

PENGARUH DAYA *MICROWAVE* TERHADAP KARAKTERISASI HIDROKSIAPATIT BEHBAHAN CANGKANG RAJUNGAN

*Samsul Alamsyah Perwiranegara¹, Athanasius Priharyoto Bayuseno², Rifky Ismail²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

²Dosen Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jl. Prof. Sudharto, SH., Tembalang-Semarang 50275, Telp. +62247460059

*E-mail: samsulalamsyah24@gmail.com

Abstrak

Salah satu biokeramik yang sudah banyak dikembangkan untuk pengobatan dalam kerusakan tulang dan bahan pelapisan implan yaitu hidroksiapatit. Hidroksiapatit merupakan kalsium fosfat, bahan penyusun jaringan keras manusia ditinjau dari morfologi dan komposisi kimianya. Hasil terbaik yang didapatkan pada sintesis hidrotermal dengan kemurnian 97.46% dan ukuran kristal 141.44 nm dengan waktu penahanan 16 jam dan suhu 160°C. Metode sintesis dengan gelombang mikro merupakan salah satu metode sintesis yang efisien karena meningkatkan kinetika reaksi dengan waktu reaksi yang lebih rendah dibandingkan dengan metode pemanasan konvensional menggunakan *furnace*. Penelitian ini juga membandingkan hidroksiapatit hasil sintesis menggunakan metode *microwave* dengan hidroksiapatit dengan metode hidrotermal milik CBIOM3S dan hidroksiapatit komersial. Pada penelitian ini hidroksiapatit disintesis dari bahan cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) dengan metode *microwave* dengan daya 400 watt dan waktu penahanan selama 3 menit.

Kata kunci: cangkang rajungan; hidroksiapatit; hidrotermal; *microwave*

Abstract

One of the bioceramics that has been widely developed for the treatment of bone damage and implant coating materials is hydroxyapatite. Hydroxyapatite is a calcium phosphate, a constituent of human hard tissue in terms of its morphology and chemical composition. The best results were obtained in hydrothermal synthesis with a purity of 97.46% and a crystal size of 141.44 nm with a holding time of 16 hours and a temperature of 160°C. The synthesis method using microwaves is an efficient synthesis method because it increases the reaction kinetics with a lower reaction time compared to conventional heating methods using a furnace. This study also compared hydroxyapatite synthesized using the microwave method with hydroxyapatite using the hydrothermal method belonging to CBIOM3S and commercial hydroxyapatite. In this study, hydroxyapatite was synthesized from blue crab shells (portunus pelagicus) using the microwave method with a power of 400 watts and a holding time of 3 minutes.

Keywords: crab shell; hydrothermal; hydroxyapatite; *microwave*

1. Pendahuluan

Kebutuhan implantasi tulang di Indonesia saat ini masih tinggi akibat meningkatnya kasus patah tulang. Kasus patah tulang banyak dialami pada korban kecelakaan dan bencana alam di Indonesia. Cangkok tulang salah satu langkah tindakan pergantian pada tulang yang hilang atau rusak dengan jaringan dari tubuh pasien sendiri, implan tulang dari bahan sintetis atau alami. Prosedur pencangkokan tulang salah satu tindakan yang menjadi solusi karena memanfaatkan sifat jaringan tulang yang memiliki kemampuan untuk beregenerasi dan mengobati bagian yang mengalami retak atau patah. Saat tulang alami tumbuh, umumnya menyubstitusi bahan implan sepenuhnya, meregenerasi jaringan tulang baru [1].

Banyak material yang digunakan untuk pembuatan implan salah satunya titanium. Titanium banyak digunakan karena memiliki sifat biokompatibel dan sifat mekanik yang sangat baik. Meskipun demikian material tersebut masih memiliki kelemahan yaitu sifat osteogenesis yang buruk dan berkurangnya osteointegrasi pada tempat implantasi. Hal tersebut menyebabkan berbagai komplikasi pasca operasi termasuk infeksi, pelonggaran aseptik, dan prostetik patah. Salah satu solusinya yaitu dengan melapisi implan, di antaranya yang paling sering digunakan untuk pelapis implan yaitu hidroksiapatit. Hidroksiapatit mirip apatit tulang manusia, yang memiliki sifat biokompatibel, bioresorbable dan bioaktif, sehingga memungkinkan perkembangan sel yang sangat baik [2].

Salah satu biokeramik yang sudah banyak dikembangkan untuk pengobatan dalam kerusakan tulang dan bahan implan adalah hidroksiapatit. Hidroksiapatit (HAp) adalah kalsium fosfat, bahan penyusun jaringan keras manusia

ditinjau dari morfologi dan komposisi kimianya. Hidroksiapatit memiliki sifat kimia yang stabil pada kondisi fisiologis di tubuh seperti suhu, pH, dan komposisi kimia dibandingkan dengan kalsium fosfat lainnya. Memiliki keunggulan sifat seperti biokompatibel, bioaktif, osteokonduktif, dan tidak beracun, serta tidak ada efek inflamasi [3].

Bahan yang bisa digunakan untuk sintesis hidroksiapatit dapat berasal dari bahan alami yang memiliki kandungan kalsium yang tinggi seperti tulang ikan, cangkang kerang, tulang sapi, dan cangkang kepiting [4]. Selain material tersebut peneliti CBIOM3S-UNDIP telah mengembangkan hidroksiapatit yang disintesis dari bahan limbah cangkang rajungan [5].

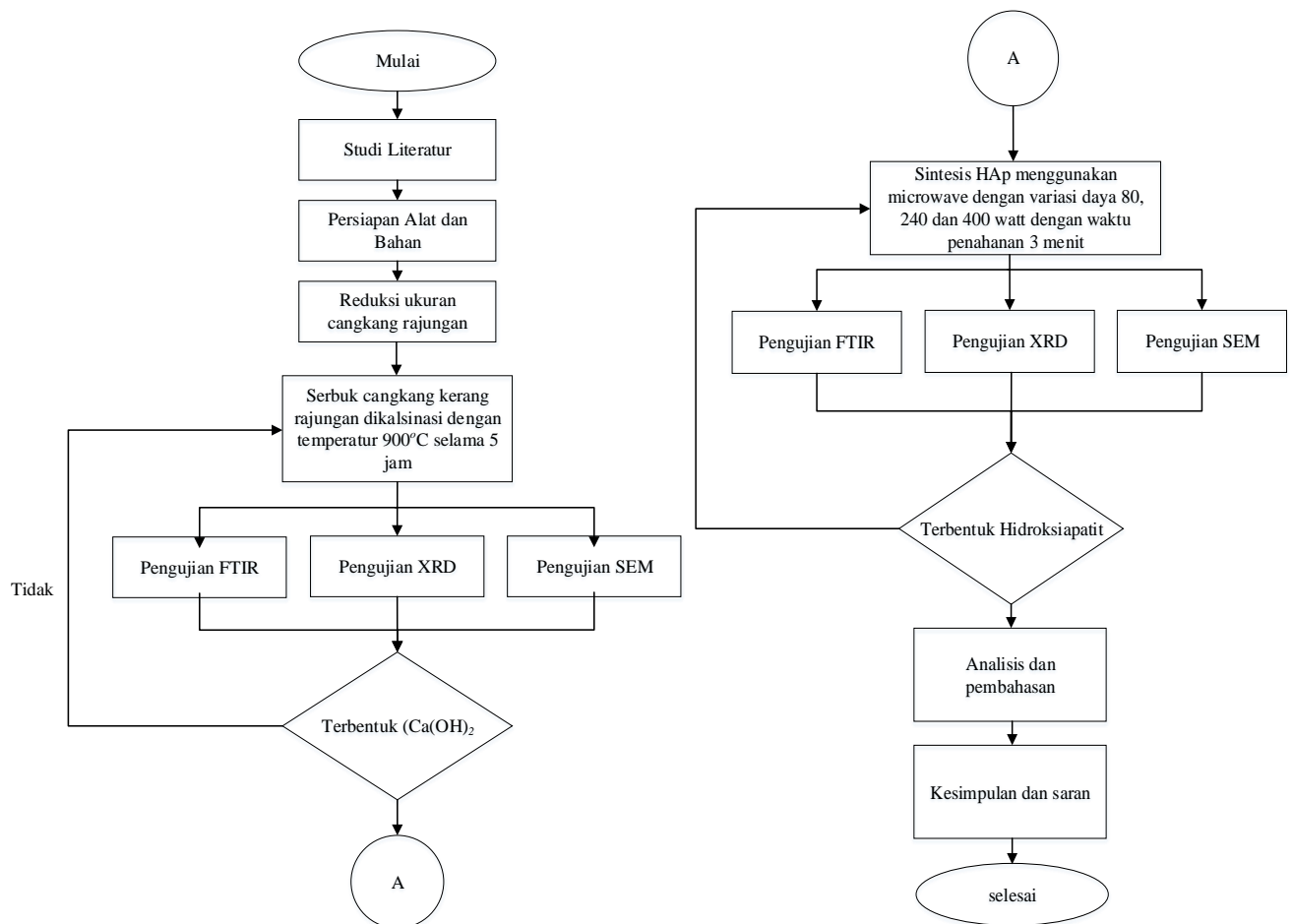
Dari data yang dikutip dari Kementerian Kelautan dan Perikanan Republik Indonesia (KKP), potensi rajungan di Indonesia mencapai 57.947 ton per tahun. Rajungan biasanya langsung diolah dengan cara diambil dagingnya lalu dijadikan makanan kaleng (DJPT, 2022). Penelitian yang dilakukan oleh Faruqi dkk, pengolahan satu ekor rajungan menghasilkan limbah terdiri dari 3% daging *reject*, 20% air rebusan dan 57% cangkang [6]. Dari data tersebut bisa dikalkulasikan bahwa limbah cangkang rajungan yang dihasilkan sebesar 33.029 ton. Oleh karena itu melimpahnya bahan baku tersebut bisa dimanfaatkan untuk sintesis pembuatan hidroksiapatit.

Penelitian yang dilakukan oleh peneliti CBIOM3S berhasil menyintesis cangkang rajungan menjadi hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal. Hasil terbaik yang didapatkan pada sintesis hidrotermal dengan kemurnian 97.46% dan ukuran kristal 141.44 nm dengan waktu penahanan 16 jam dan suhu 160°C [5].

Metode sintesis dengan gelombang mikro merupakan salah satu metode sintesis yang efisien karena meningkatkan kinetika reaksi dengan waktu reaksi yang lebih rendah dibandingkan dengan metode pemanasan konvensional menggunakan furnace. Memanfaatkan energi *microwave* pada perlakuan termal memberikan efek ke partikel yang halus dengan kemurnian tinggi dan homogen, pada penelitian sebelumnya juga melaporkan sintesis hidroksiapatit dengan metode iradiasi gelombang mikro menghasilkan bentuk hidroksiapatit dengan bentuk nanopartikel [7]. Penelitian material jenis ini sudah pernah dilakukan sebelumnya [8,9].

2. Bahan dan Metode Penelitian

2.1. Diagram Alir Penelitian



Gambar 1. Diagram Alir Penelitian

2.2. Alat

- Gelas ukur

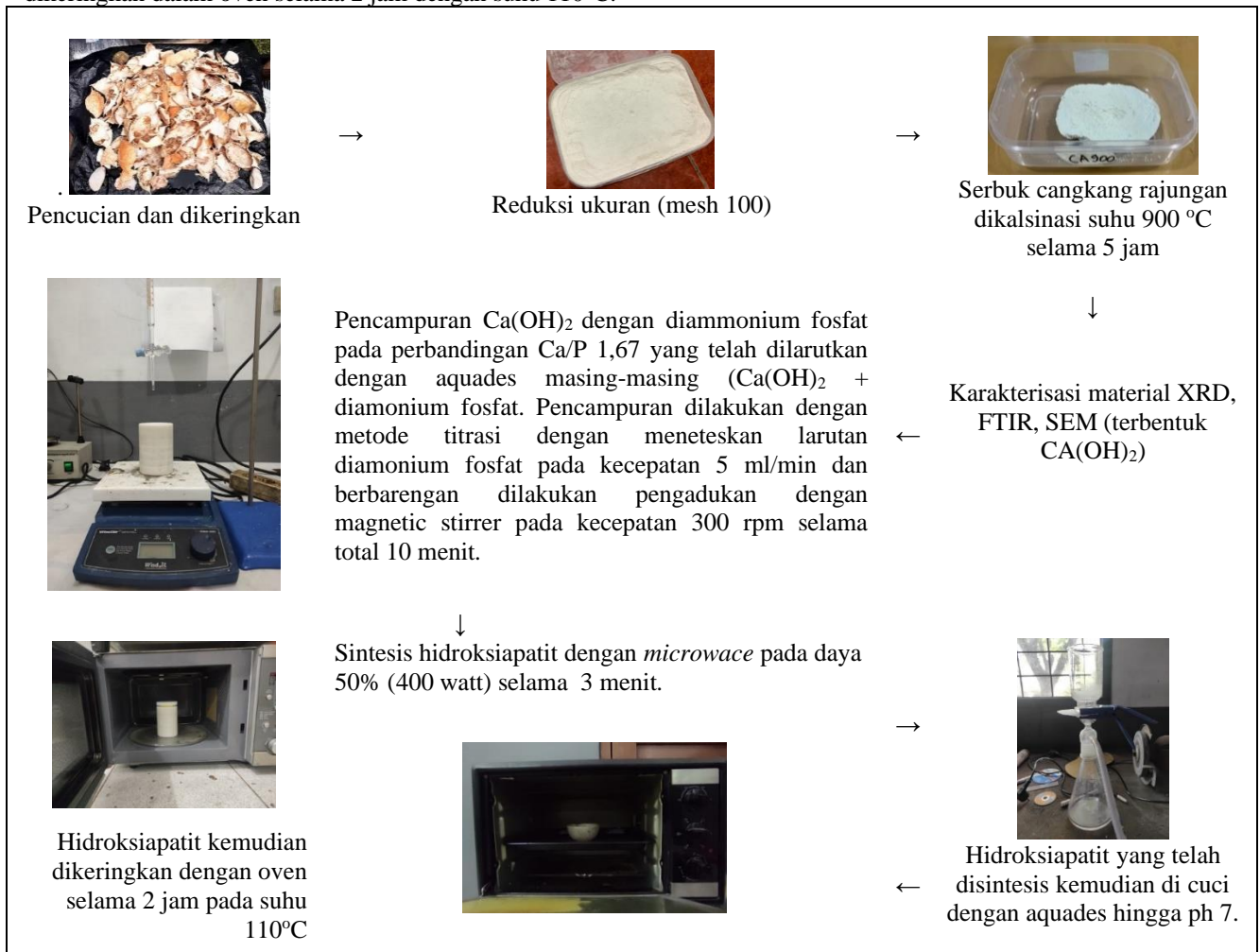
- Timbangan analitik
- *Microwave*
- Buret
- Hidrotermal *autoclave vessel*
- pH meter

2.3. Bahan

- Aquades
- Cangkang rajungan
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

2.4. Langkah Kerja

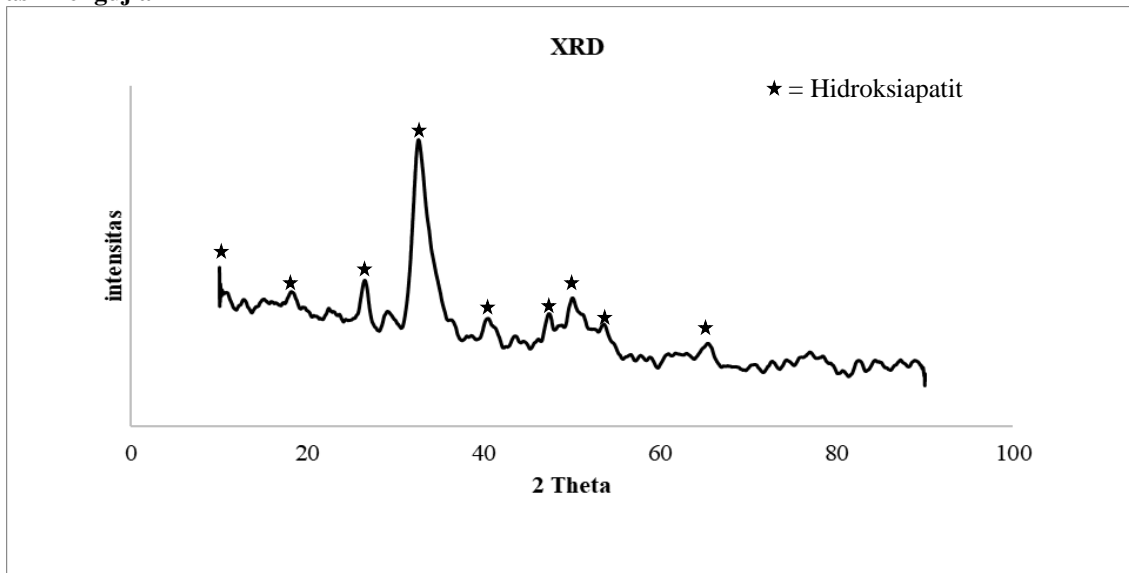
Pembuatan hidroksiapatit menggunakan bahan dasar cangkang rajungan dan diamonium fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Proses pembuatan hidroksiapatit dimulai dengan cangkang rajungan dihancurkan lalu di mesh ukuran 100 lalu dikalsinasi dengan suhu 900°C dengan penahanan 5 jam, proses kalsinasi untuk setiap bahan dasar memiliki waktu dan suhu untuk mendapatkan standar Ca/P [10]. Dari hasil kalsinasi dihasilkan CaOH (porlandit) yang kemudian dilarutkan ke dalam 20 ml *aquades* kemudian dititrasi dengan diamonium fosfat yang sudah dilarutkan dalam 20 ml *aquades*. Setelah proses titrasi selesai kemudian direaksikan ke dalam *microwave* dengan daya 400 watt dengan waktu penahanan 3 menit. Setelah selesai disintesis dihasilkan endapan yang kemudian difiltrasikan sampai pH mendekati 7 lalu endapan dikeringkan dalam oven selama 2 jam dengan suhu 110°C .



Gambar 2. Set-up Sintesis Hidroksiapatit

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Pengujian XRD



Gambar 3. Hasil Pengujian XRD

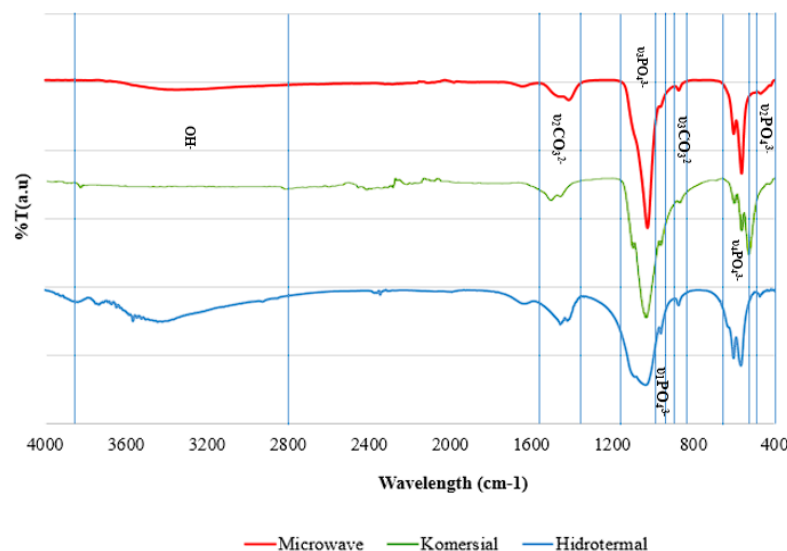
Hasil pengujian XRD dapat dilihat pada Gambar 3. terbentuk puncak dengan intensitas tertinggi pada bilangan 32.64, yang mengindikasikan sudah terbentuknya fase hidroksiapatit. Ukuran kristal yang dihasilkan dari metode *microwave* sebesar 8.73 nm dengan kristanilitas 79.9 %. Hasil hidroksiapatit metode sintesis *microwave* kemudian dibandingkan dengan hidroksiapatit metode hidrotermal dan komersial yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan kristanilitas dan ukuran kristal hidroksiapatit *microwave*, hidrotermal dan komersial

Daya/Waktu	<i>Microwave</i>	Hidrotermal [11]	Komersial [12]
% Kristalinitas	79.9%	97.46 %	100%
Ukuran Kristal (nm)	8.73	141.44	62.9

Dari Tabel 1 hasil sintesis dengan *microwave* memiliki persen kristalinitas lebih rendah dibandingkan hidroksiapatit hasil sintesis hidrotermal dan hidroksiapatit komersial. Namun hidroksiapatit yang dihasilkan dari *microwave* memiliki ukuran partikel yang lebih kecil daripada hidroksiapatit hasil sintesis hidrotermal dan hidroksiapatit komersial. Penelitian yang telah dilakukan Sangeeta dkk menyebutkan bahwa ukuran kristal yang kecil tidak menunjukkan efek penghambatan tertinggi pada aktifitas sel kanker pada usus besar. Hal ini dikarenakan bahwa partikel nano-HAp dapat menembus membran sel ke dalam sitoplasma dan merangsang sel [13].

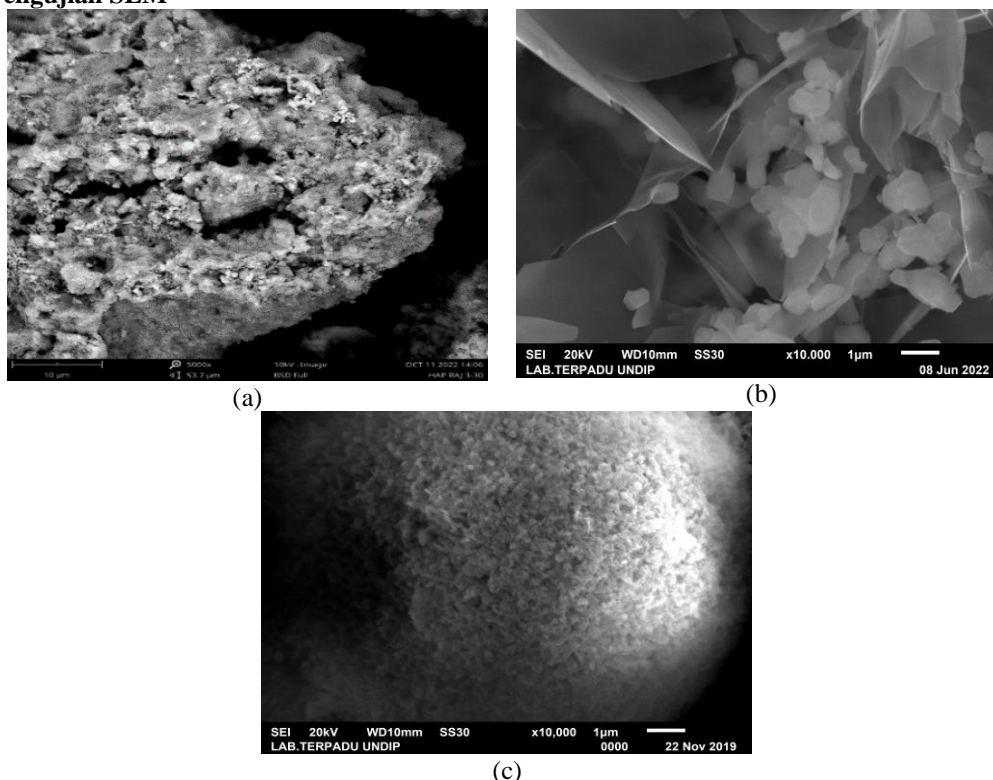
3.2. Hasil pengujian FTIR



Gambar 4. Hasil Perbandingan Pengujian FTIR

Gambar 4 menunjukkan perbandingan hasil uji FTIR hidroksiapatit hasil sintesis *microwave*, hasil sintesis hidrotermal, dan komersial. Adanya gugus $-OH$, $-PO_4$, mengindikasikan telah terbentuk fasa krsital hidroksiapatit [14], [15]. Pada hidroksiapatit komersial ditemukan puncak absorpsi pada gugus fungsi $-OH$ pada bilangan gelombang 632 cm^{-1} sedangkan pada hidroksiapatit hasil sintesis *microwave* dan hidrotermal ditemukan pada bilangan gelombang $2600\text{--}3700$. Puncak-puncak absorpsi gugus fosfat (PO_4^{3-}) dicirikan adanya serapan pada bilangan gelombang 460 cm^{-1} , $600\text{--}560\text{ cm}^{-1}$, 960 cm^{-1} dan $1156\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

3.3. Hasil Pengujian SEM



Gambar 5. Pengamatan hasil uji SEM hidroksiapatit hasil sintesis *microwave*, hidroksiapatit komersial dan hasil sintesis hidrotermal

Gambar 5 menunjukkan perbandingan morfologi hidroksiapatit yang telah disintesis dengan metode *microwave*, metode hidrotermal dan hidroksiapatit komersial. Secara keseluruhan, morfologi hidroksiapatit mengalami agglomerasi berbentuk *spherical*. Hidroksiapatit yang dihasilkan memperlihatkan bentuk yang tidak seragam dan tidak beraturan. Hal tersebut terjadi karena fasa yang lebih dari satu terkandung di dalam hidroksiapatit [16].

4. Kesimpulan

Dari pengujian laju korosi yang dilakukan pada material titanium dengan pelapisan hidroksiapatit tulang ikan, rajungan dan kerang menggunakan alat Corrtest CS 300 dapat ditarik beberapa kesimpulan berikut :

1. Hidroksiapatit berbahan dasar cangkang rajungan dengan metode *microwave* telah berhasil dilakukan dengan menghasilkan persen kristalinitas 79.9% dan ukuran kristal 8.73 nm.
2. Hasil pengujian FTIR menunjukkan hidroksiapatit hasil sintesis *microwave*, hasil sintesis hidrotermal dan hidroksiapatit komersial memiliki gugus ikatan PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- . Pengamatan dari pengujian SEM memperlihatkan bentuk morfologi hidroksiapatit hasil sintesis *microwave*, hidrotermal dan hidroksiapatit komersial memiliki kesamaan bentuk yang tidak seragam, berbentuk *spherical*, dan mengalami aglomerasi.
3. Hidroksiapatit berbahan dasar cangkang rajungan dengan metode *microwave* memiliki bentuk morfologi *spherical*.

5. Daftar Pustaka

- [1] H. Fesseha and Y. Fesseha, "Bone Grafting, Its Principle and Application: A Review," *Osteol Rheumatol Open J*, vol. 1, no. 1, pp. 43–50, 2020, doi: 10.17140/ORHOJ-1-113.
- [2] M. V Khvostov *et al.*, "A study on biological properties of titanium implants coated with multisubstituted hydroxyapatite," *Ceramics International*, vol. 48, no. 23PA, pp. 34780–34792, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.067.

- [3] S. Sözügeçer and N. P. Bayramgil, "Preparation and characterization of polyacrylic acid-hydroxyapatite nanocomposite by microwave-assisted synthesis method," *Heliyon*, vol. 7, no. 6, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07226.
- [4] A. E. Wardiana, G. Shalli, C. Saputra, and S. E. Cahyaningrum, "Pemanfaatan Batu Kapur Sebagai Bahan Baku Hidroksiapatit Utilization of Limestone As Hydroxyapatite Raw Material," *UNESA Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 2, 2019.
- [5] R. Ismail, M. B. Laroybafih, D. F. Fitriyana, S. Nugroho, and Y. Iman, "The Effect of Hydrothermal Holding Time on The Characterization of Hydroxyapatite Synthesized from Green Mussel Shells," vol. 1, no. 1, pp. 84–93, 2021.
- [6] M. U. Al Faruqi, "Pemanfaatan limbah cangkang rajungan (portunus pelagicus) sebagai produk pangan di Kabupaten Cirebon (utilization of rajungan shell waste (portunus pelagicus) as a food product in Cirebon district)," *Jurnal Pusat Inovasi Masyarakat*, vol. 2, no. 1, pp. 12–17, 2020.
- [7] J. Indira and K. S. Malathi, "Comparison of template mediated ultrasonic and microwave irradiation method on the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles for biomedical applications," *Materials Today: Proceedings*, no. xxxx, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.028.
- [8] A. Rahman, S. Nurhidayat, A. P. Bayuseno, R. Ismail, and R. B. Taqriban, "Review of the temperature and holding time effects on hydroxyapatite fabrication from the natural sources," *Journal of Biomedical Science and Bioengineering*, vol. 1, no. 1, pp. 27–31, Apr. 2021, doi: 10.14710/JBIOMES.2021.V1I1.27-31.
- [9] A. Y. Prasetya, D. Darmanto, and M. Dzulfikar, "The Effect of Plasma Nitridation on Surface Hardness of Titanium Alloy (Ti-6Al-4V) for Artificial Knee Joint Applications," *Journal of Biomedical Science and Bioengineering*, vol. 1, no. 2, pp. 49–53, Jan. 2022, doi: 10.14710/JBIOMES.2021.V1I2.49-53.
- [10] A. R. Nurhidayat, A. P. Bayuseno, R. Ismail, and R. B. Taqriban, "Review of the temperature and holding time effects on hydroxyapatite fabrication from the natural sources," *Journal of Biomedical Science and Bioengineering*, vol. 1, no. 1, pp. 27–31, 2021, doi: 10.14710/jbiomes.2021.v1i1.27-31.
- [11] A. Matsumoto, *Topics in Current Chemistry Editorial Board* :, no. 254. 2005.
- [12] A. YODICE, "Freeze process cuts casting costs," *Advanced materials & processes*, vol. 155, no. 4, pp. 35–36, 1999.
- [13] S. Dey, M. Das, and V. K. Balla, "Effect of hydroxyapatite particle size, morphology and crystallinity on proliferation of colon cancer HCT116 cells," *Materials Science and Engineering C*, vol. 39, no. 1, pp. 336–339, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2014.03.022.
- [14] Muntamah, "Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa, sp)," *Tesis Institut Pertanian Bogor*, 2011.
- [15] A. W. Harahap, H. Zuchra, Zultinar, and Yelmida, "Sintesis Hidroksiapatit melalui Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari Cangkang Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal pada Variasi pH dan Suhu Operasi," *Jom FTEKNIK*, vol. 2, no. 2, pp. 1–8, 2015.
- [16] Suryadi, "Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah," pp. 1–88, 2011.