

MATERIAL BIOKERAMIK BERBASIS HIDROKSIAPATIT TULANG IKAN TUNA

Material of Hydroxyapatite-Based Bioceramics from Tuna Fishbone

Bambang Riyanto*, Akhiruddin Maddu, Nurrahman

Departemen Teknologi Hasil Perairan
Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor
Jln. Lingkar Akademik, Kampus IPB Dramaga-Bogor 16680, Telp. +628128022114

*Korespondensi: e-mail: bambangriyanto.ipb@gmail.com

Diterima 22 Agustus 2013/Disetujui 22 November 2013

Abstract

Material of hydroxyapatite-based bioceramics have a new prospect in industrial electronics and microtechnology in future. Hydroxyapatite with natural raw material sources is a great potential, especially tuna fish bone which was still categorized as waste. In addition, synthesis technology still not effective and also the characterization of these material has not been developed yet. This study aimed for this materials was to synthesize and determine the bioceramic material characteristics based on tuna fish bone-hydroxyapatite. Extraction method for tuna fish bone hydroxyapatite used high temperature heating (sintering). Through a sintering temperature of 700°C produced bioceramic material based on tuna fish bone-hydroxyapatite with the highest yield was (65.61±2.21)% and white in colour. The higher sintering temperature yielded the higher degree of crystallinity, whereas the SEM showed the particles size was 0.050 µm up to 0.803 µm and resembles a hexagonal crystal form. The capacitance values decreased with the increasing frequency given, with the highest value was 0.0061 nF, while the conductivity values increased with the increasing frequency with the lowest value was 7.73 x 10⁻⁵ S/m.

Keywords: bioceramic, hydroxyapatite, sintering, tuna fishbone

Abstrak

Material biokeramik berbasis hidroksiapatit memiliki prospek baru dalam industri elektronika dan mikroteknologi masa depan. Hidroksiapatit dengan sumber bahan baku alami merupakan potensi besar, terlebih pemanfaatan limbah tulang ikan tuna yang masih belum dilakukan dengan baik. Teknologi sintesis yang ada juga belum efektif serta karakterisasi materialnya belum banyak dikembangkan. Penelitian ini bertujuan mensintesis dan mengetahui karakteristik material biokeramik berbasis hidroksiapatit tulang ikan tuna. Metode yang digunakan dalam pengekstraksian hidroksiapatit tulang ikan tuna adalah dengan pemanasan suhu tinggi (*sintering*). Melalui suhu *sintering* 700°C telah dapat dihasilkan material biokeramik berbasis hidroksiapatit dari tulang ikan tuna dengan rendemen tertinggi (65,61±2,21)% dan berwarna putih. Semakin tinggi suhu sintering, semakin tinggi derajat kristalinitasnya, sedangkan dengan SEM memperlihatkan partikel penyusunnya berukuran 0,050 µm sampai 0,803 µm dan menyerupai bentuk kristal heksagonal. Nilai kapasitansi mengalami penurunan dengan bertambahnya frekuensi yang diberikan, dengan nilai tertinggi 0,0061 nF, sedangkan nilai konduktivitas mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya frekuensi dengan nilai terendah 7,73 x 10⁻⁵ S/m.

Kata kunci: biokeramik, hidroksiapatit, *sintering*, tulang ikan tuna

PENDAHULUAN

Elektronika dan mikroteknologi merupakan industri baru yang pada tahun 2012 merajai sektor usaha dunia, dengan total pendapatan mencapai \$531.5 milyar. Aktivitas bisnis ini mencakup berbagai jenis *passive component* seperti resistor, kapasitor, induktor, dan *passive filter*; termasuk juga *light-emitting diodes* (LEDs) untuk laser dioda; *printed circuit boards* (PCBs); *connector*; baterai dan semikonduktor. Berbagai industri yang ditunjang oleh komponen ini adalah industri otomotif, mesin, optik/fotonik, kedirgantaraan dan keamanan, ilmu hayati, farmasi, komunikasi, informasi, dan tekstil (Marketline 2012).

Perkembangan ini sejalan dengan kecenderungan penelitian akan material terbaru (American Ceramic Society 2013). Kakani dan Kakani (2004) menyampaikan bahwa material baru didefinisikan sebagai interdisipliner keilmuan yang menerapkan sifat-sifat material untuk berbagai bidang keilmuan dan teknik. Secara umum material baru diklasifikasikan sebagai *biomaterial*, keramik, material komposit, polimer modern, dan semikonduktor. Menurut Ramlan dan Bama (2011), keramik adalah bahan yang dibuat melalui pembakaran dengan suhu tinggi. Kajian terbaru tentang keramik modern masih mencakup pada aspek perlakuan panas (sintering) dan material terbaru yang digunakan. Rivera-Munoz (2011) menyatakan bahwa material terbaru yang cukup berkembang sebagai sumber keramik modern dalam mikroteknologi adalah hidroksiapatit.

Tulang secara alami terdiri dari 70% mineral anorganik, 20% bahan organik, dan 10% air. Bahan organik ini sebagian besar terbuat dari kolagen tipe I, sedangkan mineral anorganik terdiri dari hidroksiapatit berkarbonat (White dan Best 2007; Toppe *et al.* 2007). Tulang ikan merupakan limbah perikanan dengan jumlah yang mencapai 15% dari berat tubuh ikan (Toppe *et al.* 2007). Tulang ikan mengandung 60-70% mineral, dengan komponen penyusun berupa 30% protein kolagen dan sebagian

besar bioapatit, termasuk hidroksiapatit, *carbonated apatite* atau *dahlite* (Szpak 2011).

Toppe *et al.* (2007) menyatakan bahwa komponen senyawa anorganik penyusun tulang ikan didominasi senyawa kalsium (Ca) (135-233 g/kg) dan fosfor (P) (81-113 g/kg) serta sedikit kandungan Mg, Fe, Zn, dan Cu, dengan ratio Ca/P mendekati 1,67 (Joschek *et al.* 2000). Ukuran dan orde kristal bioapatit tulang ikan dan mamalia umumnya sama (Kim *et al.* 1995), yang merupakan substitusi dari karbonat, biasanya fosfat dan hidroksil (Pasteris *et al.* 2004). Noto (2011) menyampaikan bahwa ukuran kristal bioapatit sangat kecil (~50x25x5 nm), memiliki kandungan hidroksil (OH⁻) rendah, dan juga kristalinitas yang rendah.

Hidroksiapatit dengan rumus kimia Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ merupakan komponen anorganik utama pada tulang dan gigi (Kehoe 2008). Biokeramik berbasis kalsium fosfat telah diaplikasikan pada bidang tulang dan gigi lebih dari 20 tahun (Hench 1998), karena memiliki sifat biokompatibel yang baik pada jaringan manusia serta komposisi kimianya hampir sama dengan tulang (Mondal *et al.* 2012). Hidroksiapatit juga dapat diaplikasikan dalam berbagai keperluan lain, misalnya drug carrier (Kano *et al.* 1994), penghilang logam berat (Reichert *et al.* 1996) dan biosensor (Salman *et al.* 2008).

Hidroksiapatit untuk aplikasi industri umumnya diperoleh dengan metode sintesis. Hidroksiapatit yang dibuat secara sintesis kimia-fisika ini disebut hidroksiapatit sintesis. Beberapa metode sintesis yang digunakan untuk menghasilkan hidroksiapatit antara lain metode *sol gel*. Hidroksiapatit diperoleh dengan bahan fosfor pentaoksida (P₂O₅) dan kalsium nitrat tetrahidrat (Feng *et al.* 2005), presipitasi ultrasonik dengan sumber bahan Ca(NO₃)₂ dan NH₄H₂PO₄ serta NH₂CONH₂ sebagai *precipitator* (Cao *et al.* 2005), *reverse microemulsion* (Guo *et al.* 2005), sistem emulsi membran cair atau *water-in-oil-in-water system* (W/O/W) (Jarudilokkul *et al.* 2007), presipitasi kimia dengan menggunakan Ca(NO₃)₂·H₂O dan (NH₄)₂HPO₄ (Monmaturapoj 2008),

hydrothermal dengan bahan kalsium nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) dan disodium hydrogen fosfat (Na_2HPO_4) sebagai sumber kalsium dan fosfor (Zhang *et al.* 2009). Metode-metode tersebut agak rumit dan tidak bersumber dari bahan baku alami serta tidak ramah lingkungan, memerlukan waktu yang cukup lama, proses gelasi, pengeringan, dan sintering yang terkontrol (Tseng *et al.* 2009), serta harganya yang mahal, karena sumber bahan baku kimia yang masih impor.

Beberapa penelitian lain terkait dengan sumber bahan baku alami, diantaranya Xu *et al.* (2001) yang melakukan konversi coral laut (*sea coral*) menjadi hidroksiapatit menggunakan teknik *hydrothermal* menggunakan sumber mineral KH_2PO_4 . Barakat *et al.* (2009) melakukan ekstraksi dari tulang sapi menggunakan metode *thermal decomposition, subcritical water, alkaline hydrothermal processes*. Huang *et al.* (2011) berhasil mengekstraksi hidroksiapatit dari sisik ikan. Proses dan karakterisasi material hidroksiapatit dari limbah sisik ikan dan tulang sapi juga telah dilakukan oleh Mondal *et al.* (2012).

Karakterisasi hidroksiapatit yang telah dilakukan, antara lain karakteristik kimia-fisika hidroksiapatit keramik berpori (Joschek *et al.* 2000) dan karakteristik kelistrikan hidroksiapatit berbasis keramik (Gittings *et al.* 2009) dan karakteristik mekanik hidroksiapatit berpori berbasis biokeramik akibat pengaruh bentuk dan pori (Veljovic *et al.* 2011).

Tulang ikan tuna merupakan sumber alami hidroksiapatit yang murah dan memiliki potensi yang besar di masa depan (Ozawa dan Suzuki 2002), dengan kandungan mineral mencapai 84,22% (Trilaksana *et al.* 2006). Kajian pengekstraksian hidroksiapatit dari tulang ikan tuna yang telah dilakukan, antara lain oleh Venkatesan dan Kim (2010) yang mempelajari pengaruh suhu isolasi terhadap karakterisasi hidroksiapatit dari tulang ikan tuna (*Thunnus obesus*) dan Pallela *et al.* (2011) yang mempelajari isolasi hidroksiapatit dari tulang ikan tuna (*Thunnus obesus*) dengan bantuan polimer. Hasil penelitian tersebut

telah memperlihatkan bahwa kandungan mineral apatit dan fosfor pada tulang ikan tuna cukup baik bahkan kandungannya lebih tinggi dibandingkan dari *catfish* (Juraida *et al.* 2011).

Mengingat pemanfaatan limbah tulang ikan hasil pengolahan tuna di Indonesia yang belum dilakukan dengan baik, teknologi sintesis hidroksiapatit untuk tulang ikan tuna masih belum efektif, serta karakterisasi material biokeramik moderen berbasis hidroksiapatit yang belum banyak diketahui, maka penelitian ini menjadi penting untuk dilakukan. Penelitian ini bertujuan mensintesis dan menentukan karakteristik material biokeramik berbasis hidroksiapatit tulang ikan tuna.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah tulang ikan tuna (*Thunnus sp.*) yang diperoleh dari pengumpul limbah hasil perikanan di Muara Baru, Jakarta. Bahan lain adalah aseton (CH_3COCH_3 , CAS No. 647-64-1 Merck, 98%) dan akuades yang digunakan dalam tahap preparasi sampel tulang ikan.

Alat yang digunakan dalam pengekstraksian hidroksiapatit dari tulang ikan meliputi neraca digital (ketelitian 0,001 g), oven (Yamato) (temperatur maksimum 210°C, kapasitas ruang 150 L, 220 V), *hammer mill* (Fritsch *Pelverisette*, 100 mm), pengayak/penyaring (Retsch Sieve and Shaker AS 200 basic, 100 mm/150 mm/200 mm), *furnace* (Vulcan 3-130 dan Nabertherm, kisaran suhu 50-1.100°C, 220-240 V, 1.060 W). Alat yang digunakan untuk analisis FTIR adalah spektrofotometer Bruker Tensor 27 (rentang spektrum 4.000-400 cm^{-1} , dengan standar KBr *beam splitter, interferometer: Rocksolid, detector: digitech detector system*), perangkat X-ray Diffractometer Merek SHIMADZU tipe XD-610 (tabung sinar X tipe Cu NF, geniometer tipe vertical dengan scanning radius 185 mm dan scanning angle range $-6^\circ \sim 163^\circ$ (2θ), $-180^\circ \sim 180^\circ$ (θ), alat untuk analisis morfologi adalah perangkat SEM jenis JSM 6360 LA

(perbesaran 10.000, 20.000 dan 40.000 dengan tegangan 20 kV) serta pengukuran kelistrikan menggunakan induktansi (L), kapasitansi (C) dan resistansi (R)-LCR meter Hitester 3522-50 (tegangan 1 V, arus 2A, frekuensi 1-10.000 Hz) dan 2 plat *printed circuit boards* (PCB) berukuran (2,0x2,0x0,2) cm³.

Metode Penelitian

Preparasi Tulang Ikan Tuna (Juraida *et al.* 2011)

Preparasi bertujuan menghilangkan sisa-sisa daging yang masih menempel. Preparasi diawali dengan merebus tulang ikan sebanyak 2 kg. Perebusan dilakukan pada suhu 80°C selama 30 menit. Setelah itu dilakukan pembersihan terhadap daging yang masih menempel dan pencucian dengan air dan terakhir pencucian dengan aquades. Kemudian dilakukan perendaman dengan larutan aseton (perbandingan tulang ikan dan aseton adalah 1:2) selama 24 jam, untuk menghilangkan berbagai kotoran lainnya.

Pengekstrasian Hidroksiapatit dari Serbuk Tulang Ikan Tuna (Venkatesan dan Kim 2010)

Pengekstrasian diawali dengan pengeringan dan penggilingan tulang ikan tuna yang telah dipreparasi. Pengeringan tulang ikan tuna dilakukan pada suhu 160°C selama 48 jam, dengan tujuannya untuk memudahkan proses penggilingan (Pallela *et al.* 2011). Penggilingan dilakukan dengan *hammer mill* (*Fritsch Pelverisette*) yang selanjutnya dilakukan penyaringan dengan pengayak/penyaring (*Retsch Sieve and Shaker AS 200 basic*). Hasil serbuk dengan mesh berukuran 100 mm diperoleh melalui proses penggilingan dan pengayakan yang dilakukan sebanyak 3 kali.

Teknik ekstraksi dilakukan dengan metode sintering (pemanasan dengan suhu tinggi). Variasi suhu sintering yang digunakan adalah 600°C, 700°C, 800°C, dan 900°C selama 5 jam (mengacu Venkatesan dan Kim (2010), Juraida *et al.* (2011) dan Pallela *et al.* (2011)). Data yang diperoleh dianalisis secara deskriptif.

Proses sintering diawali dengan penimbangan sebanyak 3 g serbuk tulang

ikan tuna ke dalam cawan porselen, kemudian dipanaskan pada *furnace* dengan kenaikan pemanasan 10°C per menit, setelah pencapaian pemanasan suhu sintering, bahan didiamkan hingga suhu turun kembali mencapai suhu ruang ($\pm 28^\circ\text{C}$). Produk serbuk hidroksiapatit dari tulang ikan tuna yang diperoleh dikemas dalam plastik dan disimpan pada suhu ruang untuk pengujian.

Karakterisasi Material Biokeramik Berbasis Hidroksiapatit Tulang Ikan Tuna

Karakteristik material biokeramik berbasis hidroksiapatit tulang ikan tuna mengacu pada Ivankovic *et al.* (2010) yang meliputi uji *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (Pallela *et al.* 2011), uji *X-Ray Diffraction* (XRD) (Venkatesan dan Kim 2010), uji *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Venkatesan dan Kim 2010), dan karakteristik kelistrikan yaitu konduktivitas dan kapasitansi (Nuwair 2009). Rendemen dan warna hidroksiapatit diamati secara deskriptif (Venkatesan dan Kim 2010).

Spektroskopi Fourier Transform Infra Red (FTIR) (Pallela *et al.* 2011)

Pengukuran spektroskopi FTIR dilakukan untuk menentukan gugus fungsi dari sampel hidroksiapatit dan kemungkinan interaksi diantara komponen-komponennya. Serbuk hidroksiapatit 2 mg dicampur dengan 100 mg KBr, dibuat pellet, diukur menggunakan spektrofotometer FTIR pada jangkauan gelombang 400-4000 cm⁻¹.

Scanning Electron Microscopy (SEM) (Venkatesan dan Kim 2010)

Analisis SEM dilakukan untuk menentukan morfologi hidroksiapatit yang telah dibuat. Serbuk hidroksiapatit diambil sebanyak 2 g, diletakkan pada plat logam tembaga yang berbentuk bulat (*sample holder*), dilakukan proses pelapisan atau coating dengan lapisan emas agar sampel memiliki sifat konduktif. Mikrostruktur hidroksiapatit diamati menggunakan SEM perbesaran 10.000, 20.000, dan 40.000.

Proses pengukuran dilakukan pada akselerasi tegangan 20 kV.

X-Ray Diffraction (XRD) (Venkatesan dan Kim 2010)

Jenis fase dan kristalisasi hidroksiapatit dianalisis menggunakan perangkat X-ray Diffractometer Merek SHIMADZU tipe XD-610 dengan sumber $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Sampel disiapkan sebanyak 2 mg ditempatkan di dalam *holder* yang berukuran $(2 \times 2) \text{ cm}^2$ pada difraktometer. Tegangan yang digunakan adalah 40 kV dan arus generatornya sebesar 30 mA. Sudut awal diambil pada 5° dan sudut akhir pada 80° dengan kecepatan baca $4^\circ/\text{menit}$. Hasilnya berupa grafik fase yang teridentifikasi berdasarkan intensitas dan sudut 2 theta yang terbentuk. Penentuan fase yang muncul mengacu pada *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*.

Karakterisasi Sifat Listrik Hidroksiapatit (Nuwair 2009)

LCR meter merupakan perlengkapan uji sifat listrik yang digunakan untuk mengukur induktansi (L), kapasitansi (C) dan resistansi (R). Analisis sifat listrik didapatkan nilai kapasitansi (C) dan konduktansi (G) dengan satuan Siement (S) dan untuk mendapatkan nilai konduktivitas listriknya (σ) S/m digunakan persamaan:

$$\sigma = \frac{G L}{A}$$

Keterangan:

σ = nilai konduktivitas listrik (S/m)

G = konduktivitas (S)

L = tebal bahan (m)

A = luas penampang lintang (m^2)

Serbuk hidroksiapatit ditempatkan pada plat PCB dengan ukuran $(2 \times 2) \text{ cm}^2$ dan ketebalan 2 mm. Plat PCB dihubungkan dengan alat LCR meter dan diukur nilai kapasitansi dan konduktansinya dengan rentang frekuensi 1-10.000 Hz (*mode V*: 1 volt, *speed*: normal, *delay*: 0,10 s).

Rendemen dan warna serbuk hidroksiapatit tulang ikan tuna (Venkatesan dan Kim 2010)

Rendemen serbuk hidroksiapatit tulang ikan tuna merupakan bobot relatif serbuk tulang ikan setelah proses sintering terhadap bobot serbuk

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{berat akhir sampel}}{\text{berat awal sampel}} \times 100 \%$$

tulang ikan sebelum dilakukan proses sintering. Rendemen dihitung dengan membandingkan berat akhir sampel dengan berat awal sampel kemudian dikalikan dengan 100%.

Warna serbuk hidroksiapatit tulang ikan tuna diidentifikasi dengan cara visual yang mengacu Venkatesan dan Kim (2010) dengan membandingkan sampel serbuk tulang ikan sebelum proses sintering dan setelah proses sintering.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Rendemen dan Warna Hidroksiapatit Tulang Ikan Tuna

Hasil pengamatan menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu sintering, rendemen yang dihasilkan semakin kecil. Sintering 900°C menghasilkan rendemen $(56,63 \pm 0,86)\%$, sintering 800°C dihasilkan rendemen sebesar $(60,52 \pm 0,79)\%$ dan 700°C rendemen yang dihasilkan $(65,61 \pm 2,21)\%$. Sintering 600°C menghasilkan rendemen yang lebih banyak yaitu $(69,95 \pm 3,72)\%$ dengan warna serbuk abu-abu. Kondisi ini menunjukkan bahwa serbuk tersebut masih terdapat komponen-komponen organik dan belum memperlihatkan tingkat kemurnian yang tinggi. Venkatesan dan Kim (2010); Lokapuspita *et al.* (2012) menyatakan bahwa penggunaan suhu sintering 600°C pada serbuk tulang ikan tuna masih berwarna abu-abu. Venkatesan dan Kim (2010) juga menyebutkan bahwa nilai rendemen pada kisaran 60% atau kurang akan berwarna putih yang mengindikasikan hidroksiapatit yang lebih murni (Tabel 1).

Penurunan rendemen pada proses sintering diduga karena hilangnya kandungan air dan bahan organik yang terdapat pada

bahan serbuk tulang ikan (Al-Sokanee *et al.* 2009). Menurut Venkatesan dan Kim (2010), dua titik infleksi pada serbuk tulang ikan tuna adalah pada suhu 100,5°C dan 365,6°C yang mengindikasikan titik kehilangan air dan bahan organik. Palella *et al.* (2011) menyatakan bahwa titik infleksi pada suhu 365,6°C mengindikasikan kehilangan kolagen dan bahan organik lainnya. Proses sintering pada suhu antara (200-300)°C terjadi sedikit kehilangan berat komponen gabungan antara bahan air dan bahan organik. Kehilangan bobot akan terjadi secara drastis pada suhu sintering (300-500)°C, karena terjadi proses dekomposisi bahan-bahan organik yaitu kolagen, lemak dan protein yang berhubungan dengan komponen lain pada tulang. Senyawa yang tersisa pada suhu sintering 600°C hanya kalsium fosfat.

Penurunan sampel pada suhu sintering antara (600-800)°C berkisar antara 30-40%, hal ini disebabkan keterikatan antara komponen kolagen, jaringan lemak, dan protein. Venkatesan dan Kim (2010) melaporkan bahwa tidak adanya penurunan berat sampel yang signifikan yang diamati antara 600°C dan 900°C. Penghilangan secara total bahan organik yaitu kolagen, lipida, kondroitin sulfat, dan senyawa keratin sulfat di bawah suhu 600°C.

Warna dari serbuk tulang ikan tuna sebelum sintering kuning. Warna kuning menandakan keberadaan gugus organik dengan hidroksiapatit (Pallela *et al.* 2011). Warna kuning pada serbuk tulang ikan ini akan berubah menjadi hitam, sawo matang, abu-abu serta putih seiring dengan meningkatnya

suhu yang digunakan (Venkatesan dan Kim 2010). Berdasarkan hasil penelitian diketahui bahwa pada suhu sintering 600°C serbuk tulang ikan hasil sintering berwarna abu-abu dan pada suhu 700°C, 800°C, dan 900°C serbuk tulang ikan berwarna putih (Gambar 1).

Warna abu-abu pada sampel suhu sintering rendah (600°C) disebabkan masih adanya sisa senyawa organik berupa karbon yang terdapat pada tulang ikan. Komponen organik dalam ikan meliputi 30% materialnya, sedangkan 60-70% bagian berupa kalsium fosfat dan hidroksiapatit (Kim dan Mendis 2006). Ozawa *et al.* (2007) menyatakan sampel yang di sintering suhu tinggi (700-1.000)°C akan berwarna putih yang menandakan proses degradasi material organik sudah tidak terjadi lagi.

Karakteristik Biokeramik dari Hidroksiapatit Tulang Ikan Tuna

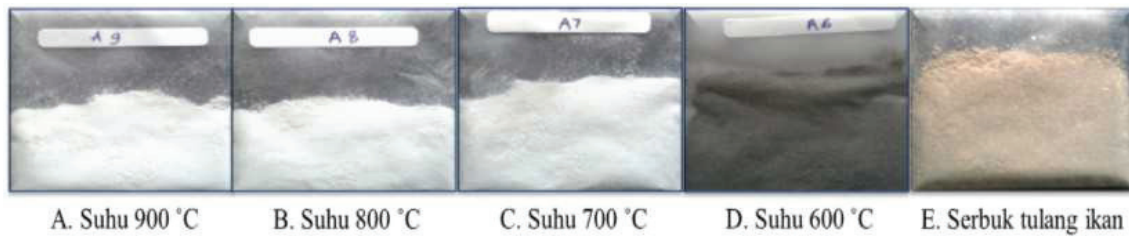
Analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Spektrum FTIR pada sampel dengan variasi suhu sintering (700, 800, dan 900)°C disajikan pada Gambar 2. Spektrum untuk sampel dengan berbagai variasi suhu sintering menunjukkan adanya pita absorpsi gugus OH⁻ pada bilangan gelombang 3.571 cm⁻¹. Mondal *et al.* (2012) menyatakan bahwa gugus OH⁻ terdeteksi pada kisaran bilangan gelombang 3.497 cm⁻¹. Venkatesan dan Kim (2010) menjelaskan bahwa puncak yang terdeteksi pada bilangan gelombang 3.300-3.600 cm⁻¹ merupakan indikasi adanya gugus hidroksil. Karakterisasi dengan FTIR bertujuan mengidentifikasi gugus/komponen tertentu dalam sampel yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada suatu bilangan gelombang tertentu. Karakterisasi ini dilakukan untuk

Tabel 1 Rendemen dan warna hidroksiapatit dari tulang ikan tuna hasil proses sintering

Sampel	Suhu sintering (°C)	Waktu tahan (jam)	Berat awal (g)	Berat akhir (g)	Rendemen (%)	Warna
A	900	5	3,00±0,01	1,70±0,02	56,63±0,86	Putih
B	800	5	3,01±0,01	1,82±0,03	60,52±0,79	Putih
C	700	5	3,00±0,01	1,97±0,07	65,61±2,21	Putih
D	600	5	3,01±0,01	2,10±0,12	69,95±3,72	Abu-abu
E	Tulang ikan	-	-	-	-	Kuning

Ket: Ttd = Tidak terdeteksi



Gambar 1 Perubahan warna serbuk tulang ikan sebelum proses sintering (E) dan setelah proses sintering dengan berbagai variasi suhu (A, B, C, D).

mendapatkan informasi yang valid mengenai vibrasi/getaran dari senyawa fosfat, karbonat dan senyawa amida untuk memastikan pembuatan senyawa hidroksiapatit (HAp) tanpa asosiasi dari gugus organik (Venkatesan dan Kim 2010). Hidroksiapatit memiliki kandungan gugus OH⁻, gugus CO₃²⁻ dan gugus PO₄³⁻ (Prabarakan dan Rajeswari 2006).

Pita absorpsi gugus fosfat (PO₄³⁻) bervibrasi asimetri stretching ketiga hasil sintesis tampak pada bilangan gelombang 1.041 cm⁻¹ sampai 1.095 cm⁻¹. Pita absorpsi gugus PO₄³⁻ juga bervibrasi asimetri bending pada bilangan gelombang 570 cm⁻¹ dan 601 cm⁻¹ untuk semua perlakuan. Pita serapan fosfat yang terbentuk bersifat tidak simetri, hal ini menunjukkan hidroksiapatit pada sampel berbentuk kristal. Mondal *et al.* (2012) menyebutkan indikasi pertama pembentukan senyawa hidroksiapatit adalah terbentuknya kompleks pada bilangan gelombang 1.000-1.100 cm⁻¹ bervibrasi asimetri stretching untuk grup fosfat (PO₄) dan bervibrasi simetri bending pada bilangan gelombang 576,30 cm⁻¹.

Pita serapan karbonat (CO₃²⁻) hasil sintesis dengan suhu 700°C terdeteksi pada bilangan gelombang 1.419 cm⁻¹ dan 1.458 cm⁻¹ yang merupakan pita serapan vibrasi asimetri stretching. Pita serapan karbonat suhu 800°C terdeteksi pada bilangan gelombang 1.458 cm⁻¹ dan 1.542 cm⁻¹, sedangkan pada suhu 900°C pita serapan karbonat tidak terdeteksi. Venkatesan dan Kim (2010) menyatakan bahwa pita serapan yang terdeteksi pada bilangan gelombang 1.414 cm⁻¹ dan 1.457 cm⁻¹ merupakan gugus karbonat. Prabarakan dan Rajeswari (2006) menyatakan bahwa penurunan puncak ion gugus karbonat

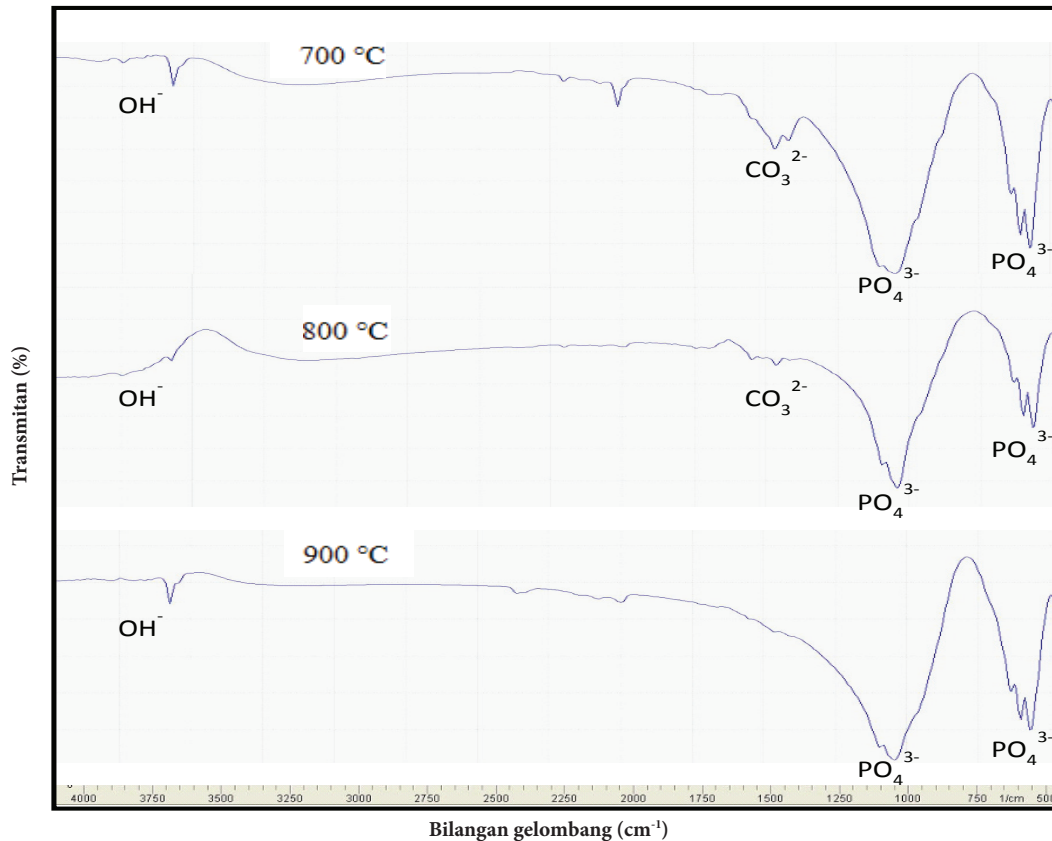
terjadi seiring dengan kenaikan temperatur yang digunakan. Pita serapan bilangan gelombang (1.400-1.500) cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus karbonat pada sampel (Mondal *et al.* 2012).

Setiap molekul memiliki energi tertentu dalam bervibrasi, hal ini tergantung pada atom-atom dan kekuatan ikatan yang menghubungkannya. Gugus PO₄ memiliki 4 mode vibrasi yaitu (1) Vibrasi *stretching* (V₁), bilangan gelombang sekitar 956 cm⁻¹. Pita absorpsi V₁ ini dapat dilihat pada bilangan gelombang 960 cm⁻¹; (2) Vibrasi *bending* (V₂), bilangan gelombang sekitar 363 cm⁻¹; (3) Vibrasi asimetri stretching (V₃), bilangan gelombang sekitar (1.040-1.090) cm⁻¹. Pita absorpsi V₃ ini mempunyai dua puncak maksimum yaitu pada bilangan gelombang 1.090 cm⁻¹ dan 1.030 cm⁻¹; (4) vibrasi antisimetri *bending* (V₄), bilangan gelombang sekitar (575-610) cm⁻¹.

Suhu sintering yang tinggi menyebabkan nilai transmitansi yang tinggi. Peningkatan temperatur akan meningkatkan jumlah atau intensitas puncak yang terdeteksi dan tajam serta akan mengurangi lebar puncak yang mengindikasikan proses penghilangan kandungan bahan organik (Venkatesan dan Kim 2010). Tulang ikan yang belum mengalami proses pemanasan akan menghasilkan puncak yang lebar dengan intensitas yang rendah yang disebabkan adanya matrik ekstraseluler dan serabut protein.

Analisis X-ray Diffraction (XRD)

Terdapat empat fase yang terkandung pada tulang ikan awal yaitu apatit karbonat tipe A (AKA) dengan rumus



Gambar 2 Spektrum FTIR hidroksiapatit tulang ikan tuna pada berbagai variasi suhu sintering.

molekul $(Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_2)$, apatit karbonat tipe B (AKB) dengan rumus molekul $(Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2)$, trikalsium fosfat (TKF) dengan rumus molekul $(Ca_3(PO_4)_2)$ dan oktakalsium fosfat (OKF) dengan rumus molekul $(Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O)$. Fase tersebut merupakan mineral apatit yang sudah terkandung pada tulang ikan dengan kristalinitas yang rendah (Ozawa dan Suzuki 2002).

Identifikasi fase hasil sintesis senyawa kalsium fosfat dapat dianalisis menggunakan XRD, sedangkan penentuan fase yang muncul mengacu pada data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Pola difraksi sinar-X serbuk tulang ikan tuna pada suhu sintering 600°C, 700°C, 900°C disajikan pada Gambar 3. Pola difraksi XRD yang dihasilkan menunjukkan bahwa puncak-puncak pola XRD didominasi oleh fase hidroksiapatit. Dua puncak tertinggi dari sampel ini adalah pada $2\theta=31,8^\circ$ dan $32,9^\circ$ yang merupakan fasa hidroksiapatit. Fasa yang muncul selain

hidroksiapatit adalah apatit karbonat tipe A, trikalsium fosfat dan oktakalsium fosfat. Apatit karbonat tipe A terdeteksi pada $2\theta=10,8^\circ$, oktakalsium fosfat terdeteksi pada $2\theta=39,9^\circ$ dan 42° sedangkan trikalsium fosfat terdeteksi pada sudut $2\theta=35,6^\circ$, $44,5^\circ$, $51,3^\circ$ dan $56,0^\circ$.

Fase senyawa *tricalcium phosphate* (TCP) yang muncul menandakan terjadinya proses dekomposisi dari senyawa HAp pada proses sintering 1.200°C (Prabarakan dan Rajeswari 2006). Pola difraksi sinar-X pada suhu sintering 800°C menunjukkan puncak tertinggi HAp dengan $2\theta=31,7^\circ$. Pola difraksi yang dihasilkan didominasi oleh fasa hidroksiapatit tetapi masih terdapat fasa lain yaitu apatit karbonat tipe A ($16,8^\circ$), apatit karbonat tipe B ($51,2^\circ$), dan oktakalsium fosfat ($22,8^\circ$, $34,6^\circ$, 42° , dan $43,9^\circ$).

Hasil hidroksiapatit dengan sifat kristalinitas yang tinggi dibentuk pada suhu sintering 900°C dilihat dari puncak yang tertinggi dibandingkan puncak pada suhu sintering 700°C dan 800°C. Puncak

tertinggi pada pola difraksi sampel dengan suhu *sintering* 900°C ini terdapat pada sudut $2\theta=32,9^\circ$. Hidroksiapatit yang terbentuk masih terdapat fase lain yaitu AKA, AKB, OKF, dan TKF. Fase AKA dapat terbentuk pada suhu tinggi dan menggantikan posisi OH dalam struktur Hap, sedangkan fase AKB dapat terbentuk pada suhu lebih rendah dengan menggantikan ion $(PO_4)^{3-}$.

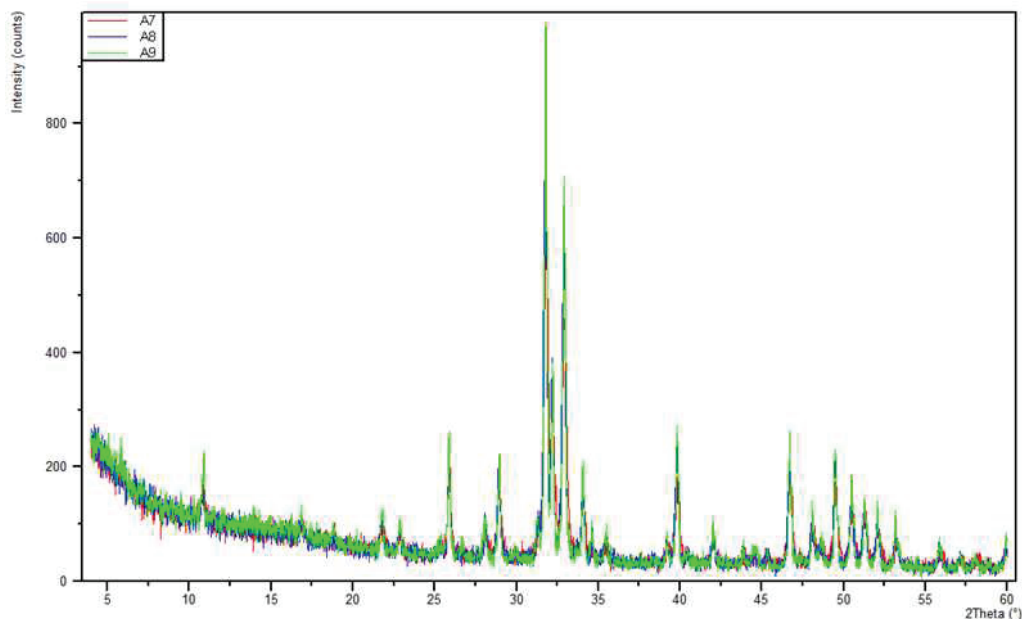
Scanning Electron Microscopy (SEM)

Hidroksiapatit pada umumnya dibuat dalam bentuk serbuk dan jika diamati secara visual akan tampak bahwa serbuk hidroksiapatit tersebut tersusun atas butiran-butiran halus. Hasil SEM hidroksiapatit pada suhu *sintering* 700°C, 800°C, dan 900°C dengan berbagai perbesaran dapat dilihat pada Gambar 4. Karakterisasi SEM menunjukkan bahwa partikel penyusun sampel serbuk hidroksiapatit tidak berbentuk bulat, bentuk partikelnya bervariasi dan menyerupai bentuk kristal. Susunan dan jarak partikel penyusun sampel hidroksiapatit tersebut juga tidak teratur. Mikrokristal yang terdapat pada tulang ikan berukuran sangat kecil, dengan ukuran partikel kristal 5-10 μm (Ozawa dan Suzuki 2002). Tulang ikan secara umum

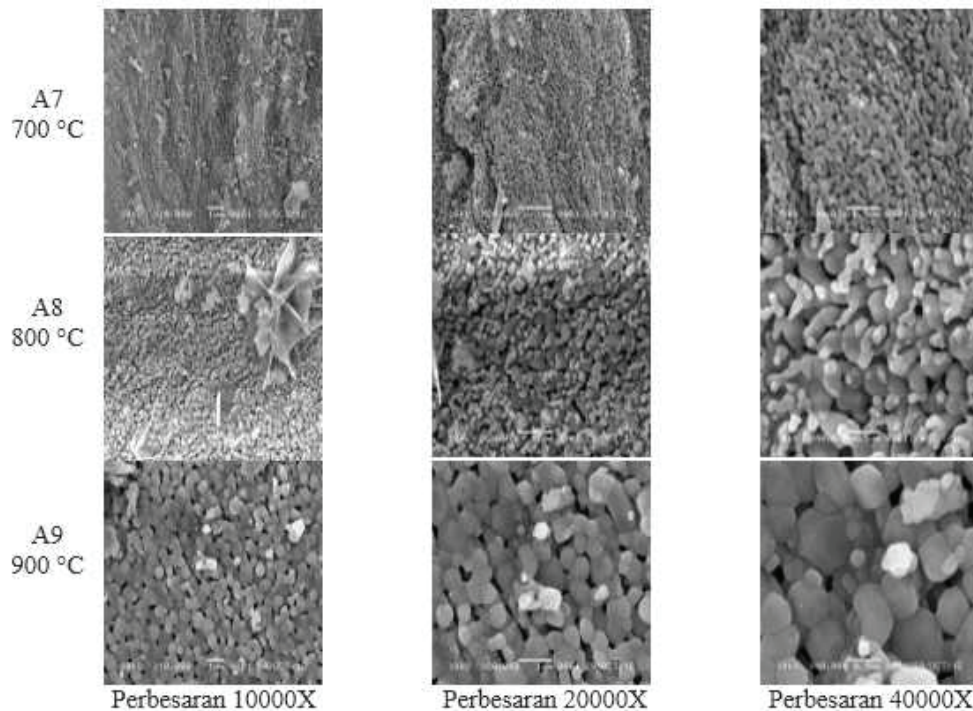
mengandung hidroksiapatit dengan tingkat kristalinitas yang sangat rendah. Tulang ikan akan berubah menjadi hidroksiapatit dengan kristalinitas yang tinggi pada suhu pemanasan (800-1.200)°C.

Ozawa dan Suzuki (2002) menjelaskan bahwa mikrostruktur dari hidroksiapatit memiliki ukuran yang beragam dan dipengaruhi oleh suhu perlakuan yang digunakan. Pallela *et al.* (2011) menyebutkan bahwa morfologi hidroksiapatit yang telah mengalami proses pemanasan berbentuk kristal dan kristalnya bercera-berai/tidak teratur, diduga bahwa ukuran kristal akan meningkat seiring dengan peningkatan temperatur yang digunakan (Venkatesan dan Kim 2010). Sampel dengan suhu *sintering* 700°C memiliki ukuran *granule* partikel bervariasi antara 0,050 μm hingga 0,174 μm . Sampel dengan suhu *sintering* 800°C ukuran *granule* partikelnya 0,070 μm hingga 0,192 μm , sedangkan sampel dengan suhu *sintering* 900°C cenderung memiliki ukuran *granule* partikel yang lebih besar yaitu 0,148 μm hingga 0,803 μm .

Perbedaan ukuran *granule* diduga disebabkan akibat proses *sintering* yang dilakukan. *Sintering* adalah proses



Gambar 3 Pola difraksi sinar-X serbuk tulang ikan tuna suhu *sintering* 600°C, 700°C, 900°C.



Gambar 4 Analisis morfologi hidroksiapatit tulang ikan tuna pada suhu sinterring (700, 800, dan 900)°C dengan berbagai perbesaran.

penggabungan partikel-partikel serbuk melalui peristiwa difusi pada saat suhu meningkat. Sinterring adalah peristiwa penghilangan pori-pori antara partikel bahan, pada saat yang sama terjadi penyusutan komponen, dan diikuti oleh pertumbuhan grain serta peningkatan ikatan antar partikel yang berdekatan sehingga menghasilkan bahan yang lebih mampat/kompak (Ramlan dan Bama 2011).

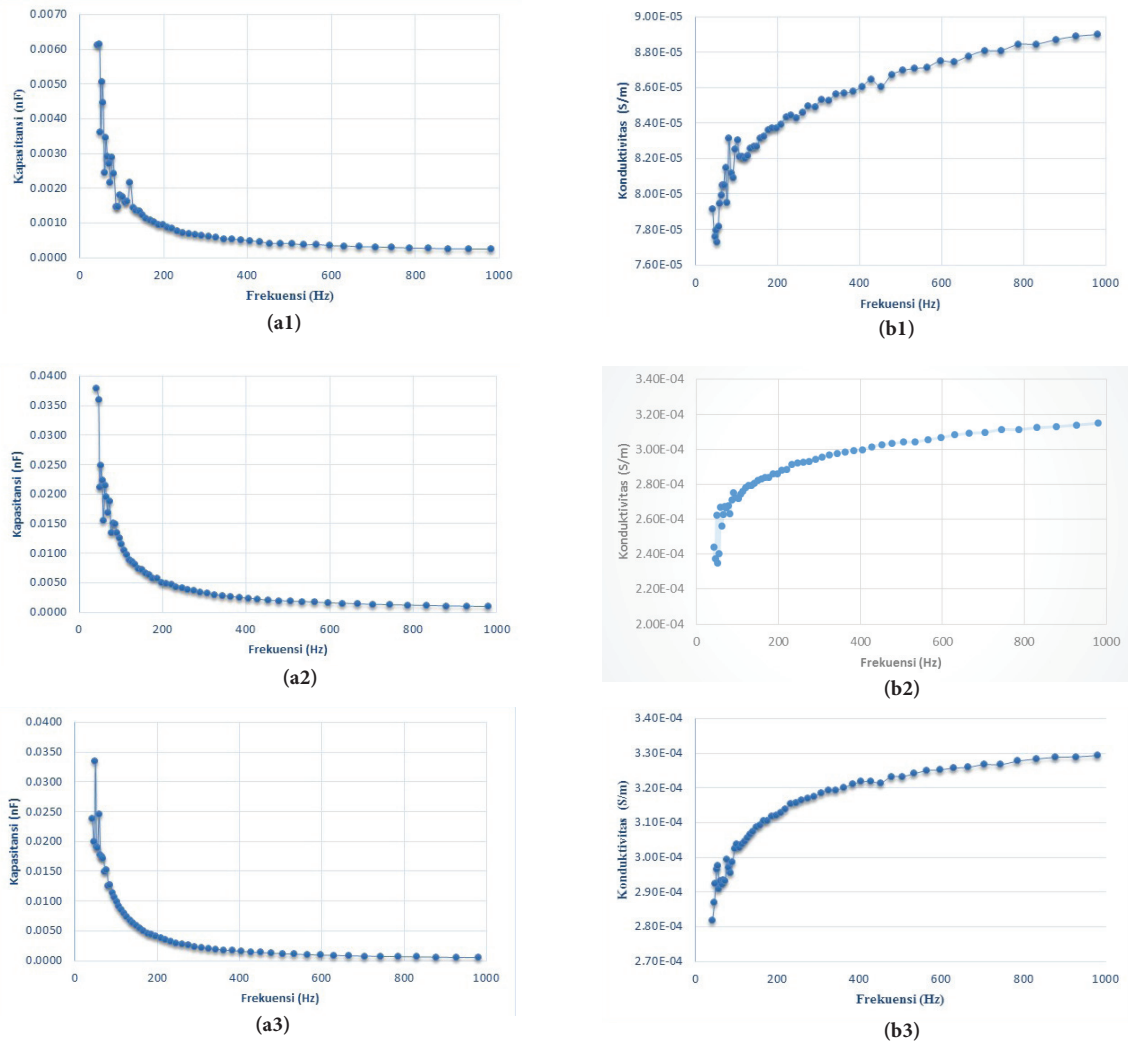
Karakteristik Kelistrikan

Pengukuran kapasitansi dan konduktivitas serbuk hidroksiapatit dari tulang ikan tuna dapat dilihat pada Gambar 5. Nilai kapasitansi bervariasi terhadap frekuensi dan mengalami penurunan dengan bertambahnya frekuensi yang diberikan dengan nilai tertinggi 0,0061 nF pada suhu 700°C. Frekuensi berpengaruh terhadap bahan dielektrik itu sendiri yaitu dengan naiknya frekuensi maka semakin banyak gelombang yang ditransmisikan tiap detik, sebelum kapasitor terisi penuh arah arus listrik sudah berbalik sehingga terjadi pengosongan muatan dalam kapasitor dengan cepat, yang mengakibatkan muatan dalam

kapasitor semakin berkurang dan kemampuan kapasitor untuk menyimpan muatan semakin kecil. Adanya bahan dielektrik di antara plat kapasitor akan memunculkan muatan-muatan permukaan yang cenderung memperlemah medan listrik semula dalam dielektrik. Pelemahan medan listrik ini menyebabkan pengurangan beda potensial antara plat-plat kapasitor yang berisi bahan dielektrik (Tipler 1991).

Kapasitansi diukur berdasarkan besar muatan yang dapat disimpan pada suatu kenaikan tegangan (Tipler 1991). Kapasitansi bergantung pada ukuran dan bentuk konduktor dan akan bertambah bila ada sebuah material pengisolasi atau dielektrik (Young dan Freedman 2003). Sifat bahan baik konduktor, isolator maupun semikonduktor terletak pada struktur jalur atau pita energi atom-atomnya yang membedakan adalah energi gap (E_g). Energi gap adalah energi yang diperlukan elektron untuk memecahkan ikatan kovalen sehingga dapat berpindah jalur dari alur valensi ke jalur konduksi.

Material semikonduktor memiliki celah energi yang sempit sehingga jika suhu naik,



Gambar 5 Hasil pengukuran kapasitansi hidroksiapatit tulang ikan tuna (a1) 700°C, (a2) 800°C, (a3) 900°C dan pengukuran konduktivitas listrik hidroksiapatit tulang ikan tuna (b1) 700°C, (b2) 800°C, (b3) 900°C.

maka sebagian elektron di pita valensi naik ke pita konduksi dengan meninggalkan tempat kosong (*hole*) di pita valensi. Elektron yang telah berada di pita valensi akan bertindak sebagai pembawa muatan untuk terjadinya arus listrik. Mekanisme proses konduksi pada senyawa hidroksiapatit umumnya diduga disebabkan oleh proses konduksi ion, yang meliputi proton (H^+), ion oksida (O^{2-}) atau ion hidroksil (OH^-), sedangkan ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} tidak berperan dalam sifat konduktivitas listrik pada senyawa hidroksiapatit (Gittings *et al.* 2009).

KESIMPULAN

Material biokeramik berbasis hidroksiapatit tulang ikan tuna dapat dihasilkan pada suhu

sintering 700°C dengan karakteristik sebagai berikut: rendemen tertinggi ($65,61 \pm 2,21\%$), berwarna putih, memiliki gugus OH^- , CO_3^{2-} , dan PO_4^{3-} , bentuk kristal heksagonal dengan ukuran 0,050 μm sampai 0,803 μm . Nilai kapasitansi mengalami penurunan dengan bertambahnya frekuensi yang diberikan dengan nilai tertinggi 0,0061 nF, sedangkan nilai konduktivitas mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya frekuensi dengan nilai terendah $7,73 \times 10^{-5}$ S/m.

DAFTAR PUSTAKA

Al-Sokanee ZN, Toabi AAH, Al-Assadi MJ, Al-Assadi EA. 2009. The drug release study of ceftriaxone from porous

- hydroxyapatite scaffolds. *AAPS pharmacy Science Technology* 10(5): 772-779.
- American Ceramic Society. 2013. Advancing the study, understanding and use of ceramic and glass materials for the benefit of our members and society. [terhubung berkala]. <http://www.ceramics.org>. [16 Agustus 2013].
- Barakat NAM, Khil MS, Omran AM, Sheikh FA, Kim HY. 2009. Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods. *Journal of Materials Processing Technology* 209: 3408-3415.
- Cao L, Zhang C, Huang J. 2005. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles in ultrasonic precipitation. *Journal Ceramics International* 31: 1041-1044.
- Feng W, Mu-Sen L, Yu-Peng L, Yong-Xin Q. 2005. A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. *Journal Materials Letters* 59:916-919.
- Gittings JP, Bowen CR, Dent, ACE, Turner IG, Baxter FR, Chaudhuri JB. 2009. Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics. *Journal Acta Biomaterialia* (5): 743-754.
- Guo G, Sun Y, Wang Z, Guo H. 2005. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles by reverse microemulsion. *Journal Ceramics International* 31: 869-872.
- Hench LL. 1998. Biomaterials: a forecast for the future. *Journal Biomaterial* 19(16): 1419-1423.
- Huang YC, Hsiao PC, Chai HJ. 2011. Hydroxyapatite extracted from fish scale: effect on MG63 osteoblast-like cells. *Journal Ceramics International* 37: 1825-1831.
- Ivankovic H, Orlic S, Kranzelic D, Tkalcec E. 2010. Highly porous hydroxyapatite ceramics for engineering applications. *Advances in Science and Technology* 63: 408-413.
- Jarudilokkul S, Tanthapanichakoon W, Boonamnuyvittaya V. 2007. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using an emulsion liquid membrane system. *Journal Colloid. Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 296: 149-153.
- Joschek S, Nies B, Krotz R, Gopferich A. 2000. Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone. *Journal Biomaterials* 21: 1645-1658.
- Juraida J, Sontang M, Ghapur EA, Isa MIN. 2011. Preparation and characterization of hydroxyapatite from fishbone. *Journal Empowering Science Technology and Innovation Towards a Better Tomorrow*.
- Kakani SL, Kakani A. 2004. *Material Science*. New Delhi: New Age International.
- Kano S, Yamazaki A, Otsuka R, Ohgaki M, Akao M, Aoki H. 1994. Application of hydroxyapatite-sol as drug carrier. *Journal Biomedical Materials and Engineering* 4: 283.
- Kehoe S. 2008. Optimisation of hidroxyapatite (HAp) for orthopaedic application via the chemical precipitation technique [thesis]. Dublin: School of Mechanical and Manufacturing Engineering Dublin City University.
- Kim HM, Rey C, Glimcher MJ. 1995. Isolation of calcium phosphate crystal of bone by non-aqueous methods at low temperature. *Journal of Bone and Minerals Research* 10: 601-1589.
- Kim S dan Mendis E. 2006. Bioactive compounds from marine processing byproducts - a review. *Food Research International* 39: 383-393.
- Lokapuspita G, Hayati M, Purwanto. 2012. Pemanfaatan limbah ikan nila sebagai fishbone hydroxyapatite pada proses adsorpsi logam berat krom pada limbah cair. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri* 1(1): 379-388.
- Marketline. 2012. The electronics and microtechnology industry in Germany. Industry Overview, Germany Trade, and Invest.
- Mondal S, Mondal B, Dey A, Mukhopadhyay SS. 2012. Studies on processing and Characterization of hydroxyapatite biomaterials from different bio wastes. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 11(1):56-67.
- Monmaturapoj N. 2008. Nano-size hydroxyapatite powders preparation

- by wet chemical precipitation route. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 18(1): 15-20.
- Noto CR. 2011. Hierarchical control of terrestrial vertebrate taphonomy over space and time: discussion of mechanism and implications for vertebrate paleobiology. In: Allison P.A Bottjer, D.J. Taphonomy: *Process and Blas through Time*. Dordrecht: Springer. 287-336.
- Nuwair. 2009. Kajian impedansi dan kapasitansi listrik pada membran telur ayam ras [skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- Ozawa M, Hattori M, Satake K. 2007. Waste management and application of fish bone hydroxyapatite for waste water treatment. *Proceedings of International Symposium on Ecotopia Science*.
- Ozawa M, Suzuki S. 2002. Microstructural development of natural hydroxyapatite originated from fish-bone waste through heat treatment. *Journal American Ceramic Society* 85: 1315-1317.
- Pallela R, Venkatesan J, Kim SK. 2011. Polymer assisted isolation of hydroxyapatite from *Thunnus obesus* bone. *Journal Ceramics International* 37: 3489-3497.
- Pasteris JD, Wopenka B, Freeman J, Rogers K, Valsami-Jones E, van der Houwen JA, Silvia MJ. 2004. Lack of OH in nanocrystalline apatite as a function of degree of atomic order: implications for bone and biomaterials. *Journal Biomaterials* 25(2): 38-229.
- Prabarakan K, Rajeswari S. 2006. Development of hydroxyapatite from natural fish bone though heat treatment. *Trends Biomaterials Artificial Organs* 20(1): 20-23.
- Ramlan, Bama AA. 2011. Pengaruh suhu dan waktu sintering terhadap sifat bahan porselen untuk bahan elektrolit padat (komponen elektronik). *Jurnal Penelitian Sains* 14(3B): 14305-14308.
- Reichert J, Binner J. 1996. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal Materials Science* 31:1231-1241.
- Rivera-Munoz EM. 2011. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, Fazel R, editor. In Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-frontiers-and-challenges/hydroxyapatite-based-materials-synthesis-and-characterization>.
- Salman S, Soundararajan S, Safina G, Satoh I, Danielsson B. 2008. Hydroxyapatite as a novel reversible in situ adsorption matrix for enzyme thermistor-based FIA. *Journal Talanta* 77: 490-493.
- Szpak P. 2011. Fish bone chemistry and ultrastructure: implications for taphonomy and stable isotope analysis. *Journal of Archaeological Science* 38: 3358-3372.
- Tippler PA. 1991. *Fisika Untuk Sains dan Teknik Jilid 2 Edisi Ketiga*. Soegijono B, penerjemah. *Physics for Scientist and Engineer, Third Edition*, Worth Publiser, inc. Jakarta: Erlangga.
- Trilaksani W, Salamah E, Nabil M. 2006. Pemanfaatan limbah tulang ikan tuna (*Thunnus* sp) sebagai sumber kalsium dengan metode hidrolisis protein. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan* IX(2): 34-45.
- Toppe J, Albrektsen S, Hope B, Aksnes A. 2007. Chemical composition, mineral content and amino acid and lipid profiles in bones from various fish species. *Journal Comparative Biochemistry and Physiology Part B* 146: 395-401.
- Tseng Y, Kuo C, Li Y, Huang C. 2009. Polymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticle. *Journal Materials Science and Engineering* 29: 819-822.
- Veljovic D, Hajneman RJ, Balac I, Jokic B, Putic S, Petrovic R, Janackovic D. 2011. The effect of the shape and shize of the pores ion the mechanical properties of porous HAP-based bioceramics. *Journal Ceramics International* 37: 471-479.
- Venkatesan J, Kim SK. 2010. Effect of temperature on isolation and

- characterization on hydroxyapatite from tuna (*Thunnus obesus*) bone. *Journal Materials* 3: 4761-4772.
- White AA, Best SM. 2007. Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4(1): 1-13.
- Xu Y, Wang D, Yang L, Tang H. 2001. Hydrothermal conversion of coral into hydroxyapatite. *Journal Materials Characterization* 47: 83-87.
- Young H, Freedman RA. 2003. *Fisika Universitas Jilid 2 Edisi Kesepuluh*. Silaban P, Penerjemah. *University Physics*, Addison-Wesley, 10th Edition. Jakarta: Erlangga.
- Zhang H, Zhou K, Li Z, Huang S. 2009. Plate-like hydroxyapatite nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *Journal Physic, Chemical, and Solids* 70: 23-248.