

II. TINJAUAN PUSTAKA

Bab II menjelaskan tentang beberapa konsep dasar teori yang mendukung topik penelitian. Pembahasan dimulai dengan penjelasan mengenai biokeramik, tulang sapi, hidroksiapatit, reagen (HCl dan NaOH), dan karakterisasi material biokeramik (XRD, SEM, FTIR dan DTA).

A. Biomaterial dan Biokeramik

Biomaterial adalah material sintesis yang digunakan untuk mengganti bagian dari sistem yang hidup dan berfungsi dengan cara kontak langsung dengan jaringan hidup (Park, 2007). Sedangkan menurut Larsson *et al.* (2007), biomaterial adalah suatu material dengan sifat baru yang digunakan sebagai perangkat medis dan mampu berinteraksi dengan sistem biologis. Jika dirangkum dari kedua pendapat tersebut maka dapat kita simpulkan bahwa biomaterial adalah suatu material tak hidup yang digunakan dalam bidang kedokteran untuk berinteraksi dengan jaringan hidup. Jika dihubungkan dengan material keramik dapat disimpulkan biokeramik adalah keramik yang digunakan untuk kesehatan pada tubuh manusia.

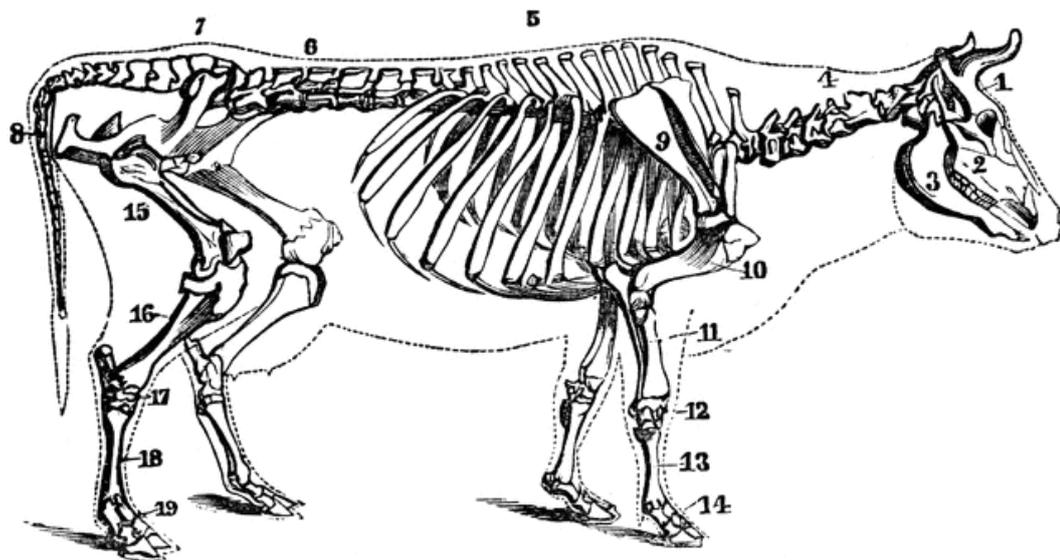
Biokeramik adalah salah satu penggolongan jenis bahan keramik maju yang didefinisikan sebagai produk keramik atau komponen yang digunakan dalam medikal dan dental industri, terutama sebagai implan ataupun organ pengganti. Biokeramik dapat digunakan didalam tubuh tanpa adanya penolakan dari tubuh

karena adanya sifat biokompatibilitas, stabilitas kimia, kepadatan rendah, ketahanan aus yang tinggi, dan memiliki komposisi yang sama dengan mineral dari jaringan keras dalam tubuh manusia yaitu tulang dan gigi. Penjelasan lain mengenai pengertian biokeramik adalah keramik yang digunakan untuk kesehatan tubuh dan gigi pada manusia. Sifat biokeramik antara lain tidak beracun, tidak mengandung zat karsinogik, tidak menyebabkan alergi, tidak menyebabkan radang, memiliki biokompatibel yang baik, dan tahan lama. Keramik adalah material logam dan non logam yang memiliki ikatan ionik dan ikatan kovalen. Salah satu bentuknya yaitu biokeramik kalsium fosfat telah lama diaplikasikan dalam bidang medis dan kedokteran gigi (Nurlaela, 2009). Seperti satu jenis biokeramik yang banyak digunakan karena sifat-sifatnya yang unggul adalah hidroksiapatit. Diantara keunggulan material hidroksiapatit adalah memiliki komposisi dan struktur kristal yang mirip dengan tulang dan saat ini merupakan material yang paling banyak digunakan dalam aplikasi biomedis.

B. Tulang Sapi

Tulang merupakan jaringan yang dinamis yang secara kontinyu dapat diperbaharui dan direkonstruksi. Tulang memiliki pembuluh darah, pembuluh limfe dan syaraf. Tulang panjang seperti tulang paha (*femur*) memiliki bentuk seperti silinder dengan bagian ujung yang membesar. Bagian yang berbentuk silinder disebut diafisis yang terdiri dari tulang kompak sedangkan bagian ujung yang membesar terdiri dari tulang berongga dan disebut epifisis. Tulang kering terdiri dari bahan organik dan bahan anorganik dalam perbandingan 2:1. Penghilangan zat organik oleh panas tidak menyebabkan perubahan struktur tulang

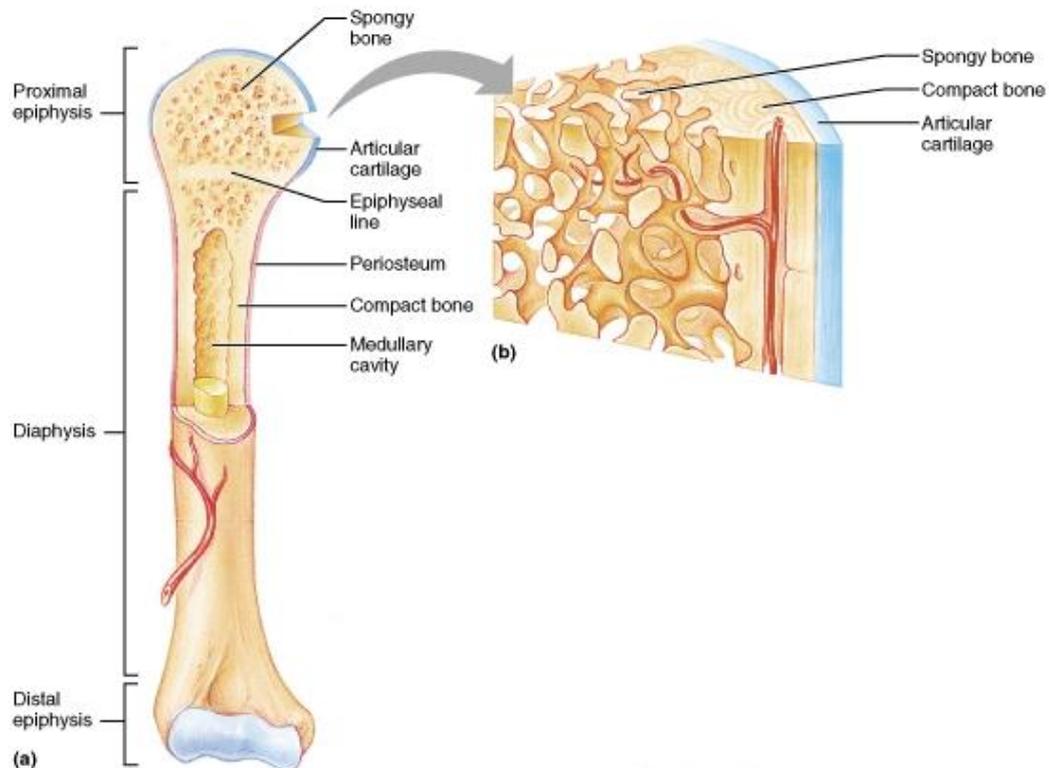
secara keseluruhan, tetapi akan mengurangi berat tulang (Septimus, 1961). Komponen utama tulang adalah mineral organik (terutama kolagen serat) dan anorganik fase, yang dikenal sebagai hidroksiapatit biologis yang merupakan 65-70% dari berat tulang alami (LeGeros *et al.*, 1995). Penyusun utama tulang adalah kolagen (20% berat), kalsium fosfat (69% berat) dan air (9% berat). Sebagai tambahan, bahan organik lain seperti protein, polisakarida dan lemak juga terdapat dalam jumlah yang kecil. Bagian-bagian anatomi tulang sapi ditunjukkan pada Gambar 1 berikut.



Gambar 1. Anatomi kerangka tulang sapi (Cutter, 1875).

Keterangan dari deskripsi Gambar 1 yaitu: (1) tulang dahi, (2) rahang bagian atas, (3) rahang bagian bawah (4) serviks vertebra, (5) tulang punggung, (6) vertebra lumbar, (7) vertebra sakra, (8) ekor vertebra, (9) tulang belikat, (10) humerus, (11) radius dan ulna, (12) karpus, (13) metakarpus, (14) jari kaki, (15) femur, (16) tibia, (17) tarsus, (18) metatarsus, (19) jari kaki (Cutter, 1875). Bagian tulang yang

digunakan dalam penelitian ini adalah bagian tulang paha atau femur seperti yang terlihat pada Gambar 2 berikut ini.



Gambar 2. (a) tulang femur, (b) bagian dalam tulang femur (Anonim, 2013).

Tulang sapi sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan gelatin karena mencakup 7% dari bobot hidup. Seperti yang dilakukan oleh Hajrawati (2006) tentang sifat fisik dan kimia gelatin tulang sapi dengan perendaman asam klorida pada konsentrasi dan lama perendaman yang berbeda. Sementara itu pemanfaatan tulang sapi masih dapat ditingkatkan diantaranya sebagai bahan perekat, pembuatan gelatin dan sebagai adsorben dalam berbagai industri pangan seperti industri pemurnian gula (Kirk and Othmer 1948). Tulang sapi digunakan peneliti sebagai pengganti tulang manusia karena memiliki karakteristik mekanik dan struktur yang hampir sama dengan tulang manusia

(sama-sama mamalia dan vertebrata). Selain itu tulang sapi lebih mudah diperoleh dan memiliki penampang tulang yang cukup lebar sehingga dalam pengambilan spesimen atau sampel lebih mudah.

Kekuatan tulang sapi umur 3 tahun paling tinggi disebabkan osteoblas (pembentuk tulang) bekerja maksimal dan lebih banyak zat inorganik daripada zat organik. Zat inorganik terdiri dari kalsium dan fosfat zat kapur yang menyebabkan unsur-unsur pengerasan pada tulang. Begitupun halnya dengan sapi umur 4 tahun. Sedangkan umur 2 tahun pembentukan tulang belum maksimal, tulang lebih banyak terdiri zat organik yaitu jaringan fibrosa dan sel-sel yang menyebabkan elastis pada tulang (Nursanti, 2011). Penelitian mengenai karakteristik mekanik dan fisik tulang sapi sudah pernah dilakukan sebelumnya, diantaranya penelitian Riana (2008), yang meneliti tentang pengaruh berat hidup terhadap karakteristik fisik dan mekanik tulang sapi Brahman. Indrayani (2011) juga meneliti mengenai karakteristik mekanik dan fisik tulang sapi berdasarkan berat hidup. Tulang yang digunakan adalah tulang tungkai belakang (*metatarsus*) sapi dari jenis sapi induk lokal pesisir yang diinseminasi dengan sapi simmental dengan rentang berat hidup 200 kg sampai 500 kg.

Karakteristik mekanik dilakukan dengan pengujian tarik menggunakan mesin uji tarik (*com-ten testing machine*) dengan standar benda uji ASTM E-8 sedangkan karakteristik fisik diperiksa dengan mikroskop optik dengan perbesaran 200 kali. Tulang atau pada hal ini yakni tulang sapi merupakan produk sampingan yang berasal dari rumah makan, industri pengalengan daging ataupun rumah potong hewan (Dewi, 1999). Bobot badan sapi merupakan indikator produktivitas ternak

yang menjadi salah satu ukuran penilaian keberhasilan manajemen pemeliharaan dan penentu harga sapi. Pendugaan bobot badan sapi pada umumnya hanya berdasarkan nilai ukuran linear tubuh sapi tanpa memperhatikan kondisi tubuh sapi tersebut (Muhibbah, 2007).

Penelitian hidroksiapatit dalam tulang sapi yang dapat diaplikasikan sebagai pengganti tulang manusia. Hidrosiapatit merupakan kristal dari kelompok mineral apatite dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasikan hidroksiapatit dalam tulang sapi melalui proses sintering dalam kondisi hampa udara (vacum). Untuk menentukan perkiraan suhu sintering dilakukan penentuan suhu titik lebur tulang sapi dengan menggunakan alat *Differential Thermal Analysis* (DTA). Selama beberapa dekade terakhir banyak perhatian telah diberikan untuk mengembangkan bahan biologis yang relevan baru yang berguna untuk rekonstruksi jaringan tulang pada pasien operasi pembedahan. Kebanyakan dari mereka didasarkan pada hidroksiapatit sintetis.

C. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit merupakan suatu material yang mirip dengan struktur jaringan keras manusia. Bahan biokeramik dapat dimanfaatkan untuk bahan implan pengganti tulang (Purwamargapratala, 2011) atau sebagai bahan substitusi untuk tulang buatan (Nasim, 2010) yang telah dipergunakan secara luas dalam bidang kedokteran gigi (Sedyono dan Tontowi, 2008). Penggunaan hidroksiapatit sebagai bahan implantasi tulang sintetis telah banyak digunakan. Salah satu penerapannya adalah sebagai bahan pelapis logam yang akan diimplantasikan ke dalam tubuh

(Arifiranto dkk., 2006) sebagai bahan kontak komponen buatan untuk jaringan manusia (Chiu *et al.*, 2007), karena sangat dekat dengan komponen tulang dan mineral gigi (Purnama dkk., 2006). Masalah yang timbul pada saat pelapisan adalah pada suhu yang tinggi, dapat terdekomposisi menjadi β -TCP, α -TCP, CaO ataupun senyawa lain yang tidak diinginkan (Arifianto, 2006). Komposisi kimianya hampir serupa dengan mineral tulang dan gigi, sifat biokompatibilitas ke jaringan tulang sangat baik. Hal ini memenuhi persyaratan sebagai bahan untuk memperbaiki tulang (Jeffrey *et al.*, 2010) dalam meningkatkan kristalinitas dan stabilitas kimia hidroksiapatit.

Salah satu teknik substitusi tulang yang banyak diaplikasikan saat ini adalah teknik substitusi tulang dengan memanfaatkan biomaterial sintesis. Secara komersial bahan pengganti tulang yang biasa digunakan selama ini adalah senyawa kalsium fosfat hidroksiapatit (HA) dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Nurlaela, 2009). Dari penelitian Soejoko dan Wahyuni (2002), sampel senyawa kalsium fosfat dibuat dari larutan ion kalsium dan ion fosfat jenuh. Menurut Arsad dan Pat (2011) hidroksiapatit diperoleh dari kopresipitasi kalsium klorida dan asam fosfat. HA ukuran nano dapat menyediakan interface yang besar, memberikan aktivitas katalik tinggi dan besar kemampuan adsorpsi di bidang katalisis dan pemisahan. Hidroksiapatit (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, sangat baik untuk memperbaiki jaringan keras (misalnya tulang) karena mereka mempercepat pertumbuhan tulang di sekitar orthopaedic atau menanamkan gigi. Terdapat dua jenis utama HA yaitu HA alami dan buatan. Jenis HA alami diproduksi dari berbagai sumber alami (yaitu tulang/gigi manusia, tulang sapi, tulang domba-domba, tulang ayam) dengan metode kalsinasi (Agaogullari *et al.*, 2011). HA

alami dapat diperoleh dengan mudah, namun berpotensi terhadap hal-hal yang tidak diinginkan, memungkinkan pada penyakit fatal seperti *human immunodeficiency Virus* (HIV). Aplikasinya terbatas karena sifat mekanik implan yang kurang (Nemirkol *et al.*, 2012).

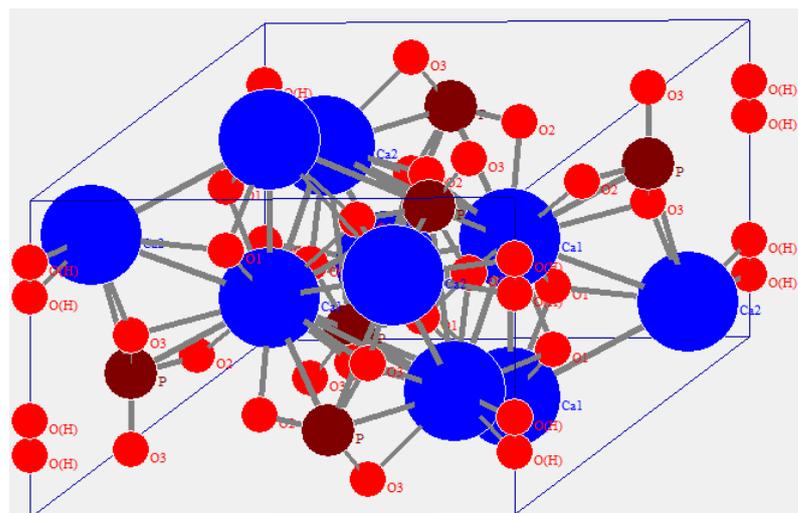
Beberapa sifat spesifik yang dimiliki hidroksiapatit antara lain adalah tidak beracun dan biokompatibel bahan yang dapat digunakan dengan jaringan tulang. Tetapi memiliki sifat mekaniknya relatif rendah terutama dilingkungan basah dan tidak diserap oleh tubuh sehingga cocok digunakan untuk restorasi jangka panjang dan prosedur *ridge preservation*. Hidroksiapatit tidak hanya biokompatibel, *osteoconductive*, tidak beracun, dan agen *nonimmunogenic*, tetapi juga bioaktif, yaitu memiliki kemampuan untuk membentuk ikatan kimia langsung dengan jaringan hidup (Fathi *et al.*, 2008). Namun, memiliki *osteointegration* (penggabungan tulang) yang relatif lambat (Palard *et al.*, 2009) serta memiliki kekuatan dan ketangguhan patah yang dibatasi hanya dengan luas penampang pada beban. Oleh karena itu, banyak upaya telah dilakukan untuk meningkatkan mekanik properti melalui penggabungan tahap kedua keramik (Kim *et al.*, 2003). Pori-pori HA yang letaknya tidak teratur dan tidak saling berhubungan satu sama lain (tidak rekat) juga menyebabkan pori-pori menjadi faktor yang melemahkan kekuatan bahan HA. Ukuran butir juga menurunkan kekuatan bahan HA dengan mempengaruhi ikatan antara butir. Oleh karena itu, untuk mendapatkan hidroksiapatit dengan karakter-karakter yang diharapkan, pada penelitian yang dilakukan Mulyaningsih (2007), serbuk hidroksiapatit dipanaskan sampai suhu 1400°C, karena secara umum fenomena termal dalam senyawa kalsium fosfat masih teramati sampai suhu 1400°C.

Hidroksiapatit merupakan suatu kalsium fosfat keramik yang terdiri atas kalsium (Ca) dan fosfat (P) dan berasal dari rangka sejenis binatang karang dan melalui proses hidrotermal. Sumber hidroksiapatit memang sebagian besar terkandung dari tulang pada vertebrata yang telah tumbuh dewasa. Senyawa ini memiliki susunan molekul teratur (kristal) dan menempati fibril-fibril kolagen. Keberadaan kolagen dapat diumpamakan dengan cetakan yang menjadi wadah atau tempat tumbuhnya kristal hidroksiapatit. Menurut hasil difraksi sinar-X, teramati bahwa kandungan terbesar tulang vertebrata muda dan vertebrata dewasa ternyata berbeda. Pada tulang muda struktur kristal hidroksiapatit itu belum dijumpai. Artinya, tulang vertebrata yang masih belia sebagian besar terdiri atas bahan amorf (bahan yang molekulnya tidak dalam susunan kristal). Perubahan kemudian terjadi seiring dengan pertumbuhan vertebrata itu. Kandungan tulangnya berubah dari yang sebagian besar berupa bahan amorf ketika muda, menjadi sebagian besar berupa kristal hidroksiapatit ketika dewasa (Ichsan, 2012).

Hidroksiapatit adalah suatu kalsium fosfat keramik yang terdiri atas kalsium dan fosfat dengan perbandingan 1: 67, sesuai komposisi tulang dan berasal dari rangka sejenis binatang karang, yang organiknya telah didekomposisi sehingga yang tertinggal hanya kalsium karbonatnya, melalui proses hidrotermal, bahan ini akan diubah menjadi hidroksiapatit (Setiadi dan Setiyohadi, 1996). Hidroksiapatit merupakan kalsium fosfat yang mengandung hidroksida, anggota dari kelompok mineral dalam tulang yang memiliki rasio Ca/P dicirikan dengan parameter kisi sebesar 1,67. Kalsium fosfat memiliki sifat alami yang kompleks, seperti dapat hadir dalam berbagai fase, dapat dalam bentuk nonstoikiometri dengan hadirnya

impuritas yang mengganti ion kalsium dalam kristal, dan dapat pula dalam bentuk larutan padat. Pada umumnya, kalsium fosfat hadir dalam bentuk campuran amorf maupun berbagai kristal.

Komposisi kimia hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ berupa kesatuan sel dari hidroksiapatit dalam 3 dimensi memiliki panjang 0,944 nm, lebar 0,944, tinggi 0,688 nm dengan bentuk keseluruhan berupa jajaran genjang. Kesatuan sel hidroksiapatit terdiri dari 2 dataran berbentuk jajaran genjang di permukaan atas dan bawah. Tiga ion Ca^+ terletak ditengah pada masing-masing dataran, sedangkan 8 ion Ca^+ lain berada pada tepi dan bergabung dengan sel lain yang berdekatan. Dua ion PO_4^{3-} terletak ditengah dan merupakan inti dari unit sel, 8 ion PO_4^{3-} terletak ditepi dan bergabung dengan 4 unit sel lainnya yang berdekatan. Delapan ion OH^- pada keempat dataran vertikal sel (Osborn *et al*, 1982). Struktur kristal dari hidroksiapatit adalah hexagonal dengan dimensi sel $a = 9.423 \text{ \AA}$ dan $c = 6.875 \text{ \AA}$ (Aoki, 1991). Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3 berikut ini.



Gambar 3. Struktur hidroksiapatit (Cranswick, 2000).

D. Reagen HCl dan NaOH

Reagen adalah bahan yang menyebabkan atau dikonsumsi dalam suatu reaksi kimia. Sebagai salah satu contoh, asam klorida adalah sebuah pereaksi yang bereaksi dengan logam seng menghasilkan hidrogen, atau bereaksi dengan kalsium karbonat menghasilkan karbon dioksida. Istilah reagen juga digunakan untuk menunjuk pada zat kimia dengan kemurnian yang cukup untuk sebuah analisis atau percobaan.

1. Reagen HCl

Asam klorida (HCl) dapat dihasilkan dari H₂ dan gas Cl₂ di unit sintesis asam klorida. Reaktor sintesis HCl meliputi perakitan tabung pembakar, ruang pembakaran, penyerap asam klorida dan scrubber tailgas. Gas hidrogen pada sintesis asam klorida dipasok dari header hidrogen utama dari sistem elektrolisis dan gas klorin dari header klorin utama. Gas H₂ dan Cl₂ memasuki ruang pembakaran dan bereaksi sesuai dengan reaksi yang sangat eksotermik berikut untuk menghasilkan gas hidrogen klorida.



HCl dikenal sebagai hidrogen klorida dan asam klorida. Nama yang digunakan untuk senyawa ini bergantung pada wujud fisiknya. Dalam wujud gas atau cairan murni, HCl adalah suatu senyawa molekular yang disebut hidrogen klorida. Ketika dilarutkan air, molekul HCl terurai menjadi ion H⁺ dan Cl⁻; dalam keadaan ini, zat tersebut dinamakan asam klorida (Chang, 1999).

Beberapa bidang yang memanfaatkan HCl, baik pada skala industri maupun skala rumah tangga. HCl merupakan bahan baku pembuatan besi (III) klorida (FeCl_3) dan polyaluminium chloride (PAC), yaitu bahan kimia yang digunakan sebagai bahan baku koagulan dan flokulan. Koagulan dan flokulan digunakan pada pengolahan air. Sebagai bahan baku pembuatan vinyl klorida, yaitu monomer untuk pembuatan plastik polyvinyl chloride atau PVC. Asam klorida digunakan pada industri logam untuk menghilangkan karat atau kerak besi oksida dari besi atau baja. Asam klorida dimanfaatkan pula untuk mengatur pH (keasaman) air limbah cair industri, sebelum dibuang ke badan air penerima. HCl digunakan pada proses produksi gelatin dan bahan aditif pada makanan. Di laboratorium, asam klorida biasa digunakan untuk titrasi penentuan kadar basa dalam sebuah larutan. Asam klorida juga berguna sebagai bahan pembuatan cairan pembersih porselen. HCl digunakan pula dalam proses regenerasi resin penukar kation (cation exchange resin). Kegunaan-kegunaan lain dari asam klorida diantaranya adalah pada proses produksi baterai, kembang api dan lampu blitz kamera. Campuran asam klorida dan asam nitrat (HNO_3) atau biasa disebut dengan aqua regia, adalah campuran untuk melarutkan emas. Pada skala industri, HCl juga digunakan dalam proses pengolahan kulit. Dan masih banyak lagi kegunaan dari HCl (Massaidi, 2011).

2. Reagen NaOH

Natrium hidroksida (sodium hidroksida) juga dikenal sebagai soda kaustik, adalah sejenis basa logam kaustik. Natrium hidroksida membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan ke dalam air. NaOH digunakan di berbagai macam bidang

industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi bubur kayu dan kertas, tekstil, air minum, sabun dan deterjen. Natrium hidroksida murni berbentuk putih padat dan tersedia dalam bentuk pelet, serpihan, butiran ataupun larutan jenuh 50%. NaOH bersifat lembab cair dan secara spontan menyerap karbon dioksida dari udara bebas, sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan. Adapun sifat fisika dan kimia dari NaOH adalah sebagai berikut massa molar 39,9971 g/mol, massa jenis 2,1 g/cm³, titik leleh 318°C (591 K), titik didih 1360°C (1663 K), kelarutan dalam air 111 g/100mL (20°C) dan kebasaaan -2,43. NaOH (Natrium Hidroksida) berwarna putih atau praktis putih, massa melebur, berbentuk pellet, serpihan atau batang atau bentuk lain. Sangat basa, keras, rapuh dan menunjukkan pecahan hablur. Bila dibiarkan di udara akan cepat menyerap karbondioksida dan lembab. Kelarutan mudah larut dalam air dan dalam etanol tetapi tidak larut dalam eter (Aldehida, 2012).

E. Karakterisasi Material Biokeramik

Karakterisasi material biokeramik diantaranya yaitu karakterisasi XRD, SEM, FTIR dan DTA.

1. X-Ray Diffraction (XRD)

Sinar-X ditemukan pertama kali oleh Wilhelm Conrad Rontgen pada tahun 1895. Karena asalnya tidak diketahui waktu itu maka disebut sinar-X. Sinar-X digunakan untuk tujuan pemeriksaan yang tidak merusak pada material maupun manusia. Disamping itu, sinar-X dapat juga digunakan untuk menghasilkan pola

difraksi tertentu yang dapat digunakan dalam analisis kualitatif dan kuantitatif material.

Pada waktu suatu material dikenai sinar-X, maka intensitas sinar yang ditransmisikan lebih rendah dari intensitas sinar datang. Hal ini disebabkan adanya penyerapan oleh material dan juga penghamburan oleh atom-atom dalam material tersebut. Berkas sinar-X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasanya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasanya sama. Berkas sinar-X yang saling menguatkan itulah yang disebut sebagai berkas difraksi.

Dasar dari prinsip pendifraksian sinar-X yaitu difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta ; n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini

kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard*).

Prinsip kerja XRD secara umum adalah sebagai berikut: XRD terdiri dari tiga bagian utama, yaitu tabung sinar-X, tempat objek yang diteliti, dan detektor sinar-X. Sinar-X dihasilkan di tabung sinar-X yang berisi katoda memanaskan filamen, sehingga menghasilkan elektron. Perbedaan tegangan menyebabkan percepatan elektron akan menembaki objek. Ketika elektron mempunyai tingkat energi yang tinggi dan menabrak elektron dalam objek sehingga dihasilkan pancaran sinar-X. Objek dan detektor berputar untuk menangkap dan merekam intensitas refleksi sinar-X. Detektor merekam dan memproses sinyal sinar-X dan mengolahnya dalam bentuk grafik.

Penggunaan XRD untuk membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, mengukur macam-macam keacakan dan penyimpangan kristal, karakterisasi material kristal, dan identifikasi mineral-mineral yang berbutir halus seperti tanah liat. Penentuan dimensi-dimensi sel satuan. Sedangkan aplikasi XRD diantaranya yaitu menentukan struktur kristal dengan menggunakan Rietveld refinement, mengalisis kuantitatif dari mineral, dan karakteristik sampel film.

Kelebihan penggunaan sinar-X dalam karakterisasi material adalah kemampuan penetrasinya, sebab sinar-X memiliki energi sangat tinggi akibat panjang gelombangnya yang pendek. Sedangkan kekurangannya adalah untuk objek berupa kristal tunggal sangat sulit mendapatkan senyawa dalam bentuk kristalnya.

Sedangkan untuk objek berupa bubuk (powder) sulit untuk menentukan strukturnya (Ratnasari dkk., 2009).

Metode XRD berdasarkan sifat difraksi sinar-X, yakni Sinar-X terjadi jika suatu bahan ditembakkan dengan elektron dengan kecepatan dan tegangan yang tinggi dalam suatu tabung vakum. Elektron-elektron dipercepat yang berasal dari filamen (Anoda) menumbuk target (Katoda) yang berada dalam tabung sinar-X sehingga elektron-elektron tersebut mengalami perlambatan (Cullity, 1992). Data yang diperoleh dari metode karakterisasi XRD adalah sudut hamburan (sudut Bragg) dan intensitas. Berdasarkan teori difraksi, sudut difraksi bergantung kepada lebar celah kisi sehingga mempengaruhi pola difraksi, sedangkan intensitas cahaya difraksi bergantung dari berapa banyak kisi kristal yang memiliki orientasi yang sama (Tipler, 1991). Dengan menggunakan metode ini dapat ditentukan sistem kristal, parameter kisi, derajat kristalinitas dan fase yang terdapat dalam suatu sampel (Cullity and Stock, 2001).

Metode analisis difraksi sinar-X dikenal dengan sebutan *X-Ray Diffraction* (XRD) ini digunakan untuk mengetahui fasa kristalin meliputi transformasi struktur fasa, ukuran partikel bahan seperti keramik, komposit, polimer dan lain-lain (Cullity, 1992). Difraksi sinar-X dalam analisis padatan kristalin memegang peranan penting untuk meneliti parameter kisi dan tipe struktur, selain itu dimanfaatkan untuk mempelajari cacat pada kristal individu dengan mendeteksi perbedaan intensitas difraksi di daerah kristal dekat dislokasi dan daerah kristal yang mendekati kesempurnaan (Smallman, 2000).

Jika jalan sinar yang terdifraksi oleh kisi kristal tersebut memenuhi hukum Bragg pada persamaan (2), maka akan terbentuk puncak pada pola difraksi. Untuk menentukan besarnya parameter kisi kristal HA yang telah diketahui memiliki sistem kristal heksagonal, yakni dengan menggunakan persamaan (Cullity and Stock, 2001):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Berdasarkan pengukuran yang telah dilakukan, diketahui bahwa parameter kisi kristal HA adalah $a = 9.423 \text{ \AA}$ dan $c = 6.875 \text{ \AA}$ (Bernache *et al.*, 2002)

2. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

SEM digunakan untuk mengamati morfologi dari suatu bahan. Prinsipnya adalah sifat gelombang dari elektron yakni difraksi pada sudut yang sangat kecil. Elektron dapat dihamburkan oleh sampel yang bermuatan (karena sifat listriknya), karena itu HA yang akan diuji pertama harus dilapisi (*coating*) dengan emas karena HA tidak bersifat konduktif sehingga harus dilapisi dengan bahan konduktor yang baik seperti emas. Gambar yang terbentuk menunjukkan struktur dari sampel yang diuji.

Prinsip kerja SEM mirip dengan mikroskop optik, hanya saja berbeda dalam perangkatnya. Pertama berkas elektron disejajarkan dan difokuskan oleh magnet yang didesain khusus berfungsi sebagai lensa. Energi elektron biasanya 100 keV, yang menghasilkan panjang gelombang kira-kira 0,04 nm. Spesimen sasaran sangat tipis agar berkas yang dihantarkan tidak diperlambat atau dihamburkan terlalu banyak. Bayangan akhir diproyeksikan ke dalam layar pendar atau film.

Berbagai distorsi yang terjadi akibat masalah pemfokusan dengan lensa magnetik membatasi resolusi hingga sepersepuluh nanometer (Tipler, 1991).

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan sejenis mikroskop yang menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya untuk melihat benda dengan resolusi tinggi. Analisis SEM bermanfaat untuk mengetahui mikrostruktur (termasuk porositas dan bentuk retakan) benda padat. Berkas sinar elektron dihasilkan dari filamen yang dipanaskan, disebut *electron gun*.

Sebuah ruang vakum diperlukan untuk preparasi cuplikan. Cara kerja SEM adalah gelombang elektron yang dipancarkan *electron gun* terkondensasi di lensa kondensor dan terfokus sebagai titik yang jelas oleh lensa objektif. *Scanning coil* yang diberi energi menyediakan medan magnetik bagi sinar elektron. Berkas sinar elektron yang mengenai cuplikan menghasilkan elektron sekunder dan kemudian dikumpulkan oleh detektor sekunder atau detektor *backscatter*. Gambar yang dihasilkan terdiri dari ribuan titik berbagai intensitas di permukaan *Cathode Ray Tube* (CRT) sebagai topografi (Kroschwitz, 1990). Pada sistem ini berkas elektron dikonsentrasikan pada spesimen, bayangannya diperbesar dengan lensa objektif dan diproyeksikan pada layar.

Cuplikan yang akan dianalisis dalam kolom SEM perlu dipersiapkan dahulu, walaupun telah ada jenis SEM yang tidak memerlukan penyepuhan (*coating*) cuplikan. Terdapat tiga tahap persiapan cuplikan, antara lain: pertama yaitu pelet dipotong menggunakan gergaji intan. Seluruh kandungan air, larutan dan semua benda yang dapat menguap apabila divakum, dibersihkan. Kedua, cuplikan dikeringkan pada 60°C minimal 1 jam. Dan yang ketiga cuplikan non logam harus

dilapisi dengan emas tipis. Cuplikan logam dapat langsung dimasukkan dalam ruang cuplikan.

Sistem penyorotan dan lensa pada SEM sama dengan mikroskop cahaya biasa. Pada pengamatan yang menggunakan SEM lapisan cuplikan harus bersifat konduktif agar dapat memantulkan berkas elektron dan mengalirkannya ke *ground*. Bila lapisan cuplikan tidak bersifat konduktif maka perlu dilapisi dengan emas.

3. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Pada dasarnya Spektrofotometri FTIR adalah sama dengan Spektrofotometri IR dispersi, yang membedakannya adalah pengembangan pada sistem optik sebelum berkas sinar infra merah melewati sampel. Beberapa radiasi inframerah diserap oleh sampel dan sebagian dilewatkan (ditransmisikan). Spektrum yang dihasilkan merupakan penyerapan dan transmisi molekul, menciptakan bekas molekul dari sampel. Seperti sidik jari tidak ada dua struktur molekul khas yang menghasilkan spektrum inframerah sama (Thermo, 2001).

Salah satu hasil kemajuan instrumentasi IR adalah pemrosesan data seperti *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*. Teknik ini memberikan informasi dalam hal kimia, seperti struktur dan konformasional pada polimer dan polipaduan, perubahan induksi tekanan dan reaksi kimia. Dalam teknik ini padatan diuji dengan cara merefleksikan sinar infra merah yang melalui tempat kristal sehingga terjadi kontak dengan permukaan cuplikan. Degradasi atau induksi oleh oksidasi, panas, maupun cahaya, dapat diikuti dengan cepat melalui infra merah.

Sensitivitas FTIR adalah 80-200 kali lebih tinggi dari instrumentasi dispersi standar karena resolusinya lebih tinggi (Kroschwitz, 1990).

Teknik pengoperasian FTIR berbeda dengan spektrofotometer infra merah. Pada FTIR digunakan suatu interferometer Michelson sebagai pengganti monokromator yang terletak di depan monokromator. Interferometer ini akan memberikan sinyal ke detektor sesuai dengan intensitas frekuensi vibrasi molekul yang berupa interferogram (Bassler, 1986). Spektroskopi FTIR digunakan untuk mendeteksi sinyal lemah menganalisis sampel dengan konsentrasi rendah analisis getaran (Stevens, 2011).

4. Differential Thermal Analysis (DTA)

Analisis termal digunakan untuk membangun sifat termodinamika yang penting untuk memahami perilaku material di bawah pemanasan yang berbeda dan tingkat pendinginan atau di bawah tekanan gas yang berbeda (Klancnik *et al.*, 2010). *Differential Thermal Analysis (DTA)* merupakan salah satu jenis metoda analisa termal material yang berbasis pada pengukuran perbedaan suhu antara referensi dengan sampel ketika suhu lingkungan berubah dengan kecepatan tertentu. (Wismogroho dan Wahyu, 2012). Suatu teknik di mana suhu dari suatu sampel dibandingkan dengan material inert. Suhu dari sampel dan pembanding pada awalnya sama sampai ada kejadian yang mengakibatkan perubahan suhu seperti pelelehan, penguraian, atau perubahan struktur kristal sehingga suhu pada sampel berbeda dengan pembanding. Bila suhu sampel lebih tinggi daripada suhu pembanding maka perubahan yang terjadi adalah eksotermal, dan endotermal bila sebaliknya (West, 1984).

Dengan menganalisa data rekam perubahan tersebut, dapat diketahui suhu di mana suatu struktur kristal atau ikatan kimia berubah, perhitungan kinetik energi, enthalpi energi dll (Nagashaki, 1979). DTA dapat digunakan untuk analisa struktur gelas, transisi fasa polimorfik, penentuan diagram fasa, jalur dekomposisi, kinetika energi, perhitungan entalpi dan kapasitas panas (Hatakeyama and Zhenhai, 1998).

DTA telah dikembangkan sejak awal abad 20 dan terus berkembang sejalan dengan perkembangan instrumen pendukungnya. DTA telah digunakan untuk mendukung riset-riset lokal di Indonesia sejak lama, namun demikian, pengembangan alat ini di dalam negeri masih sangat jarang (Wismogroho dan Wahyu, 2012).