

PENGARUH PERLAKUAN ULTRASONIK TERHADAP KARAKTERISASI HIDROKSIAPATIT (HA) CANGKANG RAJUNGAN YANG DISINTESIS MENGUNAKAN METODE *MICROWAVE*

*Putri Zuliana¹, Rifky Ismail², Athanasius P. Bayuseno²

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: putrizuliana02@gmail.com

Abstrak

Hidroksiapatit (HA) adalah salah satu biomaterial yang umum dimanfaatkan di bidang medis, khususnya sebagai material implan tulang karena memiliki sifat biokompatibel dan struktur yang menyerupai mineral penyusun tulang manusia. Dalam penelitian ini, HA diekstraksi dari cangkang rajungan dan disintesis menggunakan metode *microwave*. Selain itu, perlakuan ultrasonik diterapkan untuk melihat pengaruhnya terhadap karakterisasi HA yang dihasilkan. Perlakuan ini meningkatkan tingkat kristalinitas dan memperbaiki distribusi kristal, sehingga dapat berpotensi meningkatkan kualitas HA untuk aplikasi biomedis. Pada penelitian ini juga membandingkan hidroksiapatit menggunakan proses *mixing* ultrasonik yang di sintesis menggunakan metode *microwave* dengan hidroksiapatit menggunakan proses *mixing magnetic stirrer* yang di sintesis menggunakan metode *microwave*. Hasil sintesis kemudian dianalisis menggunakan metode karakterisasi XRD, FTIR, dan SEM. Didapatkan hasil terbaik pada hidroksiapatit menggunakan ultrasonik sebesar 74,5% dengan ukuran kristal 20,25 nm pada waktu ultrasonik selama 15 menit.

Kata Kunci: hidroksiapatit; karakterisasi; *microwave*; rajungan; ultrasonik

Abstract

Hydroxyapatite (HA) is a biomaterial that is commonly used in the medical field, especially as a bone implant material because it has biocompatible properties and a structure that resembles the minerals that make up human bones. In this study, HA was extracted from crab shells and synthesized using the microwave method. In addition, ultrasonic treatment was applied to see its effect on the characterization of the resulting HA. This treatment increases the level of crystallinity and improves crystal distribution, so it can potentially improve the quality of HA for biomedical applications. This study also compared hydroxyapatite using an ultrasonic mixing process that was synthesized using the microwave method with hydroxyapatite using a magnetic stirrer mixing process that was synthesized using the microwave method. The synthesis results were then analyzed using XRD, FTIR, and SEM characterization methods. The best results were obtained on hydroxyapatite using ultrasonic of 74,5% with a crystal size of 20,25 nm at an ultrasonic time of 15 minutes.

Keywords: *characterization; crab shell; hydroxyapatite; microwave; ultrasonic*

1. Pendahuluan

Hidroksiapatit adalah mineral apatit yang mempunyai unsur kalsium dan fosfat dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dan mempunyai kadar basa yang mendekati netral sebagai komponen utama jaringan tulang yang bersifat rapuh. Hidroksiapatit dapat digunakan sebagai biokeramik yang berkontak dengan jaringan tulang (*bone tissue*) dan sebagai pelapis (*coating*) pada implan tulang [1].

Bahan yang dapat digunakan pada sintesis hidroksiapatit berasal dari bahan alami yang memiliki kandungan kalsium yang tinggi seperti tulang ikan, cangkang kerang, tulang sapi, dan cangkang kepiting. Selain material tersebut, peneliti CBIOM3S-UNDIP telah mengembangkan hidroksiapatit yang disintesis dari bahan limbah cangkang rajungan [2]. Limbah cangkang rajungan mengandung kalsium yang sangat tinggi, yaitu sekitar 93,78%, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk sintesis hidroksiapatit (HA) [3].

Limbah sumber hewani, seperti tulang mamalia, tulang dan sisik ikan, serta cangkang, berperan penting dalam pengembangan pengganti tulang buatan melalui ekstraksi hidroksiapatit untuk mengatasi kerusakan tulang. Peningkatan tren publikasi terkait bahan berbasis hidroksiapatit dalam aplikasi biomedis selama 2012-2021 menunjukkan meningkatnya ketertarikan global terhadap topik ini [4].

Hasil terbaik milik CBIOM3S-UNDIP didapatkan pada sintesis *microwave* 400 Watt dengan penahan 3 menit serta dengan metode pencampuran *magnetic stirrer* menghasilkan ukuran kristal sebesar 8,73 nm dengan kristalinitas 79,9 % [3]. Pada penelitian yang dilakukan Hasan dkk, menguji efektivitas ultrasonik dalam mempercepat proses ekstraksi Hap. Menurutnya, kristalinitas meningkat signifikan akibat energi ultrasonik, dari 61% menjadi 79%, dengan

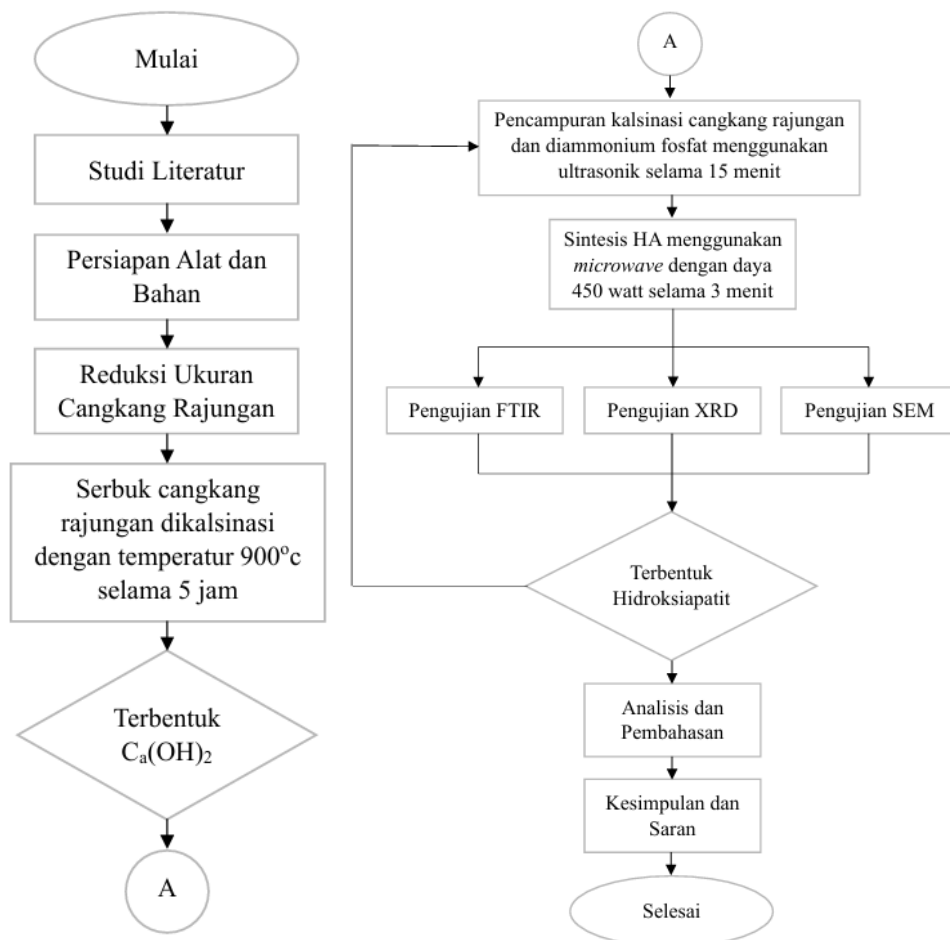
ukuran kristal yang sedikit lebih besar (24 nm) dibandingkan tanpa ultrasonikasi. Hasil penelitian mengenai metode hemat biaya yang baru dan pengaruh ultrasonik ini tampaknya relevan untuk sistem ekstraksi lainnya dari biomaterial yang berbeda [5].

Teknologi ultrasonik adalah metode yang sangat efisien, ekonomis, ramah lingkungan, dan menjanjikan untuk mengekstraksi senyawa organik dan anorganik. Ini digunakan secara luas karena keuntungan seperti waktu operasi yang lebih sedikit, penggunaan bahan kimia tingkat rendah, pemanfaatan energi yang berkurang, dan produksi hasil tinggi. Selain itu, secara umum diakui bahwa gelombang ultrasonik cukup kuat untuk mempercepat banyak langkah seperti perpindahan massa dan homogenisasi diikuti oleh kavitasi akustik [6].

2. Metode Penelitian dan Bahan Hidroksiapatit

2.1 Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan yang harus dilaksanakan secara berurutan. Urutan tahapan tersebut digambarkan dalam bentuk diagram alir yang disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

2.2 Alat

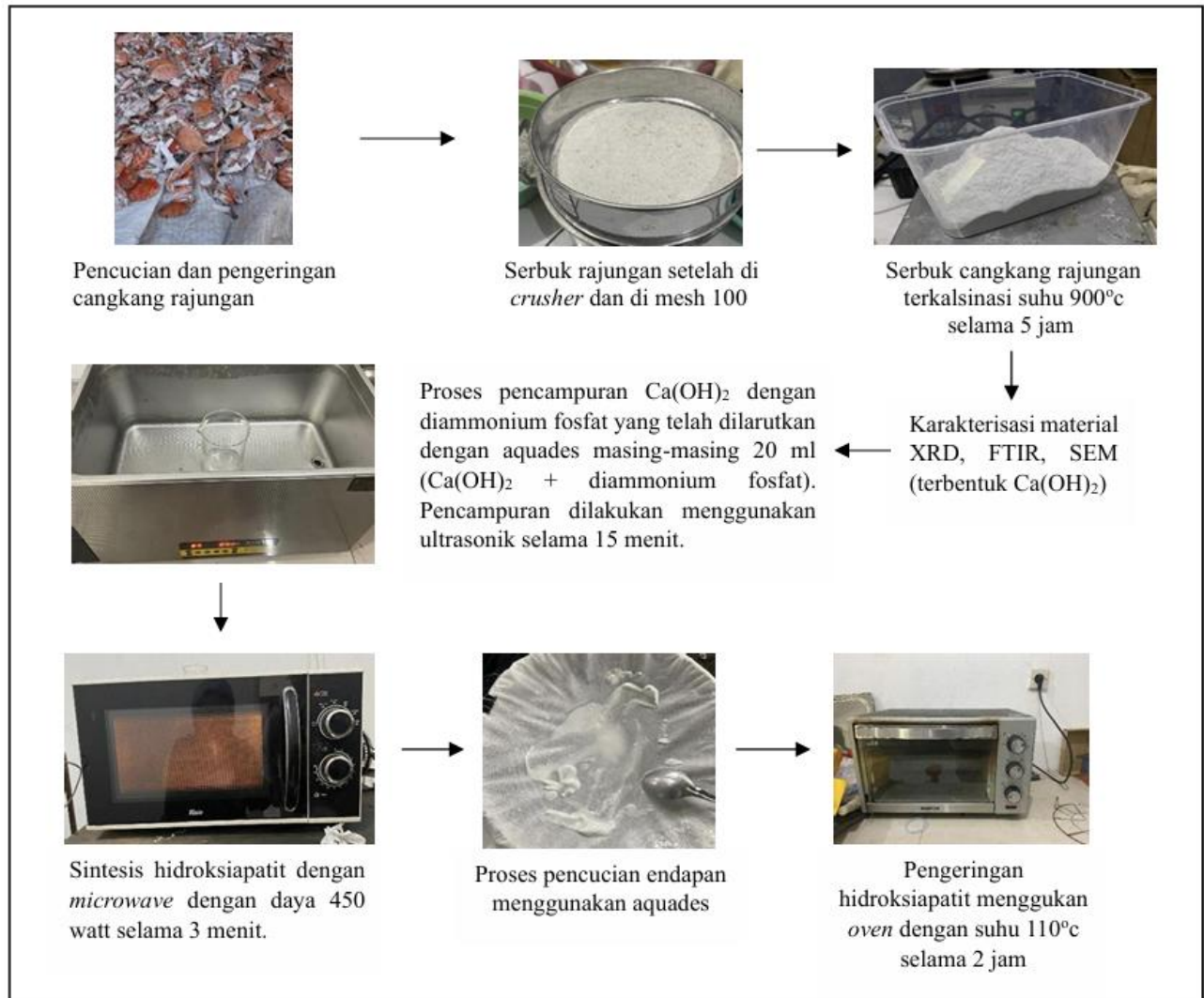
- Gelas ukur
- Timbangan analitik *digipounds*
- Ultrasonik
- *Microwave*
- pH meter
- *Oven*

2.3 Bahan

- Aquades
- Kalsinasi cangkang rajungan $[Ca(OH)_2]$
- Diammonium fosfat $[(NH_4)_2HPO_4]$

2.4 Langkah Kerja

Dalam sintesis hidroksiapatit, serbuk cangkang rajungan yang telah dikalsinasi dicampurkan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Tahap kalsinasi berfungsi untuk menghilangkan senyawa organik dalam material, sehingga unsur anorganik terutama kalsium (Ca) menjadi lebih dominan. Suhu kalsinasi cangkang rajungan sebesar 900° selama 5 jam [7]. Pada serbuk cangkang rajungan berubah menjadi kalsium hidroksida atau portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) setelah proses kalsinasi, kemudian di larutkan dengan 20ml aquades. Setelah itu, larutkan diammonium fosfat dengan 20 ml aquades dan campurkan dengan cangkang rajungan yang sudah dilarutkan. Setelah proses pencampuran, kemudian direaksikan ke dalam *microwave* dengan daya 450 Watt selama 3 menit. Setelah proses sintesis, endapan yang dihasilkan dilakukan penyaringan hingga pH-nya mendekati nilai 9–10. Setelah itu endapan di keringkan menggunakan *oven* dengan suhu 110°C selama 2 jam.

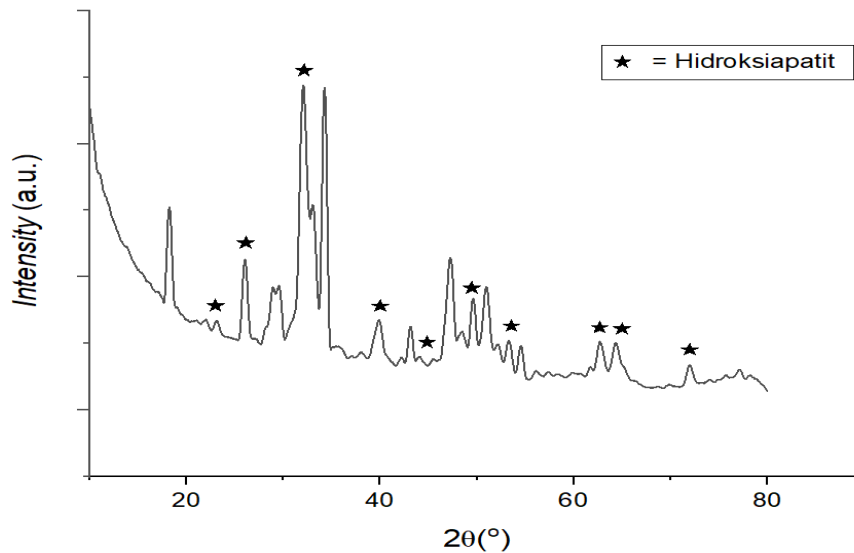


Gambar 2. *Set-up* sintesis hidroksiapatit

3. Hasil dan Pembahasan Penelitian

3.1 Hasil Uji XRD

Analisis XRD dilakukan untuk mengidentifikasi fase-fase yang terbentuk pada sampel akibat perlakuan waktu selama proses pencampuran dengan ultrasonik. Data yang dihasilkan dari karakterisasi material menggunakan metode *X-Ray Diffraction* meliputi jarak antar bidang kristal, intensitas puncak, serta sudut 2θ . Untuk menganalisis data tersebut, hasilnya dicocokkan dengan pola difraksi sinar-X yang terdapat dalam database COD menggunakan software *High Score Plus*. Kode COD yang digunakan untuk mengidentifikasi kristal hidroksiapatit adalah (96-101-1243), untuk kristal portlandite (96-900-0113), dan untuk kristal kalsit (96-900-0969)



Gambar 3. Pengujian XRD hidroksiapatit

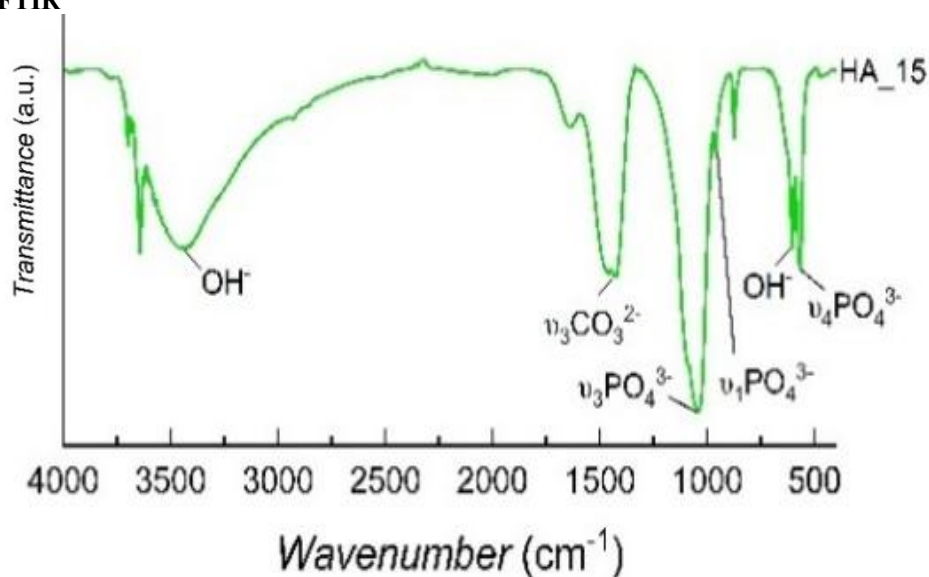
Hasil karakterisasi melalui *X-ray Diffraction* (XRD) dapat dilihat pada Gambar 3. Puncak difraksi tertinggi muncul pada sudut 2θ sebesar $32,07^\circ$, menunjukkan adanya fase kristalin dari hidroksiapatit (HA). Sintesis menggunakan metode *microwave* dengan perlakuan ultrasonik selama 15 menit menghasilkan kristal berukuran 20,25 nm dan kandungan HA sebesar 74,5%. Selanjutnya, hasil sintesis HA metode *microwave* dengan adanya perlakuan ultrasonik ini dibandingkan dengan HA yang diperoleh pada metode *microwave* tanpa ultrasonik, ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan persen kristalinitas dan ukuran kristal hidroksiapatit dengan proses *mixing* ultrasonik dan *magnetic stirrer*.

Proses <i>Mixing</i>	Ultrasonik	<i>Magnetic stirrer</i> [3]
Weight Percentage HA (%)	74,5%	79,9%
Ukuran Kristal (nm)	20,25	8,73

Hasil hidroksiapatit dengan proses *magnetic stirrer* memiliki persen kristalinitas lebih tinggi dibandingkan hidroksiapatit dengan proses ultrasonik. Berdasarkan data pada Tabel 1, penggunaan *magnetic stirrer* memiliki presentase berat kristal HAp lebih tinggi 79,9%, dibandingkan dengan HAp yang diperoleh dengan proses ultrasonikasi sebesar 74,5%. Akan tetapi, ukuran kristal pada perlakuan ultrasonik lebih tinggi 20,25 nm, dibandingkan *magnetic stirrer* yang memiliki ukuran kristal 8,73 nm. Menurut penelitian Hanipa dkk, semakin lama waktu kristalisasi semakin lambat laju pertumbuhan kristal dan laju nukleasi sehingga menghasilkan ukuran kristal yang kecil [8].

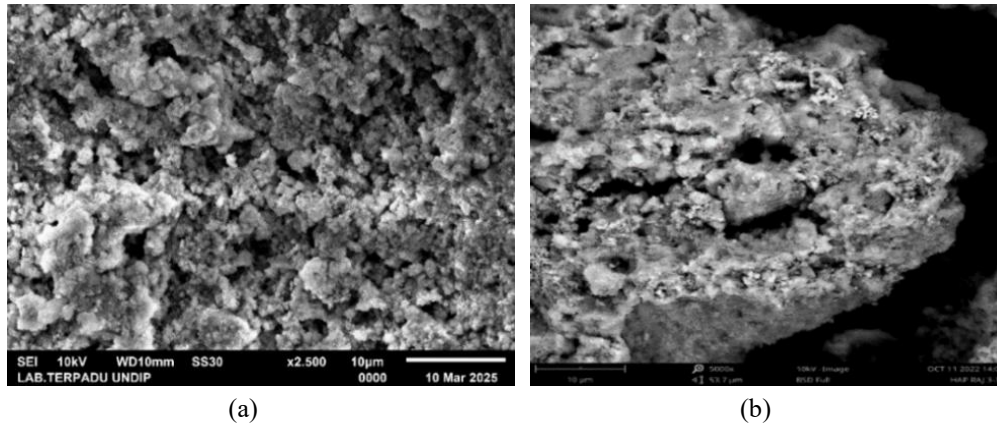
3.2 Hasil Uji FTIR



Gambar 4. Hasil uji FTIR

Gambar 4 menunjukkan spektrum FTIR hidroksiapatit. Spektrum FTIR dari sampel HA₁₅ menunjukkan keberadaan gugus fungsional khas hidroksiapatit, terutama gugus fosfat (PO_4^{3-}), karbonat (CO_3^{2-}), dan hidroksil (OH^-), yang ditandai dengan puncak-puncak serapan karakteristik pada berbagai bilangan gelombang. Adanya gugus OH^- , PO_4^{3-} , mengindikasikan telah terbentuk fasa kristal hidroksiapatit [2]. Getaran dapat diklasifikasikan menjadi empat jenis utama: getaran peregangan simetris (ν_1) dalam kisaran $1090 - 1070 \text{ cm}^{-1}$, getaran tekukan di luar bidang (ν_2) dalam kisaran $850 - 800 \text{ cm}^{-1}$, getaran peregangan asimetris (ν_3) dalam kisaran $1535 - 1387 \text{ cm}^{-1}$, dan getaran tekukan terbagi dalam bidang (ν_4) dalam kisaran $755 - 700 \text{ cm}^{-1}$ [9].

3.3 Hasil Uji SEM



Gambar 5. Hasil uji SEM pada (a) HA dengan *ultrasonic* selama 15 menit (b) HA dengan *magnetic stirrer*

Gambar 5 menunjukkan hasil perbandingan morfologi hidroksiapatit dengan perlakuan ultrasonik selama 15 menit dan tanpa perlakuan ultrasonik. Secara keseluruhan, morfologi hidroksiapatit mengalami agglomerasi dan berbentuk *spherical*. Hal ini terjadi karena hidroksiapatit mengandung lebih dari satu fasa. Struktur pori yang dimiliki oleh HAP menyediakan lingkungan yang cocok secara biologis untuk mendukung adhesi sel, interaksi seluler, serta proses proliferasi dan migrasi sel. Oleh karena itu diharapkan pori-pori HAP diantara granula HAP memiliki kemampuan untuk berperan sebagai media pertumbuhan tulang baru setelah implantasi [10].

4. Kesimpulan

Sintesis hidroksiapatit menggunakan bahan dasar cangkang rajungan menggunakan metode *microwave* telah berhasil dilakukan. Pada analisa pengujian XRD menghasilkan presentase berat HA sebesar 74,5% dengan ukuran kristal 20,25 nm. Pada analisa uji FTIR menunjukkan adanya gugus OH^- , PO_4 pada perlakuan ultrasonik dan tanpa perlakuan ultrasonik, yang mengindikasikan terbentuknya fasa kristal hidroksiapatit. Serta masih terindikasi kehadiran karbonat yang menunjukkan adanya substitusi CO_3^{2-} ke dalam kisi HA atau keberadaan fasa campuran seperti kalsit (CaCO_3). Pada analisa uji SEM menunjukkan hasil perbandingan morfologi hidroksiapatit dengan perlakuan ultrasonik dan tanpa perlakuan ultrasonik, secara keseluruhan morfologi hidroksiapatit mengalami agglomerasi dan berbentuk *spherical*.

5. Daftar Pustaka

- [1] B. Hadiwinata, F. R. Dewi, D. Fransiska, and N. Dharmayanti, "The Optimization of Time and Temperature to Calcine The Crab Shell (*Portunus* sp.) Powder as Raw Material of Hydroxyapatite," *JPB Kelaut. dan Perikan.*, vol. 16, no. 2, pp. 121–130, 2021.
- [2] S. A. Perwiranegara, A. P. Bayuseno, and R. Ismail, "Pengaruh Daya Microwave Terhadap Karakterisasi Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Rajungan," *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 9, no. 4, pp. 1–6, 2021.
- [3] C. A. Octaviani, "Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit (HA) Dari Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) Menggunakan Metode Sol-Gel Sebagai Bahan Dasar Dalam Pembuatan Membran Biokeramik Untuk Pemisahan Oligosakarida," 2020, [Online]. Available: [https://repository.ub.ac.id/id/eprint/191632/1/Christine Ayu Octaviani.pdf](https://repository.ub.ac.id/id/eprint/191632/1/Christine%20Ayu%20Octaviani.pdf)
- [4] M. S. Firdaus Hussin, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and M. A. Abdul Wahap, "Extraction of natural hydroxyapatite for biomedical applications—A review," *Heliyon*, vol. 8, no. 8, p. e10356, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10356.
- [5] M. R. Hasan, C. A. C. Abdullah, M. Nor Afizah, M. S. M. Ghazali, and M. A. Noranizan, "Efficacy of one-step-ultrasonic route to producing hydroxyapatite nanoparticles from cockle shells," *Food Bioprod. Process.*, vol. 143, no. May 2023, pp. 54–65, 2024, doi: 10.1016/j.fbp.2023.10.008.
- [6] S. Swamiappan, X. Xie, C. Lu, and X. Peng, "Ultrasonic-assisted green synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite from *Cirrhinus molitorella* fish scales bio-waste for biomedical applications," *Ceram. Int.*, no. February, 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.02.215.

-
- [7] R. Ismail *et al.*, “Synthesis and Characterization of Calcium Carbonate Obtained from Green Mussel and Crab Shells as a Biomaterials Candidate,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 16, 2022, doi: 10.3390/ma15165712.
- [8] P. Hanipa, Pardoyo, Taslimah, Arnelli, and Y. Astuti, “Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi Pengaruh Variasi Jenis Asam terhadap Karakter Nanosilika yang,” vol. 20, no. 1, pp. 1–4, 2017.
- [9] D. F. Fitriyana, R. C. Muhammadin, Y. M. Pusparizkita, R. Ismail, J. Jamari, and A. P. Bayuseno, “Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite using calcium supplies from green mussel shells with synthesis time optimization,” *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 42, no. February, p. 101484, 2025, doi: 10.1016/j.nanoso.2025.101484.
- [10] I. A. Suci and Y. D. Ngapa, “Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Ale-Ale Menggunakan Metode Presipitasi Double Stirring,” *Cakra Kim.*, vol. 8, no. 2, pp. 73–81, 2020.