

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia adalah negara maritim yang kaya akan sumber daya kelautan dan perikanan dengan jumlah dan keragaman yang luar biasa. Hingga saat ini, perikanan Indonesia telah berkontribusi secara signifikan dalam memenuhi kebutuhan pangan global (Irma et al., 2023). Indonesia adalah negara kepulauan terbesar di dunia yang membentang dari Sabang hingga Merauke yang memiliki 17.499 pulau dengan total luas wilayah sekitar 7,81 juta km². Berdasarkan jumlah tersebut, wilayah laut mencakup 3,25 juta km², sedangkan 2,55 juta km² lainnya merupakan Zona Ekonomi Eksklusif. Sementara itu, daratan hanya mencakup sekitar 2,01 juta km². Luasnya wilayah laut Indonesia menyimpan kekayaan sumber daya alam perikanan yang melimpah, Salah satu ekspor unggulan Indonesia adalah produk olahan rajungan yang termasuk sebagai salah satu potensinya (Masyhadi et al., 2024).

Rajungan merupakan salah satu spesies kepiting yang menjadi bagian penting dari perikanan komersial di kawasan Indo-Pasifik, terutama karena penyebarannya yang sangat luas di wilayah tersebut (Yanti et al., 2023). Rajungan adalah salah satu komoditas perikanan dengan nilai ekonomi yang tinggi. Permintaan yang besar terhadap rajungan mendorong intensifikasi penangkapan. Hal ini menyebabkan jumlah rajungan semakin berkurang seiring dengan meningkatnya permintaan (Pratiwi dan Sabdaningsih, 2024). Permintaan global terhadap rajungan terus meningkat dan memberikan dampak positif bagi Indonesia. Berdasarkan data dari Kementerian Kelautan dan Perikanan (KKP) tahun 2019-2022, produksi kepiting di Indonesia tercatat sebesar 74.032 ton pada tahun 2022. Angka ini mengalami peningkatan sebesar 28,38% dibandingkan dengan tahun sebelumnya yang hanya mencapai 57.665 ton. Data menunjukkan bahwa tingginya permintaan pasar terhadap rajungan telah menjadikannya salah satu komoditas andalan dalam menghasilkan devisa (Huda et al., 2021).

Sebagai salah satu penghasil rajungan utama di dunia, Indonesia memiliki keunggulan komparatif yang dapat dimanfaatkan untuk meningkatkan daya saing dan meraih posisi unggul dalam persaingan pasar rajungan ditingkat internasional (Huda et al., 2021). Rajungan merupakan salah satu komoditas perikanan bernilai ekonomi tinggi, menempati posisi ketiga terbesar setelah ikan tuna dan udang. Kandungan nutrisi yang melimpah pada olahan rajungan membuat produk ini sangat diminati oleh sejumlah negara importir di kawasan Amerika dan Eropa (Rahayu et al., 2023). Rajungan kaya akan kalsium, menjadikannya salah satu menu makanan yang paling populer. Cangkang rajungan mengandung mineral yang tinggi, terutama kalsium (19,97%) dan fosfor (1,81%) (Zahro dan Ainiyah, 2022). Kalsium adalah mineral yang diperlukan oleh tubuh dalam jumlah lebih dari 100 mg per hari. Peran kalsium dalam tubuh antara lain untuk mendukung pertumbuhan dan perkembangan tulang serta gigi, mengatur reaksi otot, dan mempengaruhi proses pertumbuhan tubuh (Almatsier, 2003). Limbah cangkang rajungan yang mudah membusuk dapat menyebabkan pencemaran lingkungan. Proses pembusukan yang cepat dapat

menghasilkan bau tidak sedap. Akibatnya, limbah cangkang kepiting sering kali menumpuk tanpa pengolahan atau penanganan yang memadai, sehingga berpotensi merusak lingkungan. Limbah cangkang kepiting dapat dimanfaatkan dengan mengolahnya menjadi produk bernilai tambah. Salah satu hasil olahan tersebut adalah serbuk hidroksiapatit, yang memiliki manfaat kesehatan, terutama untuk perawatan gigi yang merupakan salah satu hal yang harus mendapatkan perawatan khusus dan serius (Rahayu et al., 2023).

Masalah kesehatan gigi di Indonesia masih menjadi salah satu fokus utama dalam pembangunan kesehatan dan membutuhkan perhatian serius dari tenaga kesehatan. Penyakit gigi yang paling umum dialami masyarakat adalah karies gigi. Penyakit ini biasanya disebabkan oleh kurangnya kebersihan mulut dan pola makan yang tidak sehat (Husna dan Prasko, 2019). Salah satu penyakit gigi yang umum ditemui dalam masyarakat Indonesia adalah karies gigi. Karies gigi adalah penyakit multifaktorial yang penyebabnya melibatkan berbagai faktor, salah satunya adalah kondisi permukaan gigi (Gintu et al., 2020). Kerusakan gigi dapat diatasi dengan menambahkan zat tertentu pada pasta gigi yang mendukung proses remineralisasi gigi. Salah satu zat tambahan yang efektif adalah hidroksiapatit yang dapat dihasilkan dari pengolahan limbah cangkang kepiting (Rahayu et al., 2023).

Hidroksiapatit (HAp) merupakan salah satu biomaterial yang sangat potensial untuk pengobatan kerusakan tulang. Sintesis hidroksiapatit dengan memanfaatkan sumber kalsium dari bahan alami menjadi alternatif yang menjanjikan. Hidroksiapatit termasuk dalam kelompok mineral apatit dan memiliki rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Cestari et al., 2020). Hidroksiapatit dapat disintesis secara kimiawi (sintetik) menggunakan reagen kimia, atau dapat juga disintesis secara alami dengan memanfaatkan sumber kalsium dari bahan alam (Ramesh et al., 2018). Hidroksiapatit yang disintesis dari CaO sintetik memiliki struktur yang bersifat heterogen. Dalam penelitian ini, cangkang kepiting digunakan sebagai sumber kalsium. Selama ini, cangkang kepiting hanya dianggap limbah yang dibuang ke lingkungan, sehingga berpotensi merusak lingkungan. Limbah cangkang kepiting mengandung senyawa kalsium (CaCO_3) sekitar 53-78% dari berat cangkang kepiting yang sudah kering, sehingga kalsium ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam sintesis hidroksiapatit. Berbagai teknik yang digunakan dalam perkembangan sintesis hidroksiapatit antara lain mencakup metode kering, metode basah, reaksi hidrotermal, dan metode sol-gel (Cahyaningrum et al., 2019).

Hidroksiapatit yang disintesis menggunakan kalsium dari sumber alami memerlukan sifat fisikokimia yang baik, dapat merangsang proliferasi sel, dan tidak memiliki sitotoksitas, jika dibandingkan dengan sampel yang dibuat menggunakan prekursor kimia (Hadiwinata et al., 2021). Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode sol gel. Metode sol gel adalah proses kimia yang digunakan untuk mensintesis berbagai bahan, termasuk nano hidroksiapatit. Metode ini melibatkan transformasi prekursor kimia menjadi gel, diikuti oleh pemrosesan termal untuk membentuk material yang diinginkan (Jillavenkatesa dan Condrate, 1998). Penggunaan metode sol-gel dalam penelitian sintesis hidroksiapatit dipilih karena metode ini tergolong sederhana dan mudah dilakukan. Metode sol-gel termasuk

dalam kategori metode basah, karena prosesnya menggunakan larutan sebagai media. Selain itu, metode ini memiliki beberapa keunggulan, seperti kemudahan dalam mengontrol komposisi, suhu proses yang relatif rendah, serta biaya yang lebih ekonomis (Kumar et al., 2020). Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dari cangkang rajungan menggunakan metode sol-gel, serta mengevaluasi potensinya dalam sediaan gel untuk remineralisasi email gigi dan diharapkan hasil penelitian ini dapat menghasilkan produk yang bermanfaat dalam proses remineralisasi email gigi. Serbuk hidroksiapatit yang dihasilkan selanjutnya akan dikarakterisasi menggunakan instrumen FTIR dan XRD.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah masalah dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana potensi limbah cangkang rajungan sebagai bahan baku sintesis hidroksiapatit?
2. bagaimana karakteristik hidroksiapatit dari limbah cangkang rajungan?
3. bagaimana pengaruh hidroksiapatit di dalam gel untuk remineralisasi email gigi?
4. bagaimana konsentrasi hidroksiapatit di dalam gel yang optimal untuk remineralisasi email gigi?
5. bagaimana kualitas gel hidroksiapatit dalam waktu penyimpanan selama 14 hari?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud penelitian

Maksud dari penelitian ini yaitu untuk mengetahui dan mempelajari cara mensintesis hidroksiapatit dari cangkang rajungan yang digunakan sebagai bahan dasar gel gigi untuk remineralisasi email gigi.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. memanfaatkan limbah cangkang rajungan sebagai bahan baku untuk sintesis hidroksiapatit.
2. menentukan karakteristik hidroksiapatit dari limbah cangkang rajungan.
3. menentukan pengaruh hidroksiapatit di dalam gel remineralisasi email gigi.
4. menentukan konsentrasi hidroksiapatit dalam gel yang optimal untuk remineralisasi email gigi.
5. menentukan kualitas gel hidroksiapatit dalam waktu penyimpanan selama 14 hari.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu memberikan informasi kepada masyarakat mengenai potensi limbah cangkang rajungan sebagai bahan baku sintesis hidroksiapatit yang dapat dimanfaatkan dalam pembuatan gel gigi untuk remineralisasi *white spot lesion* email gigi sebagai upaya pencegah terbentuknya karies gigi.

BAB II METODE PENELITIAN

2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cangkang rajungan, NH_4OH , H_3PO_4 , etanol 96%, asam fosfat, Na-CMC, propilenglikol, metil paraben, gliserin, akuabides, akuades, gigi manusia, dan kertas saring *Whatman 42*.

2.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium, botol semprot, *magnetic bar*, neraca, *hot-plate stirrer*, *furnace*, *vickers hardness tester*, oven, spektrofotometer FTIR, XRD, viskometer, *microbrush*, *blender* dan beban timbangan.

2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dimulai pada bulan Juli hingga Desember 2024 di Laboratorium Kimia Anorganik Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin, Laboratorium Kimia Terpadu Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin, Laboratorium Metalurgi Jurusan Teknik Mesin Fakultas Teknik Universitas Hasanuddin, dan Laboratorium Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang.

2.4 Prosedur Penelitian

2.4.1 Preparasi dan Kalsinasi Limbah Cangkang Kepiting

Limbah cangkang rajungan sebanyak 1 kg dicuci hingga bersih menggunakan akuades, kemudian cangkang rajungan direbus hingga tampak berwarna kemerahan lalu dikeringkan dibawah sinar matahari sampai kering. Selanjutnya cangkang rajungan yang telah kering dimasukkan ke dalam oven dengan suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Cangkang rajungan yang telah kering kemudian dihaluskan menggunakan *blender*, lumpang alu, dan diayak dengan menggunakan ayakan 100 *mesh*. Serbuk yang dihasilkan disimpan dalam tempat tertutup. Kemudian serbuk cangkang rajungan dimasukkan ke dalam *furnace* pada suhu $850\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Setelah terbentuk kristal, selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR dan XRD (Hadiwinata et al., 2021).

2.4.2 Sintesis Hidroksiapatit

Sebanyak 4,676 g serbuk hasil kalsinasi dan 3,3712 mL H_3PO_4 dengan konsentrasi 85% masing-masing dilarutkan dalam etanol 96% hingga mencapai volume 50 mL. Larutan tersebut dititrasi perlahan menggunakan larutan H_3PO_4 1 M dari buret, sambil dipanaskan pada suhu $37\text{ }^\circ\text{C}$ dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 300 rpm selama 2 jam. Selama proses ini, pH larutan dijaga pada pH 10 dengan menambahkan larutan NH_4OH 2 M. Setelah itu, campuran larutan dipanaskan menggunakan penangas air pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam, kemudian

didiamkan selama 24 jam. Setelah didiamkan, campuran diaduk kembali menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 60 °C dengan kecepatan 300 rpm hingga terbentuk gel. Gel yang dihasilkan kemudian disaring menggunakan corong dan dicuci dengan akuabides hingga mencapai pH netral. Selanjutnya, gel dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C selama 24 jam, lalu dipanaskan dalam tanur pada suhu 850 °C selama 6 jam. Kristal putih yang terbentuk kemudian dianalisis menggunakan XRD dan FTIR (Windarti et al., 2023; Prasaja dan Irfai, 2024; Cahyaningrum et al., 2021; Wardiana et al., 2019).

2.4.3 Karakterisasi Hidroksiapatit

2.4.3.1 Karakterisasi dengan XRD

Sebanyak 2 g serbuk hidroksiapatit dimasukkan ke dalam *holder* berukuran (2×2) cm² pada perangkat difraktometer. Pengukuran dimulai dari sudut 10° hingga 70° dengan kecepatan pembacaan 2° per menit. Hasil analisis yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan kartu standar kartu ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) dari *software HighScore Plus* untuk menentukan komponen yang ada di dalam sampel. Perhitungan kristalinitas menggunakan metode Landi dan perhitungan diameter kisi menggunakan persamaan Scherre. Adapun persamaan Landi yaitu (Purwasasmita dan Gultom, 2008):

$$X_c = 1 - \frac{V_{(112-300)}}{I_{300}} \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan, X_c : % kristalinitas
 $V_{112-300}$: puncak terendah antara puncak hasil difraksi (112) dan (300).
 I_{300} : Intensitas puncak yang dihasilkan oleh (300).

Sedangkan persamaan Scherrer (Haryanto et al, 2018):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{\text{rad}} \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Keterangan, D : ukuran kristal dari sampel (nm).
 β_{rad} : lebar pada setengah puncak (FWHM).
 k : konstanta dengan nilai sebesar 0,9.
 λ : panjang gelombang Cu K α (nm).
 θ : panjang gelombang Cu K α (nm).

2.4.3.2 Karakterisasi dengan FTIR

Sebanyak 2 mg serbuk hidroksiapatit dicampur dengan 200 mg KBr, lalu dicetak menjadi pelet. Selanjutnya dilakukan analisis spektrum FTIR pada rentang bilangan gelombang 4000-300 cm⁻¹. Berikut pada Tabel 1 dapat dilihat gugus fungsi dari penelitian sebelumnya (Nadyanto et al., 2019).

Tabel 1. Gugus-gugus fungsi hidroksiapatit

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) (Gandou et al., 2015)	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) (Lugo et al., 2017)	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) (Supangat et al., 2017)	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) (Haris et al., 2016)	
OH ⁻	3571	3568	3572,68	3571,36	
	632	631			
PO ₄ ³⁻	1089	2079	1042,25	1077,33	
		2002			
		1093			
		1062			
	1047	1036			974,75
	962	964			604,44
	873	605			565,80
	602	564			496,43
CO ₃ ²⁻	569	471	1458,85	1460,18	
	434		1422,20	880,54	
	1450		878,31		
	1413		727,88		

2.4.4 Pembuatan Gel Hidroksiapatit

Sebanyak 1 g serbuk Na-CMC dicampur dengan 10 g akuabides panas bersuhu 70 °C, lalu diaduk secara konstan hingga campuran homogen. Selanjutnya, ke dalam basis gel tersebut ditambahkan 0,1 g metil paraben yang telah dilarutkan dalam 5 g akuabides, diikuti dengan penambahan 5 g gliserin dan 2,5 g propilenglikol sambil terus diaduk hingga merata. Variasi serbuk hidroksiapatit dengan konsentrasi 20%, 24%, dan 28% kemudian ditambahkan ke dalam basis gel, diikuti dengan penambahan akuabides hingga total berat mencapai 50 g, dan diaduk kembali hingga homogen. Rincian formulasi gel hidroksiapatit dapat dilihat pada Tabel 2 (Forestryana et al., 2020).

Tabel 2. Formulasi gel hidroksiapatit

Bahan	Konsentrasi (%b/b)				Kegunaan
	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	
Na-CMC	2	2	2	2	<i>Gelling agent</i>
Hidroksiapatit	0	20	24	28	Bahan aktif
Metil paraben	0,2	0,2	0,2	0,2	Pengawet
Gliserin	10	10	10	10	Humektan
Propilenglikol	5	5	5	5	Humektan
Akuabides	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Pelarut

2.4.4 Uji Mutu Fisik Sediaan

2.4.5.1 Uji Remineralisasi Gigi

Sebanyak 8 gigi premolar pertama manusia pada rahang bawah dibersihkan dan dikeringkan. Selanjutnya, gigi tersebut ditanamkan ke dalam resin akrilik *selfcure* dengan ukuran diameter dan tinggi 1,5 cm × 1,5 cm, dengan permukaan bakal gigi menghadap ke atas. Gigi kemudian diampelas menggunakan amplas tipe 500 sambil diberi aliran air hingga permukaannya menjadi datar dan halus. Kekerasan awal sampel gigi diukur menggunakan *vickers hardness tester*. Setelah pengukuran kekerasan awal, sampel gigi dioleskan larutan asam fosfat 37% selama 15 detik, kemudian dibilas dengan akuabides dan dikeringkan dengan *cotton pellet*. Setelah terbentuk *white spot lesion*, pengujian kekerasan dilakukan kembali dengan *vickers hardness tester*. Gel hidroksiapatit kemudian dioleskan ke permukaan sampel gigi menggunakan *microbrush* selama 5 menit dan dilakukan 3 kali sehari selama 14 hari. Setelah 5 menit, gigi dibilas, dilap, dan disimpan dalam wadah berisi akuabides pada suhu ruang (akuabides diganti setiap 24 jam). Setelah 14 hari penerapan gel, kekerasan sampel gigi diukur kembali menggunakan *vickers hardness tester* (Amalina et al., 2021; Safatullah et al; 2024; Wiryani et al., 2016).

2.4.5.2 Uji Organoleptik

Gel hidroksiapatit yang telah selesai dibuat diamati secara obyektif berdasarkan bentuk, warna, dan aroma. Uji organoleptik ini dilakukan dengan melibatkan 15 orang panelis. Para panelis diberikan gel hidroksiapatit untuk diamati, kemudian diminta mengisi kuesioner sesuai dengan hasil pengamatannya. Pengujian dilakukan pada hari ke-1 dan hari ke-14 untuk mengevaluasi perubahan yang mungkin terjadi (Afni et al., 2015).

2.4.5.3 Uji Homogenitas

Sebanyak 0,1 g gel hidroksiapatit dioleskan secara merata pada permukaan sekeping kaca atau alat transparan, lalu diamati di bawah pencahayaan terang. Gel dinyatakan memenuhi kriteria uji homogenitas yang baik jika tidak terlihat adanya gumpalan, partikel terpisah, atau benda asing. Pengujian homogenitas ini dilakukan pada hari ke-1 dan hari ke-14 untuk memastikan kestabilan gel (Hidayati et al., 2022; SNI No.12-3524-1995).

2.4.5.4 Uji pH

Sebanyak 0,5 g gel hidroksiapatit ditimbang dan diencerkan dengan 50 mL akuades di dalam gelas kimia. Larutan yang dihasilkan diukur pH-nya menggunakan pH meter, kemudian hasilnya dicocokkan dengan standar warna pH. Gel dinyatakan memenuhi kriteria uji pH yang baik jika memiliki pH dalam rentang 4,5-10,5. Uji pH ini dilakukan pada hari ke-1 dan hari ke-14 untuk memastikan kestabilan pH gel (Hidayati et al., 2022; SNI No.12-3524-1995)

2.4.5.5 Uji Viskositas

Gel hidroksiapatit dimasukkan ke dalam *chamber* viskometer, kemudian *spindel* dipasang dengan posisi bagian atas terhubung ke viskometer dan bagian bawah tercelup sepenuhnya ke dalam gel. Viskometer kemudian dinyalakan, dan viskositas gel diukur saat jarum petunjuk stabil pada skala tertentu. Gel dianggap memenuhi kriteria uji viskositas yang baik jika memiliki kekentalan dalam rentang 200-500 dPas. Pengujian ini dilakukan pada hari ke-1 dan hari ke-14 untuk memastikan kestabilan viskositas gel (Hidayati et al., 2022; Chandra dan Rahma, 2022; Tjirarukmana et al., 2022).

2.4.5.6 Uji Daya Sebar

Sebanyak 0,5 g gel hidroksiapatit ditempatkan di tengah cawan petri kaca berskala, kemudian ditutup dengan cawan petri lainnya. Beban seberat 150 g diletakkan di atas cawan petri, dan setelah 1 menit, diameter gel diukur menggunakan penggaris pada tiga titik berbeda. Gel dianggap memenuhi kriteria daya sebar yang baik jika memiliki diameter penyebaran dalam rentang 2,61-5,32 cm. Daya sebar yang terlalu tinggi menunjukkan gel terlalu encer, sehingga sulit diaplikasikan pada gigi karena mudah meluruh. Uji daya sebar dilakukan pada hari ke-1 dan hari ke-14 untuk memeriksa kestabilan sifat gel (Hidayati et al., 2022; Stiani et al., 2018).

2.4.5.7 Uji Daya lekat

Sebanyak 0,25 g gel hidroksiapatit ditempatkan di antara dua kaca objek pada alat uji daya lekat, lalu diberi beban seberat 1 kg di atas kaca objek yang menutupi gel selama 5 menit. Setelah itu, beban seberat 80 g digunakan untuk melepaskan kaca objek dari gel. *Stopwatch* dinyalakan untuk mencatat waktu yang diperlukan hingga kaca objek terlepas. Gel dianggap memenuhi kriteria daya lekat yang baik jika mampu bertahan lebih dari 4 detik. Semakin tinggi daya lekat menunjukkan konsistensi gel yang lebih padat, yang meningkatkan pelepasan bahan aktif dan penyerapan pada permukaan enamel gigi, meskipun dapat mengurangi daya sebar. Uji daya lekat dilakukan pada hari ke-1 dan hari ke-14 untuk memeriksa stabilitas daya lekat gel (Forestryana et al., 2021).