



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI HIDROKSIAPATIT DARI TULANG SAPI
DENGAN METODE KOMBINASI ULTRASONIK DAN *SPRAY*
*DRYING***

TESIS

**AIDA RACHMANIA P.
0906651315**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI HIDROKSIAPATIT DARI TULANG SAPI
DENGAN METODE KOMBINASI ULTRASONIK DAN *SPRAY*
*DRYING***

TESIS

**Ditujukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister
Teknik**

**AIDA RACHMANIA P.
0906651315**

**FAKULTAS TEKNIK
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar**

Nama : Aida Rachmania Pudjiastuti

NPM : 0906651315

Tanda Tangan :



Tanggal : 02 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :

Nama : Aida Rachmania Pudjiastuti
NPM : 0906651315
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Tesis : Preparasi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi dengan Metode Kombinasi Ultrasonik dan *Spray Drying*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Eny Kusriani, S.Si (.....)

Pembimbing : Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M.Eng (.....)

Penguji : Prof. Dr.Ir. M. Nasikin, M.Eng (.....)

Penguji : Dr. Ir. Setiadi, M.Eng (.....)

Penguji : Dr. Ir. Sukirno, M.Eng (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 02 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan tesis ini. Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya mendapatkan banyak sekali bantuan serta dukungan dari berbagai pihak dalam penyusunan proposal tesis ini. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dr. Eny Kusriani, S.Si, dan Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M.Eng, selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan penulis dalam penyusunan tesis ini;
2. Ir.Mahmud Sudibandrio, Msc, Ph.D, selaku dosen pembimbing akademik selama masa perkuliahan;
3. Orang tua, dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral;
4. Sahabat - sahabat di S2 Teknik Kimia UI, Deni, Alpha, dan teman-teman angkatan 2009, 2010, dan 2011, teman-teman Lab. Nano fluida, Uti, mas Hary, mas Agung, Yos, Fika, dan kawan-kawan satu bimbingan, yang telah banyak membantu saya dalam menyelesaikan tesis ini, dan
5. Semua pihak yang telah membantu penyusunan tesis ini secara langsung maupun tidak langsung.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu..

Depok, 02 Juli 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Aida Rachmania Pudjiastuti
NPM : 0906651315
Program Studi : Magister Teknik Nimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**PREPARASI HIDROKSIAPATIT DARI TULANG SAPI DENGAN
METODE KOMBINASI ULTRASONIK DAN *SPRAY DRYING***

Berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 02 Juli 2012

Yang menyatakan



(Aida Rachmania Pudjiastuti)

ABSTRAK

Nama : Aida Rachmania Pudjiastuti
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Preparasi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi dengan Metoda Kombinasi Ultrasonik dan *Spray Drying*

Potensi sampah biologi seperti tulang sapi di Indonesia cukup besar ketersediaannya, dan dapat digunakan sebagai sumber hidroksiapatit (BHA) dalam aplikasi biomedik yang ekonomis dan ramah lingkungan. Penelitian ini melakukan preparasi hidroksiapatit menggunakan penggabungan tiga metode yaitu mekanik, ultrasonik dan *spray drying* untuk menghasilkan hidroksiapatit dengan distribusi ukuran yang seragam. Preparasi bahan baku dilakukan dengan dan tanpa proses kalsinasi. Metode ultrasonik dilakukan dengan variasi pelarut, aquabides dan etanol dengan variasi waktu sonikasi 20, 40, 60 dan 180 menit dan dilanjutkan dengan *spray drying*. Karakterisasi BHA menggunakan PSA, FTIR dan XRD. BHA dengan kristalinitas tinggi dan distribusi ukuran yang seragam tercapai pada metode ultrasonik pada media aquabides dengan kalsinasi.

Kata Kunci: Hidroksiapatit; Nanokristalin; Tulang Sapi; Ultrasonik; *Spray drying*

ABSTRACT

Name : Aida Rachmania Pudjiastuti
Study Program : Chemical Engineering
Title : Preparation of hydroxyapatite from bovine bone by combination methods of ultrasonic and spray drying

Bovine bone biowaste is potential as a source of hydroxyapatite (BHA), thus it is necessary to preparation by simple and environmentally friendly. In the present study investigated the preparation and characterization of hydroxyapatite from bovine bone by combination methods of mechanical, ultrasonic and spray drying to produce hydroxyapatite with homogenous distribution size, high efficiency, and also high reproducibility. We also investigated the types of solvents and ultrasonic times to evaluate the particle size of HA. Preparation was done in two difference phases, with and without calcination process. Ultrasonic method is performed by variation of solvent, ethanol and aquabides with sonication time 20, 40, 60 and 180 minutes and followed by spray drying. BHA was characterization with PSA, FTIR and XRD. BHA that have high crystallinity, uniform size and distribution is achieved by the ultrasonic method with calcination in aquabides.

Key Word: Hydroxyapatite; Nanocrystalline; Bovine bone; Ultrasonic; Spray drying

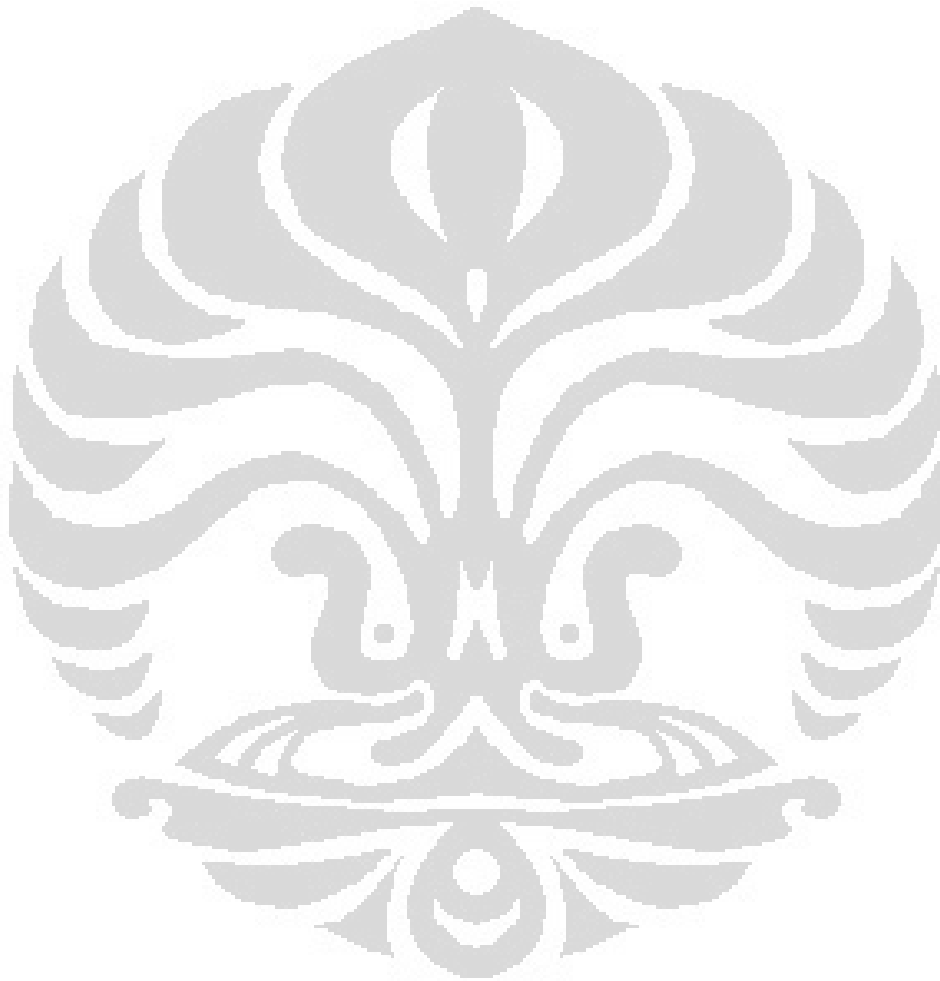
DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
1.5 Hipotesis	3
1.6 Sistematika Penulisan.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Komposisi Dasar Tulang Sapi.....	5
2.2. Hidroksiapatit	6
2.3. Aplikasi Hidroksiapatit.....	8
2.4. Proses Kalsinasi.....	9
2.5. Preparasi Hidroksiapatit	10
2.6. <i>Planetary Ball Mill</i>	17
2.7. Sonikator	19
2.8. <i>Spray Dryer</i>	21
2.9. Karakterisasi Hidroksiapatit Tulang Sapi.....	24
2.8.1. <i>Particle Size Analyzer (PSA)</i>	24
2.8.2. <i>Fourier Transform Infra Red (FTIR)</i>	25
2.8.3. <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	26

BAB 3 METODE PENELITIAN.....	28
3.1. Diagram Alir Penelitian.....	28
3.2. Peralatan Penelitian	29
3.3. Bahan.....	29
3.4. Prosedur Penelitian.....	30
3.4.1 Preparasi Bahan baku.....	30
3.4.2 Preparasi Hidroksiapatit Tanpa Proses Kalsinasi.....	30
3.4.3 Preparasi Hidroksiapatit dengan Proses Kalsinasi.....	31
3.4.4 Perhitungan Yield.....	32
3.5. Variabel Penelitian	32
3.5.1. Variabel Bebas	32
3.5.2. Variabel Terikat	32
3.5.3. Variabel Tetap.....	32
3.6. Tempat Penelitian.....	33
3.7. Karakterisasi.....	33
3.7.1. <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA).....	33
3.7.2. <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	33
3.7.3. <i>X-ray Diffraction</i> (XRD).....	33
3.7.4. Perhitungan Ukuran Kristalit	33
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	34
4.1. Pengaruh Kalsinasi terhadap Bahan baku	34
4.2. Hasil <i>Particle Size Analyzer</i> (PSA).....	40
4.2.1. Pengaruh media sonikasi terhadap ukuran dan distribusi partikel..	41
4.2.2. Pengaruh kalsinasi terhadap ukuran dan distribusi partikel.....	44
4.2.3. Pengaruh waktu sonikasi terhadap ukuran dan distribusi partikel..	46
4.3. Hasil <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	48
4.4. Hasil <i>X-ray Diffraction</i> (XRD).....	52
4.5. Pengukuran Kristalit.....	55
BAB 5 KESIMPULAN.....	56
5.1. Kesimpulan.....	56
5.2. Saran	56
DAFTAR REFERENSI	57
LAMPIRAN.....	62

DAFTAR TABEL

Tabel 2 1 Sintesis Hidroksiapatit yang Telah Dilakukan.....	15
Tabel 4. 1 Spektrum FTIR pada Suhu 800 °C.....	38
Tabel 4. 2 Distribusi Ukuran Partikel Hidroksiapatit Pada Waktu 180 Menit.....	43
Tabel 4. 5 Pengaruh Waktu Sonikasi Dan Perbedaan Perlakuan Sampel Terhadap Ukuran Partikel	47
Tabel 4. 6 Ukuran Kristal.....	55



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 (a) Penampang Lintang dalam Tulang Sapi, (b) Spektrum EDAX Tulang Sapi	5
Gambar 2. 2 Struktur Hidroksiapatit	7
Gambar 2. 3 Alat <i>Planetary Ball Mill</i>	18
Gambar 2. 4 Model Pembentukan Gelembung pada Alat Sonikator	20
Gambar 2. 5 Alat Sonikator	21
Gambar 2. 6 Cara Kerja Mini <i>Spray Dryer</i>	22
Gambar 2. 7 Mini <i>Spray Dryer</i> , Buchi B-290	23
Gambar 2. 8 Morfologi dari Hidroksiapatit Bubuk dari (i) Tanpa Kalsinasi, (ii) Dengan Kalsinasi	24
Gambar 2. 9 Distribusi Ukuran Partikel Hidroksiapatit Sintetis Kalsinasi Dengan Perbedaan Temperatur	25
Gambar 2. 10 Spektrum FTIR Hidroksiapatit Dari Tulang Sapi	26
Gambar 2. 11 Model Difraksi Hukum Bragg.	26
Gambar 2. 12 Pola XRD dari Hidroksiapatit Sintetis	27
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian	28
Gambar 4. 1 Kenampakan Warna Tulang Sapi (a) Sebelum Kalsinasi, (b) Sesudah Kalsinasi	34
Gambar 4. 2 Spektrum FTIR dari Tulang Sapi Bahan Baku dengan (a) Proses Kalsinasi dan (b) Tanpa Proses Kalsinasi	35
Gambar 4. 3 Spektrum FTIR dari Tulang Sapi Bahan Baku dengan (a) Proses Kalsinasi dan (b) Tanpa Proses Kalsinasi Pada Bilangan Gelombang 4000-1100 cm^{-1}	36
Gambar 4. 4 Spektrum FTIR dari Tulang Sapi Bahan Baku dengan (a) Proses Kalsinasi Dan (b) Tanpa Proses Kalsinasi pada Bilangan Gelombang 1500-450 cm^{-1}	37
Gambar 4. 5 Perbandingan Pola XRD dari Tulang Sapi yang Melalui (a) Proses Kalsinasi dan (b) Tanpa Kalsinasi	39
Gambar 4. 6 Ukuran Partikel Pada Variasi Media dengan Perlakuan Tanpa Kalsinasi	41
Gambar 4. 7 Ukuran Partikel Pada Variasi Media Dengan Perlakuan Dengan Kalsinasi	42
Gambar 4. 8 Distribusi Ukuran Partikel Dengan Variasi Media Sonikasi Pada Waktu 180 Menit Tanpa Kalsinasi	42
Gambar 4. 9 Distribusi Ukuran Partikel Dengan Variasi Media Sonikasi Pada Waktu 180 Menit dengan Kalsinasi	43

Gambar 4. 10 Ukuran Partikel Pada Variasi Perlakuan Dengan (a) Media Etanol, (b) Media Aquabides.....	45
Gambar 4. 11 Ukuran Partikel Pada Variasi Waktu (a) Media Etanol Tanpa Kalsinasi, (b) Etanol Dengan Kalsinasi, (c) Aquabides Tanpa Kalsinasi, (d) Aquabides Dengan Kalsinasi	46
Gambar 4. 12 Spektrum Infra Red pada Tulang Sapi dengan Proses Tanpa Kalsinasi ((i) Pada Bilangan Gelombang 4000- 1500 cm^{-1} , (a) etanol (b) aquabides.....	48
Gambar 4. 13 Spektrum Infrared Pada Tulang Sapi dengan Proses Kalsinasi (i) Pada Bilangan Gelombang 4000- 1500 cm^{-1} , (a) etanol (b) aquabides ..	50
Gambar 4. 14 Profil Pola XRD Tulang Sapi Tanpa Proses Kalsinasi, (a) bahan baku, (b) media etanol, (c) media media aquabides.....	52
Gambar 4. 15 Profil Pola XRD Tulang Sapi dengan Proses Kalsinasi, (a) bahan baku, (b) media etanol, (c) media media aquabides.....	53



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Data PSA	63
Lampiran B. Data FTIR	73
Lampiran C. Data XRD.....	76
Lampiran D. Ukuran Kristal	88



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Potensi sampah biologi (*biowaste*) seperti tulang sapi di Indonesia cukup besar ketersediaannya dan dapat digunakan sebagai sumber hidroksiapatit (HA) dimana sangat berguna untuk aplikasi biomedik dan bersifat ekonomis dan ramah lingkungan. Hidroksiapatit (HA) termasuk di dalam keluarga senyawa kalsium fosfat yang mempunyai rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Material HA berasal dari sumber alami dapat membentuk ikatan yang kuat dengan jaringan tulang. Komposisi tulang sapi yang terdiri dari 93% hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dan 7% β -tricalcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP) (Ooi *et al.*, 2007).

Hidroksiapatit yang berasal dari tulang sapi telah secara luas dipergunakan untuk mencangkok, memperbaiki, mengisi, atau penggantian tulang, dan dalam pemulihan jaringan gigi karena biokompabilitas yang sangat baik dengan jaringan keras, bioaktivitas merekonstruksi ulang jaringan tulang yang telah rusak dan juga di dalam jaringan lunak (Kusrini dan Sontang, 2012).

Komposisi, struktur, ukuran, bentuk dan morfologi dari hidroksiapatit ditentukan oleh metode preparasi. Beberapa metode basah telah dilaporkan untuk memproduksi hidroksiapatit, seperti presipitasi (Li-yun *et al.*, 2005; Manafi *et al.*, 2008; Poinern *et al.*, 2009), mekanik (Toriyama *et al.*, 1995; Fathi dan Zahrani, 2009), sol gel (Bezzi *et al.*, 2003; Gopi *et al.*, 2008), microwave (Sundaram *et al.*, 2008; Meejoo *et al.*, 2006), ultrasonik (Poinern *et al.*, 2009; Rouhani, 2010), ultrasonik microwave (Poinern *et al.*, 2011), hidrotermal *plasma spray* (Deram *et al.*, 2003), *spray drying* (Luo dan Nieh, 1995; Kweh *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2009) dan ultrasonik *spray freeze drying* (Itatani *et al.*, 2000). Berbagai metode di atas menggunakan bahan sintesis dengan proses yang kompleks dan proses yang tidak aman secara biologi, maka diperlukan metode yang lebih sederhana, ekonomis dan ramah lingkungan.

Hidroksiapatit yang berasal dari bahan natural jarang dipelajari, dan hal ini sangat esensial dilihat dari material pembentuk akan menghasilkan perbedaan

pada sifat mekanik, fisika dan kimia dari hidroksiapatit tersebut. Penggunaan hidroksiapatit dari *bio waste* adalah ekonomis dan lebih ramah lingkungan. Dengan keuntungan utama mempunyai biokompabilitas, biodegradasi yang rendah, kemampuan osteokonduktivitas yang bagus. Maka pada penelitian ini digunakan *biowaste* yang berasal dari tulang sapi. Penggunaan tulang sapi sebagai bahan baku, menggunakan proses *top-down*, memiliki kelemahan dalam rentang distribusi ukuran yang lebar dan dengan ukuran yang beragam. Hal ini dapat diminimalkan dengan proses lanjutan guna menghasilkan hidroksiapatit (Barakat *et al.*, 2008).

Metode ultrasonik adalah proses termudah untuk memproduksi hidroksiapatit yang efisien untuk penghalusan, dispersi dan mencegah aglomerasi dari partikel dan ekonomis serta mudah dioperasikan tanpa membutuhkan peralatan yang mahal dalam proses *scale-up* dengan ukuran dan morfologi yang seragam (Poinern *et al.*, 2009). Dan *spray drying* adalah metode yang menjanjikan untuk pemanasan dengan cepat dan memiliki efisiensi dan *yield* yang tinggi dibandingkan dengan pemanasan konvensional (Nandiyanto dan Okuyama, 2011).

Penggunaan proses kalsinasi pada tulang sapi dilaporkan untuk menghilangkan bakteri atau agen yang menyebabkan penyakit, dan penelitian ini menghasilkan nanokristalin hidroksiapatit (Ruksudjarit *et al.*, 2008). Penggunaan kalsinasi pada hidroksiapatit dilaporkan juga oleh Hilmi *et al.*, (2011) menghasilkan hidroksiapatit kristalin.

Pada penelitian ini dilakukan sebuah inovasi preparasi hidroksiapatit dari tulang sapi menggunakan penggabungan tiga metode yaitu mekanik, ultrasonik dan *spray drying* dengan tujuan menghasilkan hidroksiapatit dengan rentang distribusi ukuran yang seragam. Tipe media sonifikasi dan waktu sonifikasi ditentukan bervariasi untuk menghasilkan distribusi ukuran yang homogen, dengan waktu yang optimum dari preparasi hidroksiapatit. Penggunaan proses kalsinasi dan tanpa proses kalsinasi digunakan untuk mempelajari pengaruh kristalinitas dan ukuran dari hidroksiapatit yang dihasilkan.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan, maka rumusan masalah yang diajukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Bagaimana hidroksiapatit dengan distribusi ukuran yang seragam dan *yield* yang tinggi dapat dihasilkan dari preparasi hidroksiapatit dengan menggunakan metode ultrasonik dan *spray drying* tulang sapi?
2. Bagaimana pengaruh kalsinasi terhadap kristalinitas dan ukuran dari hidroksiapatit dari tulang sapi?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah

1. Mempreparasi hidroksiapatit dari tulang sapi menggunakan metode mekanik, ultrasonik dan *spray drying* dengan distribusi ukuran yang seragam dan efisien dengan *yield* yang tinggi.
2. Mengetahui pengaruh kalsinasi terhadap kristalinitas, dan ukuran dari hidroksiapatit.

1.4 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah yang akan dibahas dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Hidroksiapatit berasal dari tulang sapi.
2. Preparasi hidroksiapatit menggunakan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying*.
3. Preparasi hidroksiapatit dilakukan dengan variasi media sonikasi dan waktu sonifikasi.
4. Sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan dua perlakuan yaitu dengan proses kalsinasi dan tanpa proses kalsinasi.
5. Karakterisasi yang digunakan adalah PSA, FTIR dan XRD.

1.5 Hipotesis

Hipotesis dalam penelitian ini, hidroksiapatit yang dihasilkan dari tulang sapi dengan menggunakan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* diharapkan mempunyai distribusi ukuran yang seragam dengan *yield* yang tinggi. Proses kalsinasi menghasilkan hidroksiapatit dengan kristalinitas yang tinggi.

1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan tesis ini adalah sebagai berikut:

BAB I PENDAHULUAN

Berisi pendahuluan yang terdiri dari latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, hipotesis dan sistematika penulisan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Berisi tinjauan pustaka yang membahas tentang sifat fisika dan kimia dari komposisi tulang sapi, hidroksiapatit, aplikasi hidroksiapatit, proses kalsinasi, metode preparasi hidroksiapatit, penjelasan *planetary ball mill*, sonikator dan *spray dryer*, karakterisasi PSA, FTIR dan XRD serta penelitian terdahulu mengenai preparasi hidroksiapatit.

BAB III METODE PENELITIAN

Berisi tentang diagram alir penelitian, variabel penelitian, alat dan bahan, serta prosedur penelitian.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisi mengenai hasil dari penelitian berupa data dari percobaan dan karakterisasi. Bab ini juga membahas hasil dari percobaan dan karakterisasi tersebut.

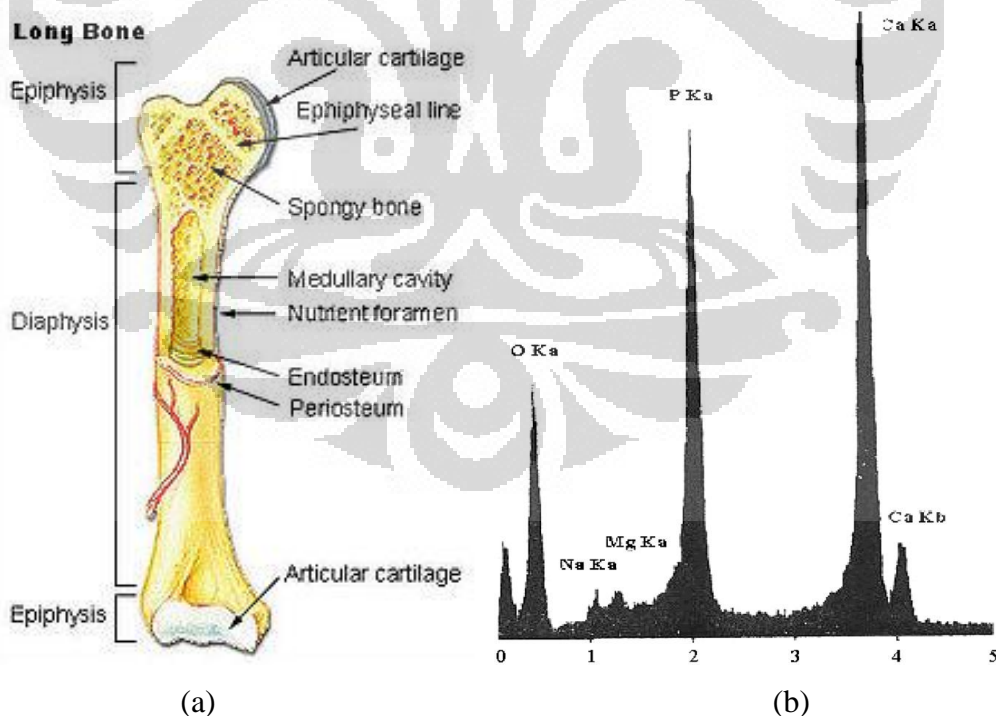
BAB V KESIMPULAN

Berisi mengenai kesimpulan yang dihasilkan dari penelitian ini.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Komposisi Dasar Tulang Sapi

Tulang merupakan suatu jaringan kompleks dengan banyak fungsi, sebagai sistem penggerak dan pelindung tubuh. Tulang mempunyai sifat keras, kuat dan kaku. Struktur tulang sapi pada prinsipnya sama dengan tulang lainnya yaitu terbagi menjadi bagian *epiphysis* dan *diaphysis*. Komposisi tulang sapi yang terdiri dari 93% hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dan 7% β -tricalcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP) (Ooi *et al.*, 2007). Komposisi kimia tulang sapi terdiri dari zat anorganik berupa Ca, P, O, H, Na dan Mg, dimana gabungan reaksi kimia unsur-unsur Ca, P, O, H merupakan senyawa apatite mineral sedangkan Na dan Mg merupakan komponen zat anorganik tambahan penyusun tulang sapi dengan suhu titik lebur tulang sapi sebesar 1227°K (Sontang, 2000).



Gambar 2. 1 (a) Penampang Lintang dalam Tulang Sapi, (b) Spektrum EDAX Tulang Sapi

Sumber : “Optimasi hidroksiapatit dalam tulang sapi melalui proses sintering”, Sontang, 2000

2.2. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HA) mempunyai rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ termasuk di dalam keluarga senyawa kalsium fosfat. Hidroksiapatit yang berasal dari tulang sapi telah secara luas dalam aplikasi medis seperti dipergunakan untuk mencangkok tulang, memperbaiki, mengisi, atau penggantian tulang, dan dalam pemulihan jaringan gigi. Hidroksiapatit digunakan karena biokompabilitas yang sangat baik dengan jaringan keras, bioaktivitas merekonstruksi ulang jaringan tulang yang telah rusak dan juga di dalam jaringan lunak meskipun mempunyai laju degradasi yang rendah, osteokonduktifitas tinggi, non-toksik, memiliki sifat non inflamasi dan sifat imunogenik (Kusrini dan Sontang, 2011).

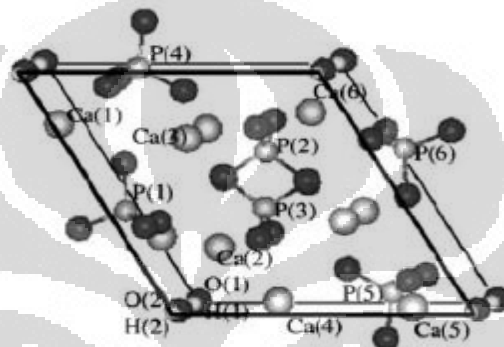
Sintesa hidroksiapatit dilaporkan menggunakan berbagai reaktan antara lain dilaporkan oleh Barakat *et al.*, (2009), prekursor yang digunakan adalah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan (H_3PO_4) ; CaO dan CaHPO_4 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan P_2O_5 ; $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ dan $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$. Beberapa penelitian yang dilaporkan juga mempelajari bahwa sintesis hidroksiapatit menggunakan teknik hidrotermal dipengaruhi oleh beberapa parameter yaitu pH, temperatur dan penambahan surfaktan.

Banyaknya beberapa metode sintesis untuk mensintesa hidroksiapatit menimbulkan usaha untuk mensintesa yang ekonomis, ramah lingkungan, aman dari sisi biologi dan menyederhanakan kompleksnya sintesa hidroksiapatit. Maka dilakukan sintesa hidroksiapatit biokeramik yang diekstrak dari kalsinasi beberapa limbah biologi (*biowaste*) antara lain berasal dari tulang ikan, tulang sapi serta gigi dan tulang babi (Barakat *et al.*, 2009).

Struktur kristal pada hidroksiapatit dapat dibedakan menjadi dua yaitu monoklinik dan heksagonal. Pada umumnya, hidroksiapatit yang disintesis memiliki struktur kristal heksagonal. Struktur tersebut terdiri dari susunan gas PO_4 tetrahedral yang diikat oleh ion-ion Ca. Struktur monoklinik dapat dijumpai apabila hidroapatit yang terbentuk benar - benar stoikiometri. Rasio Ca/P dari hidroksiapatit adalah 1,67 dan densitasnya 3,19 g/ml (Ferraz *et al.*, 2004). Rasio molar dari Ca/P juga berpengaruh kepada kekuatan dari hidroksiapatit yang disintesis. Semakin besar rasio molar Ca/P maka kekuatan makin meningkat dan mencapai nilai maksimum disekitar rasio Ca/P $\sim 1,67$ (HA stoikiometrik) dan tiba-

tiba turun ketika rasio Ca/P >1,67. Terdapat variasi pada sifat mekanik dari hidroksiapatit yang disintesis.

Unsur penyusun utama mineral apatite tulang sapi adalah Ca, P, O, dan H yang sesuai dengan komposisi kimia dan struktur kristal hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ yang mempunyai simetri ruang $P6_3/m$ (No.176), parameter kisi $a= 9,432 \text{ \AA}$, $c= 6,875 \text{ \AA}$ dan sistem kristalnya adalah heksagonal (Kusrini dan Sontang, 2012).



Gambar 2. 2 Struktur Hidroksiapatit

Sumber : "Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application", Manafi, 2009

Sifat kimia yang penting dari hidroksiapatit adalah *biocompatible*, *bioactive*, dan *bioresorbable*. *Biocompatible* adalah sifat dimana material tersebut tidak menyebabkan reaksi penolakan dari sistem kekebalan tubuh manusia karena dianggap sebagai benda asing. *Bioactive material* akan sedikit terlarut tetapi membantu pembentukan sebuah lapisan permukaan apatit biologis sebelum langsung berantarmuka dengan jaringan dalam skala atomik, yang mengakibatkan pembentukan sebuah ikatan kimia langsung ke tulang. *Bioresorbable material* akan melarut sepanjang waktu (tanpa memperhatikan mekanisme yang menyebabkan pemindahan material) dan mengizinkan jaringan yang baru terbentuk tumbuh pada sembarang permukaan tak-beraturan namun tidak harus berantarmuka langsung dengan permukaan material. Akibatnya, fungsi dari material yang *bioresorbable* adalah berperan dalam proses dinamis pembentukan dan reabsorpsi yang terjadi di dalam jaringan tulang, dengan demikian, material *bioresorbable* digunakan sebagai *scaffolds* atau pengisi (*filler*) yang menyebabkan mereka berinfiltrasi dan bersubstitusi ke dalam jaringan.

Sifat hidroksiapatit sangat mirip dengan komponen pada organ-organ tertentu dari tubuh manusia seperti tulang dan gigi. Akan tetapi, dikarenakan kekuatan mekanik yang kurang baik dan menahan beban maka aplikasinya terbatas pada implan yang tidak sepenuhnya menahan beban (*non-load-bearing implant*) seperti implan untuk operasi telinga bagian tengah, pengisi tulang yang rusak pada operasi ortopedik, serta pelapis (*coating*) pada implan untuk dental dan prostesis logam.

2.3. Aplikasi Hidroksiapatit

Penggunaan hidroksiapatit dalam aplikasi biomedik telah banyak dilaporkan antara lain sebagai pembawa obat, scaffold, *bone filler* dan *bone substitute*. Pemanfaatan hidroksiapatit disebabkan karena sifat dari hidroksiapatit yang tidak beracun, bio biokompabilitas, non inflamasi, tidak menimbulkan imun, dan struktur mesopori dari hidroksiapatit. Penggunaan hidroksiapatit sebagai pembawa obat (Oner *et al.*, 2011) dan hidroksiapatit yang direaksikan dengan ion europium (Yang *et al.*, 2008).

Sintesa hidroksiapatit dan nanohidroksiapatit sebagai pencitraan dan pengganti tulang telah banyak dilaporkan (Mcmahon *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2011; Pelin *et al.*, 2009; Zhou dan Lee, 2011). Hidroksiapatit sintesis menunjukkan penggabungan yang kuat dengan *host* jaringan keras. Ikatan kimia dengan jaringan menawarkan HA sebagai aplikasi yang lebih menjanjikan dibandingkan dengan *allograft* dan *autograft* atau implan metal dan keramik. Kelebihan utama HA dari tulang sapi adalah biokompailitas, biodegradasi yang rendah, kemampuan osteokonduktivitas yang bagus. Sintesa HA telah banyak dilakukan untuk memperbaiki tulang, pengganti tulang, sebagai pelapis atau pengisi tulang dan gigi (Zhou dan Lee, 2011). Namun, pengembangan hidroksiapatit secara luas dikembangkan sebagai *scaffolds*.

Hidroksiapatit *scaffolds* adalah hidroksiapatit yang memiliki matriks berpori dimana ukuran pori-pori dalam hidroksiapatit *scaffolds* dapat bervariasi, bergantung pada volume *scaffolds* yang diproduksi. Struktur hidroksiapatit dengan porositas teratur mirip dengan struktur jaringan tulang. Hal ini membuat HA *scaffolds* lebih mudah diimplant ke dalam jaringan tulang dan tidak menghambat pertumbuhan jaringan tulang alami dan dapat mencegah pergeseran

dan kehilangan implant yang sudah diinduksikan ke dalam tubuh (Joscheck *et al.*, 2000).

Scaffolds dalam hidroksiapatit dapat dibentuk dari berbagai macam bahan termasuk polimer, keramik, logam dan bahan komposit lainnya. Pori-pori tersebut memiliki struktur terbuka dan permukaannya yang biokompatibel ideal untuk pertumbuhan sel dan diferensiasi jaringan. Pori-pori yang terdapat di dalam hidroksiapatit ini dapat digunakan sebagai matriks untuk penggantian jaringan tulang, dan dapat ditingkatkan respon biologinya dengan menambahkan molekul seperti kolagen dan kitosan (Pelin *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2003).

2.4. Proses Kalsinasi

Kalsinasi adalah proses pemanasan, penghilangan kandungan air, karbon dioksida atau gas lain yang mempunyai ikatan kimia dengan materi pada temperatur tinggi di bawah titik leleh dari zat penyusun materi. Kalsinasi adalah dekomposisi termal/ penguraian temperatur yang dilakukan terhadap materi agar terjadi dekomposisi dan mengeliminasi senyawa yang berikatan secara kimia dengan materi. Panas diperlukan untuk melepas ikatan kimia karena dengan panas maka ikatan kimia akan menjadi renggang dan pada temperatur tertentu atom-atom yang berikatan akan bergerak sangat bebas menyebabkan terputusnya ikatan kimia. Penggunaan proses kalsinasi pada tulang sapi dilaporkan untuk menghilangkan bakteri atau agen yang menyebabkan penyakit (Ruksudjarit *et al.*, 2008).

Porositas bertambah dengan adanya proses kalsinasi yang disebabkan oleh penghilangan pengikat dan aglomerasi dari bubuk *spray drying*. Porositas ini muncul sebagai penurunan kecil permukaan yang dapat diminimalisasikan dengan pengembalian materi ke struktur yang padat melalui kalsinasi atau *sintering* (Kweh *et al.*, 1999).

Tulang sapi yang dipanaskan pada suhu 600 hingga 1000 °C menunjukkan terbentuknya hidroksiapatit murni dan kristalinitas dari HA meningkat dengan adanya kenaikan temperatur pemanasan. Pada suhu 1100 hingga 1200 °C dijumpai sebagian kecil β -TCP menunjukkan dekomposisi parsial dari hidroksiapatit. Pemanasan tulang pada temperatur diatas 700 °C menghasilkan

struktur *sponge* dari tulang, yang mempunyai jaringan pori yang saling berhubungan (Ooi *et al.*, 2007).

Pada saat proses kalsinasi, hidroksiapatit dipanaskan hingga mencapai suhu 800 °C. Energi panas yang dihasilkan oleh *furnace* mengalir secara konduksi ke seluruh bagian permukaan hidroksiapatit. Panas tersebut cukup untuk menguraikan zat organik dan air. Proses penguraian tersebut menyebabkan massa dari hidroksiapatit berkurang. Laju kalsinasi dari hidroksiapatit bergantung pada bentuk dan ukuran dari butiran hidroksiapatit dan lama pemanasan yang digunakan. Semakin bulat bentuk butiran maka proses pemanasan akan semakin efektif karena panas dapat berdifusi secara bebas dari segala sudut permukaan butir sehingga distribusi panas merata dan kalsinasi dapat maksimal.

2.5. Preparasi Hidroksiapatit

Preparasi hidroksiapatit telah dilaporkan dan dihasilkan dari bahan sintesis dan tulang sapi dengan berbagai metode. Beberapa metode preparasi hidroksiapatit dipaparkan sebagai berikut :

Sintesis nanokristalin hidroksiapatit dilakukan dengan metode presipitasi dengan bantuan iradiasi ultrasonik menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, dan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sebagai sumber material dan karbamid (NH_2CONH_2) sebagai presipitator dengan meninjau pengaruh temperatur, $[\text{Ca}^{2+}]$, rasio Ca/P dan daya ultrasonik. Penggunaan iradiasi ultrasonik pada prosedur pembuatan menghasilkan partikel yang lebih halus. Penggunaan daya ultrasonik di bawah 300 W dengan konsentrasi $[\text{Ca}^{2+}]$ dibawah 0,2 mol/L dan rasio Ca/P 1,67 memperlihatkan beberapa puncak dari kristal fosfat seperti $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pada pola XRD. Penurunan intensitas puncak (002) HA dan disebabkan karena perubahan bentuk HA (acirkular vs bola). Hal ini menunjukkan daya ultrasonik krusial untuk menghasilkan HA monofasa, dimana dengan meningkatnya daya ultrasonik menghasilkan reaksi lebih cepat dalam membentuk HA monofase. Ukuran partikel dari kristal HA tercatat menurun secara linear dengan naiknya daya ultrasonik, naiknya temperatur sintesis dan penurunan $[\text{Ca}^{2+}]$ (Li-yun *et al.*, 2005).

Sintesis nanohidroksiapatit dengan mereaksikan kalsium nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), diamonium hidrogen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) dan etanol dengan

membandingkan proses sol-gel dan sol-gel ultrasonik dan dilanjutkan dengan proses *sintering* selama 4 jam pada 300, 600 dan 900 °C. Metode ultrasonik sol gel pada temperatur *sintering* 900°C menghasilkan nanohidroksiapatit yang murni tanpa ada pengotor dengan ukuran yang seragam. Dibandingkan dengan rute konvensional, penambahan metode ultrasonik sangat menguntungkan dimana fase zat murni dapat diperoleh dengan cukup cepat dan memiliki karakteristik permukaan dan peningkatan dalam hal ukuran dan morfologi. Efek *sintering* meningkatkan kemurnian dan sifat permukaan sehingga membuat material yang disintesis lebih kompatibel untuk *bioactive coatings* (Gopi *et al.*, 2008).

Sintesis nanohidroksiapatit menggunakan kalsium nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dengan amonium sebagai kontrol pH menggunakan iradiasi dengan ultrasonik. Kemudian ditambahkan potasium hidrogen fosfat (KH_2PO_4) hingga terbentuk endapan putih, kemudian diiradiasi ultrasonik kembali dengan variasi amplitudo maksimal 1 jam, nilai pH selalu dijaga pada nilai 9 dan rasio Ca/P dijaga 1,67. Endapan yang terbentuk dimasukkan ke dalam *furnace* untuk perlakuan termal dengan suhu 400°C dalam waktu 2 jam. Hasil XRD menunjukkan iradiasi ultrasonik memberi efek pada interaksi kimia dari spesies yang bereaksi dengan mengubah laju pembentukan dan kesetimbangan kimia dari kalsium hidrogen fosfat ($\text{CaH}_4(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Puncak HA (002) menunjukkan bentuk partikel dengan bentuk bulat yang didukung oleh data SEM. Peningkatan suhu sintesis dan persentase daya ultrasonik mengakibatkan menurunnya ukuran partikel HA kristalin. Pada metode ini dihasilkan nanoHA terbaik dengan bentuk bola dengan ukuran partikel 30 nm \pm 5% menggunakan daya ultrasonik 50 W dan temperatur termal pada suhu 400°C (Poinern *et al.*, 2009).

Nanopartikel hidroksiapatit terbentuk pada sonikasi larutan PBS (*Pseudo-body Solution*) dari material NaCl, KCL, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , CaCl dan MgCl_2 . Konsentrasi ion dalam PBS dengan konsentrasi ion fosfat 9,5 kali plasma darah manusia diberikan datanya. Material dilarutkan dalam 1 liter air deionisasi dan buffer pada pH 7,5 dengan NH_4OH . Kemudian larutan PBS disonikasi pada 100W pada 24, 37 dan 55 °C selama 6-40 menit. Nanopartikel HA berbentuk bola yang homogen terbentuk pada iradiasi ultrasonik selama 15 menit dengan suhu 37 °C. Waktu kontak kurang dari 15 menit tidak menghasilkan HA dan waktu kontak

lebih dari 15 menit menunjukkan adanya *calcium phosphate* yang terbentuk. Lamanya waktu kontak mengakibatkan penurunan partikel. Hal ini juga berlaku pada temperatur. Sonikasi memberikan tambahan energi pada proses nukleasi, menaikkan laju pembentukan nuklei dimana suhu tetap terjaga 37 °C (Rouhani *et al.*, 2010).

Nanokristalin hidroksiapatit dihasilkan dengan tiga step yaitu (i) preparasi larutan menggunakan kalsium nitrat dan amonium hidrofosfat dimana rasio Ca : P = 10 : 6 dan diaduk dengan *magnetic stirrer*, untuk mengatur pH = 2 dimasukkan HNO₃ dan NH₄OH untuk mencegah pengendapan, dan didapatkan ukuran partikel sebesar 10 nm. (ii) pengeringan larutan menggunakan *spray dryer* dengan laju alir udara sebesar 1.0 m³min⁻¹ dan temperatur *inlet* 200 °C dan *outlet* 100 °C dan (iii) Perlakuan kalsinasi dengan suhu 700 °C selama 1,5 jam. Dihasilkan aglomerasi berbentuk bola dengan diameter 2 µm yang terdiri dari nanopartikel dengan rentang 20 nm dengan bentuk tabung (*rod*) (Luo dan Nieh, 1995).

Hidroksiapatit dihasilkan dengan mereaksikan Ca(OH)₂ dan H₃PO₄ dan dilanjutkan dengan *spray drying* dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada 900 °C selama 2 jam untuk menghilangkan pengikat dan mengkompres bubuk sebelum diayak ke dalam rentang ukuran plasma dan *combustion flame spraying*. Setelah kalsinasi terjadi peningkatan tinggi puncak dan penurunan lebar puncak yang menunjukkan naiknya kristalinitas. Produk yang dihasilkan dari *spray drying* tanpa kalsinasi menunjukkan struktur mikro yang kurang bulat dan berpori. Porositas bertambah dengan adanya proses kalsinasi yang disebabkan oleh penghilangan pengikat dan aglomerasi dari bubuk *spray drying*. Porositas ini muncul sebagai penurunan kecil permukaan yang dapat diminimalisasikan dengan pengembalian materi ke struktur yang padat melalui kalsinasi atau *sintering* (Kweh *et al.*, 1999).

Hidroksiapatit mikro berbentuk bola dihasilkan menggunakan metode basah dilanjutkan dengan *spray drying*, dengan cara mereaksikan Ca(NO₃)₂, (NH₄)₂HPO₄ dan NH₄OH. Hasil XRD menunjukkan hidroksiapatit yang dihasilkan dengan *spray drying* memiliki fase amorf dan berbentuk bola. *Laser Diffraction particle Size Analysis* (LDPSA) menunjukkan dengan naiknya laju alir udara terkompresi menghasilkan ukuran partikel yang semakin kecil, ukuran

partikel meningkat dengan meningkatnya konsentrasi *slurry* prekursor. Umpan liquid tidak mempengaruhi distribusi ukuran dan efisiensi produk yang tinggi diperoleh dengan laju alir udara yang tinggi dan konsentrasi *slurry* (Wang *et al*, 2009).

Nanohidroksiapatit dihasilkan melalui metode *sol-gel* dilanjutkan dengan *spray drying*. Pada metode ini mensyaratkan larutan yang disemprotkan hanya mengandung ion kalsium dan ion fosfat dan komponen asam diperlukan untuk melarutkan senyawa fosfat. Asam harus cukup stabil sehingga dapat dengan mudah menguap dan asam lemah sehingga tidak ada signifikan jumlah anion asam yang tidak menguap. Dengan demikian digunakan asam asetat encer dan asam karbonat. Dengan asam asetat dihasilkan HA kristalin dan dengan asam karbonat menghasilkan HA amorf. Jumlah residu asam pada nanoHA dapat dikurangi dengan penggunaan larutan asam yang lebih encer. Teknik *spray drying* dapat digunakan untuk pembuatan partikel nano dari berbagai kalsium fosfat dengan impuritis yang minimum (Chow dan Sun, 2009).

Hidroksiapatit berpori dilaporkan diproduksi dengan pemanasan (*annealing*) tulang sapi dengan temperatur antara 400 hingga 1200 °C. Tulang sapi berasal dari femur sapi dewasa (2-3 tahun) dan dibersihkan untuk menghilangkan jaringan terlihat dan substansi pada permukaan tulang. Tulang sapi tersebut kemudian dipotong balok dengan ukuran 10mm x 5mm x 5mm. Sampel tulang tersebut mendapatkan perlakuan termal / pemanasan dalam *electric furnace* dalam kondisi ambient dengan sembilan temperatur berbeda dalam rentang suhu 400 hingga 1200 °C selama 2 jam dengan *heating/cooling rate* 5 °C/menit. Tulang sapi yang dipanaskan pada suhu 600 hingga 1000 °C menunjukkan terbentuknya hidroksiapatit murni dan kristalinitas dari HA meningkat dengan adanya kenaikan temperatur pemanasan. Pada suhu 1100 hingga 1200 °C dijumpai sebagian kecil β -TCP menunjukkan dekomposisi parsial dari hidroksiapatit. Pemanasan tulang pada temperatur diatas 700 °C menghasilkan struktur *sponge* dari tulang, yang mempunyai jaringan pori yang saling berhubungan (Ooi *et al.*,2007).

Sintesis nanohidroksiapatit dari bahan alami tulang sapi dilaporkan menggunakan metode *vibro-milling*. Dimana tulang sapi dipotong menjadi ukuran lebih kecil dan direbus selama 8 jam dalam air destilasi untuk menghilangkan

tendon dan dilanjutkan dengan perebusan di dalam air. Sampel dikeringkan pada suhu 200 °C semalam dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi suhu 800°C dalam waktu 3 jam. Sampel dihancurkan menjadi potongan kecil dan digiling menggunakan *ball mill* selama 24 jam. Kemudian dilakukan *vibro-milling* dengan etanol sebagai media *milling* dengan variasi waktu penggilingan. Dilaporkan bahwa terbentuk nanohidroksiapatit dengan morfologi seperti jarum dan mempunyai kristal hexagonal dengan ukuran partikel 58 dan 62 nm dihitung dengan persamaan *Scherrer*. Waktu *vibro-milling* tidak mempengaruhi ukuran kristal yang terbentuk, tetapi semakin lama waktunya maka semakin baik distribusi nanohidroksiapatit yang diperoleh, dengan waktu optimum 2-4 jam (Ruksudjarit *et al.*, 2008).

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Barakat *et al.* (2009) untuk menghasilkan hidroksiapatit dengan tiga cara yang berbeda yaitu proses air subkritis, hidrolisis alkalin hidrotermal, dan dekomposisi termal. Preparasi tulang sapi dengan cara mencuci dengan air dan aseton untuk menghilangkan lemak dan impuritis. Kemudian dikeringkan pada temperatur 160 °C selama 48 jam lalu digiling hingga memiliki ukuran dibawah 450 µm. Metode subkritis yaitu tulang sapi yang sudah digiling dimasukkan ke dalam air deionisasi dengan rasio berat *solid : liquid* = 1:40. Campuran dimasukkan ke dalam wadah teflon di dalam *autoclave stainless steel*. Nitrogen digunakan untuk menghilangkan oksigen dari air dan atmosfer sekeliling wadah. *Autoclave* dipanaskan pada bak minyak silikon pada 275 °C selama 1 jam dan dilakukan *quenching*. Campuran yang terbentuk disaring, dan produk padatan dicuci dan dikeringkan pada suhu 80 °C selama 30 menit. Metode ini menguntungkan untuk menghasilkan hidroksiapatit karbonat yang dibutuhkan dalam aplikasi biomedik (Barakat *et al.*, 2008).

Metode alkalin hidrotermal yaitu tulang sapi yang telah digiling dicampurkan dengan 25 %wt larutan sodium hidroksida dengan rasio berat *solid/liquid* sebesar 1:40 dan dipanaskan pada suhu 250 °C selama 5 jam. Kesimpulan dari penelitian ini hidroksiapatit alam dapat diekstraksi dari tulang sapi *biowaste*. Metode dekomposisi termal yaitu tulang sapi dipanaskan pada suhu 750 °C selama 6 jam dengan *furnace* yang memiliki *heating rate* 10 °C/menit, memiliki keuntungan memproduksi *nanorod* hidroksiapatit daripada dua metode

yang diusulkan, namun nanohidroksiapatit yang diperoleh dengan proses alkalin hidrotermal dan subkritis memiliki ukuran partikel yang lebih kecil (Barakat *et al.*, 2009)..

Hidroksiapatit dihasilkan dari tulang sapi dengan proses *de-fatting* (perebusan selama 5 jam untuk penghilangan tendon dalam air destilasi dan dilanjutkan dengan perebusan selama 45 menit dan dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali) dan diikuti proses kalsinasi selama 2 jam dengan suhu 900 °C diikuti dengan proses *ball-mill* untuk menghasilkan bubuk hidroksiapatit dengan ukuran 325 mesh. Pada penelitian ini dihasilkan hidroksiapatit dengan fase kristalin yang tinggi (Hilmi *et al.*, 2011).

Hidroksiapatit dihasilkan dengan metode *sintering* menggunakan bagian korteks dari *femur* tulang sapi. Tulang sapi dibersihkan dan dicuci kemudian dipotong dengan bentuk kubus dengan ukuran 1x1x1 cm. Setelah itu dilakukan sintering. Temperatur sintering di set dengan rentang 500-1400 °C dengan *heating rate* 5 °C/menit selama 2, 3, dan 4 jam. Setelah *sintering*, dilakukan pendinginan perlahan hingga temperatur ruang menggunakan *furnace*, dan dilanjutkan penghalusan menjadi bubuk dengan ukuran 60 mesh (250 µm). Didapat struktur kristal dari BHA (hidroksiapatit tulang sapi) adalah heksagonal dengan simetri ruang P6₃/m. Sintesis BHA menunjukkan kualitas dan performa terbaik pada suhu sintering 1000 °C dengan waktu 3 jam. (Kusrini dan Sontang, 2012).

.Dari penelitian-penelitian tersebut dapat diketahui bahwa pembentukan hidroksiapatit dari tulang sapi dapat dilakukan. Ringkasan mengenai penelitian-penelitian tentang berbagai proses sintesis hidroksiapatit dapat dilihat pada tabel 2.1 berikut ini.

Tabel 2 1 Sintesis Hidroksiapatit yang Telah Dilakukan

Sumber Bahan	Metode	Hasil	Referensi
Ca(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ dan NH ₂ CONH ₂	Presipitasi, ultrasonik dan thermal	Nanokristalin Hidroksiapatit	Li-yun <i>et al.</i> ,2005
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ dan etanol	Ultrasonik sol-gel, thermal dibandingkan dengan sol ge, thermal	Nanohidroksiapatit bubuk	Gopi <i>et al.</i> , 2008

Tabel 2.1 Sintesis Hidroksiapatit yang Telah Dilakukan (lanjutan)

Sumber Bahan	Metode	Hasil	Referensi
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O dan KH ₂ PO ₄	Presipitasi dan ultrasonik, microwave	nanohidroksiapatit	Poinern <i>et al.</i> , 2009
NaCl, KCL, Na ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄ , CaCl dan MgCl ₂	Ultrasonik dalam <i>Pseudo-body solution</i>	nanohidroksiapatit	Rouhani <i>et al.</i> , 2010
Ca(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ dan NH ₄ OH	<i>Spray drying</i>	Nanocrystalline hidroksiapatit	Luo dan Nieh, 1995
Ca(OH) ₂ dan H ₃ PO ₄	Presipitasi dan <i>spray drying</i>	Hidroksiapatit	Kweh <i>et al.</i> , 1999
Ca(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ dan NH ₄ OH	Metode basah dan <i>spray drying</i>	Microsphere hidroksiapatit	Wang <i>et al.</i> , 2009
Tulang sapi	Pemanasan pada T 400-1200 °C	Porous hidroksiapatit	Ooi <i>et al.</i> , 2007
Tulang sapi	Metode <i>vibro-milling</i>	Nanocrystalline hidroksiapatit	Ruksudjarit <i>et al.</i> , 2008
Tulang sapi	Proses air subkritis, Hidrolisis alkaline hidrotermal, Dekomposisi termal	Nanohidroksiapatit	Barakat <i>et al.</i> , 2009
Tulang sapi	Proses <i>de-fatting</i> dengan kalsinasi	Hidroksiapatit	Hilmi <i>et al.</i> , 2011
Tulang sapi	Mekanik, ultrasonik dan <i>spray drying</i> dengan dan tanpa proses kalsinasi	Penelitian saat ini	

Penggunaan tulang sapi sebagai bahan baku, menggunakan proses *top-down*, memiliki kelemahan dalam rentang distribusi ukuran yang lebar dan dengan ukuran yang beragam. Penggunaan metode mekanik menggunakan *ball mill* menghasilkan hidroksiapatit yang sangat tidak seragam dan sulit untuk mengontrol ukuran dan morfologi partikel yang dihasilkan. Hal ini dapat diminimalkan dengan proses lanjutan guna menghasilkan hidroksiapatit dengan (Barakat *et al.*, 2008).

Penggunaan irradiasi ultrasonik pada pembuatan hidroksiapatit dari bahan sintesis telah dilaporkan, dengan memanfaatkan efek kavitas akustik dapat menghasilkan distribusi ukuran yang seragam dan efektif dalam pembentukan

materi berukuran nano dan efisien untuk penghalusan, dispersi dan mencegah aglomerasi dari partikel (Poinern *et al.*, 2009) dan *Spray drying* adalah metode yang menjanjikan untuk pemanasan dengan cepat dan memiliki efisiensi yang tinggi dibandingkan dengan pemanasan konvensional (Nandiyanto dan Okuyama, 2011).

Penggunaan kombinasi dari mekanik, ultrasonik dan *spray drying* diharapkan untuk menghasilkan hidroksiapatit bubuk yang mempunyai distribusi ukuran yang seragam dengan *yield* yang tinggi dalam waktu singkat. Dan dengan penggunaan proses kalsinasi dapat menghasilkan nanokristalin hidroksiapatit bubuk dengan distribusi ukuran yang seragam dengan *yield* yang tinggi dengan waktu singkat dibandingkan dengan pemanasan secara konvensional.

2.6. Planetary Ball Mill

Planetary ball mill adalah ball mill dengan skala kecil yang digunakan di dalam laboratorium dan digunakan untuk mereduksi ukuran baik dengan penggilingan secara kering dan basah, pencampuran, homogenisasi dari bahan kimia, tanah, dan bahan farmasi. Umpan yang diizinkan masuk ke dalam *planetary ball mill* berukuran hingga 10 mm dengan keadaan lunak, keras, dan rapuh.

Planetary ball mill terdiri dari bola giling dan wadah penggilingan. Bola giling berfungsi sebagai penghancur, sehingga material pembentuk bola giling harus memiliki kekerasan yang tinggi agar tidak terjadi kontaminasi saat terjadi benturan dan gesekan antara serbuk, bola dan wadah penggilingan. Material yang digunakan adalah baja tahan karat.

Ukuran bola yang digunakan dalam proses pereduksi mempengaruhi efisiensi serta bentuk akhir serbuk setelah dilakukan proses *milling*. Ukuran yang besar dan *density* yang tinggi pada suatu bola akan menghasilkan energi *impact* yang besar. Penggunaan bola yang besar memungkinkan adanya kontaminan yang semakin besar dan bagian bola yang menumbuk serbuk akan semakin kecil luasnya selain itu penggunaan bola besar mempercepat kenaikan temperatur. Sedangkan dengan penggunaan bola kecil maka energi yang dihasilkan kecil tetapi luas kontak bola dengan serbuk luas. Sehingga untuk memaksimalkan

proses milling salah satunya dengan menggunakan ukuran bola yang berbeda-beda.

Perbandingan berat bola dengan serbuk (BPR) memberikan efek yang cukup besar. Semakin besar BPR menyebabkan berat bola yang semakin besar dan waktu yang diperlukan lebih cepat dikarenakan dengan meningkatnya berat bola, jumlah tumbukan akan meningkat sehingga energi akan lebih banyak tersalur ke serbuk dalam waktu yang singkat. Pemilihan ukuran bola bergantung pada ukuran serbuk yang akan dihancurkan. Bola yang akan digunakan paling sedikit 1 wadah penggiling yang merupakan media yang digunakan untuk menahan gerakan bola-bola giling dan serbuk ketika proses penggilingan berlangsung.

Wadah penggiling merupakan media yang digunakan untuk menahan gerakan bola-bola giling dan serbuk ketika proses penggilingan berlangsung. Akibat yang ditimbulkan dari proses penahanan gerak bola-bola giling dan serbuk tersebut adalah terjadinya benturan antara bola giling, serbuk dan wadah penggiling sehingga menyebabkan terjadinya proses penghancuran serbuk secara berulang-ulang. Wadah penggilingan disusun secara eksentris pada roda matahari. Arah pergerakan roda matahari berlawanan dengan arah pergerakan wadah penggiling. Bola penggiling dalam wadah penggiling diletakkan diatas pergerakan rotasi yang disebut dengan gaya corioli. Perbedaan kecepatan antara bola dan wadah penggiling menghasilkan interaksi antara gaya gesek dan tekan yang melepaskan energi dinamik yang tinggi. Perbedaan gaya ini menghasilkan tingkat pengecilan ukuran yang tinggi dan efektif (De Castro dan Mitchell).



Gambar 2. 3 Alat Planetary Ball Mill

2.7. Sonikator

Iradiasi ultrasonik adalah metode presipitasi baru untuk mempersiapkan nanokristalin hidroksiapatit. Efek kimia dari ultrasound terutama berasal dari kavitas akustik yaitu pembentukan, pertumbuhan dan runtuhnya gelembung (Sina,2009). Ultrasonik terutama efektif memecah agregat dan mengurangi ukuran dan polidispersitas dari nanopartikel (Cengiz *et al.*, 2008).

Iradiasi ultrasonik menghasilkan kavitas pada medium larutan dimana terjadi pembentukan, tumbuh dan terpecahnya microbubbles. Hal ini menghasilkan kondisi temperatur yang ekstrem ($>2000^{\circ}\text{K}$) dan tekanan (>500 bar) pada mikrodetik pembentukan dari reaksi intermediet seperti radikal. Hal ini mendorong reaktivitas dari spesi kimia yang terlibat, sehingga membuat percepatan reaksi heterogen antara reaktan cair dan padat secara efektif. Peningkatan daya ultrasonik menyebabkan reaksi cepat yang mengarah pada pembentukan monofase HA dan melemahnya puncak fosfat lain seperti $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Li-Yun *et al.*, 2005).

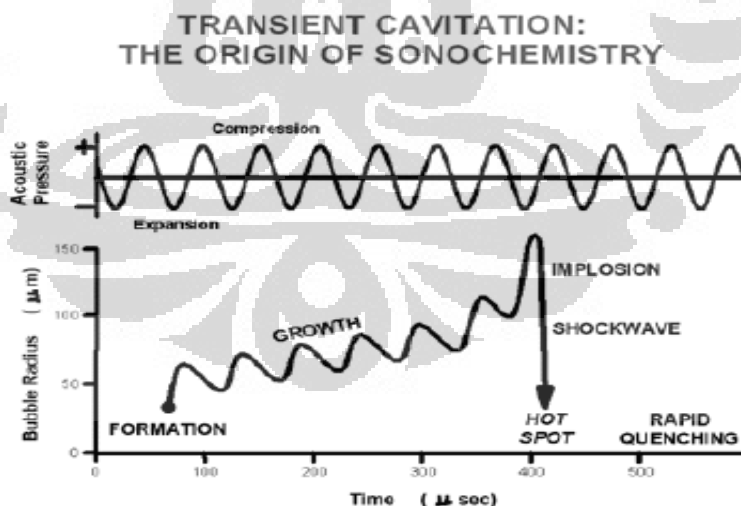
Ukuran partikel terkait dengan nukleasi dan pola pertumbuhan material, dan hal ini sangat berhubungan dengan derajat super saturation pada fase cair. Dengan kehadiran ultrasonik yang menghasilkan *micro jets* dan *shock wave* mengakibatkan runtuhnya micro bubbles dan mempromosikan hot spot dengan pendinginan yang sangat tinggi (Beckett *et al.*,2001). Efek tersebut memacu reaksi kimia dan efek fisika, sehingga ultrasonik dapat digunakan untuk sintesa material pada fase cair.

Meningkatnya daya ultrasonik menunjukkan penurunan ukuran partikel yang dihasilkan (Poinern *et al.*, 2009; Li-yun *et al.*, 2005). Daya sonikasi mempengaruhi tingkat kavitas dalam cairan, dengan daya ultrasonik yang semakin tinggi akan menghasilkan peristiwa kavitas dengan jumlah yang besar dikarenakan makin banyak gelembung kavitas transien yang terbentuk. Dapat diharapkan banyaknya sisi nukleasi menghasilkan partikel terbentuk di sekitar sisi tersebut lebih kecil untuk konsentrasi pereaksi yang sama. Pembentukan partikel dengan kontak yang lama dengan ultrasonik menunjukkan penurunan pada tingkat aglomerasi (Poinern *et al.*, 2009).

Kegunaan iradiasi ultrasonik pada persiapan sampel (*wet milling*) adalah lebih mengefisienkan proses *grinding* (penghalusan), *dispersing* (penyebaran) dan *deaglomerasi* (pemecahan) sampel partikel. Hidroksiapatit yang dihasilkan dari metode ini memiliki keseragaman ukuran dan distribusi. Keuntungan metode ini dalam membuat ukuran slurry yang bagus adalah meningkatkan kecepatan reaksi, output reaksi dan penggunaan energi yang lebih efisien (Poinern, 2009).

Laju pembentukan kristal dengan metode sonikasi meningkatkan laju pertumbuhan kristal hingga 5,4 kali. Sonikasi juga mengakibatkan luas permukaan spesifik nanopartikel HA meningkat melalui pembentukan partikel yang lebih kecil. Hasil pengukuran BET menunjukkan luas permukaan spesifik dengan sonifikasi lebih besar $107 \text{ m}^2/\text{g}$ dibandingkan tanpa sonikasi $63 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal ini menunjukkan sonikasi dapat meningkatkan luas permukaan dari HA nanopartikel melalui pembentukan partikel yang kecil (Rouhani *et al.*, 2010).

Sonikator adalah alat yang dapat membangkitkan gelombang ultrasonik. Metode ini sering disebut juga metode radiasi ultrasonik dengan menggunakan panjang gelombang dari 20 kHz hingga 10 MHz. Gambar 2.5 menunjukkan model pembentukan gelembung pada alat sonikator.



Gambar 2. 4 Model Pembentukan Gelembung pada Alat Sonikator

Prinsip yang terjadi pada cairan yang mengalami proses radiasi ultrasonik atau biasa disebut dengan sonifikasi adalah dengan adanya getaran yang dibangkitkan oleh sonikator maka akan terjadi kompresi atau tekanan pada

molekul cairan yang secara cepat akan mengalami proses pembentukan gelembung yang secara cepat juga gelembung itu membesar hingga mencapai saat dimana gelembung mikro tidak dapat lagi menyerap energi yang dihasilkan oleh gelombang suara secara efisien dan akhirnya akan pecah, membuat kavitas akustik yang menghasilkan gelembung adiabatik yang tumbuh kemudian runtuh secara meledak (*implosive collapse*) dan membuat hot spot lokal dikarenakan terjadi peningkatan suhu dan tekanan yang ekstrem untuk waktu yang sangat singkat.

Hot spot lokal inilah yang memacu efek fisik dan reaksi kimia yang secara langsung mempengaruhi ukuran partikel dan morfologi produk yang disintesis (Poinern *et al.*, 2011). Hal ini terjadi berulang dan dengan sangat cepat sehingga dapat menimbulkan efek pengadukan pada skala mikro atau bahkan molekul.



Gambar 2. 5 Alat Sonikator

2.8. Spray Dryer

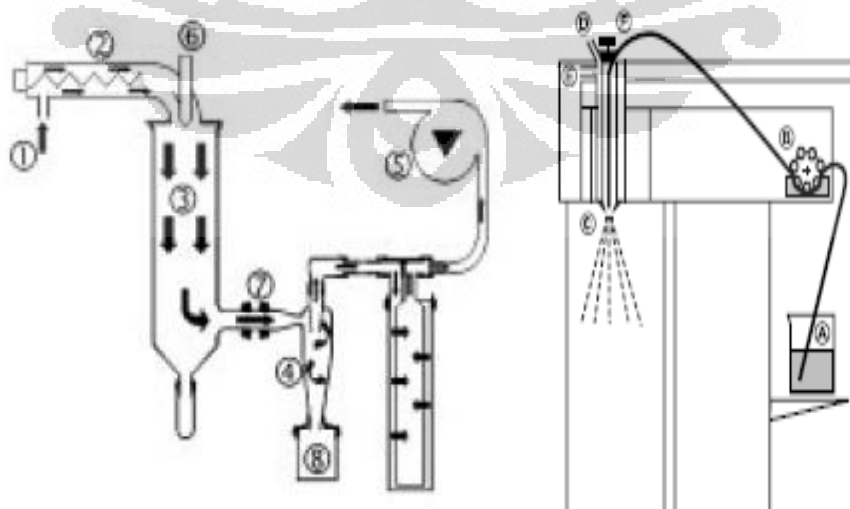
Spray dryer merupakan salah satu metode pengeringan. yang cepat dengan waktu yang singkat untuk larutan, suspensi, emulsi dan dispersan untuk menghasilkan serbuk, granular (Nandiyanto, 2011). Prinsip kerja alat ini meliputi penguapan kadar air dari umpan yang diatomisasi dengan pencampuran antara spray dan medium pengering. Proses pengeringan dilakukan hingga kadar air yang diinginkan tercapai pada partikel yang di-spray dan produk dapat terpisahkan dari medium pengering. Evaporasi terjadi dikarenakan adanya kontak

antara droplet dengan udara pengering, sehingga terjadi transfer panas dari udara pengering ke droplet dan air yang terdapat pada droplet akan menguap. Transfer panas tersebut akan digunakan sebagai panas laten selama evaporasi, kecepatan evaporasi dipengaruhi oleh komposisi bahan terutama kandungan total padatan. Semakin tinggi total padatan bahan, maka proses evaporasi akan berlangsung lebih cepat.

Disk Atomizer atau roda berputar merupakan inti dari *spray dryer*, dimana bahan akan dipercepat secara sentrifugal sehingga mempunyai kecepatan yang tinggi sebelum disemprotkan ke medium pengering. *Atomizer* harus mempunyai fungsi sebagai berikut :

- a) Dapat mendispersi umpan hingga butiran-butiran kecil sehingga dapat terdistribusi sempurna antara pengering dan bercampur dengan udara panas.
- b) Butiran yang diproduksi tidak boleh terlalu besar karena pengeringan kurang sempurna dan tidak boleh terlalu kecil dikarenakan partikel yang kecil mengalami *overheat* dan menjadi hangus.
- c) *Atomizer* juga bertindak sebagai alat pengukur, mengatur laju umpan masuk ke *dryer* (Patel *et al.*, 2009).

Aliran udara yang digunakan menggunakan prinsip aliran *co-current* dimana produk yang akan di *spray* dan aliran udara pengering dalam satu arah yang sama.



Gambar 2. 6 Cara Kerja Mini Spray Dryer

Keterangan gambar :

1. Udara masuk
 2. *Heater*
 3. Aliran yang stabil masuk ke dalam tabung pengering
 4. *Cyclone*, tempat produk dipisahkan dengan aliran udara
 5. Aspirator
 6. Sensor temperatur udara masuk
 7. Sensor temperatur udara keluar
 8. Wadah pengumpul produk
- A. Larutan, emulsi, dispersan produk
 - B. Pompa umpan peristaltik
 - C. Nozzle dua fluida (*spray mist, spray cone*)
 - D. Sambungan suplai udara masuk atau inert gas
 - E. Sambungan air yang didinginkan
 - F. Alat pembersihan nozzle, terdiri dari jarum dengan dorongan pneumatik diantara nozzle (Buchi, 2002).

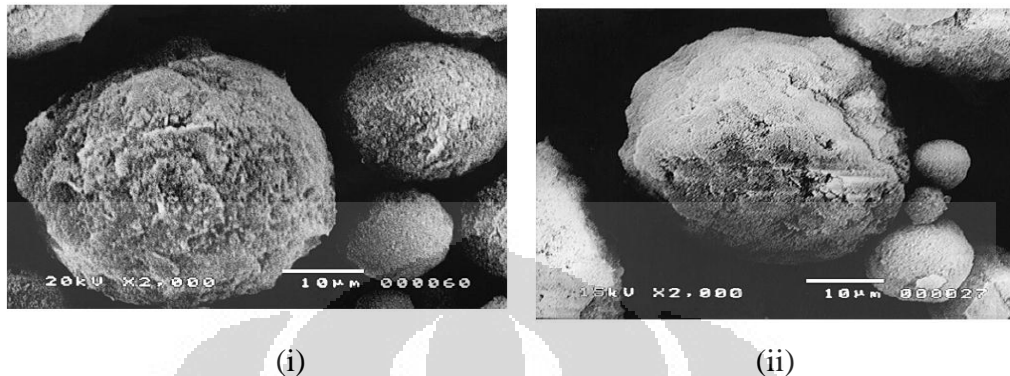
Penggunaan mini spray dryer B-290 tidak hanya sebagai pengering tetapi juga mempunyai fungsi lain yaitu memodifikasi ukuran partikel, aglomerasi nanopartikel, pengeringan suspensi, melapis partikel, imobilisasi cairan dan bahan padat ke dalam sebuah matriks dan pembuatan mikrokapsul. *Spray dryer* yang digunakan ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 2. 7 Mini Spray Dryer, Buchi B-290

Luo dan Nieh (1996) memperoleh hubungan antara morfologi dari butiran dengan konsentrasi slurry. Dengan konsentrasi slurry yang tinggi didapatkan

butiran berbentuk bola, dan dengan konsentrasi slurry yang rendah didapatkan butiran berbentuk menyerupai donat. Tekanan *atomizer* yang tinggi menghasilkan butiran yang lebih halus dengan distribusi yang sempit.



Gambar 2. 8 Morfologi dari Hidroksiapatit Bubuk dari (i) Tanpa Kalsinasi, (ii) Dengan Kalsinasi

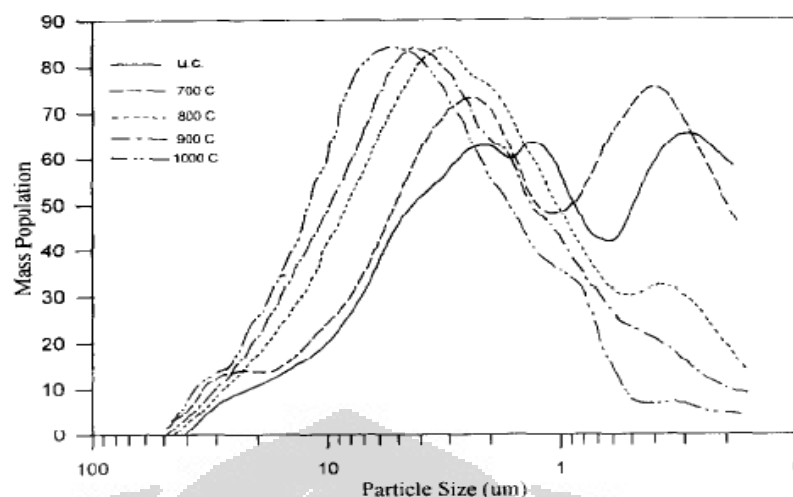
Sumber : “The production and characterization of hydroxyapatite powders”, Kweh, 1999

2.9. Karakterisasi Hidroksiapatit Tulang Sapi

Beberapa teknik karakterisasi digunakan untuk mengetahui karakteristik dari material yang dihasilkan pada penelitian ini. Pengujian dilakukan untuk memastikan apakah material yang dihasilkan adalah hidroksiapatit dengan sifat-sifat yang sebelumnya ingin diketahui. Beberapa pengujian tersebut adalah *Particle Size Analyzer* (PSA), dan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan *X-ray diffraction analysis* (XRD).

2.8.1. *Particle Size Analyzer* (PSA)

Penganalisa ukuran partikel (PSA) dapat menganalisis partikel suatu sampel dengan tujuan untuk mengetahui ukuran partikel dan distribusinya. Distribusi ukuran partikel dapat diketahui melalui gambar yang dihasilkan. Penentuan ukuran dan distribusi partikel menggunakan PSA dapat dilakukan dengan penghamburan sinar untuk mengukur partikel yang berukuran mikron sampai dengan nanometer dengan menggunakan metode liquid atau cairan.



Gambar 2. 9 Distribusi Ukuran Partikel Hidroksiapatit Sintetis Kalsinasi Dengan Perbedaan Temperatur

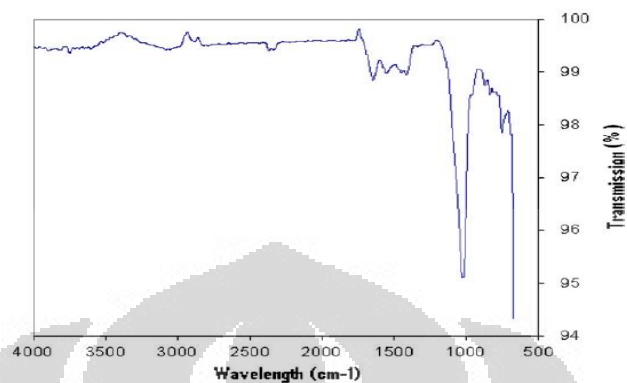
Sumber : “Effects of calcination on sintering of hydroxyapatite”, Juang dan Hon 1996

2.8.2. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Fourier Transform Infra Red (FTIR) merupakan bagian dari metode pengujian berbasis serapan spektroskopi dengan menggunakan sinar infra merah. Pengujian ini adalah memberikan radiasi kepada sampel sehingga nantinya akan diketahui perilaku sampel tersebut terhadap radiasi yang diberikan, apakah radiasi tersebut ada yang diserap atau dilewatkan. Tujuannya adalah untuk mengetahui seberapa baik sebuah sampel menyerap cahaya pada tiap panjang gelombang. dan digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari hidroksiapatit yang diperoleh.

Analisa sampel pada spektroskopi FTIR diawali dengan dipancarkannya sinar infra merah dari sumber benda hitam. Sinar tersebut melaju dan melewati celah yang mengontrol jumlah energi yang disediakan untuk sampel. Sinar ini masuk ke dalam interferometer, yang mengizinkan beberapa panjang gelombang untuk lewat dan memblokir yang lainnya berdasarkan interferensi gelombang. Sinar tersebut kemudian memasuki ruang sampel, dimana sinar ditransmisikan keluar atau dipantulkan kembali bergantung pada tipe analisis yang diselesaikan. Setelah itu, sinar tersebut masuk ke detektor untuk analisa akhir. Hasil keluaran diolah menjadi sinyal digital berupa interferogram dan dikirimkan ke komputer.. Komputer digunakan untuk merubah data mentah menjadi hasil yang diinginkan

(serapan cahaya untuk tiap panjang gelombang), dibutuhkan algoritma pembalik yang disebut “*Fourier transform*”.



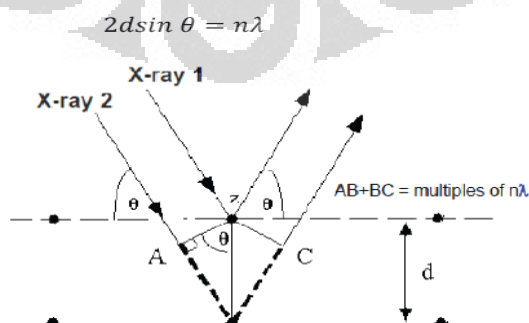
Gambar 2. 10 Spektrum FTIR Hidroksiapatit Dari Tulang Sapi

Sumber : “Characterization of x-ray diffraction and electron spin resonance : Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite” Kusrini dan Sontang 2012

2.8.3. X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction analysis (XRD) digunakan untuk melihat pola difraksi dan kristalin hidroksiapatit yang dihasilkan dibandingkan dengan database untuk melihat pola hidroksiapatit. XRD merupakan suatu metode yang berdasarkan pada sifat-sifat difraksi sinar X, yakni hamburan cahaya dengan panjang gelombang λ saat melewati kisi kristal dengan sudut datang θ dan jarak antar bidang kristal sebesar d . Data yang diperoleh dari metode XRD adalah sudut hamburan (sudut Bragg) dan intensitas cahaya difraksi.

Pola interaksi antara gelombang sinar-x dengan atom-atom pada material ditunjukkan pada gambar di bawah ini :



Gambar 2. 11 Model Difraksi Hukum Bragg.

Berdasarkan teori difraksi, sudut difraksi bergantung pada lebar pada lebar celah kisi sehingga mempengaruhi pola difraksi. Intensitas cahaya difraksi bergantung dari banyaknya kisi kristal yang memiliki orientasi yang sama. Hal tersebut dinyatakan dalam hukum Bragg. Persamaan Bragg sebagai berikut :

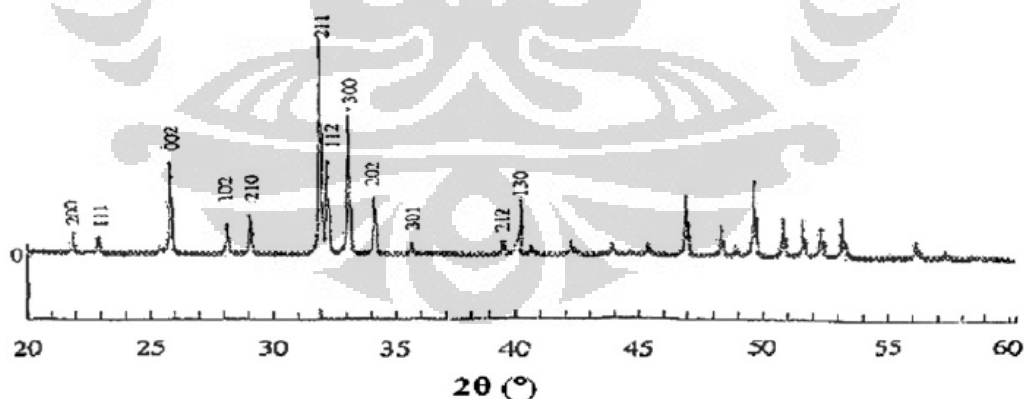
$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots(2.1)$$

Perhitungan besar kristalit dilakukan dengan menggunakan pendekatan memakai persamaan Scherrer, seperti berikut ini :

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (2.2)$$

Dimana τ adalah ukuran kristalit, β adalah pelebaran intensitas maksimum (FWHM) dalam radian, k adalah konstanta Scherrer bernilai 0,9, λ adalah panjang gelombang sinarx dari radiasi $\text{CuK}\alpha$ yakni 0,154056 nm, dan θ adalah sudut Bragg.

XRD dapat digunakan untuk menentukan sistem kristal, parameter kisi, derajat kristalinitas, dan fasa yang terdapat dalam satu sampel. Metode XRD dapat memberi informasi secara kuantitatif maupun secara kuantitatif tentang komposisi fasa-fasa yang terdapat dalam suatu sampel, Salah satu analisis komposisi fasa dalam suatu bahan adalah dengan membandingkan daengan data yang ada.



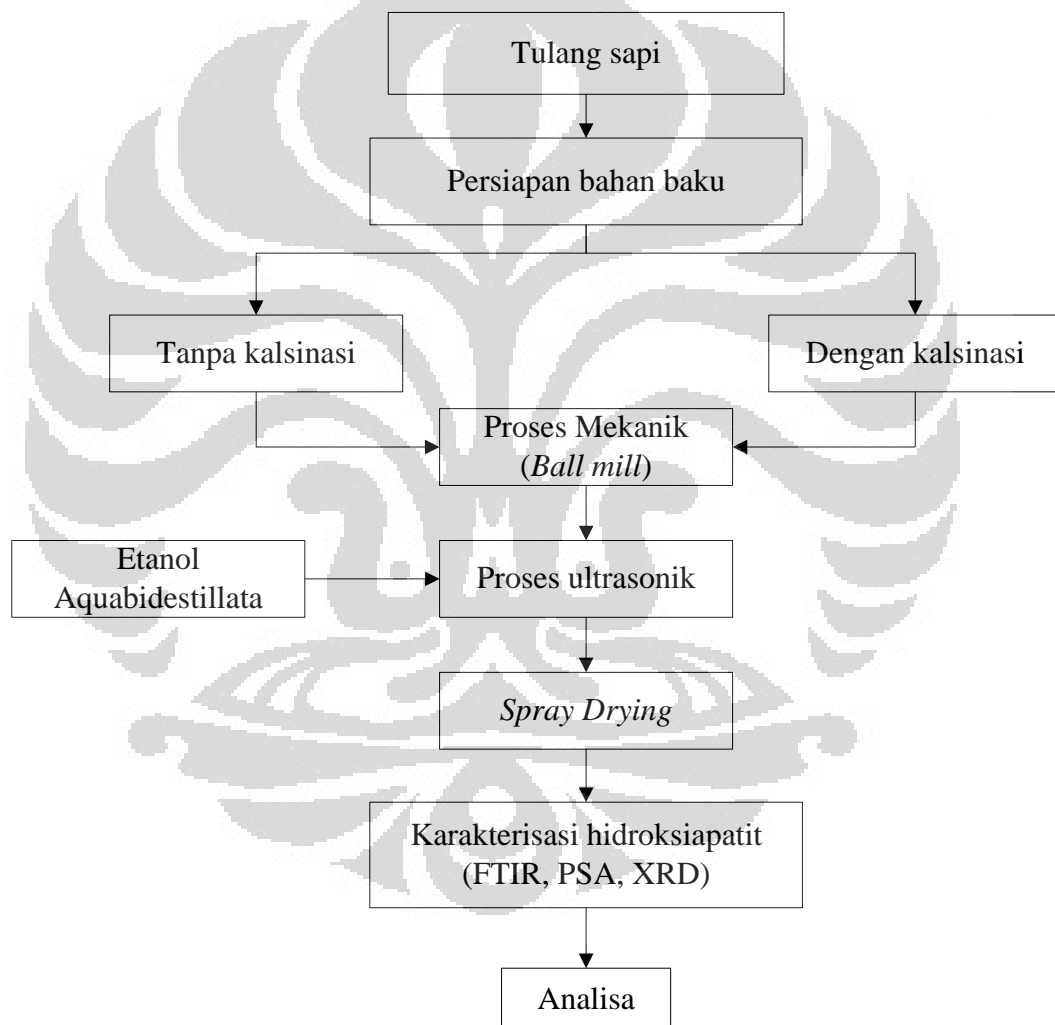
Gambar 2. 12 Pola XRD dari Hidroksiapatit Sintetis

Sumber : “Characterization of X-Ray Diffraction and Electron Spin Resonance Effects of Sintering Time and Temperature on Bovine Hydroxyapatite”, Kusri dan Sontang, 2012

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1. Diagram Alir Penelitian

Diagram alir penelitian yang ditunjukkan pada gambar 3.1. Tahapan penelitian meliputi persiapan bahan baku tulang sapi dan preparasi hidroksiapatit menggunakan metode mekanik, ultrasonik dan *spray drying*.



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

Persiapan bahan baku tulang sapi dilakukan dengan membersihkan tulang sapi dari jaringan dan zat yang menempel pada permukaannya. Perbedaan perlakuan bahan baku dengan menggunakan proses kalsinasi dilakukan guna mengetahui pengaruh dari proses kalsinasi tersebut. Tahap persiapan bahan baku

ini juga diperlukan untuk penghilangan lemak sehingga dapat mencegah adanya impuritis dalam preparasi hidroksiapatit. Tahapan penelitian secara garis besar ditunjukkan dalam diagram alir penelitian dimana penjelasan tahapan - tahapan penelitian akan dibahas pada sub bab 3.4. Aktivitas penelitian ini dilakukan secara bertahap sesuai alur diagram penelitian di atas..

3.2. Peralatan Penelitian

Peralatan yang akan digunakan pada sintesis hidroksiapatit :

1. Ayakan 40, 60, 100 dan 300 mesh (400 μm , 250 μm , 149 μm , dan 50 μm)
2. *Beaker glass* 100 ml
3. *Beaker glass* 300 ml
4. Cawan porselin
5. *Furnace*
6. Gelas ukur 25 dan 50 ml
7. Gerinda
8. Kaca arloji
9. *Mortar and pestle*
10. Pipet kaca
11. *Planetary ball mill*
12. *Sentrifuge*
13. *Spray Dryer*
14. Spatula kaca
15. Timbangan digital
16. *Ultrasonic Processor*

3.3. Bahan

Bahan yang digunakan untuk penelitian ini terdiri dari :

1. Bahan utama penelitian ini adalah tulang korteks dari *femur* sapi yang berumur 2 tahun 7 bulan. Bahan diperoleh dari rumah potong hewan Darma Jaya, Jakarta
2. Etanol (Sigma-Aldrich, 99,8%, liquid)
3. Aqua Bidestillata (PT. Ikapharmindo Putramas)

3.4. Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian ini terdiri dari dua tahapan yaitu tahap preparasi bahan baku, dan preparasi hidroksiapatit menggunakan proses kalsinasi maupun tidak, penjelasannya adalah sebagai berikut :

3.4.1 Preparasi Bahan baku

1. Menyiapkan *femur* tulang sapi
2. Membersihkan tulang sapi dari jaringan dan zat yang ada di permukaan dengan cara mencucinya.
3. Merebus tulang sapi di dalam air mendidih selama 5 jam untuk menghilangkan sumsum dan tendon dengan mudah (Hilmi *et al.*, 2011)
4. Melanjutkan perebusan di dalam panci bertekanan komersial selama 2 jam guna menghilangkan lemak dan membuat tulang sapi lebih rapuh sehingga memudahkan dalam pemrosesan, kemudian mencucinya
5. Mengerjakan langkah 4 sebanyak tiga kali
6. Mengeringkan di bawah sinar matahari untuk menghilangkan zat-zat organik yang menempel guna mencegah terbentuknya jelaga pada pemanasan
7. Setelah itu dipotong dengan gerinda dengan bentuk kubus ($\pm 1 \text{ cm}^3$)
8. Pengeringan dilanjutkan hingga warna tulang sapi menjadi putih kekuningan (Kusrini dan Sontang, 2012)

3.4.2 Preparasi Hidroksiapatit Tanpa Proses Kalsinasi

1. Menyiapkan tulang sapi yang sudah melalui tahap preparasi bahan bakusebanyak 50 gr dan bola *ball mill* dengan rasio sampel : bola = 1 : 4
2. Mengoperasikan *ball mill* dioperasikan dengan kecepatan 300 rpm selama 24 jam
3. Mengayak keluaran *ball mill* hingga mendapatkan ukuran partikel kurang dari 149 μm
4. Menyiapkan sampel sebanyak 8 gram ke dalam *beaker glass* dan menambahkan media sonikasi hingga 12% wt, dan mengaduk hingga tercampur.
5. Memasukkan *beaker glass* yang berisi suspensi tersebut ke dalam *ultrasonic processor* dan lakukan proses sonikasi pada kisaran amplitude yang ditentukan dengan intensitas 100

6. Memasukkan suspensi yang telah disonikasi tersebut ke dalam botol penyimpanan selama 12 jam
7. Mengambil 5 ml tiap sampel yang telah disonikasi untuk analisa *Particle Size Analyzer* (PSA)
8. Melakukan *spray drying* terhadap sampel dalam botol penyimpanan
9. Mengayak produk yang terbentuk untuk mendapatkan partikel dengan ukuran kurang dari 50 μm .
10. Mengerjakan langkah 4 hingga 9 dengan menggunakan variasi media sonikasi berupa etanol dan aquabides serta dengan amplitudo sebesar 20, 40, 60, 120 dan 180 menit
11. Selesai

3.4.3 Preparasi Hidroksiapatit dengan Proses Kalsinasi

1. Menyiapkan tulang sapi yang telah melalui preparasi bahan baku sebanyak 200 gram dalam cawan
2. Mengkalsinasi menggunakan *electric furnace* (Asheville, N.C., USA) pada 800°C selama 3 jam dan didinginkan secara perlahan hingga suhu ruang (Ruksudjarit et al., 2008)
3. Menyiapkan tulang sapi yang sudah melalui tahap preparasi sebanyak 50 gr dan bola *ball mill* dengan rasio sampel : bola = 1 : 4
4. Mengoperasikan *ball mill* dioperasikan dengan kecepatan 300 rpm selama 24 jam
5. Mengayak keluaran *ball mill* hingga mendapatkan ukuran partikel kurang dari 149 μm
6. Menyiapkan sampel sebanyak 8 gram ke dalam *beaker glass* dan menambahkan media sonikasi hingga 12% wt, dan mengaduk hingga tercampur.
7. Memasukkan *beaker glass* yang berisi suspensi tersebut ke dalam *ultrasonic processor* dan lakukan proses sonikasi pada kisaran amplitude yang ditentukan dengan intensitas 100
8. Memasukkan suspensi yang telah disonikasi tersebut ke dalam botol penyimpanan selama 12 jam

9. Mengambil 5 ml tiap sampel yang telah disonikasi untuk analisa *Particle Size Analyzer* (PSA)
10. Melakukan *spray drying* terhadap sampel dalam botol penyimpanan
11. Mengayak produk yang terbentuk untuk mendapatkan partikel dengan ukuran kurang dari 50 μm .
12. Mengerjakan langkah 6 hingga 11 dengan menggunakan variasi media sonikasi berupa etanol dan aquabides serta dengan amplitudo sebesar 20, 40, 60, 120 dan 180 menit
13. Selesai

3.4.4 Perhitungan Yield

$$yield = \frac{\text{massa hidroksiapatit setelah pengeringan}}{\text{massa hidroksiapatit awal}} \times 100 \% \dots \dots \dots (3.1)$$

3.5. Variabel Penelitian

Variabel penelitian adalah objek penelitian, atau apa yang menjadi titik perhatian suatu penelitian. Dalam ini, terdapat beberapa variabel yang akan dibahas, yaitu variabel bebas, variabel terikat dan variabel tetap.

3.5.1. Variabel Bebas

Variabel bebas adalah variabel yang mempengaruhi variabel lain atau yang diselidiki pengaruhnya. Yang menjadi variabel bebas dalam penelitian ini adalah:

1. Media yang digunakan saat sonifikasi adalah etanol, dan aquabides
2. Waktu sonifikasi yaitu 20, 40, 60, 120, dan 180 menit
3. Proses kalsinasi dan tidak menggunakan proses kalsinasi

3.5.2. Variabel Terikat

Variabel terikat adalah gejala atau unsur variabel yang dipengaruhi variabel lain. Yang menjadi variabel terikat dari penelitian ini adalah ukuran partikel hidroksiapatit.

3.5.3. Variabel Tetap

Variabel tetap adalah variabel yang dapat berpengaruh terhadap hasil penelitian tetapi tidak diperhitungkan. Contoh variabel tetap dalam penelitian ini adalah suhu sonifikasi.

3.6. Tempat Penelitian

Penelitian preparasi hidroksiapatit dilakukan di beberapa tempat. *Planetary Ball Mill* di Workshop Departemen Teknik Material dan Metalurgi Universitas Indonesia, *Ultrasonic Processor* di Laboratorium Nanofluida - Departemen Teknik Mesin Universitas Indonesia, dan *Spray Dryer* di Q Lab - Fakultas Farmasi, Universitas Pancasila. Karakterisasi sampel hasil penelitian dilakukan di lokasi lain.

3.7. Karakterisasi

3.7.1. *Particle Size Analyzer (PSA)*

Karakterisasi ini digunakan untuk menganalisis ukuran partikel dan distribusinya dari sampel hidroksiapatit. Sampel hidroksiapatit hasil dari sonikasi dengan media etanol dan aquabides, ditempatkan dalam kuvet sebanyak 3 ml. Sinar tampak ditembakkan melalui kuvet, sehingga terjadi difraksi. Pengukuran ukuran partikel memanfaatkan prinsip penghamburan cahaya tampak ini.

3.7.2. *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari hidroksiapatit yang diperoleh. Karakterisasi dilakukan di Laboratorium Departemen Teknik Material dan Metalurgi Universitas Indonesia dengan alat *Perkin Elmer Spectroscopy*.

3.7.3. *X-ray Diffraction (XRD)*

X-ray diffraction analysis (XRD) digunakan untuk melihat pola difraksi dan kristalin hidroksiapatit yang dihasilkan dibandingkan dengan *database* yaitu XRD JCPDS file nomor 9-432, 1996 untuk melihat pola hidroksiapatit. Karakterisasi dilakukan di Pusat Laboratorium Terpadu UIN Syarif Hidayatullah.

3.7.4. **Perhitungan Ukuran Kristalit**

Perhitungan besar kristalit dilakukan dengan menggunakan pendekatan memakai persamaan Scherrer, seperti berikut ini :

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(3.2)$$

Dimana τ adalah ukuran kristalit, β adalah pelebaran intensitas maksimum (FWHM) dalam radian, k adalah konstanta Scherrer bernilai 0,9, λ adalah panjang gelombang sinarx dari radiasi $\text{CuK}\alpha$ yakni 0,154056 nm, dan θ adalah sudut Bragg.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam bab ini akan dibahas hasil pengujian dari preparasi hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying*. Karakterisasi yang dilakukan yaitu *Particle Size Analyzer* (PSA), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *X-ray Diffraction* (XRD). Karakterisasi PSA dilakukan guna melihat ukuran dan distribusi ukuran. FTIR dilakukan untuk melihat ada atau tidaknya perubahan ikatan dan gugus yang ada dari partikel. XRD digunakan untuk melihat pola difraksi dari hidroksiapatit yang dihasilkan.

4.1. Pengaruh Kalsinasi terhadap Bahan baku

Pada serbuk tulang sapi sebelum kalsinasi dan sesudah kalsinasi melalui pengamatan terlihat, tercatat adanya perbedaan warna selama proses kalsinasi. Sebelum proses kalsinasi warna serbuk tulang sapi pada suhu kamar adalah putih kekuningan dengan massa sebesar 200 gram. Setelah mengalami proses kalsinasi dengan suhu 800 °C dalam waktu 3 jam dan dilakukan pendinginan secara bertahap hingga mencapai suhu ruang (27 °C), warna tulang sapi mengalami perubahan menjadi putih dan dengan massa 132 gram. Perubahan warna ini menunjukkan adanya proses perubahan komposisi unsur pengisi pada saat proses kalsinasi. Penurunan massa yang terjadi memperkuat dugaan bahwa adanya pelepasan dari unsur pengisi pada saat proses kalsinasi.

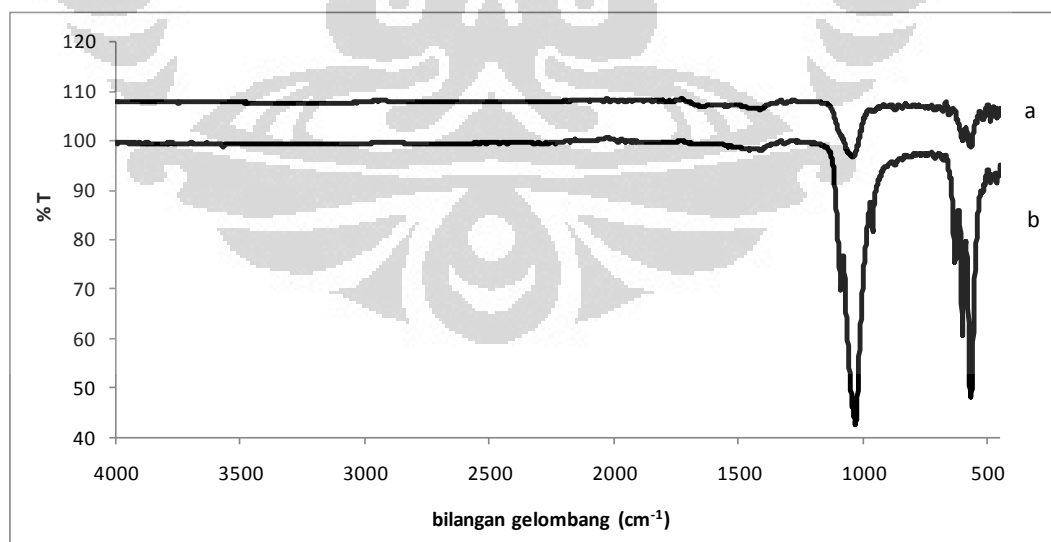


Gambar 4. 1 Kenampakan Warna Tulang Sapi (a) Sebelum Kalsinasi, (b) Sesudah Kalsinasi

Ooi *et al.* (2007), melaporkan bahwa dengan bertambahnya temperatur pemanasan (*annealing*) memperlihatkan perubahan warna dan warna yang gelap menunjukkan belum sempurnanya penguraian dari komposisi zat organik. Pada suhu ruangan tulang sapi berwarna putih kekuningan, hitam pada suhu 400 °C, dan dengan semakin tinggi temperatur memperlihatkan memudarnya warna menjadi putih keabu-abuan pada suhu 600 °C, dan pada suhu ≥ 700 °C tulang sapi berwarna putih yang disebabkan penguraian zat organik dengan sempurna.

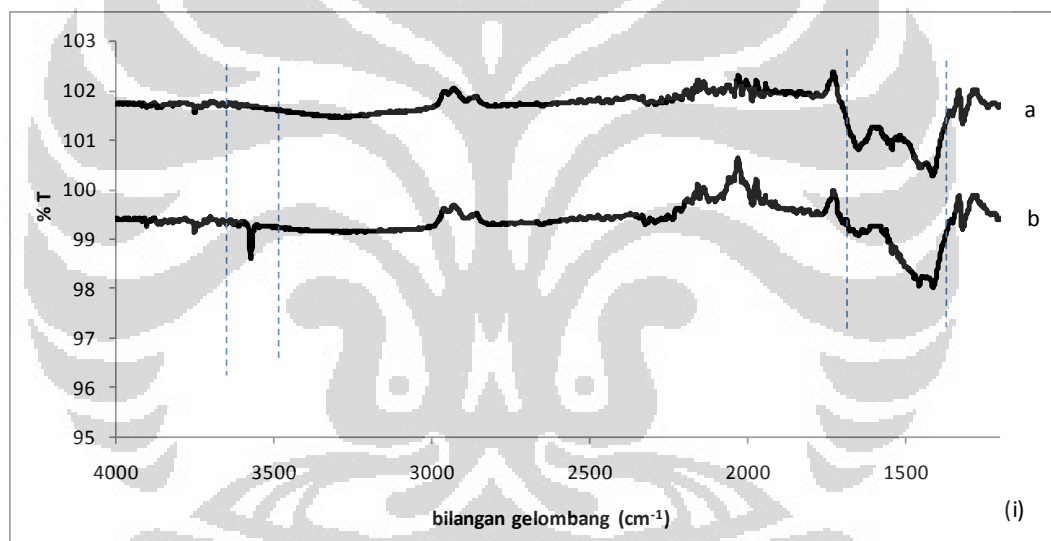
Kusrini dan Sontang (2012), juga mencatat bahwa warna dari bubuk tulang sapi secara terlihat mengalami perubahan selama proses *sintering*. Hal ini disebabkan oleh adanya dekomposisi dari zat organik pada bubuk tulang. Dimana tulang sapi sebelum *sintering* pada temperatur ruang berwarna putih kekuningan, hitam pada suhu 500 °C, abu-abu pada suhu 600-800 °C, dan menjadi putih pada rentang suhu 900-1100 °C.

Dari dua referensi di atas dapat disimpulkan bahwa perubahan warna dari putih kekuningan menjadi putih setelah kalsinasi disebabkan karena adanya penguraian zat organik. Warna putih dihasilkan akibat dari penguraian zat organik secara sempurna. Untuk mengetahui zat organik yang terurai dapat digunakan data FTIR dengan melihat gugus fungsi dari spektrum sebagai berikut :



Gambar 4. 2 Spektrum FTIR dari Tulang Sapi Bahan Baku dengan (a) Proses Kalsinasi dan (b) Tanpa Proses Kalsinasi

Spektrum FTIR pada gambar 4.2 menunjukkan perbedaan absorpsi pada tulang sapi dengan kalsinasi dan tulang sapi tanpa proses kalsinasi. Pada tulang sapi dengan proses kalsinasi, gugus hidroksil ditemukan pada 3754 cm^{-1} dan 640 cm^{-1} , gugus karbonat dengan rentang 1459 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} , dan gugus fosfat pada 1082 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 958 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 559 cm^{-1} dan 479 cm^{-1} . Pada tulang sapi tanpa proses kalsinasi gugus hidroksil ditemukan pada rentang 3754 cm^{-1} , 3574 cm^{-1} , dan 629 cm^{-1} , gugus karbonat dengan rentang 1458 cm^{-1} , dan 1418 cm^{-1} dan gugus fosfat pada 1088 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 599 cm^{-1} , 564 cm^{-1} dan 476 cm^{-1} . Dimana dijumpai intensitas ion phosphate dan karbonat pada tulang sapi yang mengalami kalsinasi memiliki intensitas yang kecil dibandingkan dengan tulang sapi tanpa proses kalsinasi.

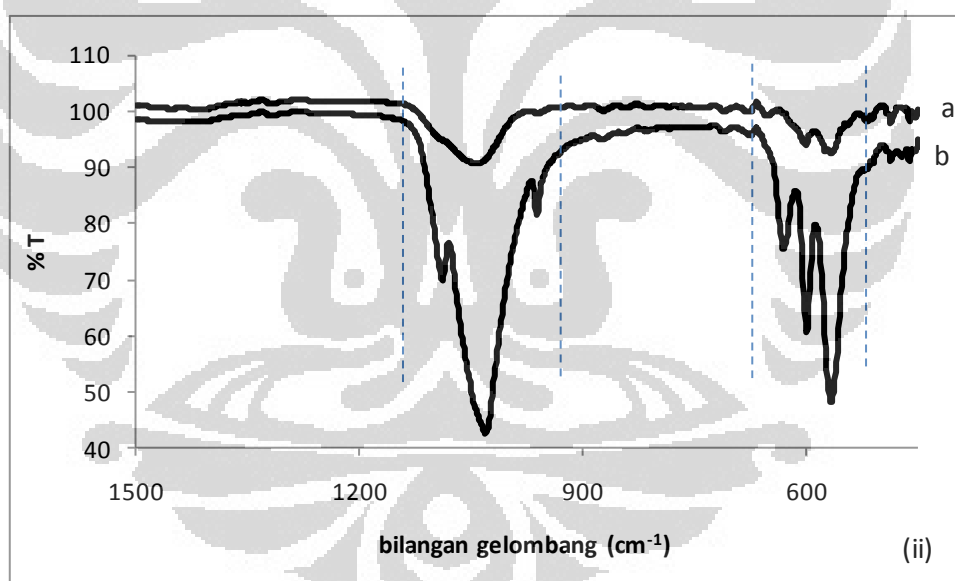


Gambar 4.3 Spektrum FTIR dari Tulang Sapi Bahan Bakudengan (a) Proses Kalsinasi dan (b) Tanpa Proses Kalsinasi Pada Bilangan Gelombang 4000-1100 cm^{-1}

Hasil karakterisasi FTIR pada gambar 4.2 dibagi menjadi gambar 4.3 dan 4.4 agar dapat terlihat dengan jelas perbedaan dari masing-masing spektrum. Pada gambar 4.3 dengan rentang bilangan gelombang 4000 hingga 1100 cm^{-1} , pada tulang sapi dengan kalsinasi maupun tanpa kalsinasi terlihat adanya gugus OH yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada 3754 cm^{-1} dengan intensitas yang kecil atau menunjukkan tidak adanya ikatan hidrogen yang terbentuk. Adanya gugus hidroksil -OH pada 3574 cm^{-1} sebelum kalsinasi dan menghilangnya puncak setelah kalsinasi (Pang dan Bao, 2003), menunjukkan hilangnya air

selama proses kalsinasi. Adanya absorpsi yang lebar pada $3000-3400\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya jejak air yang tergabung dalam struktur. Absorpsi yang lebar pada $1688-1615\text{ cm}^{-1}$ tanpa kalsinasi menunjukkan adanya ikatan H-O-H pada material., sedangkan pada proses kalsinasi berpusat pada 1659 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya ikatan H-O-H yang lebih jelas.

Puncak yang lebar pada $1400-1550$ menunjukkan adanya kuantitas yang besar dari ion karbonat (Pang dan Bao, 2003), adanya puncak pada $1455-1410\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya CaCO_3 pada permukaan (Joscheck, 2000). Adanya gugus N-H pada 2913 cm^{-1} dan amida pada 1251 cm^{-1} pada tulang sapi tanpa proses kalsinasi dan berkurangnya intensitas dua puncak tersebut pada tulang sapi kalsinasi menunjukkan hilangnya material organik (Ooi *et al.*, 2007) dan merupakan alasan dari perubahan warna dari putih kekuningan menjadi putih setelah proses kalsinasi.



Gambar 4. 4 Spektrum FTIR dari Tulang Sapi Bahan Baku dengan (a) Proses Kalsinasi Dan (b) Tanpa Proses Kalsinasi pada Bilangan Gelombang $1500-450\text{ cm}^{-1}$

.Spektrum FTIR pada gambar 4.4 secara mencolok terlihat pada sampel dengan proses kalsinasi memiliki intensitas lebih pendek dan lebih sempit pada gugus fosfat yang ditunjukkan pada rentang $1104-956\text{ cm}^{-1}$ dan $651-534\text{ cm}^{-1}$ pada sampel yang mengalami proses kalsinasi. Hal ini disebabkan berkurangnya gugus fosfat yang ada pada tulang sapi. Hal ini sesuai dengan penelitian yang

dilakukan oleh Ooi *et al* (2007), dimana dengan pemanasan (*annealing*) lebih dari 600 °C mengakibatkan zat mineral (kalsium fosfat) mengalami peruraian. Adanya adsorpsi yang lebar pada kedua sampel pada 1020-1100 cm⁻¹ menunjukkan adanya komponen ν_3 ikatan P-O asimetris, 958-956 cm⁻¹ menunjukkan adanya ν_1 ikatan P-O simetris, 571-600 cm⁻¹ menunjukkan adanya ν_4 ikatan O-P-O dan 476-479 cm⁻¹ menunjukkan adanya ν_2 ikatan O-P-O yang simetrik.

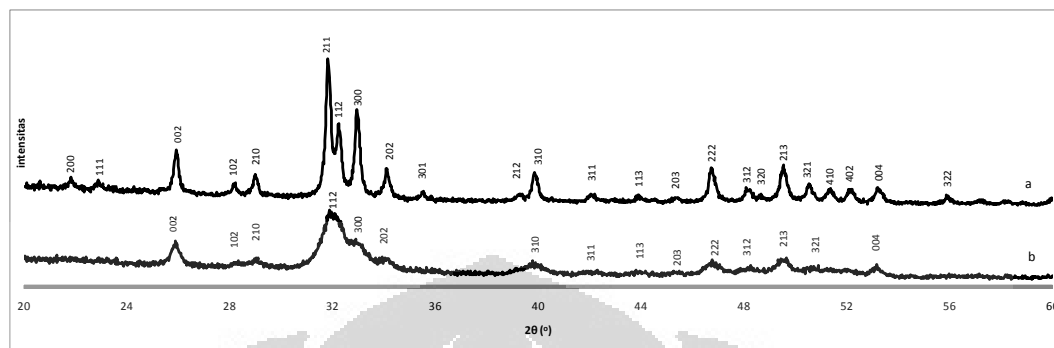
Tabel 4. 1 Spektrum FTIR pada Suhu 800 °C

Gugus	Literatur Bilangan gelombang (cm ⁻¹)
ν_1 PO ₄ ³⁻	962
ν_2 PO ₄ ³⁻	472
ν_3 PO ₄ ³⁻	1037;1092
ν_4 PO ₄ ³⁻	565;573;603
CO ₃ ²⁻	875
ν_3 CO ₃ ²⁻	1422;1488
OH	3568;3744;633
H ₂ O	3430

Penurunan massa tercatat dari tulang sapi dengan proses kalsinasi menjadi 66 % dari massa tulang sapi tanpa kalsinasi. Fenomena ini dijumpai juga pada penelitian Ooi *et al.*,(2007) yang menunjukkan penurunan massa sebesar 33% yang disebabkan hilangnya air dan zat organik dari tulang sapi ketika dipanaskan hingga suhu 600 °C. Pang dan Bao,(2003) mencatat adanya penyusutan massa ini disebabkan karena adanya disosiasi dari air yang teradsorpsi dalam Ca-apatit selama perubahan fase dari Ca-apatit menjadi β -trikalsium fosfat. Teori ini mendukung dengan adanya spektrum FTIR dimana pada tulang sapi dengan kalsinasi tidak dijumpai gugus -OH pada 3574 cm⁻¹ dan amida pada 1251 cm⁻¹, sehingga dapat disimpulkan bahwa penurunan massa dapat diakibatkan oleh hilangnya air dan zat organik selama proses kalsinasi.

Profil dari karakterisasi XRD dapat digunakan untuk mengkaji pengaruh kalsinasi pada tulang sapi. Profil XRD yang di dapat dari pengukuran dibandingkan dengan *database* XRD JCPDS no 9-432, yang memuat pola XRD

dari hidroksiapatit. Profil XRD dari tulang sapi tanpa proses kalsinasi dan dengan proses kalsinasi adalah sebagai berikut :



Gambar 4. 5 Perbandingan Pola XRD dari Tulang Sapi yang Melalui (a) Proses Kalsinasi dan (b) Tanpa Kalsinasi

Analisa hasil pengujian XRD adalah dengan membandingkan intensitas dari puncak-puncak pada difraktogram terukur dengan *database*. Gambar hasil uji XRD pada gambar 4.5 untuk tulang sapi tanpa proses kalsinasi menunjukkan puncak-puncak yang lebar yang dimungkinkan dikarenakan kristalinitas yang kecil atau amorf. Tiga puncak tertinggi memiliki hkl 002, 112, dan 300, sedangkan hidroksiapatit murni memiliki tiga puncak tertinggi yaitu 211, 112, dan 300 (JCPDS 9-432). Tidak munculnya puncak 211 pada tulang sapi tanpa proses kalsinasi disebabkan karena adanya kontaminan hidroksiapatit.

Pola XRD pada tulang sapi dengan proses kalsinasi menunjukkan karakteristik puncak yang dimiliki oleh senyawa hidroksiapatit. Pada tulang sapi dengan proses kalsinasi dijumpai tiga puncak tertinggi yaitu 211, 112 dan 300 yang sesuai dengan puncak hidroksiapatit pada *database*. Dari grafik dengan proses kalsinasi teramati puncak-puncak menyempit dengan intensitas yang tinggi yang menandakan naiknya kristalinitas dari tulang sapi tersebut.

Ooi et al, (2007) melaporkan bahwa dijumpai pola XRD pada suhu 700, 800, 900 dan 1000 °C mirip dan menunjukkan kenaikan intensitas puncak dan berkurangnya lebar puncak yang menunjukkan naiknya kristalinitas dan ukuran kristalit. *Shifting* pada posisi puncak diamati dengan fluktuasi nilai 2θ antara minimum $0,004^\circ$ dan maksimum $0,15^\circ$ dari posisi standar. Hasilnya menunjukkan adanya proses dehidroksil pada hidroksiapatit selama pemanasan.

Pang dan Bao (2003) mencatat bahwa hidroksiapatit yang mengalami proses kalsinasi memiliki puncak difraksi yang tajam dan kristalinitas yang tinggi dibandingkan dengan tulang sapi yang dikeringkan. Kristalinitas dan ukuran kristal setelah kalsinasi dicatat bergantung terhadap kristalinitas dan ukuran kristal dari hidroksiapatit bubuk sebelum dikalsinasi. Dimana setelah kalsinasi, ukuran kristal meningkat untuk hidroksiapatit bubuk dengan kristalinitas rendah dan ukuran kristal yang rendah, tetapi menurun untuk hidroksiapatit bubuk dengan kristalinitas tinggi dan ukuran kristal yang besar.

Pola difraksi XRD tercatat pada suhu tinggi 800 °C menghasilkan hidroksiapatit yang baik, hal ini terjadi karena adanya proses pembebasan karbon dioksida dari karbonat dalam hidroksiapatit tulang sapi tersebut sehingga menjadi hidroksiapatit murni. Perubahan ini menandakan adanya proses penyusutan dan pepadatan yang menunjukkan bahwa dalam material tulang sapi telah terjadi proses perubahan komposisi unsur pengisi yaitu zat organik pada saat proses sintering (Kusrini dan Sontang, 2012).

Berbeda dengan material amorf, material kristalin menghasilkan difraksi sinar X yang lebih bersih dari *noise* dikarenakan susunan atomnya yang teratur. Susunan atom material amorf tidak teratur yang mengakibatkan sedikitnya sinar X yang didifraksikan, dan banyaknya penghamburan sinar X. Hamburan sinar X ini yang menyebabkan *noise* yang tinggi pada grafik hasil XRD.

Hasil XRD pada gambar 4.5 dapat disimpulkan bahwa dengan adanya proses kalsinasi menghasilkan hidroksiapatit yang murni dimana terjadi pengurangan lebar puncak dan naiknya intensitas pada masing-masing puncak. Ukuran kristal hidroksiapatit dapat dihitung dengan persamaan Scherrer, dihasilkan ukuran kristal sebelum kalsinasi sebesar 11,06 nm dan setelah kalsinasi sebesar 41,26 nm. Sesuai dengan pencatatan yang dilakukan oleh Pang dan Bao (2003) bahwa setelah kalsinasi, ukuran kristal meningkat untuk hidroksiapatit bubuk yang memiliki kristalinitas rendah dan ukuran kristal yang rendah.

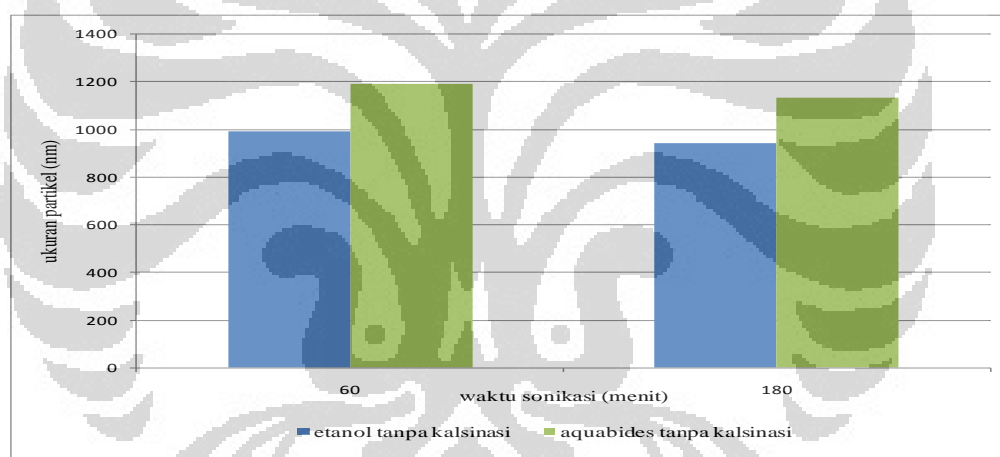
4.2. Hasil *Particle Size Analyzer* (PSA)

Pengukuran ini dilakukan untuk mengetahui ukuran partikel dengan menggunakan prinsip *dynamic light scattering* (DLS) dengan metode basah yaitu

menembakkan cahaya ke sampel yang telah didispersikan pada media pendispersi. Media pendispersi pada sampel ini adalah aquabides dan etanol.

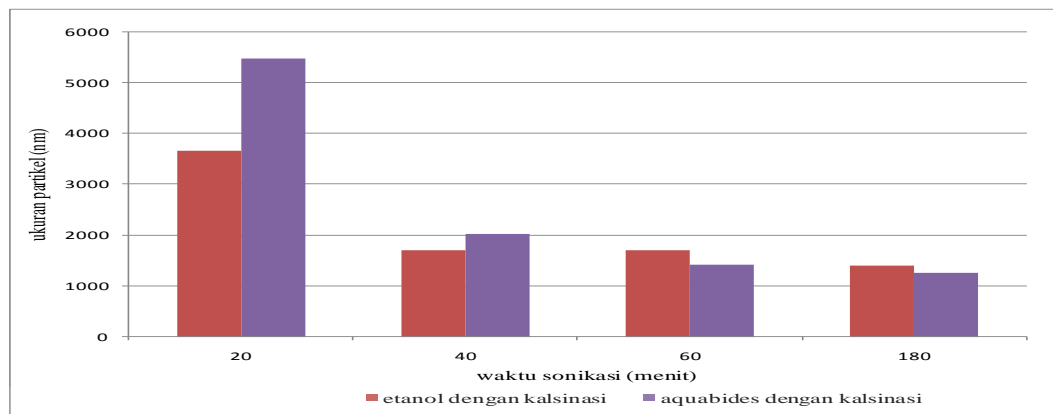
4.2.1. Pengaruh media sonikasi terhadap ukuran dan distribusi partikel

Pada sub bab ini akan dibahas pengaruh media sonikasi berupa aquabides dan etanol terhadap ukuran dan distribusi dari partikel. Pada gambar 4.6 dilakukan variasi media sonikasi dengan perlakuan tanpa kalsinasi. Pada waktu 60 dan 180 menit dengan media etanol dihasilkan ukuran sebesar 991,7 nm dan 945 nm dan dengan media aquabides dihasilkan ukuran partikel sebesar 1194 dan 1136 nm. Hasil PSA ini mengindikasikan pada waktu yang sama yaitu 60 menit dan 180 menit didapat penggunaan media etanol menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil, dimana etanol dapat mendispersi serbuk tulang sapi secara sempurna dibandingkan dengan aquabides.



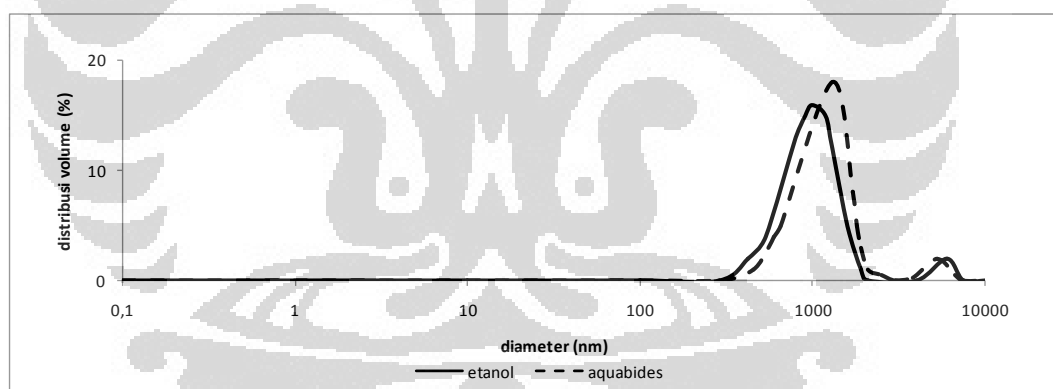
Gambar 4. 6 Ukuran Partikel Pada Variasi Media dengan Perlakuan Tanpa Kalsinasi

Pada gambar 4.7 dilakukan variasi media sonikasi dengan perlakuan kalsinasi. Pada waktu 60 dan 180 menit dengan media etanol dihasilkan ukuran sebesar 1701 dan 1406 nm dan dengan media aquabides dihasilkan ukuran partikel sebesar 1421 dan 1256 nm. Hasil PSA ini mengindikasikan pada waktu yang sama yaitu 60 menit dan 180 menit didapatkan penggunaan media aquabides memberikan ukuran partikel yang lebih kecil. Pada saat sonikasi dengan etanol ditemukan lebih cepat mengendap dibandingkan dengan sonifikasi dengan media aquabides.



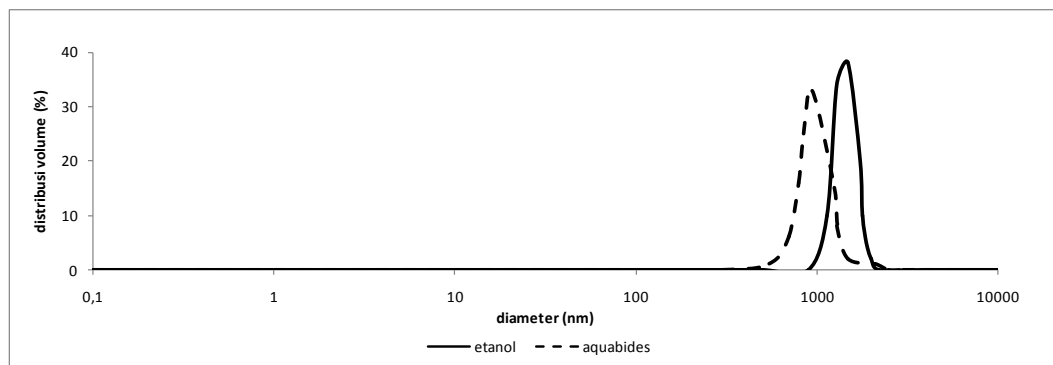
Gambar 4. 7 Ukuran Partikel Pada Variasi Media Dengan Perlakuan Dengan Kalsinasi

Distribusi ukuran partikel pada hidroksiapatit dilihat pada hasil analisa PSA dengan melihat rentang ukuran partikel berdasarkan volume. Semakin lebar atau semakin besar rentang ukuran partikel maka distribusi ukuran partikel semakin besar. Dengan penggunaan ultrasonik, diharapkan hidroksiapatit yang dihasilkan memiliki rentang ukuran partikel yang sempit atau seragam.



Gambar 4. 8 Distribusi Ukuran Partikel Dengan Variasi Media Sonikasi Pada Waktu 180 Menit Tanpa Kalsinasi

Pada proses tanpa kalsinasi pada waktu 180 menit, didapatkan persebaran partikel hidroksiapatit dengan media etanol 450-2100 nm, dan pada media aquabides 450 -2500 nm. Hasil PSA mengindikasikan distribusi ukuran yang hampir mirip antara media etanol dan aquabides, dimana distribusi ukuran partikel dengan media etanol menunjukkan persebaran partikel yang lebih sempit pada proses tanpa kalsinasi.



Gambar 4. 9 Distribusi Ukuran Partikel Dengan Variasi Media Sonikasi Pada Waktu 180 Menit dengan Kalsinasi

Pada proses kalsinasi pada waktu 180 menit, didapatkan persebaran partikel hidroksiapatit dengan media etanol 900-2100 nm dan pada media aquabides 550-2100 nm. Hasil PSA mengindikasikan distribusi ukuran yang hampir mirip antara media etanol dan aquabides, dimana distribusi ukuran partikel dengan media etanol menunjukkan persebaran partikel yang lebih sempit pada proses tanpa kalsinasi. Ukuran partikel paling baik diperoleh dengan penggunaan media aquabides.

Tabel 4. 2 Distribusi Ukuran Partikel Hidroksiapatit Pada Waktu 180 Menit

Variasi media	Ukuran partikel (nm)	
	Tanpa kalsinasi	Kalsinasi
Etanol	420-2100	900-2100
Aquabides	450-2300	550-2100

Pada variasi media sonikasi tanpa proses kalsinasi didapat persebaran partikel hidroksiapatit pada etanol sebesar 420-2100 nm dan pada aquabides sebesar 450-2300 nm. Hasil PSA ini menunjukkan ukuran dan keseragaman partikel. Dimana ukuran partikel paling baik diraih pada media etanol tanpa proses kalsinasi. Penyebaran partikel yang seempit diraih pada media aquabides dengan proses kalsinasi.

Dari data penelitian, terjadi perbedaan hasil pada variasi media sonikasi dengan perbedaan perlakuan bahan baku dengan atau tanpa kalsinasi. Pada proses tanpa kalsinasi, etanol memiliki persebaran yang lebih baik dibandingkan aquabides, hal ini disebabkan adanya zat organik yang merupakan pengotor dalam

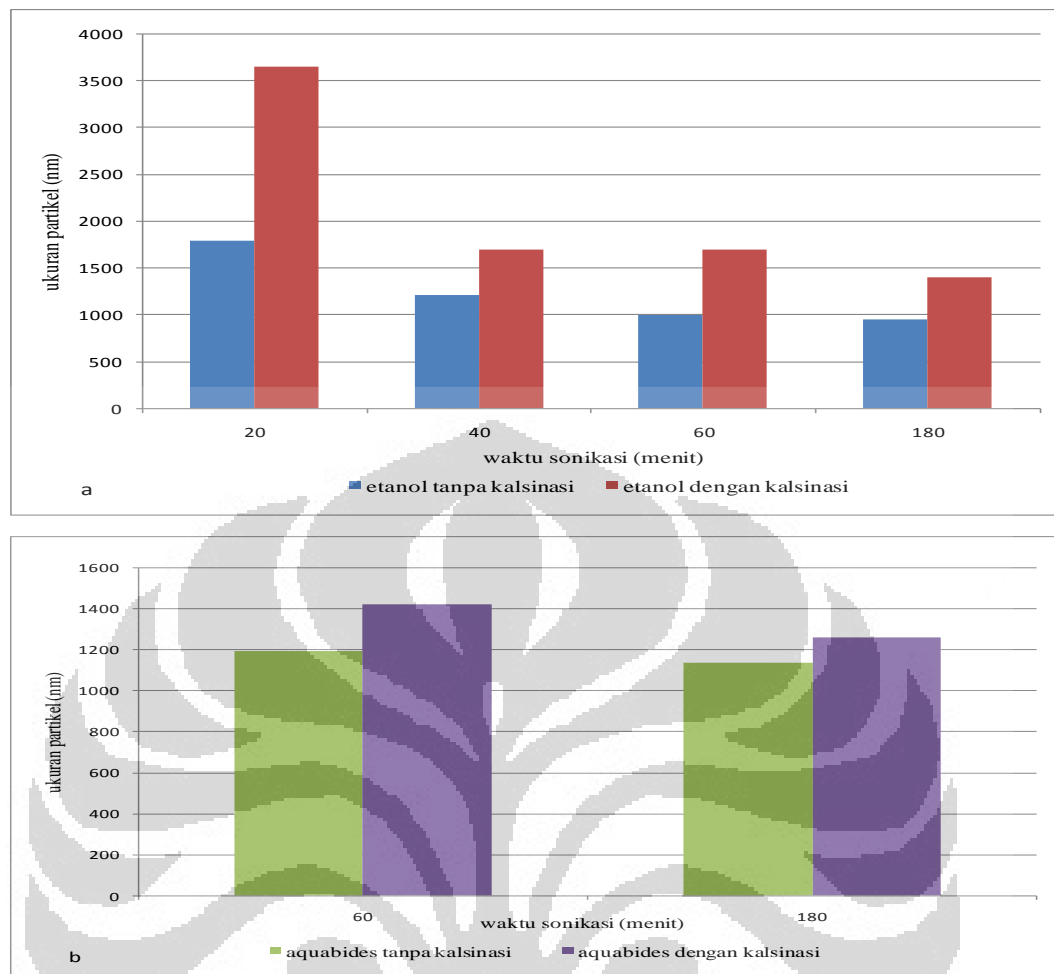
bubuk hidroksiapatit. Diketahui bahwa zat organik lebih mudah berikatan dengan etanol disebabkan adanya gugus alkil. Hal ini tidak terjadi pada proses dengan kalsinasi dimana bubuk hidroksiapatit yang digunakan murni hidroksiapatit. Pada kalsinasi didapat penyebaran partikel hidroksiapatit terbaik pada media sonikasi berupa aquabides.

Hasil penelitian ini dapat dikaitkan dengan penelitian Kordylla *et al.* (2008) dimana digunakan variasi media sonikasi yang mempunyai sifat berbeda yaitu tekanan uap dan tegangan permukaan. Dari hasil penelitian tersebut didapat hasil bahwa ketiga media tersebut tidak berdampak pada nukleasi (pembentukan gelembung) dan kristalinitas menggunakan irradiasi ultrasonik. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa variasi media sonikasi tidak mempengaruhi ukuran dan distribusi partikel dikarenakan perbedaan media sonikasi tidak mengakibatkan perbedaan dalam terbentuknya gelembung mikro.

4.2.2. Pengaruh kalsinasi terhadap ukuran dan distribusi partikel

Pengaruh kalsinasi terhadap ukuran dan distribusi partikel diperlihatkan pada gambar 4.10. Perbedaan gambar tersebut terletak pada media sonikasi, dimana pada gambar 4.10 (a) menggunakan media etanol dan pada gambar 4.10 (b) menggunakan media aquabides.

Pada gambar 4.10 dilakukan variasi perlakuan dimana dilakukan proses kalsinasi dan proses tanpa kalsinasi. Hasil PSA mengidentifikasi bahwa dengan adanya perlakuan kalsinasi pada waktu sonikasi yang sama dan pada pelarut etanol dan aquabides menyebabkan ukuran partikel yang dihasilkan lebih besar dibandingkan dengan ukuran partikel yang dihasilkan dengan proses tanpa kalsinasi.

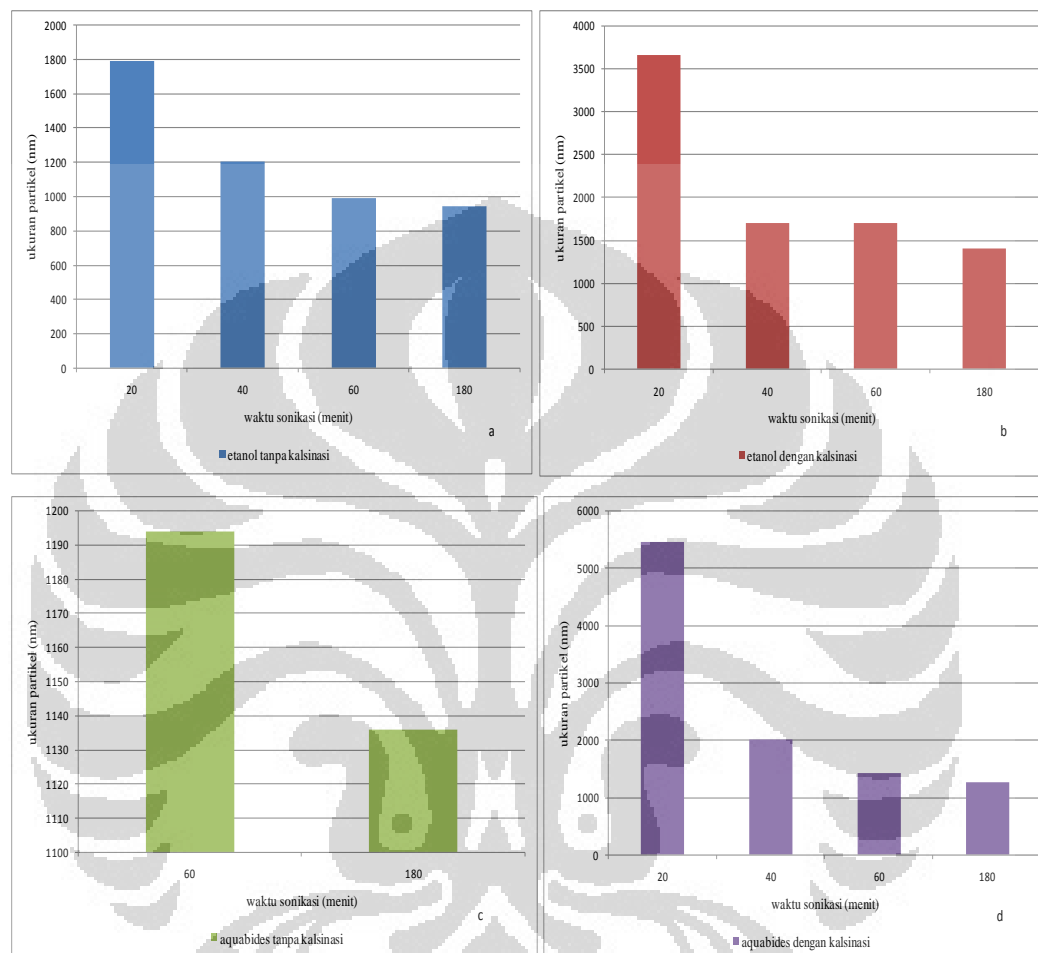


Gambar 4. 10 Ukuran Partikel Pada Variasi Perlakuan Dengan (a) Media Etanol, (b) Media Aquabides

Hasil dari PSA mengidentifikasi partikel dengan kalsinasi mempunyai ukuran yang lebih besar dibandingkan dengan tanpa kalsinasi. Hal ini dikarenakan partikel yang mengalami kalsinasi mengalami kenaikan kristalinitas dan mengalami kenaikan ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan dengan proses tanpa kalsinasi. Ooi *et al.*, (2007) mencatat bahwa dengan bertambahnya suhu pemanasan mengakibatkan naiknya kristalinitas dan meningkatnya ukuran kristal. Hasil pengukuran kristal dengan persamaan *Scherrer* menunjukkan ukuran kristal tanpa kalsinasi sebesar 11,08 nm dan ukuran kristal dengan proses kalsinasi sebesar 41,26 nm. Dengan waktu sonikasi dan intensitas sonikasi yang sama, dan dengan ukuran kristal yang berbeda hampir 4 kali lipat, mengakibatkan pemecahan partikel memerlukan energi yang lebih besar dan ukuran partikel yang

didapatkan dengan waktu sonikasi yang sama memiliki ukuran partikel yang lebih besar.

4.2.3. Pengaruh waktu sonikasi terhadap ukuran dan distribusi partikel



Gambar 4. 11 Ukuran Partikel Pada Variasi Waktu (a) Media Etanol Tanpa Kalsinasi, (b) Etanol Dengan Kalsinasi, (c) Aquabides Tanpa Kalsinasi, (d) Aquabides Dengan Kalsinasi

Pada gambar 4.11 a-d, dijumpai kecenderungan yang sama dimana dengan bertambahnya waktu sonikasi didapatkan semakin mengecilnya ukuran partikel. Hal ini disebabkan dengan bertambahnya waktu sonikasi maka semakin lama kontak partikel dengan gelombang ultrasonik, maka semakin lama partikel kontak dengan *micro bubbles* yang diakibatkan oleh peristiwa kavitasi. Hal ini menyebabkan semakin kecil ukuran partikel yang didapatkan dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Hal ini juga menyebabkan semakin besar partikel yang mengalami pengurangan ukuran dan semakin lama waktu kontak dengan

gelombang ultrasonik menggambarkan semakin kecil level aglomerasi dari partikel tersebut.

Tabel 4. 3 Pengaruh Waktu Sonikasi Dan Perbedaan Perlakuan Sampel Terhadap Ukuran Partikel

No	Waktu Sonikasi (menit)	Ukuran partikel (nm)			
		Etanol		Aquabides	
		tanpa kalsinasi	kalsinasi	tanpa kalsinasi	kalsinasi
1	20	300-7000	2000-6000	-	450-7500
2	40	650-2000	850-4400	-	350-1700
3	60	600-1550	1100-3200	550-2200	550-1600
4	180	290-2100	900-2200	450-2200	550-1500

Pada tabel 4.5 secara keseluruhan terlihat dengan penambahan waktu sonikasi, maka distribusi ukuran partikel semakin menyempit. Hal ini sangat terlihat pada media aquabides dengan proses kalsinasi, dimana dengan bertambahnya waktu sonikasi menghasilkan persebaran partikel yang semakin sempit. Penggunaan gelombang ultrasonik untuk menghasilkan partikel dengan ukuran yang seragam dikarenakan gelombang ultrasonik menghasilkan *micro jets* dan *shock wave* yang mengakibatkan terbentuknya gelembung- gelembung mikro yang seragam.

Hasil penelitian ini dapat dikaitkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Liyun *et al*, (2005) membahas bahwa meningkatnya daya ultrasonik menunjukkan penurunan ukuran partikel yang dihasilkan. Daya sonikasi mempengaruhi tingkat kavitasi dalam cairan, dengan daya ultrasonik yang semakin tinggi akan menghasilkan peristiwa kavitasi dengan jumlah yang besar dikarenakan makin banyak gelembung kavitasi transien yang terbentuk. Dapat diharapkan banyaknya sisi nukleasi menghasilkan partikel terbentuk di sekitar sisi tersebut lebih kecil untuk konsentrasi pereaksi yang sama. Pembentukan partikel dengan kontak yang lama dengan ultrasonik menunjukkan penurunan pada tingkat aglomerasi (Poinern *et al.*, 2009).

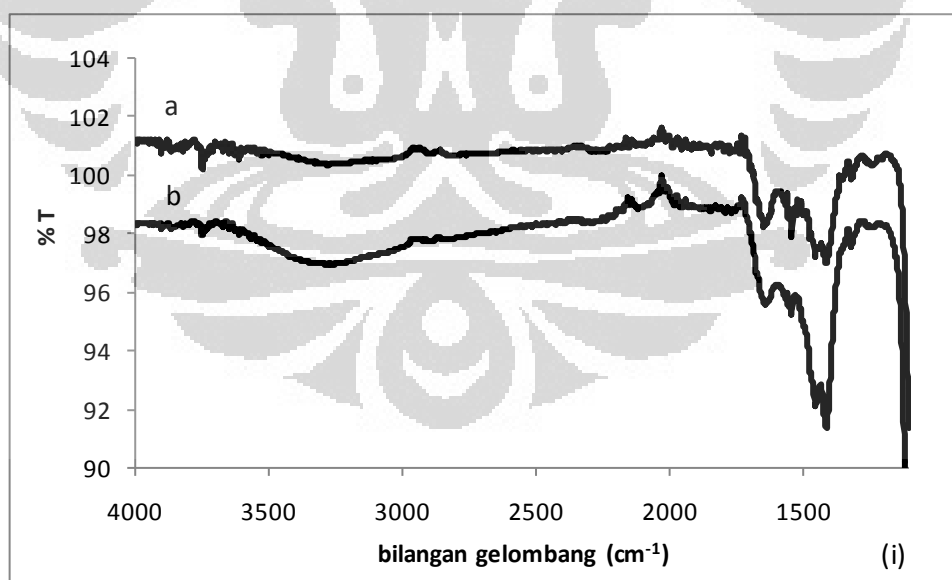
Poinern *et al*, (2009) dimana Poinern mencatat bahwa semakin besar daya ultrasonik yang digunakan menunjukkan pengurangan ukuran partikel dimanadenagn daya ultrasonik sebesar 50 Watt menghasilkan 58 nm pada

temperatur 100 °C menghasilkan ukuran 58 nm, dan dengan suhu 400 °C menghasilkan 25 nm. Dengan semakin lamanya waktu sonikasi, maka temperatur pada suspensi semakin tinggi. Hal ini bisa dikaitkan dengan adanya kavitasasi akustik yang mengakibatkan semakin tingginya temperatur pada suspensi. Maka dengan semakin lama waktu sonikasi menunjukkan adanya pengurangan pada ukuran partikel.

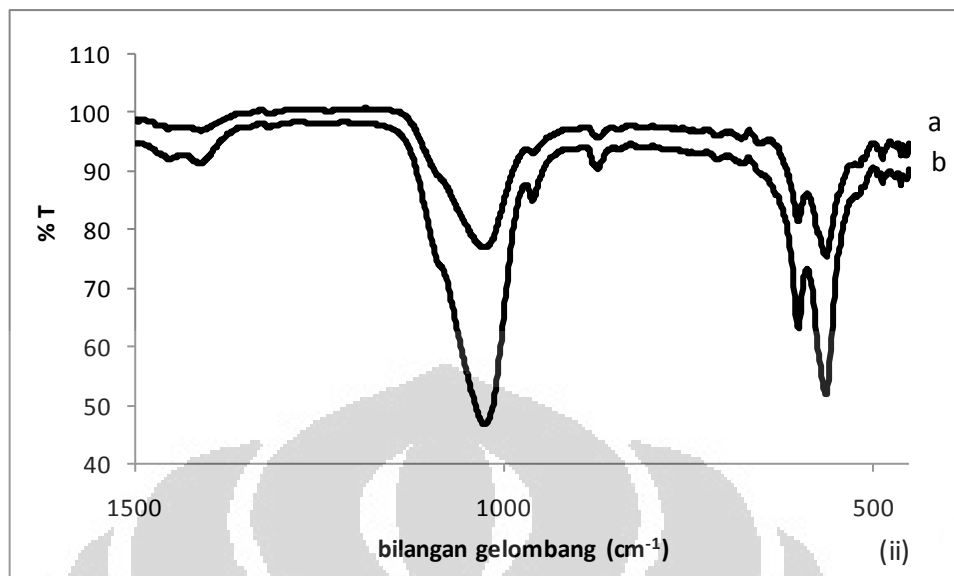
4.3. Hasil *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisa FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi dari hidroksiapatit yang diperoleh. Analisa ini didasarkan pada analisis dari panjang gelombang puncak-puncak karakteristik dari suatu sampel. Panjang gelombang puncak-puncak tersebut menunjukkan adanya gugus fungsi tertentu yang ada pada sampel, dikarenakan masing-masing gugus fungsi memiliki puncak karakteristik yang spesifik untuk gugus fungsi tertentu.

Penyajian spektrum inframerah dibagi menjadi dua bagian untuk memperjelas pengamatan. Spektrum inframerah pada tulang sapi dengan variasi media pada proses tanpa kalsinasi diberikan pada gambar 4.12, sebagai berikut :



Gambar 4. 12 Spektrum Infra Red pada Tulang Sapi dengan Proses Tanpa Kalsinasi ((i)) Pada Bilangan Gelombang 4000- 1500 cm⁻¹, (a) etanol (b) aquabides



Gambar 4.12 Spektrum Infrared pada Tulang Sapi dengan Proses Tanpa Kalsinasi (ii) Pada Bilangan Gelombang 1500-450 cm^{-1} , (a) etanol (b) aquabides (lanjutan)

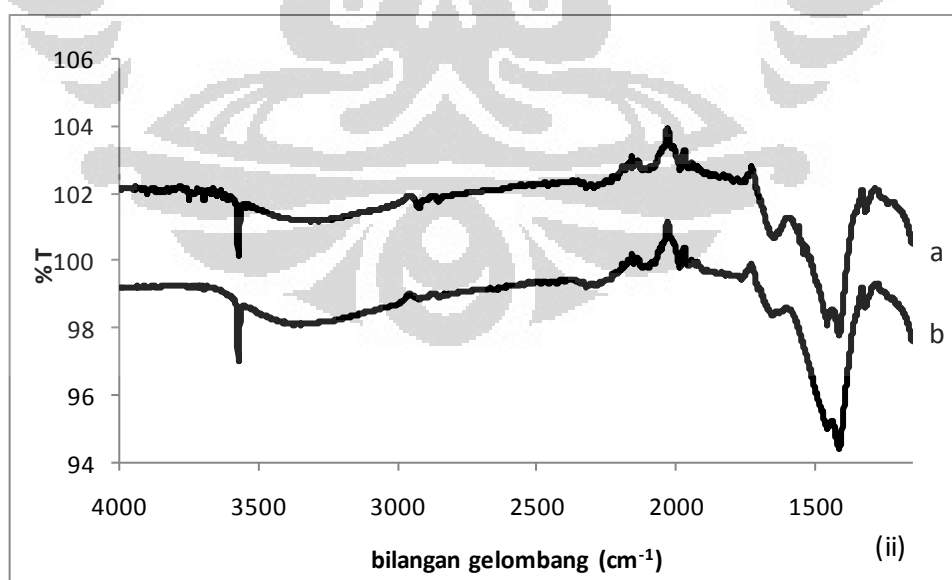
Gambar 4.12 menunjukkan spektrum infra merah pada tulang sapi dengan proses tanpa kalsinasi. Pada media etanol tanpa proses kalsinasi dengan rentang gugus hidroksil ditemukan pada rentang 3734 cm^{-1} , dan $3548\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$, gugus karbonat dengan rentang $1699 \text{ cm}^{-1}\text{-}1406 \text{ cm}^{-1}$, dan gugus fosfat pada 1018 cm^{-1} , 956 cm^{-1} , 616 cm^{-1} , dan 558 cm^{-1} . Pada media aquabides dengan rentang gugus hidroksil ditemukan pada rentang 3734 cm^{-1} , $3637\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$, gugus karbonat dengan rentang $1627\text{-}1406 \text{ cm}^{-1}$, dan gugus fosfat pada 1018 cm^{-1} , 958 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 560 cm^{-1} . Dimana dijumpai intensitas ion phosphate dan karbonat pada tulang sapi dengan media aquabides memiliki intensitas yang kecil dibandingkan dengan tulang sapi dengan media etanol.

Pada gambar 4.12 (a) dengan rentang bilangan gelombang 4000 hingga 1100 cm^{-1} , pada tulang sapi dengan media etanol dan aquabides terlihat adanya gugus OH^- yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada 3734 cm^{-1} dengan intensitas yang kecil atau menunjukkan tidak adanya ikatan hidrogen yang terbentuk. Adanya absorpsi yang lebar pada $3637\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya jejak air yang bergabung dan struktur. Absorpsi yang lebar pada $1699\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ pada etanol dan aquabides menunjukkan adanya ikatan H-O-H pada material.

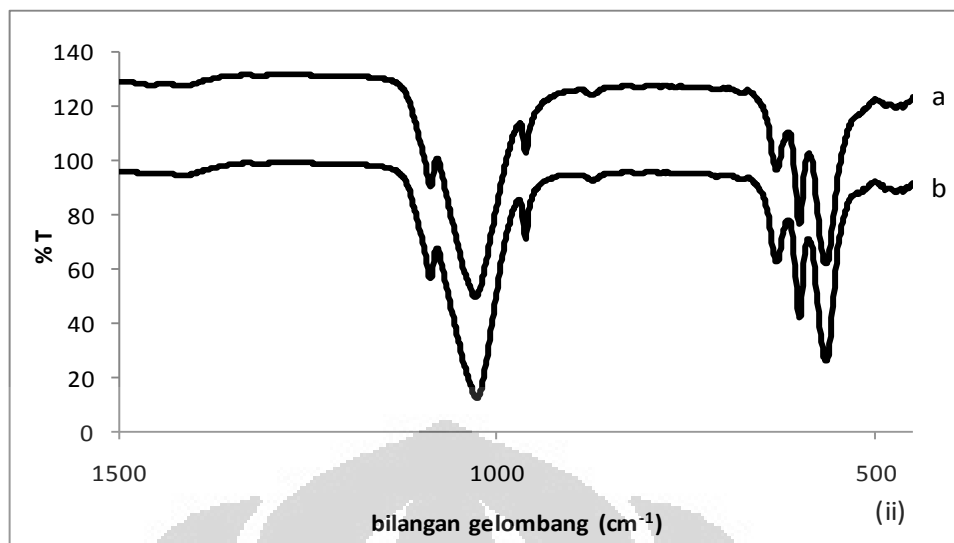
Puncak yang lebar pada 1400-1550 menunjukkan adanya kuantitas yang besar dari ion karbonat (Pang dan Bao, 2003), adanya puncak pada 1455-1410 cm^{-1} menunjukkan adanya CaCO_3 pada permukaan (Joscheck *et al.*, 2000). Adanya gugus N-H pada 2913 cm^{-1} dan amida pada 1251 cm^{-1} menunjukkan adanya material organik (Ooi *et al.*, 2007).

Spektrum FTIR pada gambar 4.12 (b) secara mencolok terlihat pada sampel dengan media etanol memiliki intensitas lebih pendek dan lebih sempit pada gugus fosfat yang ditunjukkan pada rentang 1126-937 cm^{-1} dan 629-511 cm^{-1} pada sampel yang menggunakan media etanol. Hal ini disebabkan berkurangnya gugus fosfat yang ada pada tulang sapi. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Slosarczyk *et al.*, (2005) dimana ion fosfat tergantikan dengan ion karbonat. Hal ini menyebabkan berkurangnya intensitas pada gugus fosfat. Adanya adsorpsi pada kedua sampel pada 1020 cm^{-1} menunjukkan adanya komponen ν_3 ikatan P-O asimetris, 958-956 cm^{-1} menunjukkan adanya ν_1 ikatan P-O simetris, 559 cm^{-1} menunjukkan adanya ν_4 ikatan O-P-O dan 481 cm^{-1} menunjukkan adanya ν_2 ikatan O-P-O yang simetrik

Spektrum inframerah pada tulang sapi dengan variasi media pada proses dengan kalsinasi diberikan pada gambar 4.13, sebagai berikut :



Gambar 4. 13 Spektrum Infrared Pada Tulang Sapi dengan Proses Kalsinasi (i) Pada Bilangan Gelombang 4000- 1500 cm^{-1} , (a) etanol (b) aquabides



Gambar 4.13 Spektrum Infrared pada Tulang Sapi dengan Proses Kalsinasi (ii) Pada Bilangan Gelombang 1500-450 cm⁻¹, (a) etanol (b) aquabides (lanjutan)

Gambar 4.13 menunjukkan spektrum infra merah pada tulang sapi dengan proses kalsinasi. Pada media etanol proses kalsinasi dengan rentang gugus hidroksil ditemukan pada rentang 3571 cm⁻¹, 3546-2917 cm⁻¹, dan 633 cm⁻¹, gugus karbonat dengan rentang 1629 cm⁻¹- 1404 cm⁻¹, dan gugus fosfat pada 1092 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹ 964 cm⁻¹, 602cm⁻¹, dan 569 cm⁻¹. Pada media aquabides dengan rentang gugus hidroksil ditemukan pada rentang 3571cm⁻¹, 3546- 2917 cm⁻¹, dan 633 cm⁻¹ gugus karbonat dengan rentang 1629-1404cm⁻¹, dan gugus fosfat pada 1092 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹ 964 cm⁻¹ 602 cm⁻¹, 569 cm⁻¹. Dimana dijumpai intensitas ion phosphate dan karbonat pada tulang sapi dengan media aquabides memiliki intensitas yang kecil dibandingkan dengan tulang sapi dengan media etanol.

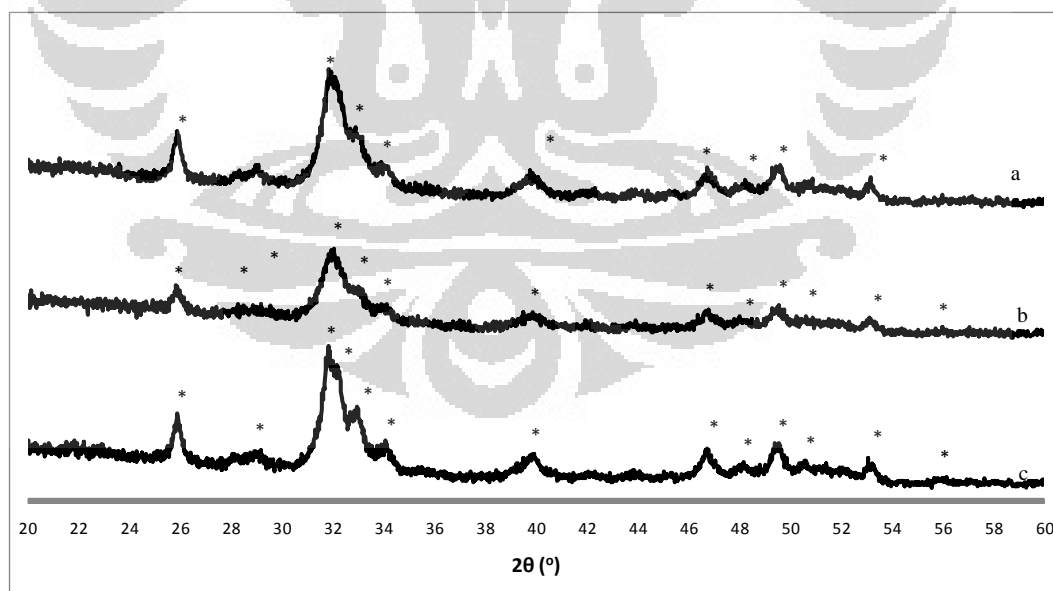
Pada gambar 4.13 (a) dengan rentang bilangan gelombang 4000 hingga 1100 cm⁻¹, pada tulang sapi dengan media aquabides dan etanol memiliki bilangan gelombang yang sama. Terlihat adanya gugus OH⁻ yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada 3571 cm⁻¹ dengan intensitas yang sedang menunjukkan adanya ikatan hidrogen yang terbentuk. Adanya absorpsi yang lebar pada 3546-2917 cm⁻¹ menunjukkan adanya jejak air yang bergabung dam struktur. Puncak yang lebar pada 1400-1550 menunjukkan adanya kuantitas yang besar dari ion karbonat (Pang dan Bao, 2003), adanya puncak pada 1455-1410 cm⁻¹

menunjukkan adanya CaCO_3 pada permukaan (Joscheck *et al.*, 2000). Menghilangnya gugus N-H pada 2913 cm^{-1} dan amida pada 1251 cm^{-1} pada tulang sapi tanpa proses kalsinasi dan berkurangnya intensitas dua puncak tersebut pada tulang sapi kalsinasi menunjukkan hilangnya material organik (Ooi *et al.*, 2007) dan merupakan alasan dari perubahan warna dari putih kekuningan menjadi putih setelah proses kalsinasi.

Spektrum FTIR pada gambar 4.13 (b) memiliki nilangan gelombang yang sama. Hal ini menunjukkan keidentikan dari seyawa yang dihasilkan dan menunjukkan tidak adanya pembentukan gugus fungsi yang baru. Puncak yang tajam pada gugus fosfat menunjukkan kristalinitas dari senyawa tersebut (Ooi *et al.*, 2007). Adanya adsorpsi pada kedua sampel pada 1034 cm^{-1} menunjukkan adanya komponen ν_3 ikatan P-O asimetris, 964 cm^{-1} menunjukkan adanya ν_1 ikatan P-O simetris, 569 cm^{-1} menunjukkan adanya ν_4 ikatan O-P-O dan 493 cm^{-1} menunjukkan adanya ν_2 ikatan O-P-O yang simetrik

4.4. Hasil X-ray Diffraction (XRD)

Profil XRD bahan baku tulang sapi tanpa proses kalsinasi adalah sebagai berikut :

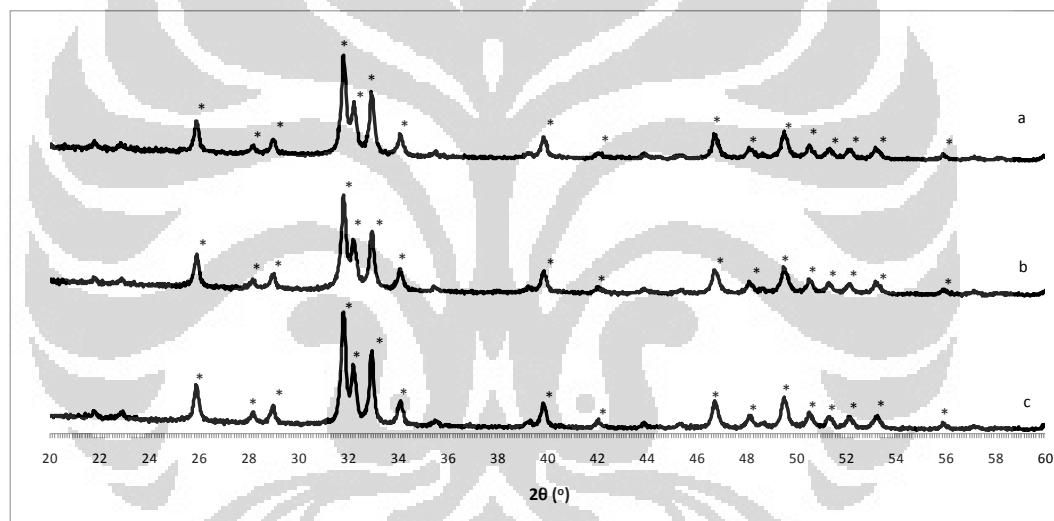


Gambar 4. 14 Profil Pola XRD Tulang Sapi Tanpa Proses Kalsinasi, (a) bahan baku, (b) media etanol, (c) media media aquabides

Analisa hasil pengujian XRD adalah dengan membandingkan intensitas dari puncak-puncak pada difraktogram terukur dengan *database*. Gambar hasil uji

XRD pada gambar 4.14 untuk tulang sapi tanpa proses kalsinasi masing –masing menunjukkan puncak-puncak yang lebar yang dimungkinkan dikarenakan kristalinitas yang kecil atau amorf. Tiga puncak tertinggi memiliki hkl 002, 112, dan 300, sedangkan hidroksiapatit murni memiliki tiga puncak tertinggi yaitu 211, 112, dan 300 (JCPDS 9-432). Tidak munculnya puncak 211 pada tulang sapi tanpa proses kalsinasi disebabkan karena adanya kontaminan hidroksiapatit.

Dari hasil perbandingan profil XRD tulang sapi dengan proses tanpa kalsinasi pada gambar 4.15, menggunakan metode ultrasonik dan *spray drying* diperoleh bahwa hidroksiapatit yang dihasilkan memiliki kristalinitas rendah atau amorf. Dengan adanya variasi media sonikasi berupa etanol dan aquabides, tidak menggeser puncak pada difraktogram.



Gambar 4. 15 Profil Pola XRD Tulang Sapi dengan Proses Kalsinasi, (a) bahan baku, (b) media etanol, (c) media media aquabides

Pola XRD pada tulang sapi dengan proses kalsinasi menunjukkan karakteristik puncak yang dimiliki oleh senyawa hidroksiapatit. Pada tulang sapi dengan proses kalsinasi dijumpai tiga puncak tertinggi yaitu 211, 112 dan 300 yang sesuai dengan puncak hidroksiapatit pada *database*. Dari grafik dengan proses kalsinasi teramati puncak-puncak menyempit dengan intensitas yang tinggi yang menandakan naiknya kristalinitas dari tulang sapi tersebut.

Dari hasil perbandingan profil XRD tulang sapi dengan proses kalsinasi pada gambar 4.15, menggunakan metode ultrasonik dan *spray drying* diperoleh bahwa tidak terjadi pergeseran kristalinitas pada hidroksiapatit yang dihasilkan dari

tulang sapi. Hidroksiapatit yang dihasilkan dibandingkan dengan data JCPDS 9-432 menunjukkan bahwa hidroksiapatit yang dihasilkan mirip

Ooi *et al.*, (2007) melaporkan bahwa dijumpai pola XRD pada suhu 700, 800, 900 dan 1000 °C mirip dan menunjukkan kenaikan intensitas puncak dan berkurangnya lebar puncak yang menunjukkan naiknya kristalinitas dan ukuran kristalit. *Shifting* pada posisi puncak diamati dengan fluktuasi nilai 2θ antara minimum $0,004^\circ$ dan maksimum $0,15^\circ$ dari posisi standar. Hasilnya menunjukkan adanya proses dehidroksil pada hidroksiapatit selama pemanasan.

Pang dan Bao (2003) mencatat bahwa hidroksiapatit yang mengalami proses kalsinasi memiliki puncak difraksi yang tajam dan kristalinitas yang tinggi dibandingkan dengan tulang sapi yang dikeringkan. Kristalinitas dan ukuran kristal setelah kalsinasi dicatat bergantung terhadap kristalinitas dan ukuran kristal dari hidroksiapatit bubuk sebelum dikalsinasi. Dimana setelah kalsinasi, ukuran kristal meningkat untuk hidroksiapatit bubuk dengan kristalinitas rendah dan ukuran kristal yang rendah, tetapi menurun untuk hidroksiapatit bubuk dengan kristalinitas tinggi dan ukuran kristal yang besar.

Pola difraksi XRD tercatat pada suhu tinggi 800 °C menghasilkan hidroksiapatit yang baik, hal ini terjadi karena adanya proses pembebasan karbon dioksida dari karbonat dalam hidroksiapatit tulang sapi tersebut sehingga menjadi hidroksiapatit murni. Perubahan ini menandakan adanya proses penyusutan dan pemadatan yang menunjukkan bahwa dalam material tulang sapi telah terjadi proses perubahan komposisi unsur pengisi yaitu zat organik pada saat proses sintering (Kusrini dan Sontang, 2012).

Hasil XRD pada gambar 4.14 dan 4.15 dapat disimpulkan bahwa dengan adanya proses kalsinasi menghasilkan hidroksiapatit yang murni dimana terjadi pengurangan lebar puncak dan naiknya intensitas pada masing-masing puncak. Ukuran kristal hidroksiapatit dapat dihitung dengan persamaan Scherrer, dihasilkan ukuran kristal sebelum kalsinasi sebesar 11,06 nm dan setelah kalsinasi sebesar 41,26 nm. Sesuai dengan pencatatan yang dilakukan oleh Pang dan Bao (2003) bahwa setelah kalsinasi, ukuran kristal meningkat untuk hidroksiapatit bubuk yang memiliki kristalinitas rendah dan ukuran kristal yang rendah.

4.5. Pengukuran Kristalinitas

Perhitungan besar kristalinitas dilakukan dengan menggunakan pendekatan memakai persamaan Scherrer :

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(4.1)$$

Dari data XRD didapatkan data β (pelebaran intensitas maksimum (FWHM)) dan θ (sudut Bragg) dalam derajat, maka sebelum dilakukan perhitungan nilai β dan θ dirubah menjadi radian. Besarnya ukuran kristal diberikan pada tabel 4.4, sebagai berikut :

Tabel 4. 4 Ukuran Kristal

No	Deskripsi	Ukuran kristal (nm)
1	aquabides dengan kalsinasi	36.31
2	aquabides tanpa kalsinasi	12.53
3	etanol dengan kalsinasi	40.97
4	etanol tanpa kalsinasi	12.40
5	bahan baku dengan kalsinasi	41.26
6	bahan baku tanpa kalsinasi	11.08

Hasil perhitungan dengan persamaan scherrer menghasilkan nanokristalin hidroksiapatit dengan kalsinasi dalam rentang 36,31 – 40,97 nm. Ruksudjarit *et al.*, (2008) dengan metode *vibro-milling* menghasilkan nanokristalin dengan proses kalsinasi dengan rentang ukuran 58 hingga 62 nm. Luo dan Nieh (1995) dengan metode presipitasi dan *spray drying* menghasilkan nanokristalin hidroksiapatit dengan 20nm.

Perubahan ukuran kristal setelah kalsinasi tergantung dari kristalinitas dan ukuran kristal dari bahan baku hidroksiapatit. Setelah kalsinasi, kristalinitas hidroksiapatit naik dengan bahan baku hidroksiapatit dengan kristalinitas rendah. Proses kalsinasi memberikan efek dehidrasi atau penghilangan air dilihat dari hasil FTIR dengan hilangnya gugus hidroksil. Ukuran kristalinitas meningkat dengan bertambahnya temperatur, hal ini menunjukkan bahwa temperatur berpengaruh terhadap besar kristal hidroksiapatit yang dihasilkan.

BAB 5

KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan untuk mendapatkan optimasi hidroksiapatit dalam tulang sapi dapat diambil beberapa kesimpulan :

1. Preparasi hidroksiapatit dengan metode ultrasonik dan *spray drying* dapat menghasilkan hidroksiapatit dengan distribusi ukuran yang seragam
2. Pengaruh kalsinasi terhadap preparasi hidroksiapatit adalah meningkatkan kristalinitas dari hidroksiapatit yang dihasilkan
3. Ukuran kristal yang dihasilkan dari karakterisasi XRD memiliki ukuran 36,31 – 40,97 nm.
4. Penggunaan variasi media sonikasi tidak mempengaruhi kristalinitas dari hidroksiapatit.

5.2. Saran

1. Aplikasi produksi hidroksiapatit dalam tulang sapi yang secara optimal diperoleh melalui proses ultrasonik dan *spray drying* selanjutnya dapat diteliti lebih jauh dengan mengaplikasikan untuk *scaffolds*.
2. Karakterisasi TGA atau DTA untuk mengetahui adanya proses peruraian dan pembentukan dari unsur pembentuk tulang.
3. Karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi dari hidroksiapatit yang terbentuk dan untuk mengetahui hidroksiapatit tersebut berpori atau tidak.
4. Karakterisasi TEM dapat ditambahkan untuk melihat ukuran hidroksiapatit dengan pembesaran yang lebih tinggi
5. Penggunaan ultrasonik dalam jangka waktu yang lama mengakibatkan perlunya penambahan pendingin pada sonikator.

DAFTAR REFERENSI

- Barakat, N.A.M., Khil, M.S., Sheikh, F.A., Omran, A.M., Kim, H.Y. (2009). Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bone bio waste by three different methods. *Materials Processing Technology*.209, 3408-3415.
- Barakat, N.A.M., Khalil, K.A., Sheikh, F.A., Omran, F.A., Gaihre, B., Khil, M.S., Kim, H.Y. (2008). Physiochemical characterizations of hydroxyapatite extracted from bovine bones by three different methods: Extraction of biologically desirable HAp, *Materials Science and Engineering*, C28, 1381-1387.
- Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., La Torretta, T.M.G., Sopyan, I., Tampieri, A. (2003). A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics*. 78, 816-824.
- Buchi, 2002, *Training Papers Spray Drying*, Buchi Labortechnik AG
- Chow, L.C., Sun, L. (2004). Properties of Nanostructured Hydroxyapatite Prepared by a spray drying technique. *J.Res.Natl.Inst.Stand.Technol.* 109, 543-551.
- Cengiz, B., Gokce, Y., Yildiz, N., Aktas, Z., Calimli, N. (2008). Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*. 322, 29-33.
- De Castro, C.L., Mitchell, B.S. *Nanoparticle from Mechanical Attrition*, Chapter 1, USA.
- Deram, V., Minichiella, C., Vannier, R.N., Le Maguer, A., Pawlowski, L., Murano, D. (2003). Microstructural characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 166, 153-159.
- Fathi, M.H., Zahrani, E.M. (2009). Fabrication and characterization of fluoridated hydroxyapatite nanopowders via mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 475, 408-414.
- Ferraz, M., Montero, F.J., Manuel, C.M. (2004). Hydroxyapatite nanoparticles : A review of preparation methodologies. *J.App. Biomat.Biomech.* 2, 74-80.

- Gopi, D., Govindaraju, K.M., Victor, C.A.P., Kavitha, L., Rajendiran, N. (2008). Spectroscopic investigations of nanohydroxyapatite powders synthesized by conventional and ultrasonic coupled sol-gel routes. *Spectrochimica Acta Part A*. 70, 1243-1245.
- Gouvea, D., Alatrasta, G.A.V., Brito, S.L.M., Castro, R.H.R., Kahn, H., (2009), Surface modification of bovine bone ash prepared by milling and acid washing process. *Ceramics International*. 35, 3043-3049.
- Hilmi, I., Rinastiti, M., herliansyah, M.K. (2011). Synthesis of Hydroxyapatite from Local Bovine Bones for Biomedical Application, *2011 International Conference on Instrumentation, Communication, Information Technology and Biomedical Engineering*. Bandung, Indonesia..
- Iskandar, F., Gradon, L., Okuyama, K. (2003). Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol. *J. Colloid and interface science*. 265, 296-303.
- Itatani, K., Iwafune, K., Scott Howell, F., Aizawa, A. (2000). Preparation of various calcium-phosphate powders by ultrasonic spray freeze-drying technique. *Materials Research Bulletin*. 35, 575-585.
- Jevtic, M., Mitric, M., Skapin, S., Jancar, B., Ignjatovic, N., dan Uskokovic, D. (2008). Crystal Structure of Hydroxyapatite nanorods Synthesized by Sonochemical Homogeneous Precipitation. *Crystal Growth & Design* 8. no 7, 2217-2222.
- Joscheck, S., Nies, B., Krotz, R., Gopferich, A. (2000). Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone. *Biomaterials*. 21, 1645-1658.
- Juang, H.Y., Hon, M.H. (1996). Effect of calcination on sintering of hydroxyapatite. *Biomaterials*. 17, 2059-2064.
- Kordylla, A., Koch, S., Tumakaka, F., Schembecker, G. (2008). Towards an optimized crystallization with ultrasound; Effect of solvent properties and ultrasonic process parameters. *Journal of Crystal Growth*. 310, 4177-4184.
- Kusrini, E., Sontang, M. (2012). Characterization of X-Ray Diffraction and Electron Spin Resonance: Effects of Sintering Time and Temperature on Bovine Hydroxyapatite. *Rad. Physical and Chem*. 81, 118-125.

- Kweh, S.W.K., Khor, K.A., Cheang, P. (1999). The production and characterization of hydroxyapatite powders. *J. Material Processing Technology*. 89-90, 373-377.
- Li-Yun, C., Chuan-bo, Z., Jiang-feng, H. (2005). Influence of temperature, [Ca²⁺], Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel precipitation method. *Material Letters*. 59, 1902-1906.
- Luo, P., Nieh, T.G. (1995). Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method. *Material Science and Engineering*. C3, 75-78.
- Luo, P., Nieh, T.G. (1996). Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology. *Biomaterials*. 17, 1959-1964.
- Manafi, S.A., Yazdani, B., Rahimiopour, M.R., Sadrnezhad, S.K., Amin, M.H., Razavi, M. (2008). Synthesis of nanohydroxyapatite under a sonochemical/hydrothermal condition. *Biomed. Mater.* 3, IOP Publishing.
- Manafi, S.A., Joughehdoust, S. (2009). Synthesis of Hydroxyapatite Nanostructure by hydrothermal Condition for Biomedical Application. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 5, 89-94.
- Meejoo, S., Maneeprakorn, W., Winotai, P. (2006). Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. *Thermochimica Acta*. 447, 115-120.
- Nandiyanto, A.B.D., Okuyama, K.(2011). Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges, *Advanced Powder Technology*. 1-19.
- Oner, M., Yetiz, E., Ay, E., Uysal, U. (2011). Ibuprofen release from porous hydroxyapatite tablets. *Ceramics International*. 37, .2117-2125.
- Ooi,C.Y., Hamdi, M., Ramesh, S. (2007). Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International*. 33, 1171-1177.
- Pang, Y.X., Bao, X. (2003). Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*. 23, 1697-1704.

- Patel, R.P., Patel, M.P., Suthar, A.M. (2009). Spray drying technology : an overview. *Indian Journal of Science and technology*, vol 2 no.10.
- Pelin, I.M, Maier, S.S, Chitanu, G.C., Bulacovschi, V. (2009). Preparation and characterization of hydroxyapatite-collagen composite as component for injectable bone substitute. *Materials Science and engineering*. C29, 2188-2194.
- Poinern, G.E., Brundavanam, R.K., Mondinos, N., Jiang, Z. (2009). Synthesis and characterization of nanohydroxyapatite using an ultrasound assisted method. *Ultrasonic Sonochemistry*. 16, 469-474.
- Poinern, G.E.J., Ghosh, M.K., Ng, Y.J., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P. (2011). Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique. *Journal of hazardous Material*. 185, 29-37.
- Rodrigues, C.V.M., Serricella, P., Linhares, A.B.R., Guerdes, R.M., Borojevic, R., Rossi, M.A., Duarte, M.E.L., Farina, M. (2003). Characterization of a bovine collagen-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 24, 4987-4997.
- Rouhani, P., Taghavinia, N., Rouhani, S. (2010). *Rapid growth of hydroxyapatite nanoparticles using ultrasonic irradiation*. *Ultrasonic sonochemistry*. 17, 853-856.
- Ruksudjarit, A., Pengpat, K., Rujjanagul, G., Tunkasiri, T. (2008). Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *Current Applied Physics*. 8, 270-272.
- Sina, Y., (2009). *A review on dental ceramic : an analytical discussion about hydroxyapatite, chemistry and processing*, Departement of material science and eng, University of Tennessee, United State.
- Silva, C.C., Graca, M.P/F., Valente, M.A., Sombra, A.S.B. (2006). AC and DC conductivity analysis of hydroxyapatite and titanium calcium phosphate formed by dry milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 1490-1494.
- Slosarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Paluszkiewicz, C. (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *Journal of Materials Structure*. 744-747, 657-661.

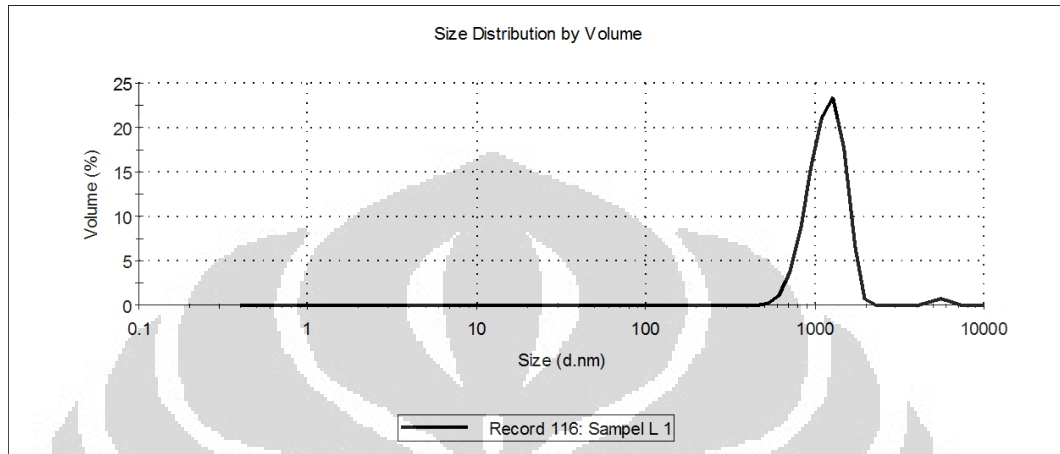
- Sontang, M., (2000) *Optimasi hydroxyapatite dalam tulang sapi melalui proses sintering*. Tesis, Universitas Indonesia.
- Sundaram, C.S., Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2009). Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite. *J. Hazard.Material.* 172, 147-151.
- Toriyama, M., Ravaglioli, A., Krajewski, A., Celotti, G., Piancastelli, A. (1995). Synthesis of Hydroxyapatite based Powders by Mechano-Chemical Method and their sintering. *J.Europian Ceramic Society.* 16, 429-436.
- Wang, A., Lu, Y., Zhu,R., Li, S., Ma, X. (2009). Effect of process parameters on the performance of spray dried hydroxyapatite microspheres. *Powder Technology.* 191, 1-6.
- Yang, P., Quan, Z., Li, C., Kang, X., Lian, H., Lin, J. (2008) Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carier. *Biomaterials.* 29, 4341-4347.
- Zhou, H., Lee, J. (2011). Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia.* 7, 2769-2781.



LAMPIRAN

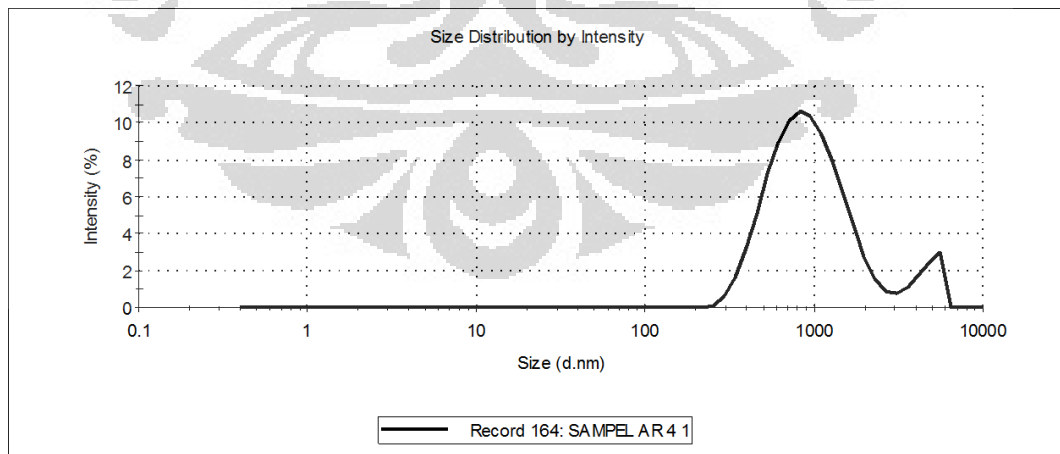
Lampiran .A. Data PSA

A.1. Hidroksiapatit menggunakan media aquabidestillata tanpa proses kalsinasi dengan waktu = 60 menit

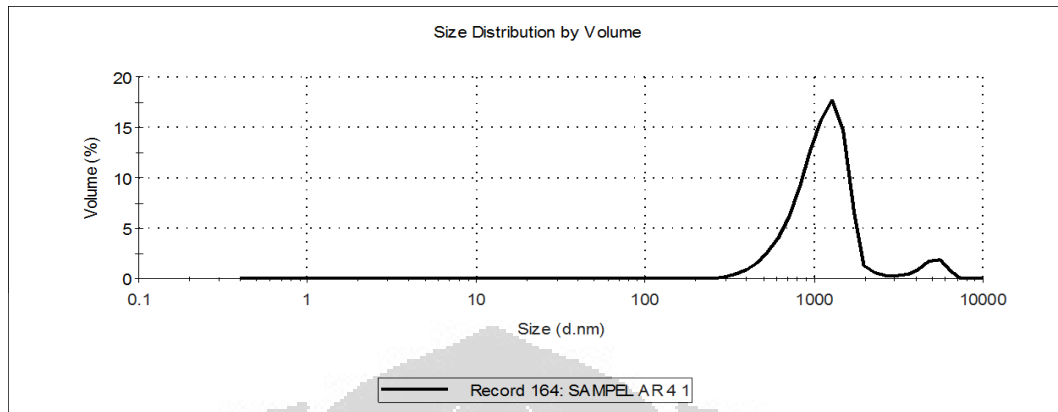


peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	1194	98.5	276	1105	97.6	289.5
2	5540	1.5	604.9	5486	2.4	224.7

A.2. Hidroksiapatit menggunakan media aquabidestillata tanpa proses kalsinasi dengan waktu = 180 menit

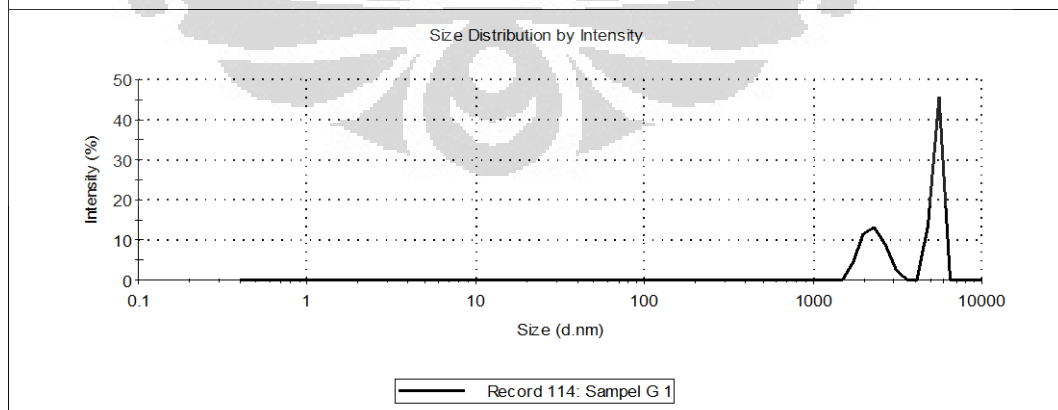
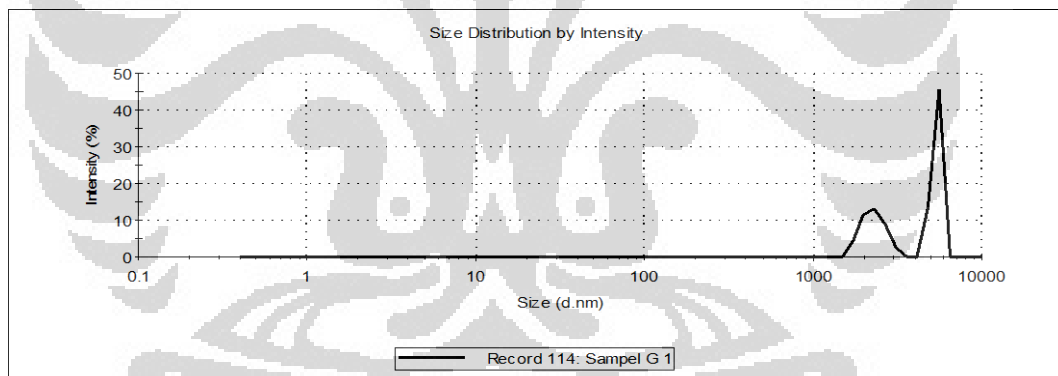


(lanjutan)



peak	Size (nm)	% Intensity	width	Size (nm)	% vol	width
1	987.4	91	505.6	1136	94.2	381.1
2	4627	9	822.8	4979	5.8	891.6

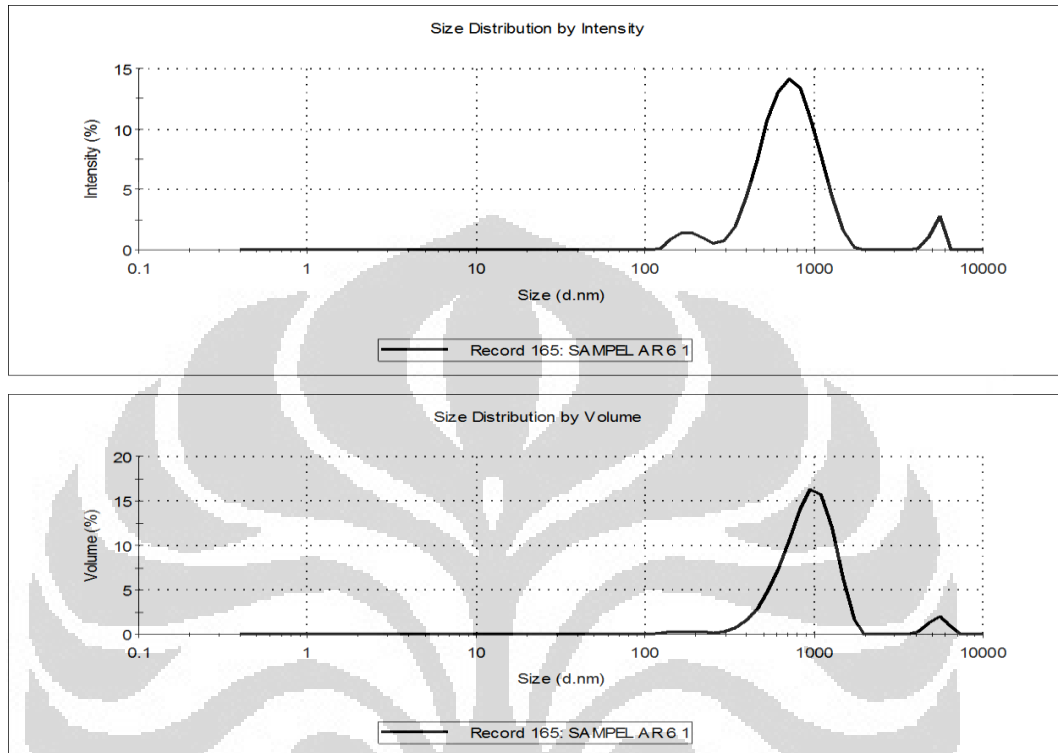
A.3. Hidroksiapatit menggunakan media aquabidestillata dengan proses kalsinasi dengan waktu = 20 menit



peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	5461	79.3	641.7	5386	59.3	318.8
2	2198	20.7	448.4	2278	40.7	365.3

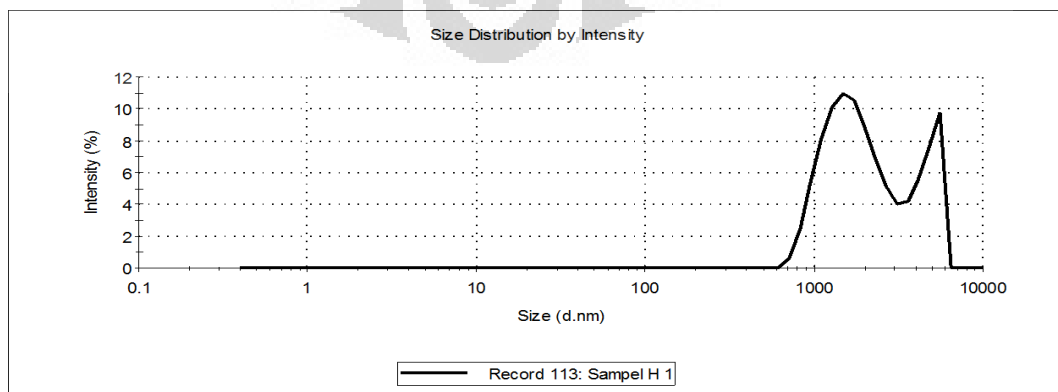
(lanjutan)

A.4. Hidroksiapatit menggunakan media aquabidestillata dengan proses kalsinasi dengan waktu = 40 menit

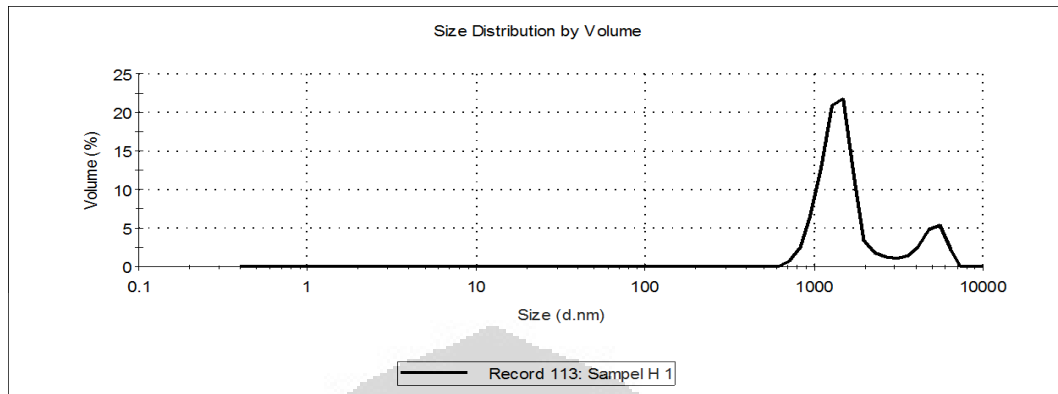


peak	Size (nm)	% Intensity	width	Size (nm)	% vol	width
1	750.1	90.9	264.6	945	94.2	302.6
2	185.7	5.2	35.19	185.6	1.4	39.05
3	5332	3.9	371.3	5431	4.3	650.4

A.5. Hidroksiapatit menggunakan media aquabidestillata dengan proses kalsinasi dengan waktu = 60 menit

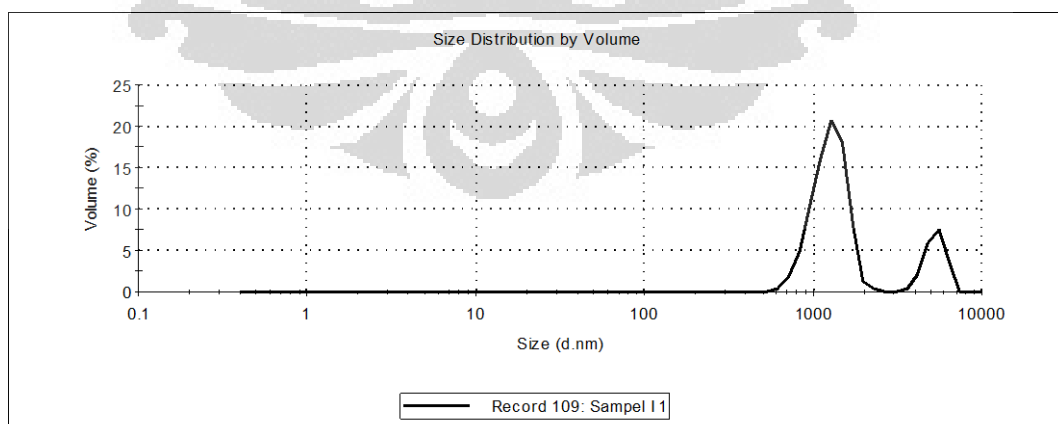
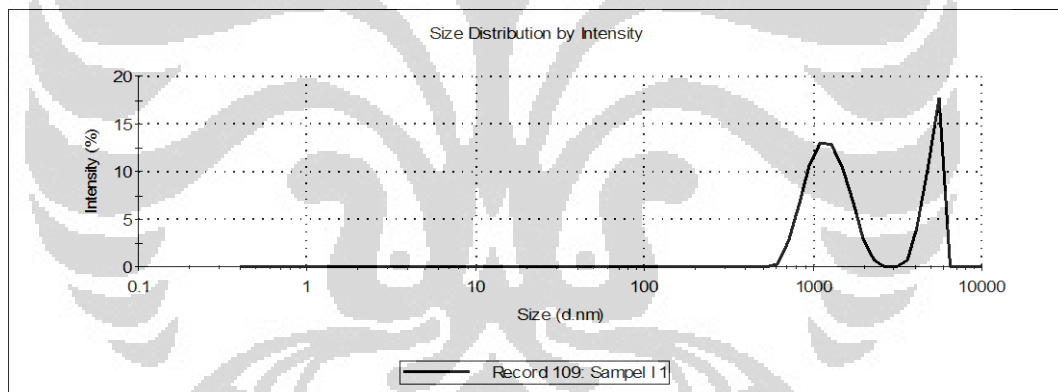


(lanjutan)



peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	1421	83	395.2	1694	70.2	601.0
2	4930	17	932.3	4536	29.8	877.0

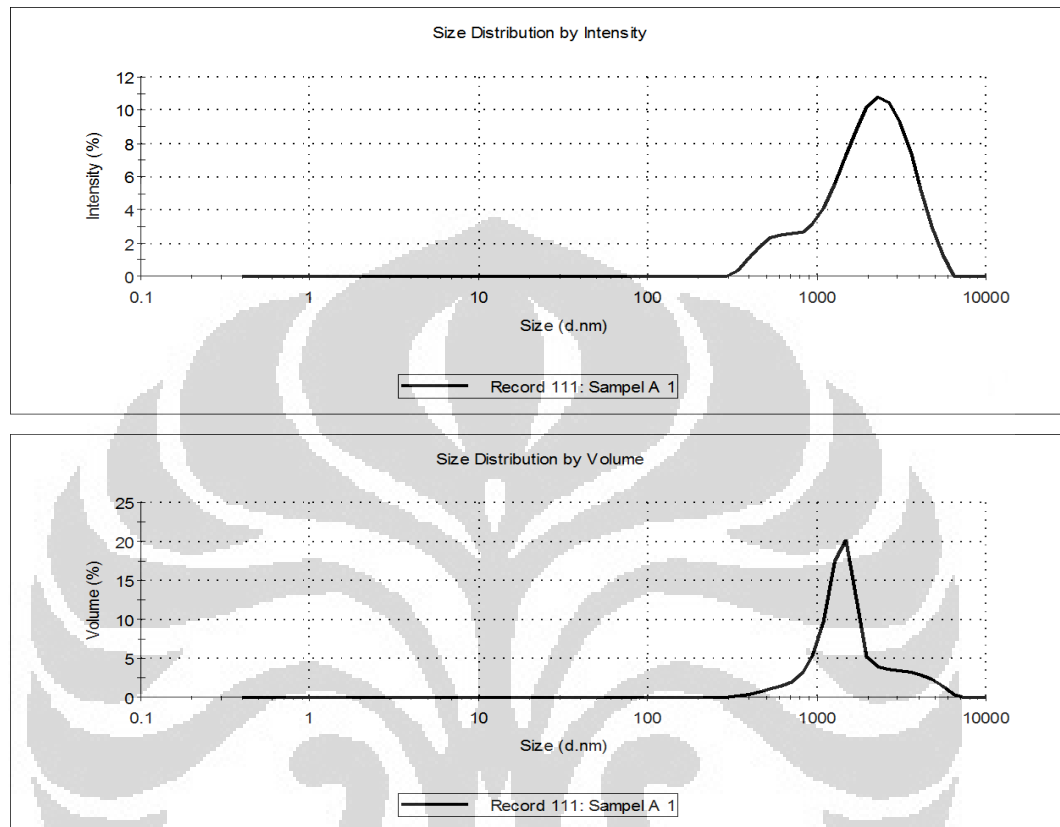
A.6. Hidroksiapatit menggunakan media aquabidestillata dengan proses kalsinasi dengan waktu = 180 menit



peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	1256	81	282.7	1241	67.1	341.7
2	5273	19	737.1	5099	32.9	554.4

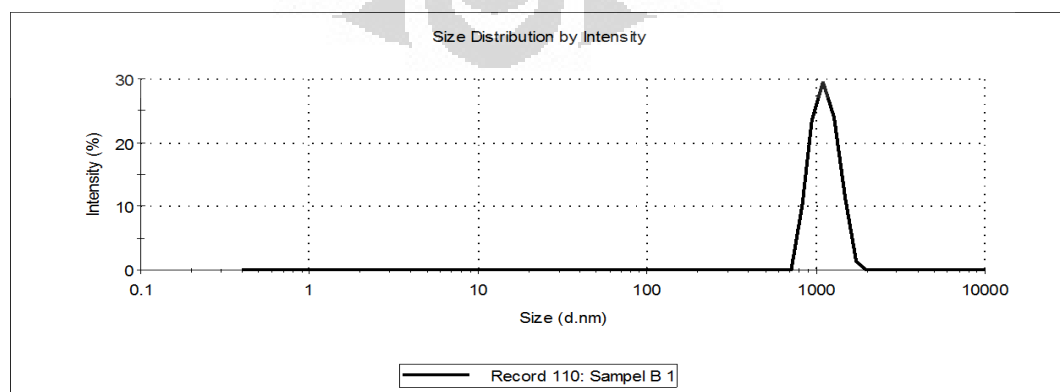
(lanjutan)

A.7. Hidroksiapatit menggunakan media etanol tanpa proses kalsinasi dengan waktu = 20 menit

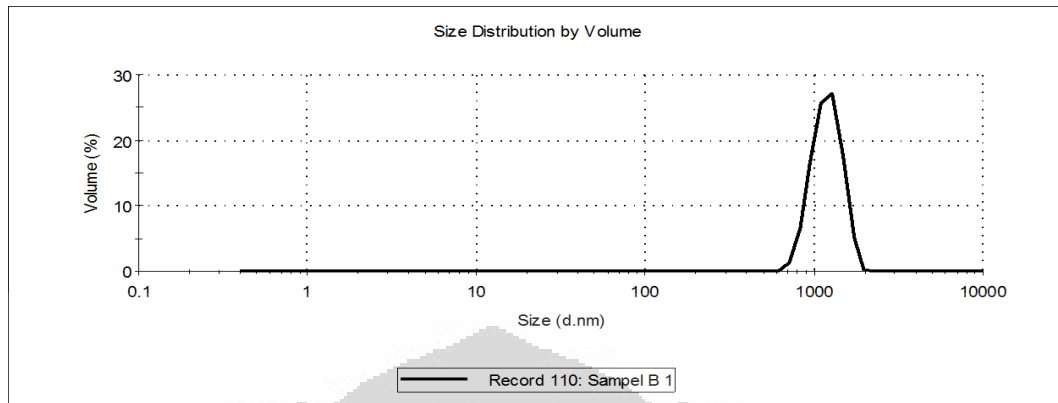


peak	Size (nm)	%vol	width	Size (nm)	%Intensity	width
1	1792	100	1056	2206	100	1154

A.8. Hidroksiapatit menggunakan media etanol tanpa proses kalsinasi dengan waktu = 40 menit

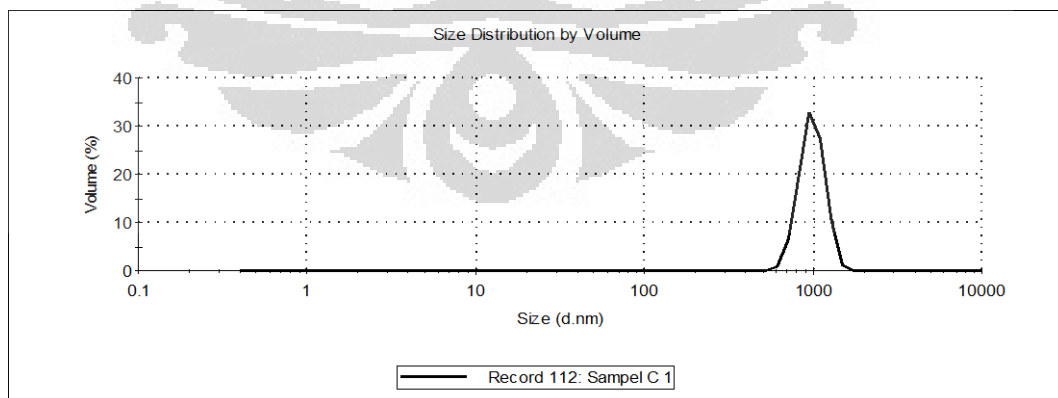
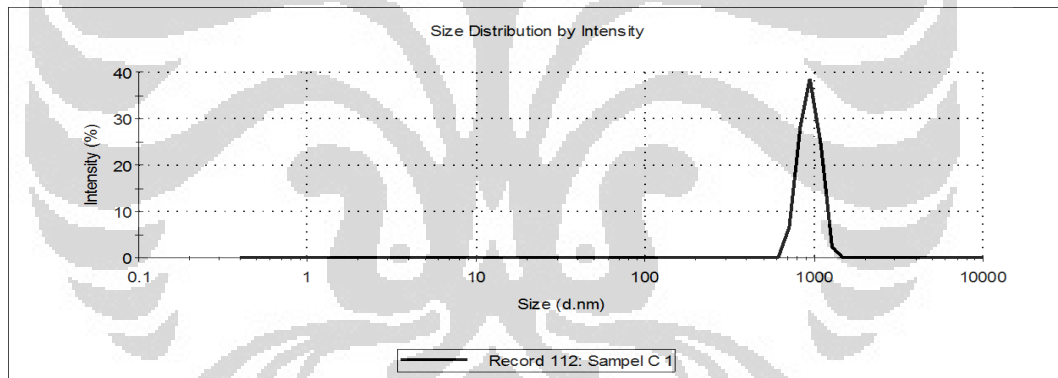


(lanjutan)



peak	Size (nm)	%vol	width	Size (nm)	%Intensity	width
1	1205	100	233.6	1134	100	202.2

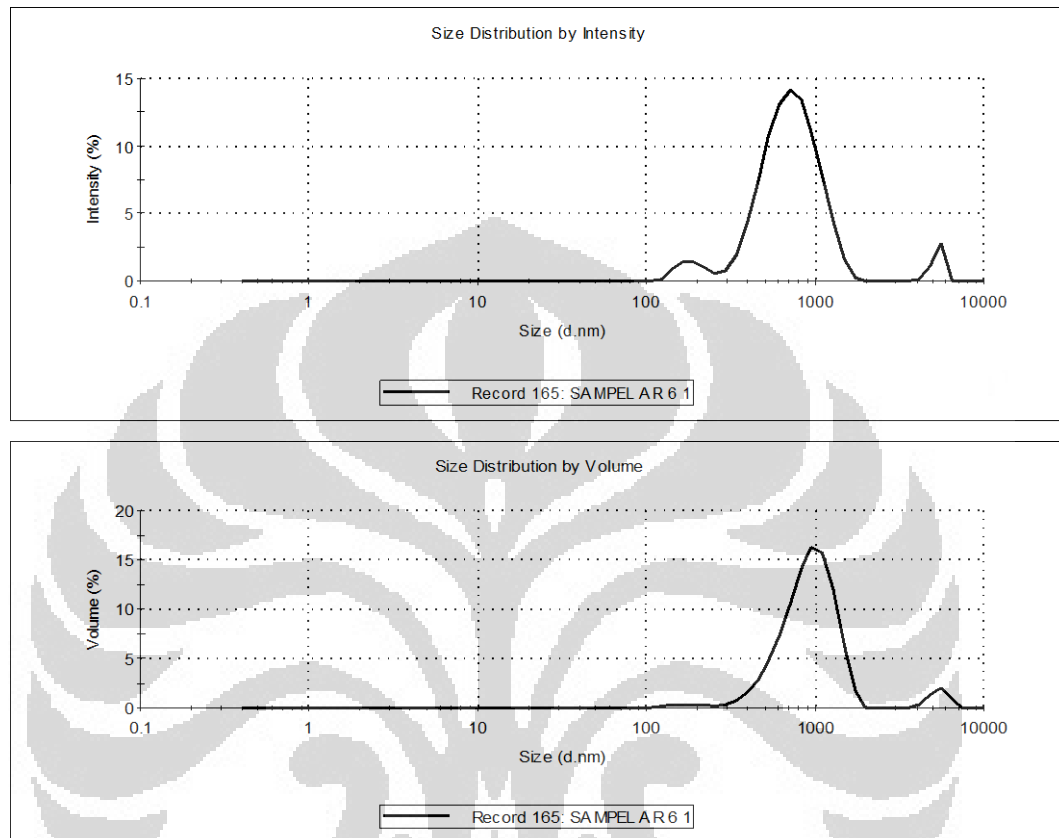
A.9. Hidroksiapatit menggunakan media etanol tanpa proses kalsinasi dengan waktu = 60 menit



peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	991.7	100	166.0	946.5	100	128.9

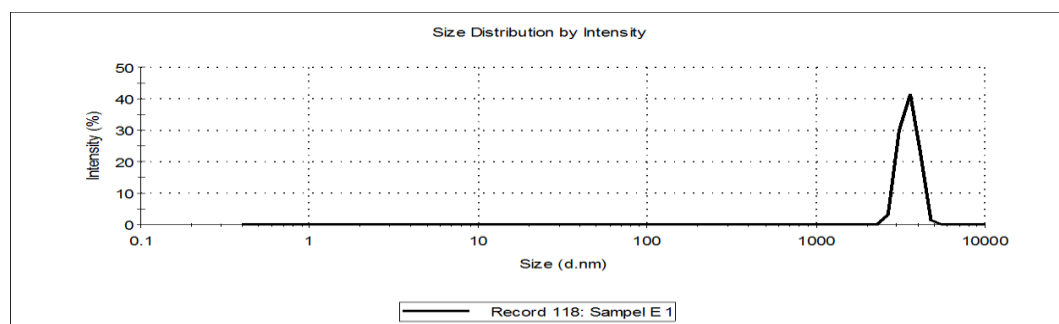
(lanjutan)

A.10. Hidroksiapatit menggunakan media etanol tanpa proses kalsinasi dengan waktu = 180 menit

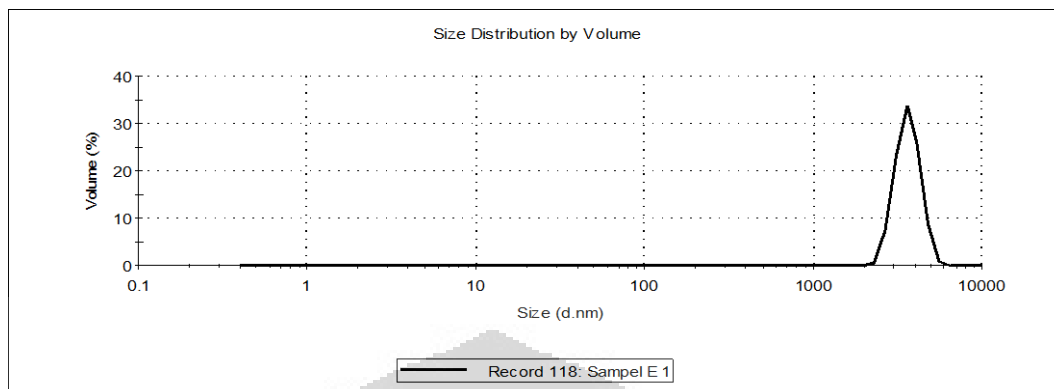


peak	Size (nm)	% Intensity	width	Size (nm)	% vol	width
1	750.1	90.9	264.6	945	94.2	302.6
2	185.7	5.2	35.19	185.6	1.4	39.05
3	5332	3.9	371.3	5431	4.3	650.4

A.11. Hidroksiapatit menggunakan media etanol dengan proses kalsinasi dengan waktu = 20 menit

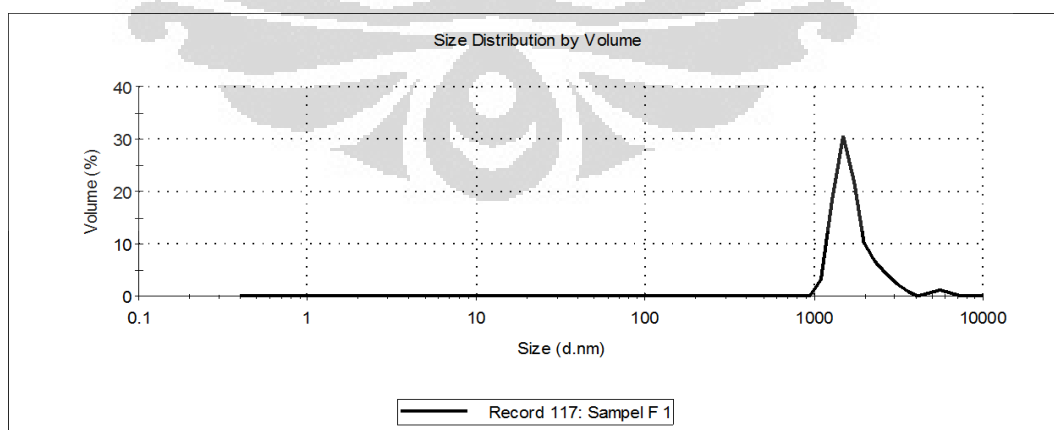
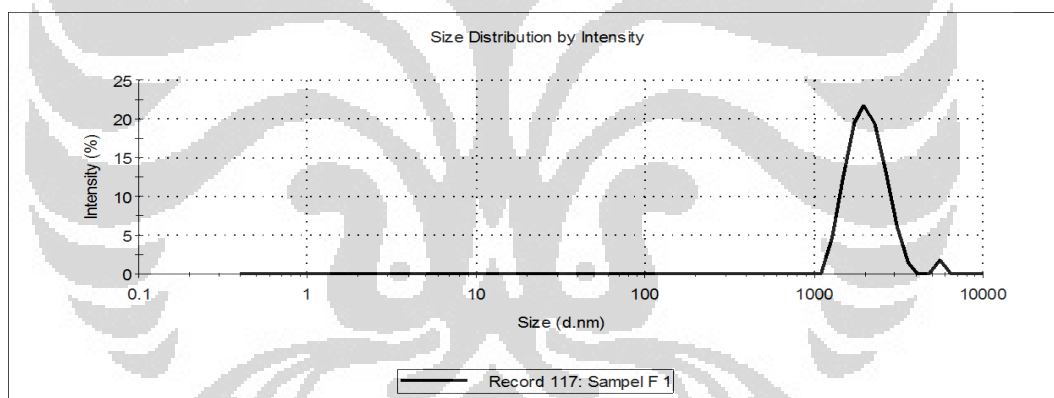


(lanjutan)



peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	3661	100	603.1	3559	100	444.2

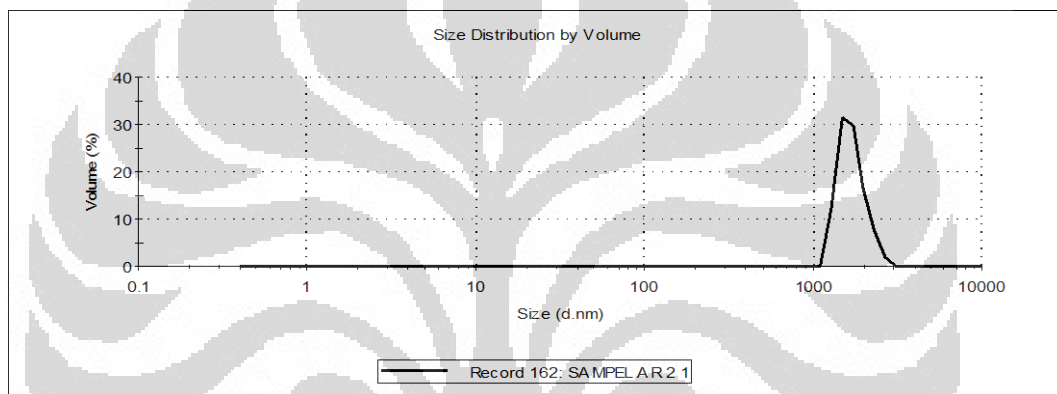
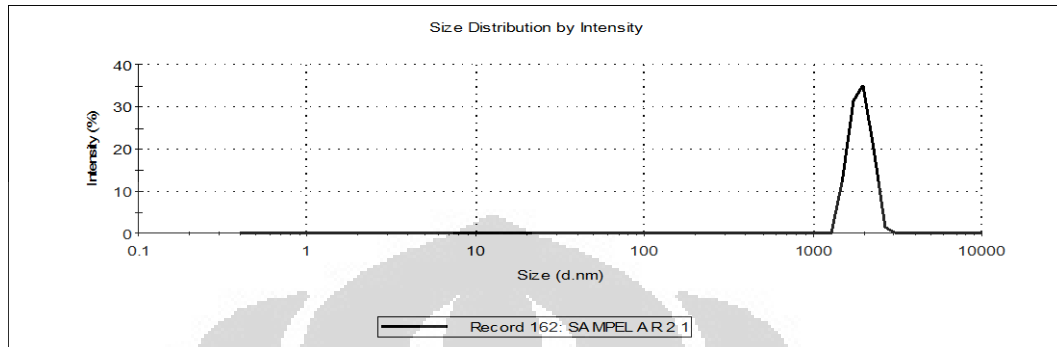
A.12. Hidroksiapatit menggunakan media etanol dengan proses kalsinasi dengan waktu = 40 menit



peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	1703	97.7	463.8	2080	98.1	504.6
2	5503	2.3	658.9	5560	1.9	0.00

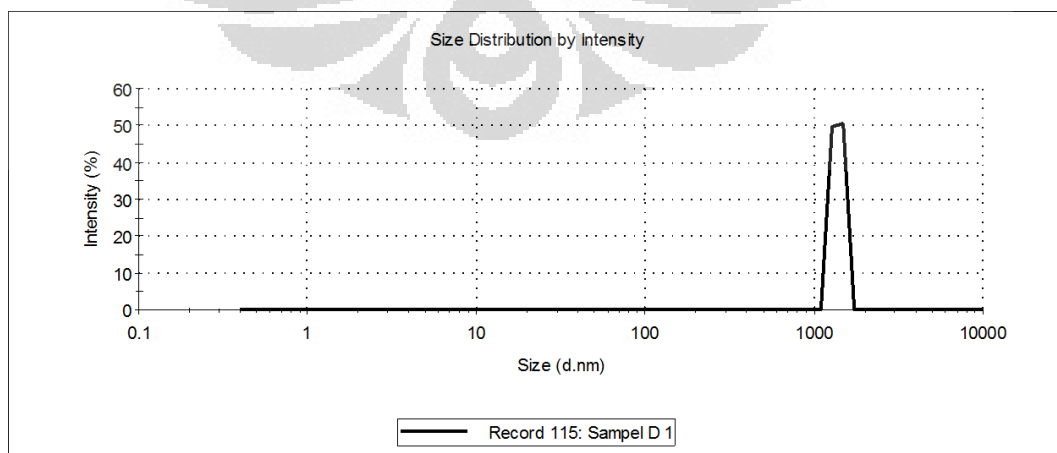
(lanjutan)

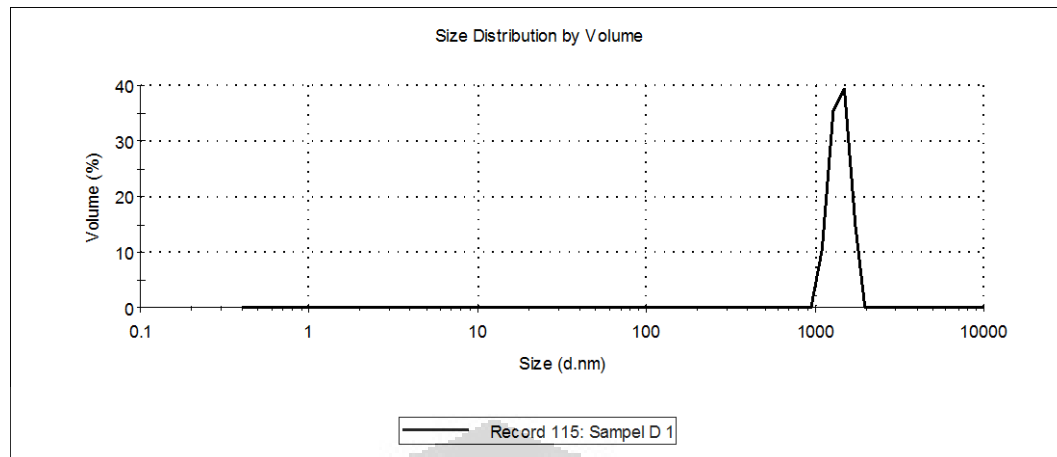
A.13. Hidroksiapatit menggunakan media etanol dengan proses kalsinasi dengan waktu = 60 menit



peak	Size (nm)	% Intensity	width	Size (nm)	% vol	width
1	1913	100	275	1701	100	315.7

A.14. Hidroksiapatit menggunakan media etanol dengan proses kalsinasi dengan waktu = 180 menit





peak	size	%vol	width	size	%Intensity	width
1	1406	100	177.5	1383	100	101.3



Lampiran .B. Data FTIR

B.1. Bahan Baku tulang sapi tanpa perlakuan kalsinasi

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
Thursday, May 31, 2012 11:39 AM

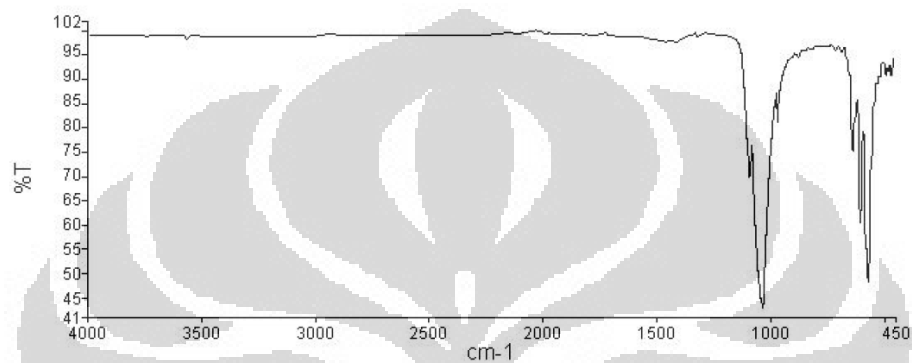
Report

Filename C:\Documents and Settings\dell\My Documents\CMPFA\31.05.2012 SPK 0708\AR-C2.sp

Sample Details

Instrument

Spectrum Graph



Name	Description
AR-C2	Sample 010 By Administrator Date Thursday, May 31 2012

Compare Result

B.2. Bahan Baku tulang sapi dengan perlakuan kalsinasi

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
Thursday, May 31, 2012 11:39 AM

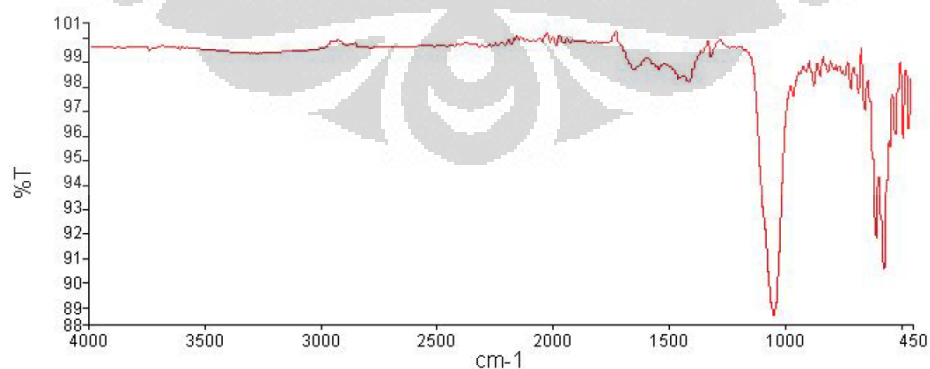
Report

Filename C:\Documents and Settings\dell\My Documents\CMPFA\31.05.2012 SPK 0708\AR-C1.sp

Sample Details

Instrument

Spectrum Graph



Name	Description
AR-C1	Sample 009 By Administrator Date Thursday, May 31 2012

Compare Result

(lanjutan)

B.3. Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media aquabides tanpa kalsinasi

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
Thursday, May 31, 2012 11:39 AM

Report

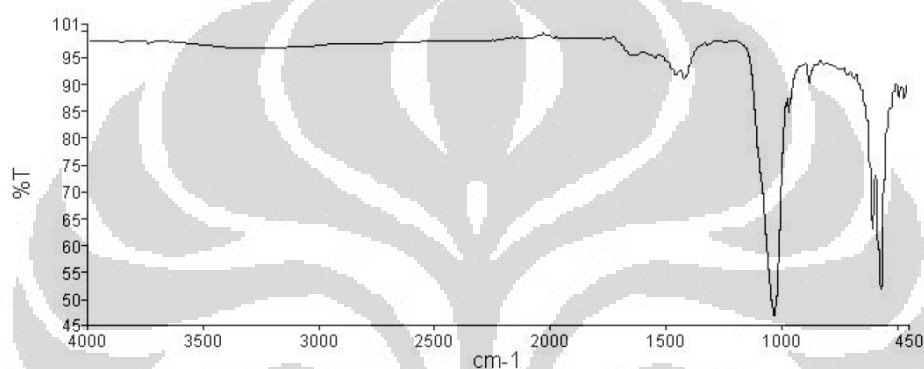
Filename

C:\Documents and Settings\dell\My Documents\CMPFA\31.05.2012 SPK 0708\AR-A6.sp

Sample Details

Instrument

Spectrum Graph

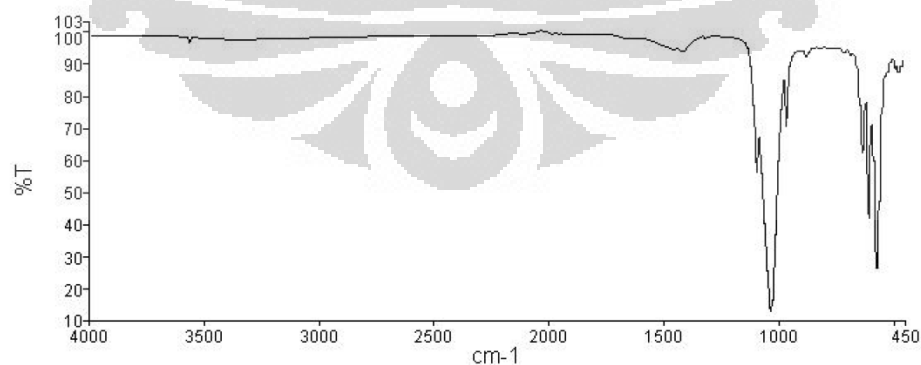


Name	Description
AR-A6	Sample 013 By Administrator Date Thursday, May 31 2012

Compare Result

B.4. Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media aquabides dengan kalsinasi

Spectrum Graph

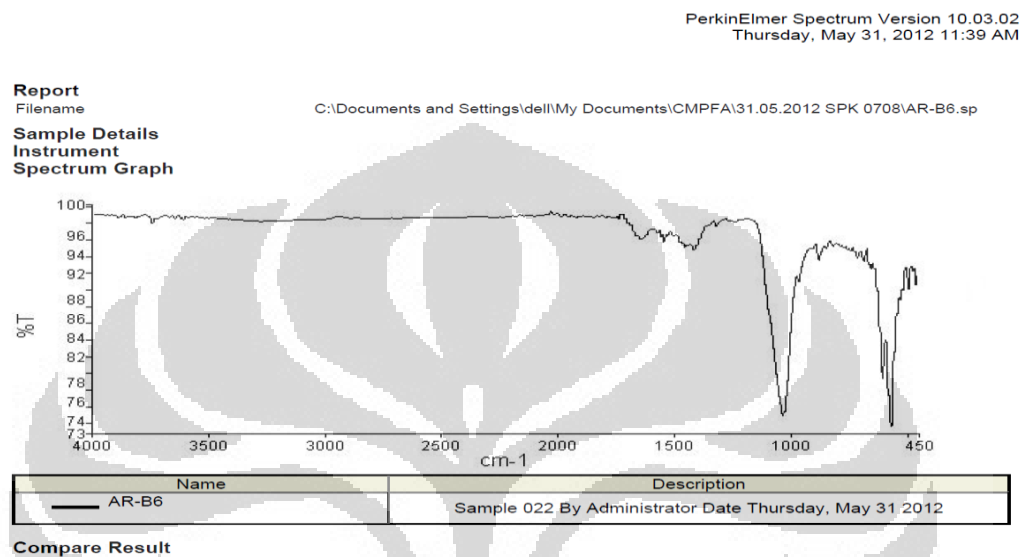


Name	Description
AR-A1	Sample 008 By Administrator Date Thursday, May 31 2012

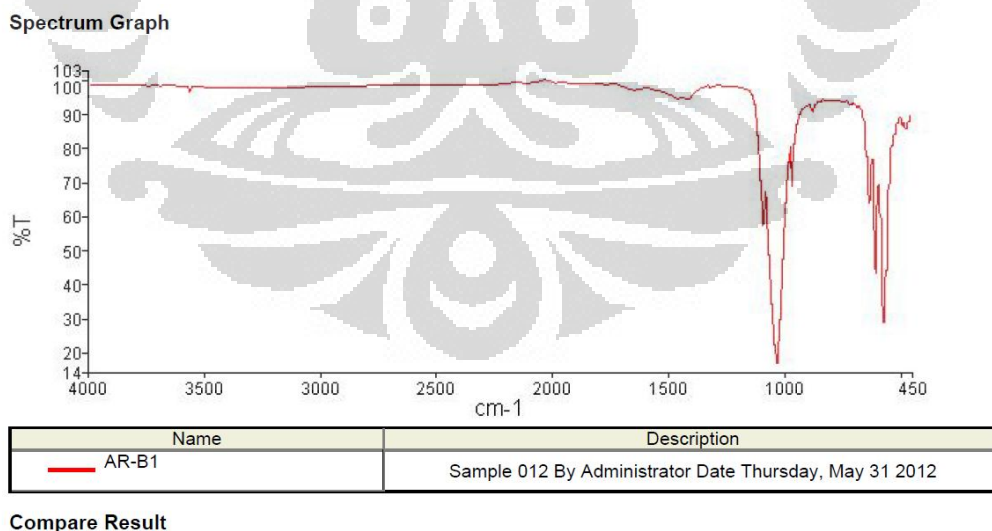
Compare Result

(lanjutan)

B.5. Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media etanol tanpa kalsinasi

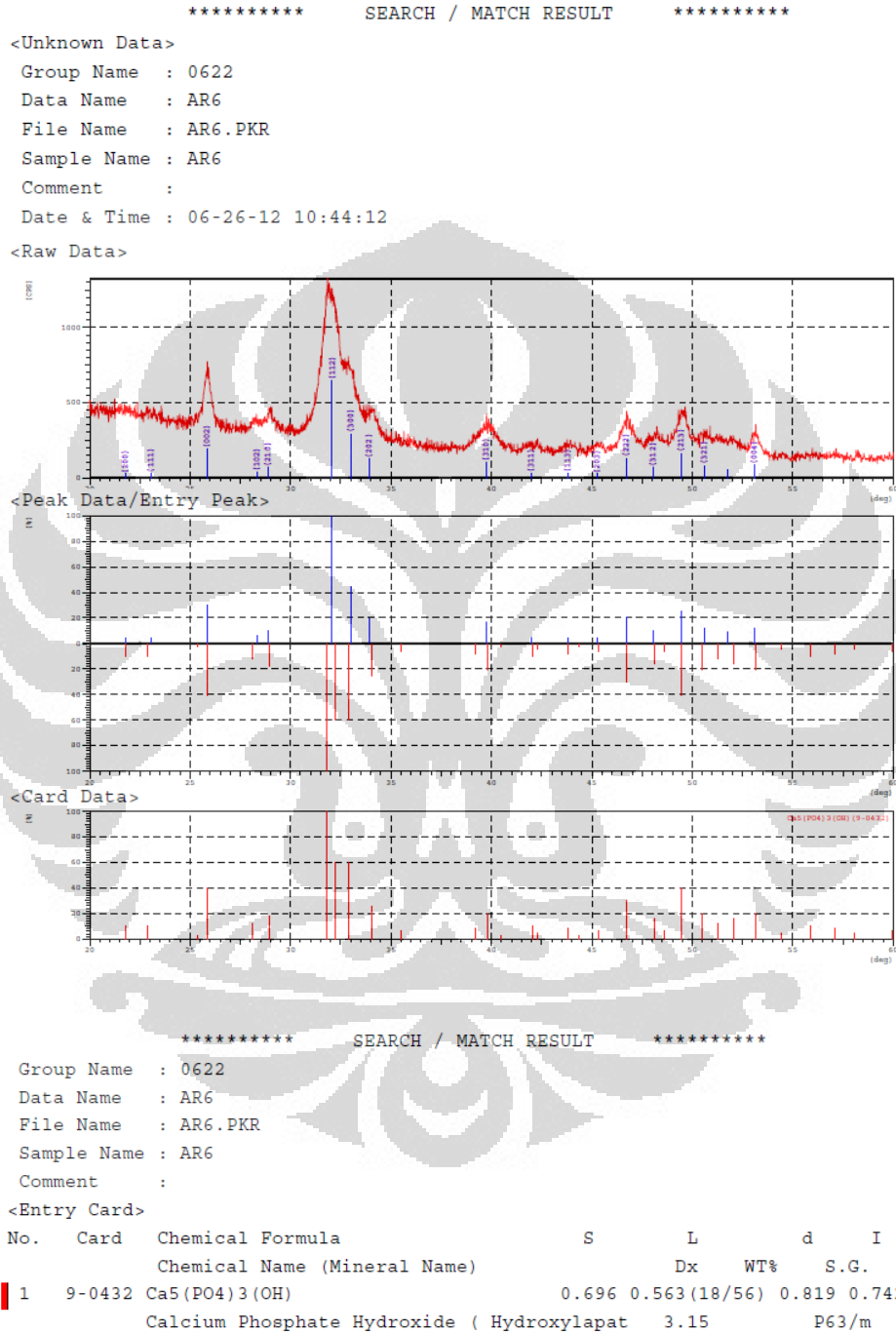


B.6. Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media etanol dengan kalsinasi



Lampiran .C. Data XRD

C.1 Bahan Baku tulang sapi tanpa perlakuan kalsinasi



(lanjutan)

*** Basic Data Process ***

Group : 0622
Data : AR6

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	6	32.0700	2.78867	100	1.22000	386	20780
2	7	33.0200	2.71058	44	0.82660	171	6307
3	3	25.8390	3.44527	30	0.61400	115	3742

# Peak Data List							
peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)	
1	21.7700	4.07915	4	0.90000	14	596	
2	23.0700	3.85215	4	0.70000	15	624	
3	25.8390	3.44527	30	0.61400	115	3742	
4	28.3200	3.14883	6	0.62000	23	643	
5	28.9033	3.08660	10	0.80670	39	1461	
6	32.0700	2.78867	100	1.22000	386	20780	
7	33.0200	2.71058	44	0.82660	171	6307	
8	33.9400	2.63918	19	0.86660	73	3729	
9	39.7367	2.26652	16	1.10000	60	3480	
10	41.9800	2.15044	4	0.72000	16	591	
11	43.8000	2.06522	4	0.56000	17	473	
12	45.2666	2.00165	4	0.49330	14	378	
13	46.7325	1.94222	20	0.77500	76	3011	
14	48.0800	1.89089	10	0.90000	39	2001	
15	49.4758	1.84076	25	0.77830	96	4846	
16	50.6200	1.80181	12	0.00000	46	0	
17	51.7400	1.76540	9	1.32000	33	3145	
18	53.0966	1.72345	12	0.64670	48	1529	

*** Basic Data Process ***

Data Information

Group : 0622
Data : AR6
Sample Name : AR6
Comment :
Date & Time : 06-26-12 10:44:12

Measurement Condition

X-ray tube
target : Cu
voltage : 40.0 (kV)
current : 30.0 (mA)

Slits
Auto Slit : not Used
divergence slit : 1.00000 (deg)
scatter slit : 1.00000 (deg)
receiving slit : 0.30000 (mm)

Scanning
drive axis : Theta-2Theta
scan range : 20.0000 - 60.0000 (deg)
scan mode : Continuous Scan
scan speed : 2.0000 (deg/min)
sampling pitch : 0.0200 (deg)
preset time : 0.60 (sec)

Data Process Condition

Smoothing [AUTO]
smoothing points : 51
B.G.Subtraction [AUTO]
sampling points : 51
repeat times : 30
Kal-a2 Separate [MANUAL]
Kal a2 ratio : 50 (%)
Peak Search [AUTO]
differential points : 51
FWHM threshold : 0.050 (deg)
intensity threshold : 30 (par mil)
FWHM ratio (n-1)/n : 2
System error Correction [NO]
Precise peak Correction [NO]

(lanjutan)

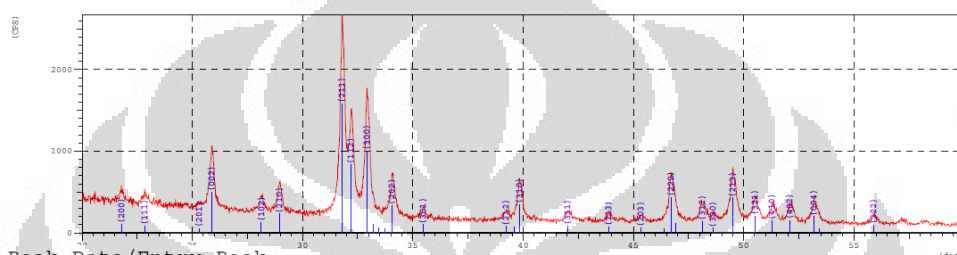
C.2 Bahan Baku tulang sapi dengan perlakuan kalsinasi

***** SEARCH / MATCH RESULT *****

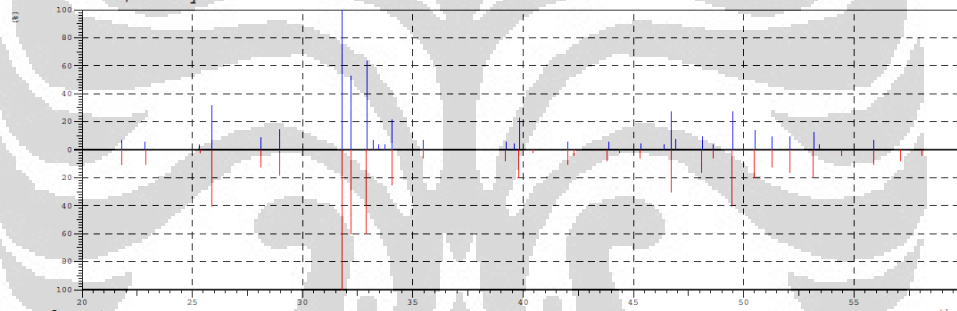
<Unknown Data>

Group Name : 0622
 Data Name : AR5
 File Name : AR5.PKR
 Sample Name : AR5
 Comment :
 Date & Time : 06-26-12 10:20:16

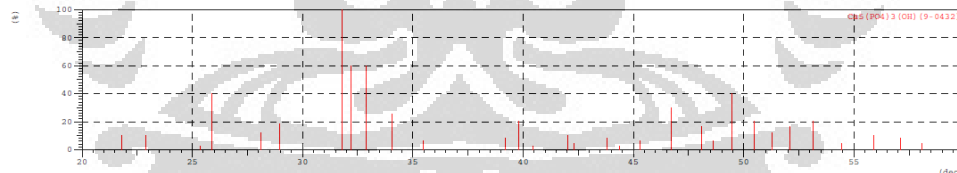
<Raw Data>



<Peak Data/Entry Peak>



<Card Data>



***** SEARCH / MATCH RESULT *****

Group Name : 0622
 Data Name : AR5
 File Name : AR5.PKR
 Sample Name : AR5
 Comment :

<Entry Card>

No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)	Dx		WT%	S.G.	
1	9-0432	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	0.811	0.813 (26/56)	0.957	0.823	0.640
		Calcium Phosphate Hydroxide (Hydroxylapat	3.15		P63/m		

(lanjutan)

*** Basic Data Process ***

Group : 0622
Data : AR5

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	7	31.7877	2.81279	100	0.24240	948	13203
2	9	32.9159	2.71891	63	0.23610	598	7882
3	8	32.2000	2.77771	52	0.24140	497	7933

# Peak Data List							
peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)	Int
1	21.7803	4.07724	6	0.21530	58	856	
2	22.8466	3.88930	5	0.25330	46	838	
3	25.3200	3.51470	3	0.28000	28	593	
4	25.8705	3.44115	31	0.23060	296	4104	
5	28.1296	3.16971	8	0.21270	74	1048	
6	28.9493	3.08180	14	0.22730	136	2006	
7	31.7877	2.81279	100	0.24240	948	13203	
8	32.2000	2.77771	52	0.24140	497	7933	
9	32.9159	2.71891	63	0.23610	598	7882	
10	33.2200	2.69472	6	0.17340	56	936	
11	33.4282	2.67841	3	0.12850	33	222	
12	33.7200	2.65589	3	0.19340	30	370	
13	34.0667	2.62965	21	0.22280	196	2669	
14	35.4664	2.52901	6	0.19070	56	832	
15	39.2260	2.29485	5	0.26800	45	695	
16	39.5800	2.27513	4	0.13720	42	386	
17	39.8264	2.26162	22	0.23350	207	2724	
18	42.0183	2.14857	5	0.30330	48	896	
19	43.8697	2.06210	5	0.23550	43	755	
20	45.3391	1.99862	4	0.25170	35	617	
21	46.4000	1.95536	3	0.12800	29	379	
22	46.7054	1.94329	27	0.23230	259	2834	
23	46.9200	1.93490	7	0.13420	67	738	
24	48.1283	1.88911	9	0.31670	82	1294	
25	48.6200	1.87114	3	0.16000	32	262	
26	49.4924	1.84018	27	0.25940	253	3941	
27	50.5053	1.80563	13	0.21430	121	1588	
28	51.2973	1.77959	9	0.24970	84	1168	
29	52.1078	1.75380	9	0.26440	89	1249	
30	53.1912	1.72061	12	0.23580	116	1478	
31	53.4200	1.71378	3	0.13140	28	310	
32	55.8889	1.64378	6	0.20440	54	670	
33	59.8800	1.54340	4	0.17000	37	498	

*** Basic Data Process ***

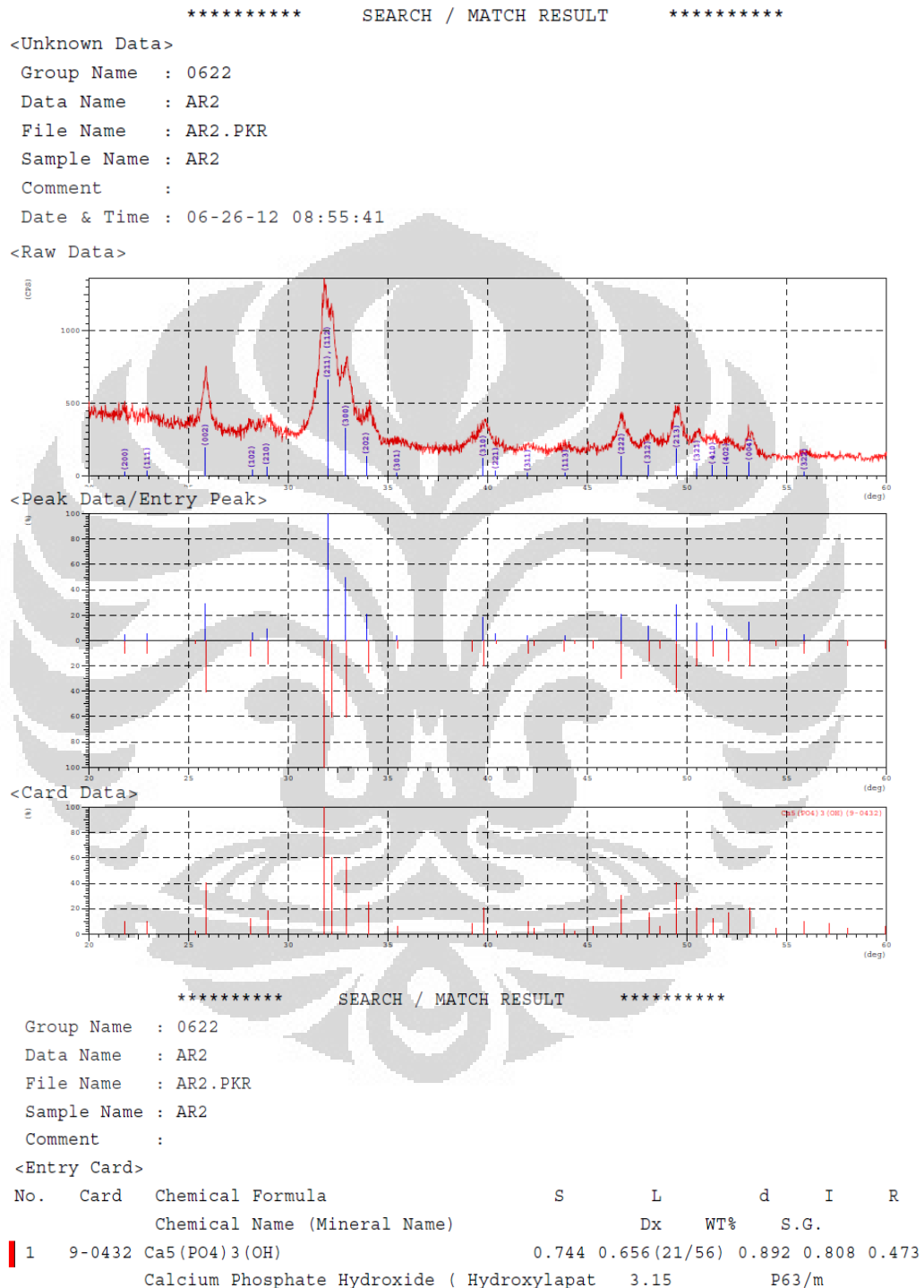
Data Information
Group : 0622
Data : AR5
Sample Name : AR5
Comment :
Date & Time : 06-26-12 10:20:16

Measurement Condition
X-ray tube
target : Cu
voltage : 40.0 (kV)
current : 30.0 (mA)
Slits
Auto Slit : not Used
divergence slit : 1.00000 (deg)
scatter slit : 1.00000 (deg)
receiving slit : 0.30000 (mm)
Scanning
drive axis : Theta-2Theta
scan range : 20.0000 - 60.0000 (deg)
scan mode : Continuous Scan
scan speed : 2.0000 (deg/min)
sampling pitch : 0.0200 (deg)
preset time : 0.60 (sec)

Data Process Condition
Smoothing [AUTO]
smoothing points : 15
B.G.Subtraction [AUTO]
sampling points : 17
repeat times : 30
Kal-a2 Separate [MANUAL]
Kal a2 ratio : 50 (%)
Peak Search [AUTO]
differential points : 13
FWHM threshold : 0.050 (deg)
intensity threshold : 30 (par mil)
FWHM ratio (n-1)/n : 2
System error Correction [NO]
Precise peak Correction [NO]

(lanjutan)

C.3 Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media aquabides tanpa kalsinasi



(lanjutan)

*** Basic Data Process ***

Group : 0622
Data : AR2

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	6	31.9769	2.79658	100	1.02890	396	18528
2	7	32.8600	2.72341	49	0.84000	195	7570
3	3	25.8457	3.44439	29	0.58860	115	3865

# Peak Data List							
peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)	
1	21.8050	4.07268	4	0.65000	15	522	
2	22.9325	3.87493	5	0.66500	18	783	
3	25.8457	3.44439	29	0.58860	115	3865	
4	28.1800	3.16415	6	0.69340	24	719	
5	28.9150	3.08537	9	0.79000	35	1324	
6	31.9769	2.79658	100	1.02890	396	18528	
7	32.8600	2.72341	49	0.84000	195	7570	
8	33.9200	2.64069	20	0.87000	79	3600	
9	35.4300	2.53153	3	0.62000	12	433	
10	39.7550	2.26552	18	0.87000	70	3083	
11	40.4000	2.23083	5	0.58000	20	699	
12	42.0000	2.14947	3	0.52000	12	342	
13	43.9000	2.06074	3	0.48000	12	337	
14	46.6970	1.94362	20	0.70600	80	3329	
15	48.0400	1.89237	11	0.64000	42	1803	
16	49.4800	1.84062	28	0.70000	110	5055	
17	50.4800	1.80647	13	0.00000	52	0	
18	51.2600	1.78080	11	0.00000	42	0	
19	51.9800	1.75782	9	0.92000	37	2111	
20	53.1200	1.72275	14	0.56000	56	1646	
21	55.8850	1.64388	4	0.63000	14	613	

*** Basic Data Process ***

Data Information

Group : 0622
Data : AR2
Sample Name : AR2
Comment :
Date & Time : 06-26-12 08:55:41

Measurement Condition

X-ray tube
target : Cu
voltage : 40.0 (kV)
current : 30.0 (mA)

Slits
Auto Slit : not Used
divergence slit : 1.00000 (deg)
scatter slit : 1.00000 (deg)
receiving slit : 0.30000 (mm)

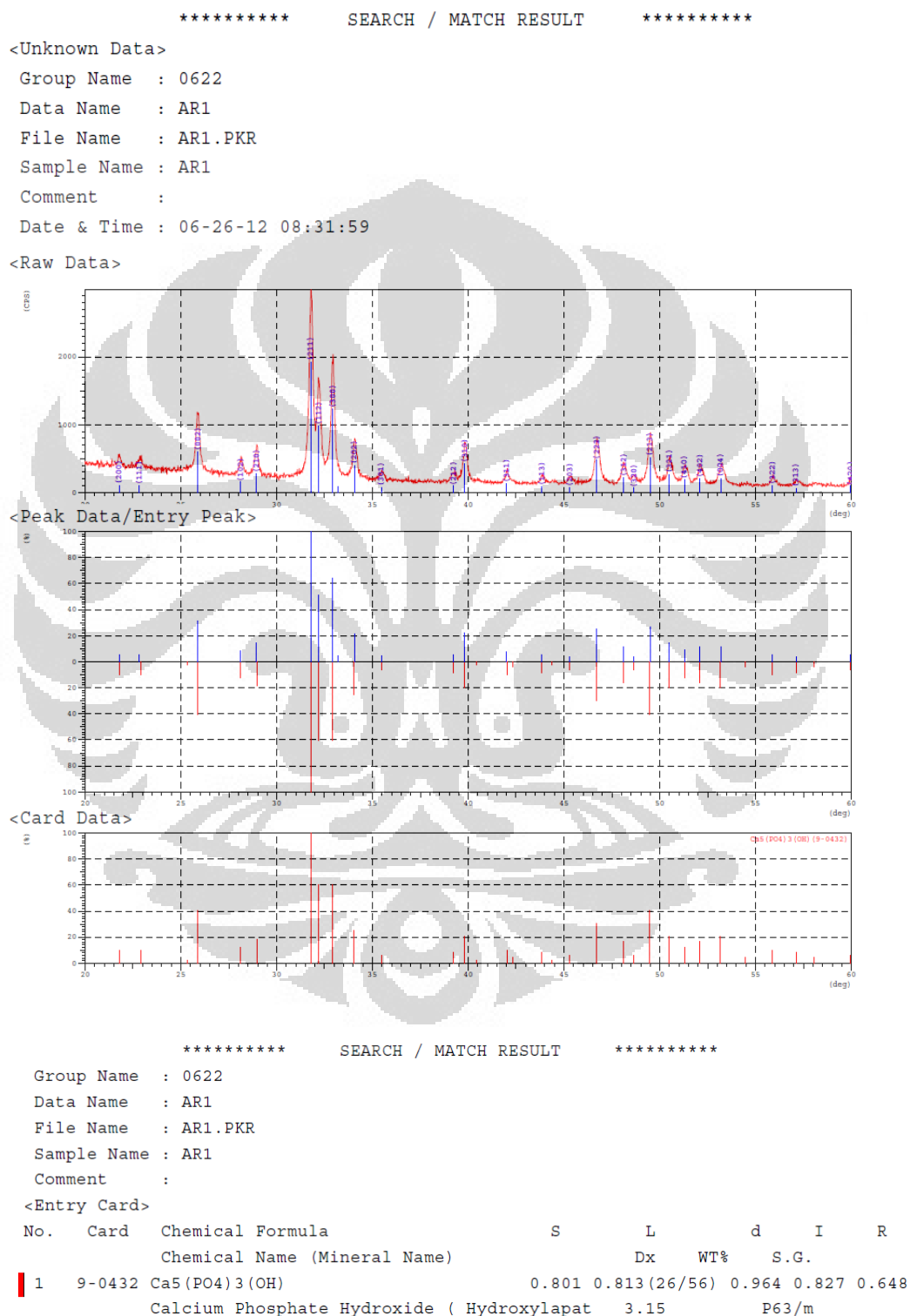
Scanning
drive axis : Theta-2Theta
scan range : 20.0000 - 60.0000 (deg)
scan mode : Continuous Scan
scan speed : 2.0000 (deg/min)
sampling pitch : 0.0200 (deg)
preset time : 0.60 (sec)

Data Process Condition

Smoothing [AUTO]
smoothing points : 47
B.G.Subtraction [AUTO]
sampling points : 51
repeat times : 30
Kal-a2 Separate [MANUAL]
Kal a2 ratio : 50 (%)
Peak Search [AUTO]
differential points : 51
FWHM threshold : 0.050 (deg)
intensity threshold : 30 (par mil)
FWHM ratio (n-1)/n : 2
System error Correction [NO]
Precise peak Correction [NO]

(lanjutan)

C.4 Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media aquabides dengan kalsinasi



(lanjutan)

*** Basic Data Process ***

Group : 0622
Data : AR1

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	6	31.7752	2.81387	100	0.21290	1153	14324
2	8	32.9100	2.71939	64	0.19630	740	8415
3	7	32.1727	2.78001	51	0.24690	587	8496

# Peak Data List							
peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)	
1	21.7727	4.07865	5	0.17210	62	766	
2	22.8360	3.89109	5	0.29600	62	1303	
3	25.8625	3.44219	31	0.22160	360	5271	
4	28.1307	3.16959	8	0.22140	89	1235	
5	28.9235	3.08449	14	0.21910	166	2065	
6	31.7752	2.81387	100	0.21290	1153	14324	
7	32.1727	2.78001	51	0.24690	587	8496	
8	32.9100	2.71939	64	0.19630	740	8415	
9	33.2200	2.69472	4	0.15200	49	832	
10	34.0602	2.63014	21	0.22710	237	3240	
11	35.4705	2.52873	4	0.30770	46	908	
12	39.2116	2.29566	5	0.32330	56	1185	
13	39.8156	2.26221	22	0.21640	252	3244	
14	42.0070	2.14912	7	0.17410	80	992	
15	43.8534	2.06282	5	0.18110	53	660	
16	45.3052	2.00004	3	0.25620	39	615	
17	46.7063	1.94325	25	0.24970	286	4358	
18	48.1027	1.89005	11	0.22910	128	1760	
19	48.6333	1.87066	3	0.21330	38	479	
20	49.4909	1.84024	26	0.24950	305	4277	
21	50.5053	1.80563	14	0.19320	159	1791	
22	51.2957	1.77965	9	0.21740	108	1268	
23	52.0995	1.75406	11	0.19500	123	1487	
24	53.1900	1.72064	11	0.30000	123	2049	
25	55.8885	1.64379	5	0.21200	62	810	
26	57.1167	1.61133	3	0.22000	35	486	
27	59.9600	1.54153	5	0.20000	56	433	

*** Basic Data Process ***

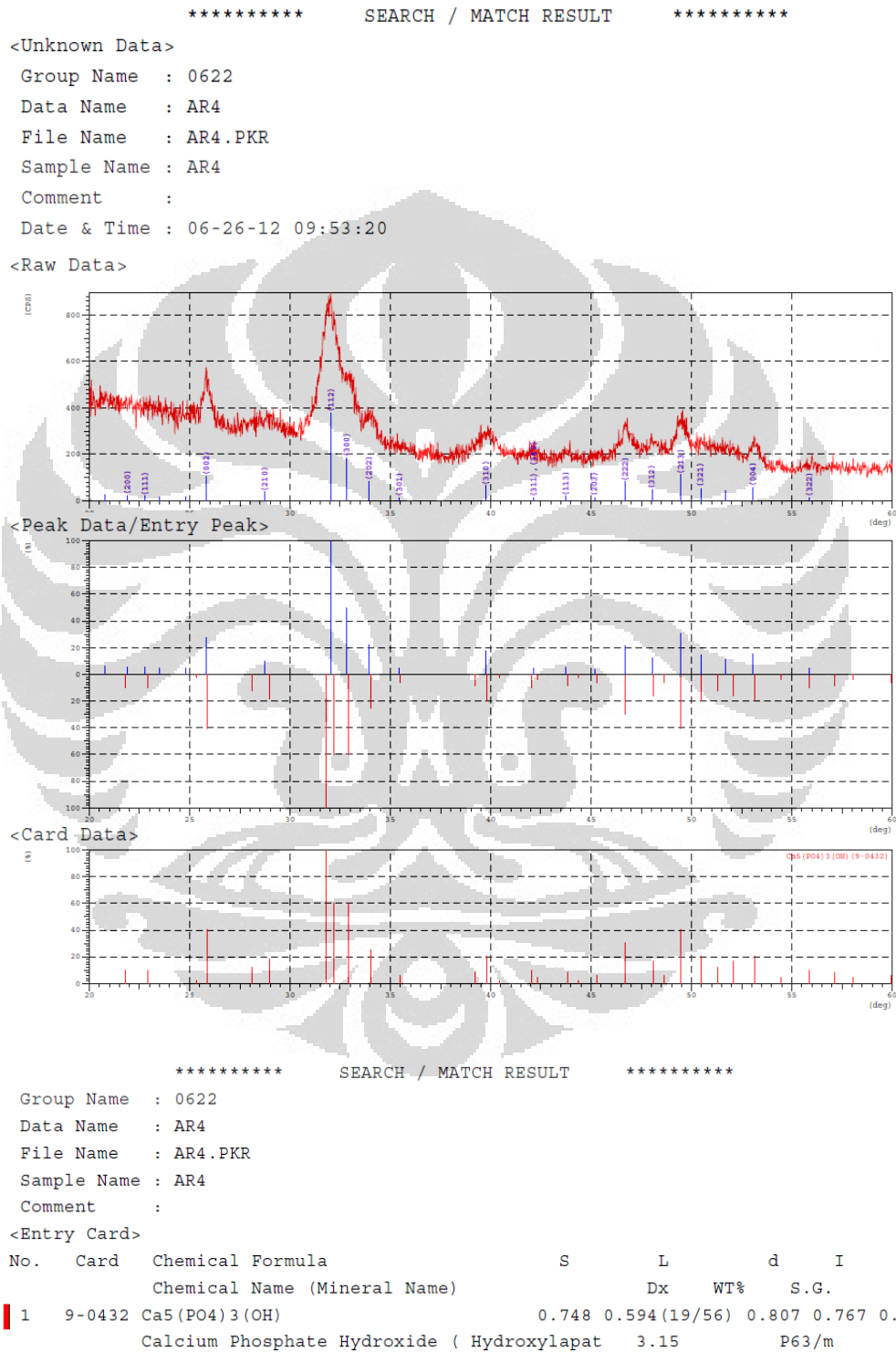
Data Information
Group : 0622
Data : AR1
Sample Name : AR1
Comment :
Date & Time : 06-26-12 08:31:59

Measurement Condition
X-ray tube
target : Cu
voltage : 40.0 (kV)
current : 30.0 (mA)
Slits
Auto Slit : not Used
divergence slit : 1.00000 (deg)
scatter slit : 1.00000 (deg)
receiving slit : 0.30000 (mm)
Scanning
drive axis : Theta-2Theta
scan range : 20.0000 - 60.0000 (deg)
scan mode : Continuous Scan
scan speed : 2.0000 (deg/min)
sampling pitch : 0.0200 (deg)
preset time : 0.60 (sec)

Data Process Condition
Smoothing [AUTO]
smoothing points : 13
B.G.Subtraction [AUTO]
sampling points : 15
repeat times : 30
Kal-a2 Separate [MANUAL]
Kal a2 ratio : 50 (%)
Peak Search [AUTO]
differential points : 13
FWHM threshold : 0.050 (deg)
intensity threshold : 30 (par mil)
FWHM ratio (n-1)/n : 2
System error Correction [NO]
Precise peak Correction [NO]

(lanjutan)

C.5 Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media etanol tanpa kalsinasi



(lanjutan)

*** Basic Data Process ***

Group : 0622
Data : AR4

Strongest 3 peaks

no.	peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	8	32.0450	2.79079	100	1.23000	226	11391
2	9	32.8200	2.72664	49	1.10000	111	4855
3	18	49.4716	1.84091	30	0.79670	67	3144

Peak Data List

peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	20.8000	4.26714	6	0.84000	14	618
2	21.9100	4.05340	5	0.62000	12	403
3	22.7600	3.90391	5	0.32000	11	221
4	23.4800	3.78580	4	0.68000	10	478
5	24.8200	3.58436	4	0.36000	10	300
6	25.8283	3.44667	27	0.67670	62	2261
7	28.7400	3.10376	10	1.36000	22	1791
8	32.0450	2.79079	100	1.23000	226	11391
9	32.8200	2.72664	49	1.10000	111	4855
10	33.9400	2.63918	22	0.84000	49	2124
11	35.4500	2.53015	4	0.98000	8	476
12	39.7450	2.26607	17	1.09000	38	2309
13	42.1300	2.14313	4	0.38000	8	204
14	43.7400	2.06791	5	0.48000	11	291
15	45.1800	2.00529	3	0.32000	7	159
16	46.7100	1.94311	21	0.82000	48	2046
17	48.0400	1.89237	12	1.20000	27	1588
18	49.4716	1.84091	30	0.79670	67	3144
19	50.4600	1.80714	14	0.00000	32	0
20	51.7000	1.76668	11	1.36000	25	2369
21	53.0800	1.72395	15	0.64000	35	1233
22	55.8900	1.64375	4	0.58000	8	365

*** Basic Data Process ***

Data Information

Group : 0622
Data : AR4
Sample Name : AR4
Comment :
Date & Time : 06-26-12 09:53:20

Measurement Condition

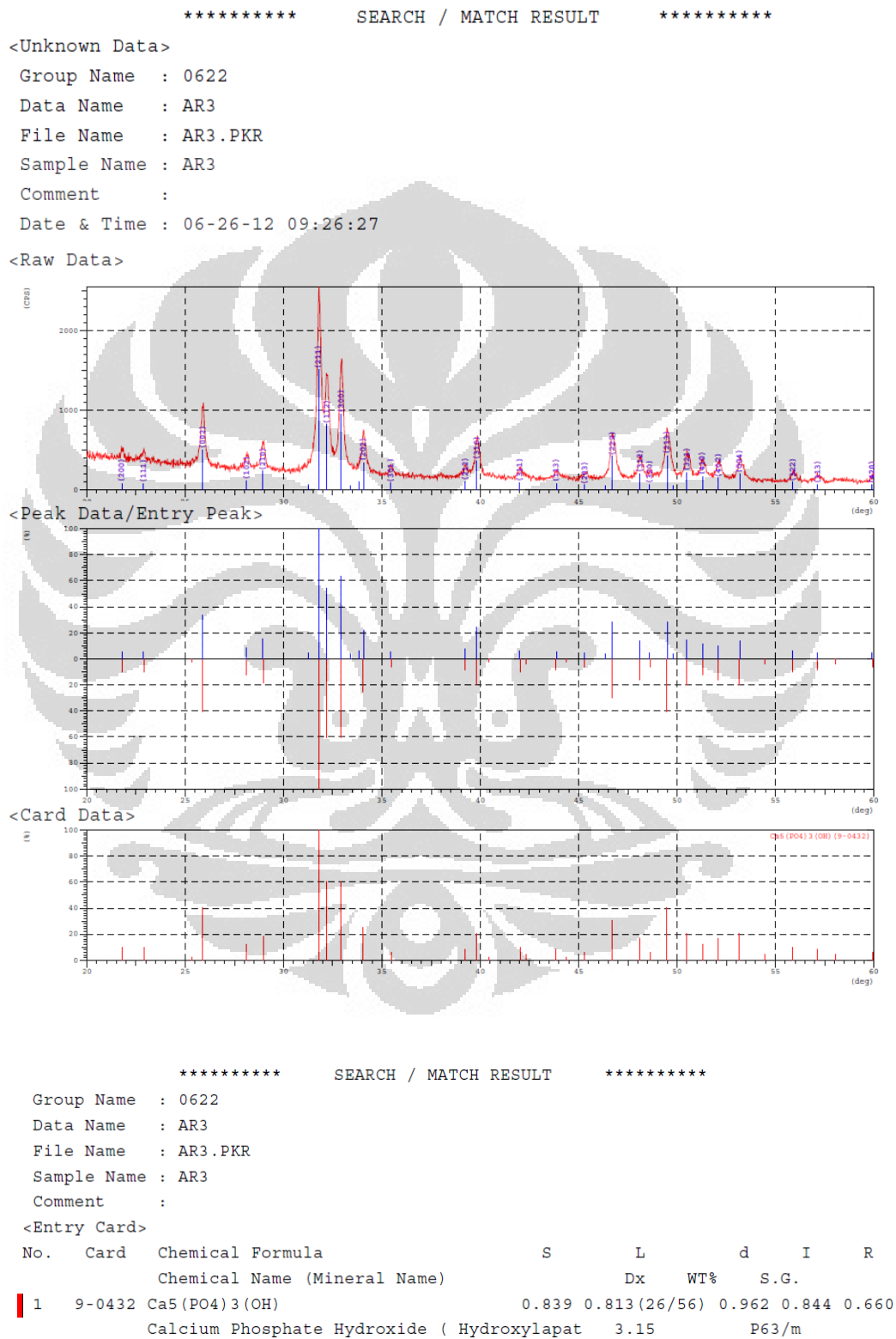
X-ray tube
target : Cu
voltage : 40.0 (kV)
current : 30.0 (mA)
Slits
Auto Slit : not Used
divergence slit : 1.00000 (deg)
scatter slit : 1.00000 (deg)
receiving slit : 0.30000 (mm)
Scanning
drive axis : Theta-2Theta
scan range : 20.0000 - 60.0000 (deg)
scan mode : Continuous Scan
scan speed : 2.0000 (deg/min)
sampling pitch : 0.0200 (deg)
preset time : 0.60 (sec)

Data Process Condition

Smoothing [AUTO]
smoothing points : 51
B.G.Subtraction [AUTO]
sampling points : 51
repeat times : 30
Kal-a2 Separate [MANUAL]
Kal a2 ratio : 50 (%)
Peak Search [AUTO]
differential points : 51
FWHM threshold : 0.050 (deg)
intensity threshold : 30 (par mil)
FWHM ratio (n-1)/n : 2
System error Correction [NO]
Precise peak Correction [NO]

(lanjutan)

C.6 Hidroksiapatit dengan metode kombinasi ultrasonik dan *spray drying* dengan menggunakan media etanol dengan kalsinasi



(lanjutan)

*** Basic Data Process ***

Group : 0622
Data : AR3

Strongest 3 peaks

no. peak	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	7	31.7842	2.81309	100	0.24040	904
2	9	32.9160	2.71891	63	0.23060	571
3	8	32.1800	2.77939	54	0.27820	492

Peak Data List

peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	21.7771	4.07784	5	0.19430	46	549
2	22.8712	3.88518	5	0.22250	46	836
3	25.8709	3.44109	33	0.23810	299	4526
4	28.1218	3.17057	8	0.22140	68	884
5	28.9366	3.08312	15	0.23330	137	1866
6	31.2600	2.85906	4	0.20000	35	1125
7	31.7842	2.81309	100	0.24040	904	11850
8	32.1800	2.77939	54	0.27820	492	7875
9	32.9160	2.71891	63	0.23060	571	7706
10	33.4000	2.68060	3	0.20000	31	706
11	33.8400	2.64675	6	0.16000	54	549
12	34.0560	2.63046	22	0.22590	203	2548
13	35.4480	2.53029	5	0.20400	48	612
14	39.2140	2.29552	7	0.21200	60	998
15	39.8196	2.26199	24	0.24080	215	3282
16	41.9946	2.14973	6	0.23730	51	918
17	43.8662	2.06225	5	0.21750	45	791
18	45.2879	2.00076	4	0.30920	32	490
19	46.3800	1.95616	3	0.13340	28	321
20	46.7123	1.94302	28	0.26470	250	3864
21	48.0995	1.89017	13	0.22240	116	1583
22	48.6066	1.87163	4	0.18670	35	451
23	49.4913	1.84022	28	0.24930	255	3594
24	49.8000	1.82954	3	0.09340	29	298
25	50.5116	1.80542	14	0.24330	126	1698
26	51.2915	1.77978	11	0.21300	96	1155
27	52.0959	1.75418	10	0.26270	86	1231
28	53.1878	1.72071	13	0.26440	114	1925
29	55.8900	1.64375	6	0.24000	54	775
30	57.1366	1.61081	4	0.20670	39	640
31	59.9000	1.54293	4	0.16000	36	394

*** Basic Data Process ***

```
# Data Information
Group : 0622
Data : AR3
Sample Name : AR3
Comment :
Date & Time : 06-26-12 09:26:27

# Measurement Condition
X-ray tube
target : Cu
voltage : 40.0 (kV)
current : 30.0 (mA)

Slits
Auto Slit : not Used
divergence slit : 1.00000 (deg)
scatter slit : 1.00000 (deg)
receiving slit : 0.30000 (mm)

Scanning
drive axis : Theta_2Theta
scan range : 20.0000 - 60.0000 (deg)
scan mode : Continuous Scan
scan speed : 2.0000 (deg/min)
sampling pitch : 0.0200 (deg)
preset time : 0.60 (sec)

# Data Process Condition
Smoothing : [ AUTO ]
smoothing points : 15
B.G.Subtraction : [ AUTO ]
sampling points : 17
repeat times : 30
Kal-a2 Separate : [ MANUAL ]
Kal a2 ratio : 50 (%)
Peak Search : [ AUTO ]
differential points : 13
FWHM threshold : 0.050 (deg)
intensity threshold : 30 (par mil)
FWHM ratio (n-1)/n : 2
System error Correction : [ NO ]
Precise peak Correction : [ NO ]
```

Pengolahan data XRD untuk mengetahui ukuran kristal

Perhitungan menggunakan persamaan Scherrer, sebagai berikut :

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(3.1)$$

Dari data XRD didapatkan data sebagai berikut :

B : pelebaran intensitas maksimum (FWHM)

θ : sudut Bragg (derajat)

Nilai β dan θ dikonversi menjadi radian sebelum dilakukan perhitungan menggunakan persamaan di atas. Perhitungan untuk ukuran kristal yang diperoleh dengan preparasi hidroksiapatit dengan metode ultrasonik dan *spray drying* menggunakan media aquabidestillata dengan kalsinasi, ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel D.1 Perhitungan ukuran kristal pada media aquabides dengan kalsinasi

peak no.	k	λ nm	β (deg)	β (rad)	θ (rad)	cos θ	τ
1	0.9	0.154056	0.1721	0.003004	10.88635	0.982004	47.00562
2	0.9	0.154056	0.296	0.005166	11.418	0.980209	27.37999
3	0.9	0.154056	0.2216	0.003868	12.93125	0.974639	36.78156
4	0.9	0.154056	0.2214	0.003864	14.06535	0.970019	36.99013
5	0.9	0.154056	0.2191	0.003824	14.46175	0.968315	37.44423
6	0.9	0.154056	0.2129	0.003716	15.8876	0.961801	38.79565
7	0.9	0.154056	0.2469	0.004309	16.08635	0.960845	33.48646
8	0.9	0.154056	0.1963	0.003426	16.455	0.959043	42.19739
9	0.9	0.154056	0.152	0.002653	16.61	0.958273	54.53949
10	0.9	0.154056	0.2271	0.003964	17.0301	0.956151	36.58475
11	0.9	0.154056	0.3077	0.00537	17.73525	0.952474	27.10585
12	0.9	0.154056	0.3233	0.005643	19.6058	0.942023	26.08413
13	0.9	0.154056	0.2164	0.003777	19.9078	0.940242	39.04334
14	0.9	0.154056	0.1741	0.003039	21.0035	0.933559	48.87688
15	0.9	0.154056	0.1811	0.003161	21.9267	0.927662	47.28631
16	0.9	0.154056	0.2562	0.004472	22.6526	0.922857	33.5993
17	0.9	0.154056	0.2497	0.004358	23.35315	0.918079	34.65334
18	0.9	0.154056	0.2291	0.003999	24.05135	0.913181	37.97187
19	0.9	0.154056	0.2133	0.003723	24.31665	0.911284	40.8695
20	0.9	0.154056	0.2495	0.004355	24.74545	0.908176	35.05928
21	0.9	0.154056	0.1932	0.003372	25.25265	0.904435	45.4631
22	0.9	0.154056	0.2174	0.003794	25.64785	0.901471	40.5352
23	0.9	0.154056	0.195	0.003403	26.04975	0.898413	45.34538
24	0.9	0.154056	0.3	0.005236	26.595	0.894193	29.61359
25	0.9	0.154056	0.212	0.0037	27.94425	0.883404	42.41784
26	0.9	0.154056	0.22	0.00384	28.55835	0.878331	41.11147
27	0.9	0.154056	0.2	0.003491	29.98	0.8662	45.85594

(lanjutan)

Pada tabel D.1 dengan mencari nilai τ rata-rata, didapat ukuran kristal sebesar 36,31 nm. Perhitungan untuk ukuran kristal dengan media sonikasi berupa aqua bides dan etanol serta dengan proses kalsinasi dan tanpa kalsinasi, dilakukan analog sesuai dengan perhitungan pada tabel D.1. Hasil perhitungan ukuran kristal untuk masing-masing perlakuan ditunjukkan pada tabel D.2 sebagai berikut :

Tabel D.2 Ukuran kristal

No	Deskripsi	Ukuran kristal (nm)
1	bahan baku dengan kalsinasi	41.26
2	aquabides dengan kalsinasi	36.31
3	etanol dengan kalsinasi	40.97
4	bahan baku tanpa kalsinasi	11.08
5	aquabides tanpa kalsinasi	12.53
6	etanol tanpa kalsinasi	12.40