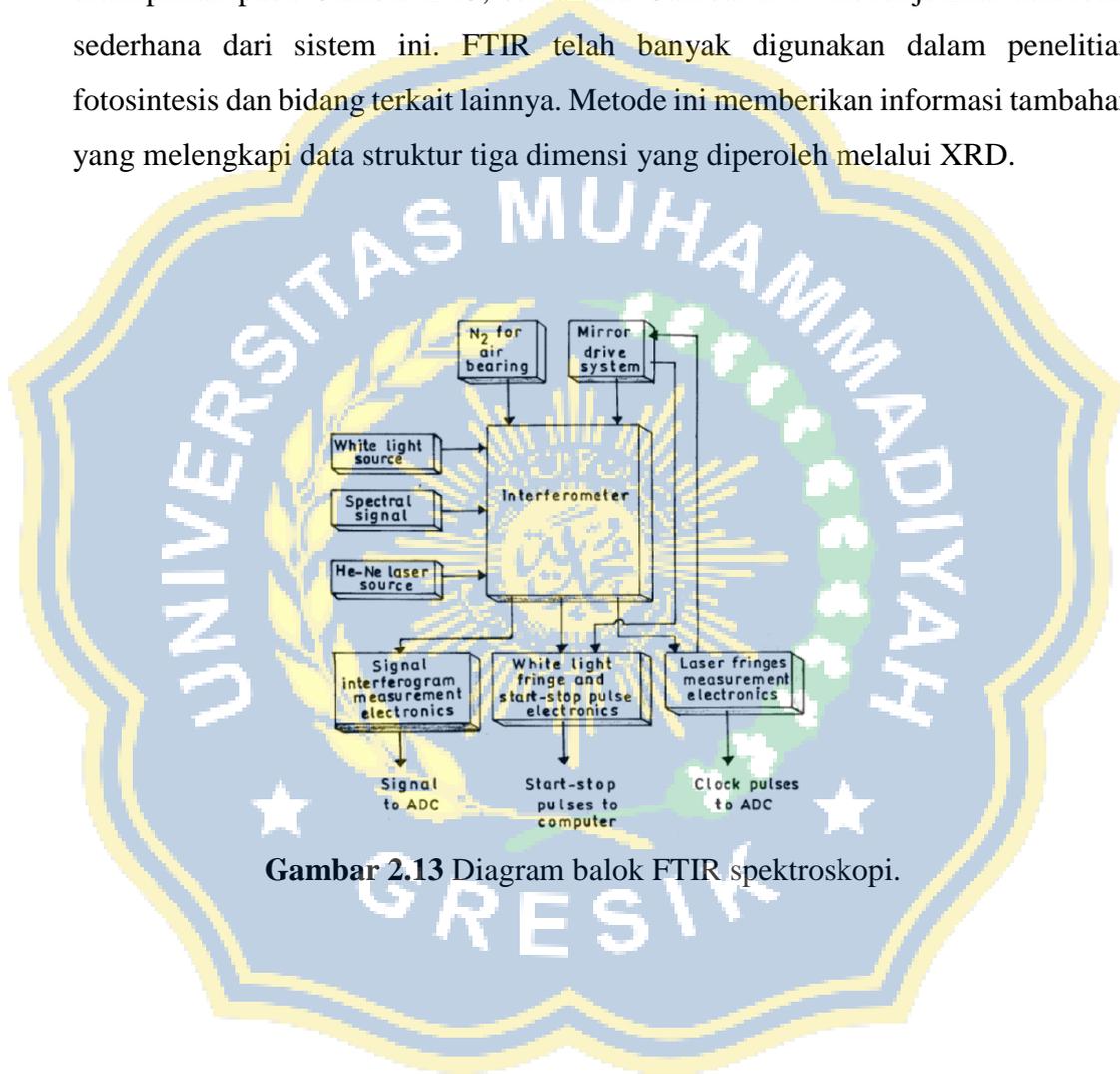
Gambar 2.12 Contoh Grafik Hasil pengujian XRD pada cangkang kerang hijau (Rifky Ismail et al. 2021).

Menurut IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), biokompatibilitas (dalam konteks terapi biomedis) diartikan sebagai kemampuan suatu bahan untuk berinteraksi dengan jaringan tubuh tanpa menyebabkan efek samping, dan memberikan respons yang tepat dari tubuh terhadap aplikasi tertentu (Gani 2015). Oseointegrasi merupakan proses di mana tulang hidup terhubung langsung dengan permukaan implan, baik dari segi struktur maupun fungsi. Proses ini mencakup pembentukan tulang baru serta penyembuhan tulang. Oleh karena itu, permukaan implan harus dirancang untuk mendukung integrasi dengan tulang di sekitarnya. Faktor penting yang memengaruhi keberhasilan oseointegrasi meliputi sifat kimia, kekerasan, dan tekstur permukaan implan.

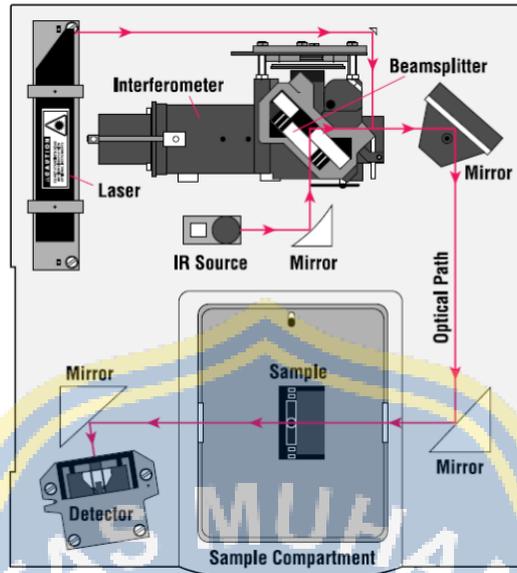
2.7.2 *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR)*

Fourier Transform Infrared (FTIR) adalah teknik spektroskopi yang menggunakan sinar inframerah. Dalam metode ini, radiasi inframerah diarahkan ke sampel, di mana sebagian diserap dan sebagian lainnya diteruskan. Hasilnya adalah spektrum yang menunjukkan pola penyerapan dan transmisi molekul, yang berfungsi sebagai "sidik jari" unik dari sampel tersebut. Karena setiap molekul memiliki struktur khas yang menghasilkan spektrum inframerah berbeda, metode ini sangat berguna untuk berbagai jenis analisis (Hulungo, Wenas, and Rondonuwu 2022).

Spektrometer FTIR terdiri dari dua komponen utama: sistem optik yang menggunakan interferometer dan komputer khusus. Dengan bantuan komputer mini, data spektral inframerah dapat langsung diperoleh dalam format digital, yang menjadi salah satu keunggulan metode ini. Namun, keunggulan utama spektrometer FTIR dibandingkan spektrometer konvensional terletak pada penggunaan interferometer, bukan kisi atau prisma. Diagram blok dari spektrometer FTIR ditampilkan pada Gambar 2.13, sementara Gambar 2.14 menunjukkan tata letak sederhana dari sistem ini. FTIR telah banyak digunakan dalam penelitian fotosintesis dan bidang terkait lainnya. Metode ini memberikan informasi tambahan yang melengkapi data struktur tiga dimensi yang diperoleh melalui XRD.



Gambar 2.13 Diagram balok FTIR spektroskopi.

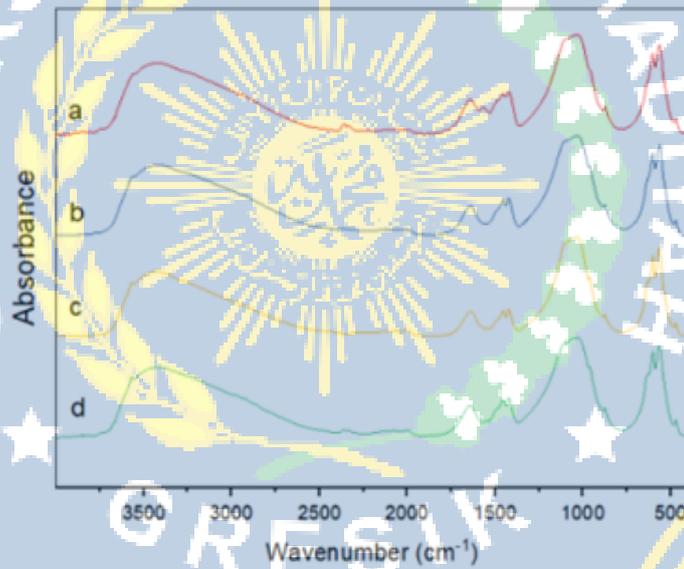


Gambar 2.14 Layout FTIR spektroskopi

Keunggulan FTIR antara lain pengukuran yang cepat, karena frekuensi dapat diukur secara bersamaan. Selain itu, detektor FTIR memiliki sensitivitas tinggi, yang meningkatkan efisiensi optik dan mengurangi noise pada hasil pengukuran. Instrumen ini juga memiliki sistem mekanis yang sederhana dan dilengkapi dengan fitur self-calibrating, sehingga tidak memerlukan kalibrasi manual oleh pengguna (Jaggi and Vij 2006). Identifikasi jenis ikatan pada hidroksiapatit mengacu pada penelitian Salma et al. dan Berzina-Cimdina et al. Mode vibrasi dalam hidroksiapatit terdiri dari beberapa jenis: mode vibrasi regangan simetris (dilambangkan dengan simbol ν_1), mode vibrasi lenturan simetris (ν_2), mode vibrasi regangan asimetris (ν_3), dan mode vibrasi lenturan asimetris (ν_4), seperti yang dijelaskan dalam Tabel 2.2 (Liga Berzina-Cimdina and Natalija Borodajenko 2012) (Salma, Berzina-Cimdina, and Borodajenko 2010).

Tabel 2. 2 Perbandingan Gugus Ikatan Hidroksiapatit. *Berasal dari penelitian Salma, dkk, dan Berzina-Cimdina, dkk

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)
	Standar*
$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$	960
$\nu_2\text{PO}_4^{3-}$	460
$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	1156-1000
$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$	600-560
$\nu_2\text{CO}_3^{2-}$	1640
	1460
	1450
	1418
	1384
$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$	875
OH	3700-2600

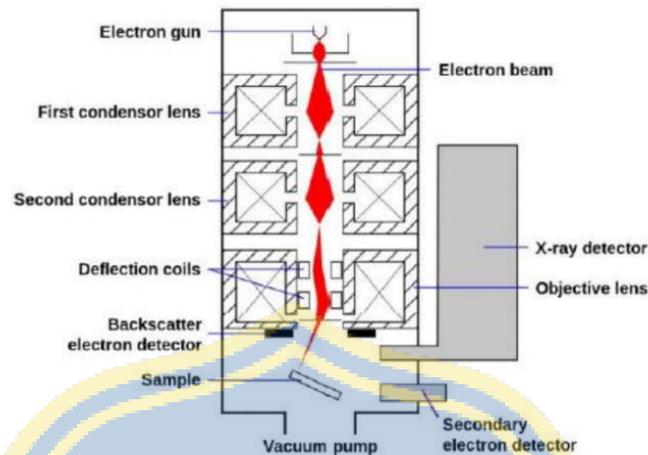


Gambar 2.15 Contoh hasil pengujian FTIR dari Hap (Sabrina, Nurely, and Sari 2019)

2.7.3 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah alat canggih yang menggunakan sinar elektron untuk mempelajari sampel secara detail. SEM mampu menghasilkan gambar resolusi tinggi dan tampilan tiga dimensi, sehingga memberikan informasi rinci tentang bentuk, struktur permukaan, dan komposisi material. Cara kerjanya dimulai dengan menembakkan sinar elektron berenergi rendah ke permukaan sampel. Sinar ini berinteraksi dengan material dan memicu emisi partikel seperti foton dan elektron dari lapisan permukaan atau dekat permukaan. Partikel yang keluar ini kemudian ditangkap oleh detektor, yang mengolahnya menjadi data tentang bentuk, struktur, dan komposisi permukaan sampel (Choudhary et al. 2017).

Meskipun *Scanning Electron Microscope (SEM)* berukuran besar dan harganya mahal, alat ini tetap banyak digunakan oleh para peneliti karena keunggulannya yang luar biasa dan beragam fungsi yang dimilikinya. SEM menawarkan resolusi tinggi, gambar tiga dimensi, dan detail yang sangat mendalam. Diagram skema SEM dapat dilihat pada Gambar 2.16. Proses operasional SEM dimulai dengan perangkat elektron yang memproduksi aliran elektron berenergi tinggi di dalam kolom alat. Elektron-elektron ini lalu diarahkan melalui serangkaian lensa elektromagnetik—tabung yang dililit dengan koil yang dikenal sebagai solenoida. Koil tersebut diatur untuk memusatkan aliran elektron pada sampel. Penyesuaian ini mengatur variasi tegangan, yang selanjutnya memengaruhi kecepatan elektron saat berinteraksi dengan permukaan objek. Dengan memanfaatkan kontrol komputer, pengguna SEM dapat mengubah sinar elektron untuk mengatur tingkat pembesaran dan memilih bagian permukaan yang ingin diteliti. Aliran elektron yang sudah terfokus kemudian diarahkan ke lokasi sampel, yang diletakkan pada stage. Sebelum sampel dimasukkan ke dalam ruang vakum SEM, biasanya perlu dipersiapkan terlebih dahulu. Dua metode persiapan yang paling sering dilakukan adalah sputter coating untuk sampel yang tidak bisa menghantarkan listrik dan dehidrasi untuk sampel biologi (Choudhary et al. 2017).



Gambar 2.16 Skema diagram Scanning Electron Microscopy (SEM)
(Choudhary et al. 2017)

Selain itu, semua sampel yang akan dianalisis dengan SEM harus mampu bertahan di kondisi tekanan rendah dalam ruang vakum. Elektron yang dipercepat dengan energi tinggi diarahkan ke permukaan sampel, dan interaksinya dipengaruhi oleh laju percepatan elektron tersebut. Ketika elektron dengan energi tinggi ini menyentuh permukaan, sebagian dari elektron tersebut akan keluar dari sampel. Pola hamburan yang dihasilkan dari interaksi ini memberikan informasi mengenai ukuran, bentuk, tekstur, dan komposisi sampel. Untuk memperoleh data ini, digunakan berbagai jenis detektor yang dapat mendeteksi berbagai elektron yang tersebar, termasuk elektron sekunder, elektron yang dipantulkan (hambur balik), serta sinar-X. Elektron yang dipantulkan dari permukaan sampel dikenal sebagai elektron hambur balik. Detektor ini bermanfaat untuk mendapatkan informasi tentang struktur kristal, orientasi mineral, serta mikro-kain. Meskipun informasi topografi bisa diperoleh dengan detektor ini, detektor elektron sekunder (SED) umumnya memberikan hasil yang lebih tepat untuk rincian topografi. Sinar-X, yang dipancarkan dari dalam permukaan sampel, menyajikan informasi terkait komposisi elemen dan mineral dalam sampel. Deteksi sinar-X memungkinkan analisis komposisi kimia yang lebih lengkap, menambah data yang diperoleh dari SEM (Choudhary et al. 2017).

Secara umum, SEM terdiri dari beberapa bagian utama, yaitu:

1. **Pemancar elektron** yang berada di bagian atas kolom, berfungsi untuk memancarkan elektron. Elektron ini dipercepat hingga mencapai energi antara 0,1 hingga 30 keV.
2. **Hairpin tungsten gun**, yaitu alat yang menghasilkan sinar elektron dengan diameter kecil, memungkinkan penciptaan gambar beresolusi tinggi.
3. **Lensa elektromagnetik dan apertur**, yang berfungsi untuk memfokuskan serta membentuk sinar elektron agar elektron terkonsentrasi pada area kecil di permukaan sampel.
4. **Ruang vakum tinggi**, yang memastikan elektron dapat bergerak tanpa terganggu atau diserap oleh molekul udara.

Berdasarkan studi yang dilakukan oleh Firmansyah dan rekan-rekan, pengujian SEM ini dilakukan untuk menentukan bentuk dari butiran partikel serbuk hidroksiapatit dengan perbesaran lensa 2500x, pada gambar 2.17 terlihat bentuk morfologi yang menyerupai butiran granular yang bervariasi dengan jarak antar partikel yang dekat. Pada sampel ini digunakan suhu sebesar 750°.



Gambar 2.17 Pengujian SEM dengan perbesaran 2500x