Sintesis keramik hidroksiapatit ($CA_5HO_{13}P_3$) dari tulang ikan sapu-sapu (*Hypostomus plecostomus*) untuk atenuasi gelombang *S-Band*

R A Pratiwi[1, a], S M Mangkuasih[2, b], dan H Herdianto[1, 3, c]

[1]MA Unggulan Tlasih Tulangan
Jl. Raya Tlasih Kecamatan Tulangan 61273, Jawa Timur, Indonesia
[2]Prodi S1 Fisika, Jurusan Fisika, Universitas Negeri Surabaya
Jl Ketintang, Gd C3 Lt 1, Surabaya 60231, Indonesia
[3]Prodi S2 Imu Fisika, Program Pascasarjana FMIPA, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran, Malang 65145, Jawa Timur, Indonesia

[a]rosalinamaula24@gmail.com, [b]sri.17030224016@mhs.unesa.ac.id,
[c]hengkyherdianto@student.ub.ac.id, dan [c]hengkyherdianto@gmail.com

Abstrak. Hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ merupakan suatu material bioaktif yang berpotensial digunakan sebagai pelapis dalam implantasi komposit. Tulang ikan sapu-sapu merupakan salah satu limbah perikanan anorganik yang terdiri dari komponen hidroksiapatit. Sifat hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ memainkan peran penting dalam berbagai bidang termasuk dapat mempercepat proses atenuasi gelombang. Sehingga, hidrosiapatit dari tulang ikan sapu-sapu berpotensi dapat mengatenuasi gelombang *S-Band* sehingga tidak dapat terdeteksi oleh radar. Tulang ikan yang telah dipreparasi kemudian dikeringkan pada suhu 160^{o}C selama 48 jam. Tulang ikan sapu-sapu yang telah kering selanjutnya digiling menjadi pertikel berukuran kurang dari 200 μm. Setelah itu dicampurkan dengan lem kayu resin urea. Konsentrasi hidroksiapatit ikan sapu-sapu terbaik dalam atenuasi gelombang *S-Band* dicapai oleh sampel dengan konsentrasi 60% dan ketebalan 5 mm dengan nilai koefisien atenuasi 0,43486. Transformasi mikrostruktur $Ca_5HO_{13}P_3$ tulang ikan sapu-sapu murni ke keramik $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$ adalah dari heksagonal menjadi 3 struktur kristal paduan dengan rincian heksagonal, monoklinik, dan tetragonal. Transformasi gugus fungsi terjadi pada $Ca_5HO_{13}P_3$ murni yang terdiri N–O (*stretch-nitro*) dan C=C (*stretch-alkene*) mengalami transformasi menjadi C=C (*stretch-alkene*) pada gugus fungsi keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/ CH_4N_2O$.

1. Pendahuluan

Salah satu material baru yang berkembang adalah hidroksiapatit. Hidroksiapatit merupakan senyawa kalsium fospat yang merupakan komponen organik utama dari tulang dan gigi yang mempunyai sifat dapat berikatan dengan keramik. Material bioaktif ini berpotensi digunakan sebagai pelapis dalam implantasi komposit. Hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ dianggap memainkan peran penting dalam berbagai bidang termasuk dapat mempercepat proses atenuasi gelombang [1], penggantian jaringan struktur, dan mampu menjadi katalis [2]. Hidroksiapatit memiliki kesamaan struktur dan komposisi dengan komponen anorganik keramik dan polimer sehingga mudah berikatan dengan keramik [3].

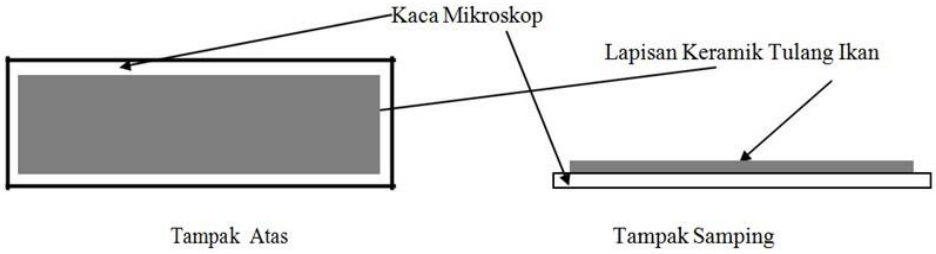
Tulang ikan sapu-sapu merupakan salah satu limbah perikanan anorganik yang terdiri dari komponen hidroksiapatit. Hidroksiapatit dapat dijadikan sumber keramik untuk masa depan. Kristal hidroksiapatit pada tulang terdapat diantara matriks kolagen. Tulang ikan sapu-sapu mengandung 60-70% mineral, terutama kalsium fosfat dan hidroksiapatit, dan mengandung sekitar 30% protein terutama kolagen [4].

Hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ merupakan suatu material bioaktif yang berpotensial digunakan sebagai pelapis dalam implantasi komposit. Bioaktif hidroksiapatit memiliki kesamaan struktur dan komposisi dengan komponen anorganik pada dari jaringan keras seperti material keramik dan polimer [1, 5, 6]. Sifat hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ memainkan peran penting dalam berbagai bidang termasuk dapat mempercepat proses atenuasi gelombang [1], sehingga hidrosiapatit dari tulang ikan sapu-sapu (*Hypostomus plecostomus*) berpotensi dapat mengatenuasi gelombang *S-Band* sehingga tidak dapat terdeteksi oleh radar.

2. Metode Penelitian

2.1. Pembuatan Sampel

Tulang ikan yang digunakan terlebih dahulu direbus untuk menghilangkan sisa-sisa daging yang menempel. Setelah itu dibersihkan dan dicuci dengan *aquades*. Kemudian dilakukan perendaman dengan larutan aseton selama satu jam [1]. Tulang ikan yang telah dipreparasi kemudian dikeringkan pada suhu 160^{o}C selama 48 jam. Tulang ikan sapu-sapu yang telah kering selanjutnya digiling menjadi pertikel berukuran kurang dari 200 μm. Setelah itu dicampurkan dengan lem kayu resin urea.



Gambar 1. Ilustrasi pembuatan sampel.

2.2. Pengukuran dan Analisis Data

Prosedur pengujian meliputi analisis *Fourier Transform Infra-Red* (*FTIR*), *Scanning electron microscopy* (*SEM*), *X-Ray Difraction* (*XRD*). Sampel dikarakterisasi dengan menggunakan *FTIR Spectrophotometer* (8400S/ Shimadzu) pada jangkauan gelombang 400-4000 cm^{-1} [7]. Prosedur pengujian *SEM*, sampel serbuk hidroksiapatit diambil sebanyak 2 gram, diletakkan pada plat logam tembaga yang berbentuk bulat (*sample holder*). Kemudian dilakukan proses pelapisan atau *coating* dengan lapisan emas agar sampel memiliki sifat konduktif. Setelah itu, dikarakterisasi dengan menggunakan SEM JSM 6360 LA.

Jenis fase dan kristalisasi hidroksiapatit dianalisis menggunakan *XRD* (PANalytical, Speciris Comp.) dengan *holder* yang berukuran 2 x 2 cm^2 pada difraktometer. Tegangan yang digunakan adalah 40 kV dan arus generatornya sebesar 30 mA. Sudut awal diambil pada 5° dan sudut akhir pada 90º dengan kecepatan baca 4°/menit. Uji atenuasi radar menggunakan *s*umber gelombang yang ditransmisikan oleh *software NCH Tone Generator*. Spektra gelombang dianalisis dengan *software* Matlab R2013a dan Adobe Audition CS 6. Data XRD diolah dengan metode *Rietveld,* teknik *Pseudo-Voigt* menggunakan *software FullProf Suite* [8,9,10,11]. Visualisasi transformasi mikrosturktur menggunakan pemodelan *software Visualization for Electronic and STructural Analysis (VESTA) v*.3.3.2 64 bit [10,11,12].

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Rasio Komposisi Material Keramik Hidroksiapatit terhadap Amplitudo

Sumber gelombang pada frekuensi *S-Band* diekstrak oleh *NCH Tone Generator*. Adapun parameter yang digunakan dapat dipaparkan pada Tabel 1 di bawah ini. Keramik merupakan campuran antara hidroksiapatit ikan sapu-sapu $Ca_5HO_{13}P_3$ dengan *filler* yang terdiri atas lem kayu paduan resin $C_{17}H_9N_3O_3$ dan urea CH_4N_2O. Adapun rasio komposisi campuran tersebut dapat dipaparkan pada Tabel 2 berikut.

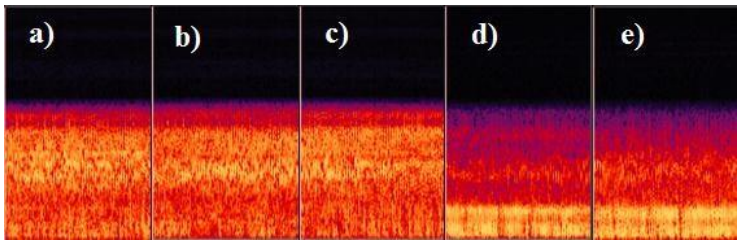
Tabel 1. Rincian parameter *NCH Tone Generator* pada frekuensi *S-Band.*

Mode	Nilai Parameter
Sweep (linear)	*Start* pada 2.000.000.000 Hz
Mono	*End* pada 4.000.000.000 Hz
Sine	Durasi 120.000 ms

Tabel 2. Rasio komposisi keramik hidroksiapatit.

Kode Sampel	Rasio % Massa (gram)		Tebal (mm)	Konsentrasi (%)
	$Ca_5HO_{13}P_3$	$C_{17}H_9N_3O_3$ dan CH_4N_2O		
A	20	80	1	20
B	40	60	1	40
C	60	40	1	60
D	80	20	1	80

Data amplitudo pada frekuensi *S-Band* yang didapatkan dengan parameter Tabel 1 dengan komposisi Tabel 2 dianalisis mode spektral menggunakan *Adobe Audition CS 6* seperti pada gambar 2 berikut. Berdasarkan analisis spektral dapat diketahui sampel C dengan konsentrasi $Ca_5HO_{13}P_3$ sebesar 60% merupakan sampel yang paling efektif dalam menurunkan distribusi frekuensi gelombang *S-Band*. Hal ini dapat diketahui berdasarkan banyaknya warna gelap pada spektral. Semakin banyak warna gelap pada spektral, amplitudo gelombang *S-Band* mengalami pelemahan.

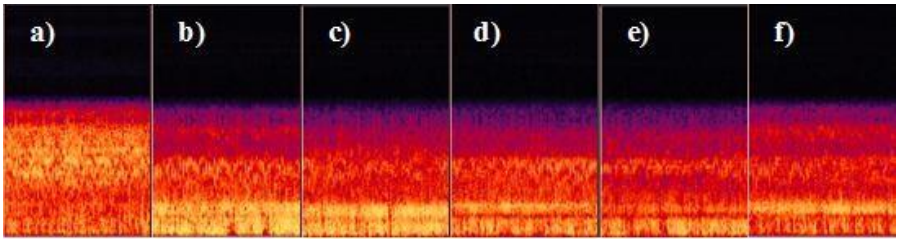


Gambar 2. Spektral gelombang *S-Band*: a) kontrol sebelum transmisi ke keramik, b) sampel 20%, c) sampel 40%, d) sampel 60%, dan e) sampel 80%.

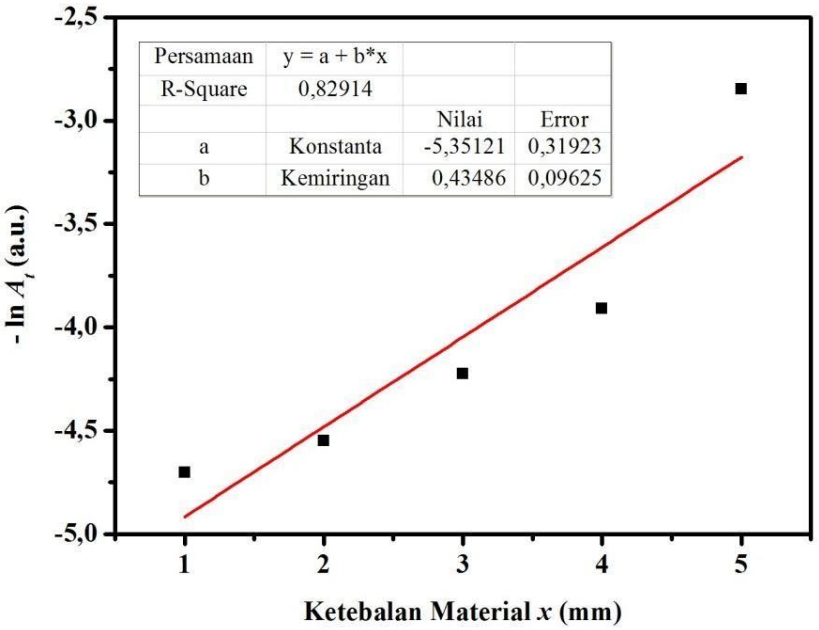
Data spektral pada Gambar 2 dikonfirmasi menggunakan analisis *FFT* menggunakan *script* pada Matlab 2013a. Adapun hasil pemprosesan metode tersebut yang berupa hubungan antara konsentrasi material keramik hidroksiapatit terhadap amplitudo pada frekuensi *S-Band*. Berdasarkan data dapat diketahui konsentrasi hidroksiapatit ikan sapu-sapu terbaik dalam atenuasi gelombang *S-Band* dicapai oleh sampel C dengan konsentrasi 60%, hasil ini konsisten dengan data spektral pada Gambar 1. Nilai rerata amplitudo pada sampel C tersebut adalah terendah dibandingkan dengan sampel A, B, D, dan sampel kontrol. Nilai rerata amplitudo terendah adalah 92,58 (a.u.).

3.2. Koefisien Atenuasi Hidroksiapatit dan Pengaruh Ketebalan terhadap Amplitudo

Ketebalan keramik hidroksiapatit ikan sapu-sapu terbaik dalam atenuasi gelombang *S-Band* dicapai oleh sampel C5 dengan ketebalan 5 mm, hasil ini konsisten dengan data spektral pada Gambar 3. Nilai rerata amplitudo pada sampel 5 mm tersebut adalah terendah dibandingkan dengan sampel 1-4 mm dan sampel kontrol. Nilai rerata amplitudo terendah adalah 17,26 (a.u.), sehingga konsentrasi hidroksiapatit 60% dengan ketebalan 5 mm merupakan sampel paling efektif dalam atenuasi gelombang *S-Band*.



Gambar 3. Spektral gelombang *S-Band*: a) kontrol sebelum transmisi ke keramik, b) sampel 1 mm, c) sampel 2 mm, d) sampel 3 mm, e) sampel 4 mm, dan f) sampel 5 mm.

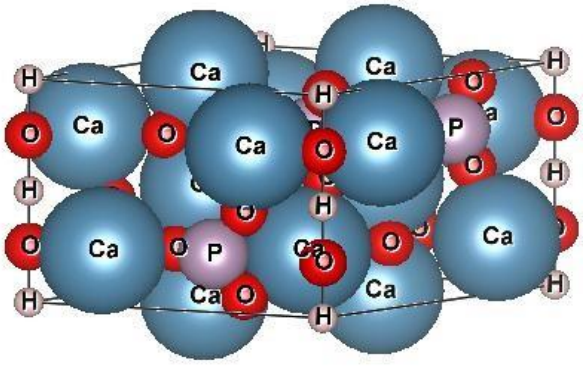


Gambar 4. Plot ketebalan *x* terhadap -ln *At.*

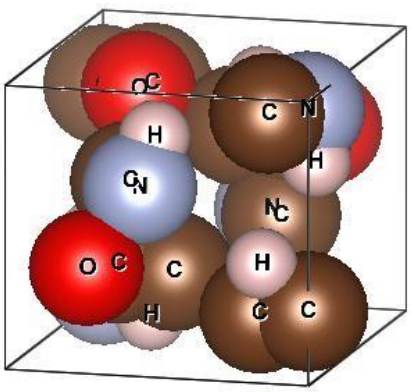
Slope atau notasi *b* adalah *α* yang merupakan notasi koefisien atenuasi. Maka berdasarkan data Gambar 4 nilai *slop* sebagai representasi koefisien atenuasi material hidroksiapatit ikan Sapu-Sapu terhadap gelombang *S-Band* adalah sebesar 0,43486.

3.3. Mikro Fase Lapisan Keramik Hidroksiapatit Tulang Ikan Sapu-sapu

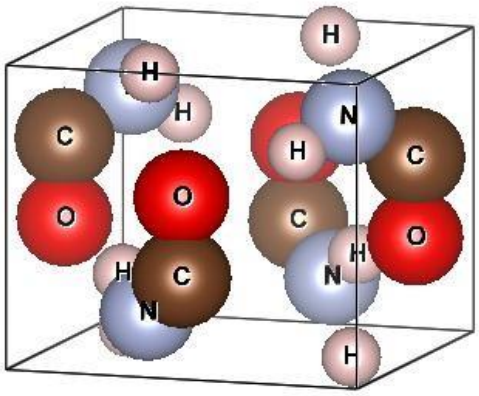
Sampel yang dianalisis adalah hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ murni dan keramik hasil modifikasi antara *filler* yang terdiri atas lem kayu paduan resin $C_{17}H_9N_3O_3$ dan urea CH_4N_2O yang dicampur dengan hidroksiapati $Ca_5HO_{13}P_3$.



$Ca_5HO_{13}P_3$



$C_{17}H_9N_3O_3$



CH_4N_2O

Gambar 5. Keramik $Ca_5HO_{13}P_3$ sesudah dimodifikasi.

Transformasi bentuk kristal keramik $Ca_5HO_{13}P_3$ tulang ikan sapu-sapu sebelum dan sesudah modifikasi dimodelkan dengan menggunakan *software Visualization for Electronic and STructural Analysis (VESTA) v*.3.3.2 64 bit. Berdasarkan uji XRD pada sampel $Ca_5HO_{13}P_3$ tulang ikan sapu-sapu murni telah didapatkan nilai parameter kisi kristal yang dikonfirmasi dengan *Crystallography Open Database* (*COD*) ID 1011242 [13]. Berdasarkan konfirmasi tersebut menunjukkan bahwa sistem kristal adalah heksagonal dengan kelompok ruang P63/m (176) pada a = 9,40000 dan c = 6,93000 serta (α,β,γ) = (90°,90°,120°) dalam volume 530,2974 Å^3.

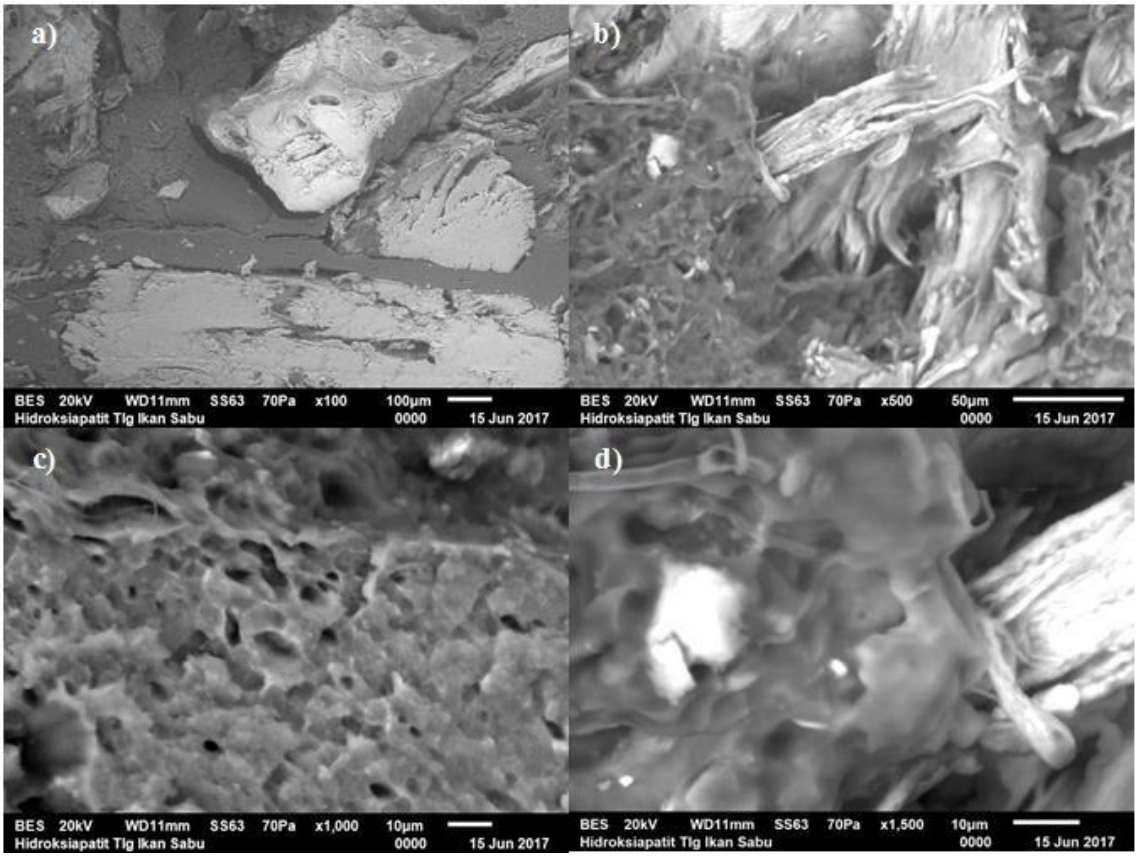
Sedangkan pada sampel keramik $Ca_5HO_{13}P_3$ tulang ikan sapu-sapu murni yang dimodifikasi dengan paduan *filler r*esin $C_{17}H_9N_3O_3$ dan urea CH_4N_2O telah didapatkan nilai parameter kisi kristal yang dikonfirmasi dengan *Crystallography Open Database* (*COD*) ID 1011242 [13], ID 1515384 [14], dan ID 1008776 [15]. Berdasarkan konfirmasi tersebut menunjukkan bahwa terdapat 3 struktur kristal pada sampel keramik hasil modifikasi.

Sistem kristal pertama adalah heksagonal dengan kelompok ruang P63/m (176) pada a = 9,40000 dan c = 6,93000 serta (α,β,γ) = (90°,90°,120°) dalam volume 530,2974 Å^3. Sistem kristal kedua adalah monoklinik dengan kelompok ruang P21/n (14) pada a = 3,95590, b = 4,06606, dan c = 3,64942 serta (α,β,γ) = (90°,95°,90°) dalam volume 58,4736 Å^3. Sistem kristal ketiga adalah tetragonal dengan kelompok ruang P-421m (113) pada a = 5,66100 dan c = 4,71200 serta (α,β,γ) = (90°,90°,90°) dalam volume 151,0050 Å^3.

3.4. Mikro Fase Lapisan Keramik Hidroksiapatit Tulang Ikan Sapu-sapu

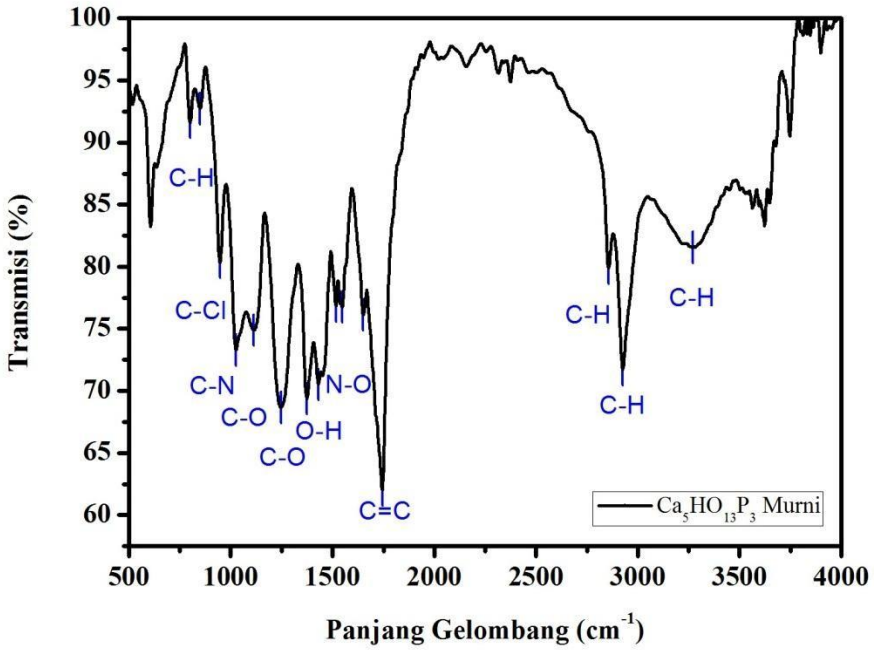
Berdasarkan data Gambar 6 menunjukkan bahwa serat hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ menyisip pada bagian *filler* $C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$, hal ini dapat diperhatikan pada Gambar 6.a). Pada Gambar 6.b)

menunjukkan bahwa serat hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ terdiri dari dua populasi yaitu serat besar dan serat kecil yang terikat pada filler $C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$. Pada Gambar 6.c) menunjukkan bahwa hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ mempunyai porositas yang berfungsi untuk mekanisme atenuasi. Serat hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ semakin nampak pada Gambar 6.d) dengan bentuk bulir dibagian tepi yang terikat pada *filler* $C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$. Pada sela-sela serat hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ terdapat rongga berdiameter $\pm$ 10 μm.

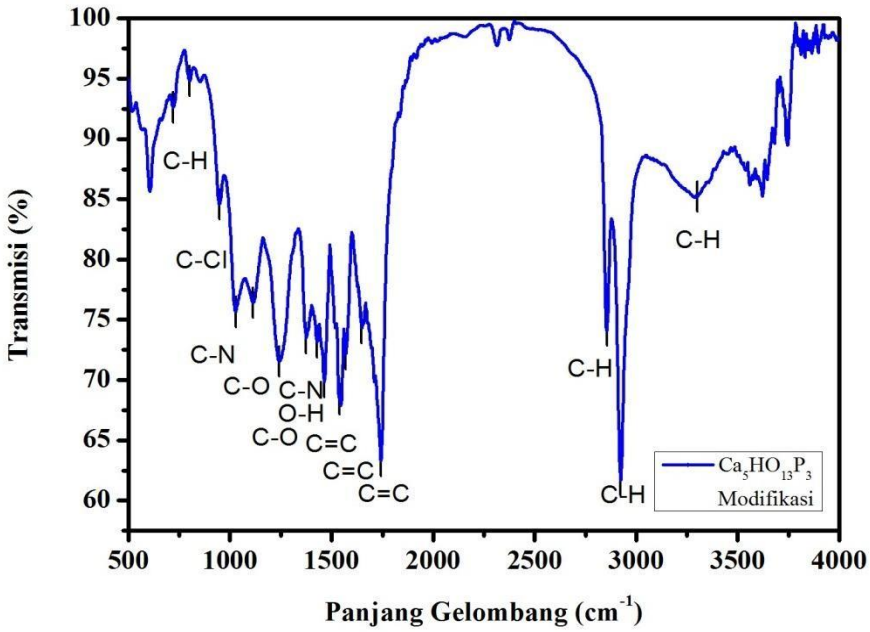


Gambar 6. Morfologi keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$: a) perbesaran 100x, b) perbesaran 500x, c) perbesaran 1.000x, dan d) perbesaran 1.500x.

Berdasarkan data Gambar 7 dan 8 menunjukkan bahwa terdapat perubahan gugus fungsi hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ murni dan keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/ CH_4N_2O$ setelah dimodifikasi. Gugus fungsi hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ murni terdiri dari C–H, C–CI, C–N, C–O, O–H, N–O, dan C=C, sedangkan gugus fungsi keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$ setelah dimodifikasi C–H, C–CI, C–N, C–O, O–H, dan C=C. Transformasi gugus fungsi terjadi pada rentang panjang gelombang 1400-1600 cm^{-1}. Pada rentang panjang gelombang tersebut gugus fungsi hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ murni yang terdiri N–O (*stretch-nitro*) dan C=C (*stretch-alkene*) mengalami transformasi menjadi C=C (*stretch-alkene*) pada gugus fungsi keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/ CH_4N_2O$ setelah dimodifikasi. Hilangnya gugus fungsi N–O pada keramik hasil modifikasi dikarenakan *filler* $C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$ telah terikat dengan $Ca_5HO_{13}P_3$ yang membentuk gugus C=C (*stretch-alkene*).



Gambar 7. *FTIR* hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3$ murni.



Gambar 8. *FTIR* keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$ setelah dimodifikasi.

4. Kesimpulan

Konsentrasi hidroksiapatit ikan sapu-sapu terbaik dalam atenuasi gelombang *S-Band* dicapai oleh sampel dengan konsentrasi 60% dan ketebalan 5 mm dengan nilai koefisien atenuasi 0,43486. Transformasi mikrostruktur $Ca_5HO_{13}P_3$ tulang ikan sapu-sapu murni ke keramik $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/CH_4N_2O$ adalah dari heksagonal menjadi 3 struktur kristal paduan dengan rincian heksagonal, monoklinik, dan tetragonal. Transformasi gugus fungsi terjadi pada $Ca_5HO_{13}P_3$ murni yang terdiri N–O (*stretch-nitro*) dan C=C (*stretch-alkene*) mengalami transformasi menjadi C=C (*stretch-alkene*) pada gugus fungsi keramik hidroksiapatit $Ca_5HO_{13}P_3/C_{17}H_9N_3O_3/ CH_4N_2O$.

Ucapan terimakasih
Peneliti ingin menyampaikan terima kasih yang setinggi-tingginya kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyusunan penelitian ini, diantaranya kepada: (1) Drs. Suwignyo, M.M.Pd, selaku Ketua Yayasan Pendidikan MA Unggulan Tlasih; (2) Dra. Endang Mujiati, M.Si, selaku Direktur MA Unggulan Tlasih; (3) Laboratorium Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM), Badan Tenaga Nuklir Nasional, Tangerang Selatan yang telah membantu proses uji karakterisasi *SEM* dan *XRD*; dan (4) Unit Pelayanan Terpadu Instrumentasi, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya Malang yang telah membantu untuk uji *FTIR Spectrophotometer*.

Referensi

[1] Juraida J dkk 2011 *J. Empo. Sci. Tech. Technol. toward a better Tomorrow* **3** 1
[2] Yamashita K dan Kazanawa T 1989 Hydroxyapatite *Inorganic Phosphate Materials* ed Kazanawa T (Tokyo, Japan: Elsevier Science) pp 24-70
[3] Pal S, Roy S, dan Bag S 2005 *Trends Biomater. Artif. Organs* **18 (2)** 106
[4] Ozawa M dan Suzuki S 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **85 (5)** 1315
[5] Deptula A dkk 2006 *J. Sci. Tech.* **45** 2198
[6] Sasikumar S dan Vijayaraghavan R 2006 *Trends Biomater. Artif. Organs.* **19 (2)** 70
[7] Pallela R, Venkatesan J, dan Kim S K 2011 *J. Cer. Inter.* **37 (8)** 3489
[8] Kumar V dkk 2015 *J. Adv. Mater. Lett.* **6** 139
[9] Ortiz A L, Cumbrea F L, Sanchez-Bajo F, Guibertau F, dan Caruso R 2000 *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 1845
[10] Herdianto H, Djoko D J, Santjojo H, dan Masruroh 2017 *AIP Conf. Proc.* **1868** 060004
[11] Herdianto H, Djoko D J, Santjojo H, dan Masruroh 2017 *J. Phys. Conf. Ser.* **909** 1
[12] Momma K dan Izumi F 2011 *J. Appl. Cryst.* **44** 1272
[13] Hendricks S B dkk 1932 *J. Zeits. Krist. Kristallgeo. Kristallphys. Kristallchem.* **81** 352
[14] Jessica J C dkk 2013 *J. Poly. Chem.* **4** 38
[15] Worsham J E, Levy H A, dan Peterson S W 1957 *Acta. Cryst.* **10** 319