

## OPTIMASI SUHU REAKSI DAN WAKTU AGING PADA SINTESIS HIDROKSIAPATIT BERBAHAN CANGKANG KERANG SIMPING (*PLACUNA PLACENTA*)

<sup>1</sup>Dian Putri Artanti, <sup>1</sup>Muhammad Dwiky Wahyudi, <sup>1</sup>Dyah Suci Perwitasari\*, <sup>1</sup>Shinta Soraya Santi, <sup>1</sup>Sani

<sup>1</sup>Teknik Kimia, Fakultas Teknik dan Sains, Program Studi Teknik Kimia Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur, Jl.Raya Rungkut Madya No.1, Gunung Anyar, Surabaya, Jawa Timur 60294, Indonesia  
\*Penulis korespondensi: saridyah05@gmail.com

**Abstrak.** Hidroksiapatit (HAp) merupakan biomaterial berbasis kalsium fosfat yang banyak digunakan karena kemiripannya dengan jaringan tulang manusia. Pada penelitian ini, HAp disintesis dari limbah cangkang kerang simping sebagai sumber kalsium menggunakan metode sol-gel. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan suhu pemanasan dan waktu aging gel yang optimum pada proses sintesis hidroksiapatit berdasarkan nilai rasio Ca/P yang mendekati nilai stoikiometri. Suhu reaksi divariasikan pada 45, 60, 75, 90, dan 105 °C, sedangkan waktu aging gel pada 12, 18, 24, 30, dan 36 jam, sehingga diperoleh 25 kombinasi kondisi sintesis. Optimasi kondisi proses dilakukan menggunakan metode Response Surface Methodology (RSM) berbasis desain faktorial penuh 5<sup>2</sup> dengan bantuan perangkat lunak Minitab 22, sedangkan rasio Ca/P hidroksiapatit ditentukan melalui analisis X-Ray Fluorescence (XRF). Hasil menunjukkan bahwa variasi suhu dan waktu aging menghasilkan rasio Ca/P dalam rentang 1,46–1,92. Analisis RSM memprediksi kondisi optimum pada suhu 68,64 °C dan waktu aging 15,15 jam dengan rasio Ca/P sebesar 1,67001 dan nilai desirability 0,999966. Secara eksperimen, rasio Ca/P yang paling mendekati nilai stoikiometri diperoleh pada suhu 75 °C dan waktu aging 36 jam dengan nilai 1,6689. Meskipun kondisi optimum berhasil diprediksi menggunakan RSM, model yang diperoleh belum signifikan secara statistik ( $p$ -value = 0,260) dan memiliki kemampuan prediksi yang terbatas, sehingga hasil optimasi masih perlu divalidasi melalui percobaan tambahan.

**Kata kunci:** : Hidroksiapatit; Metode sol-gel; Rasio Ca/P; Suhu reaksi; Waktu aging

**Abstract.** Hydroxyapatite (HAp) is a calcium phosphate-based biomaterial widely used due to its similarity to human bone tissue. In this study, HAp was synthesized from scallop shell waste as a calcium source using the sol-gel method. This research aimed to determine the optimum heating temperature and gel aging time in the synthesis of hydroxyapatite based on a Ca/P ratio approaching the stoichiometric value. The reaction temperature was varied at 45, 60, 75, 90, and 105 °C, while the gel aging time was varied at 12, 18, 24, 30, and 36 hours, resulting in 25 synthesis condition combinations. Process optimization was carried out using Response Surface Methodology (RSM) based on a 5<sup>2</sup> full factorial design with the assistance of Minitab 22 software, while the Ca/P ratio of hydroxyapatite was determined using X-Ray Fluorescence (XRF) analysis. The results showed that variations in temperature and aging time produced Ca/P ratios ranging from 1.46 to 1.92. RSM analysis predicted the optimum condition at 68.64 °C and 15.15 hours with a Ca/P ratio of 1.67001 and a desirability value of 0.999966. Experimentally, the Ca/P ratio closest to the stoichiometric value was obtained at 75 °C and 36 hours with a value of 1.6689. The relatively small difference between the predicted and experimental results indicates that the model was able to estimate the optimum condition closely to the actual experimental outcome. Although the optimum conditions were successfully predicted using RSM, the obtained model was not statistically significant ( $p$ -value = 0,260) and had limited predictive capability, therefore the optimization results still need to be validated through additional experiments.

**Keywords:** Aging time; Ca/P ratio; Hydroxyapatite; Reaction temperature; Sol-gel method

Dian Putri Artanti, Muhammad Dwiky Wahyudi, Dyah Suci Perwitasari, Shinta Soraya Santi, Sani

saridyah05@gmail.com: Optimasi Suhu Reaksi dan Waktu Aging Pada Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Kerang Simpson (*Placuna placenta*)

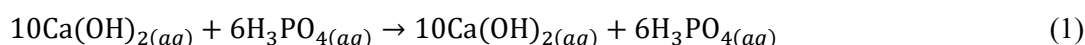
## 1. Pendahuluan

Hidroksiapatit (HAp) merupakan material kalsium fosfat yang banyak digunakan dalam bidang biomedis, khususnya sebagai bahan implan dan substituen tulang, karena kemiripan komposisi kimia dan struktur kristalnya dengan jaringan tulang manusia (Liu et al. 2025). Hidroksiapatit memiliki rumus kimia  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  dengan rasio Ca/P stoikiometri sebesar 1,67, yang merupakan parameter penting dalam menentukan kualitas material dan kesesuaiannya untuk aplikasi biomaterial (Mondal et al. 2023).

Kerang simping (*Placuna Placenta*) merupakan salah satu hasil perikanan laut yang melimpah di Indonesia dan selama ini cangkangnya hanya dimanfaatkan sebagian kecil sebagai kerajinan atau pakan ternak meskipun memiliki potensi sumber kalsium yang tinggi (R. N. Sari et al. 2022). Beberapa tahun terakhir pemanfaatan limbah cangkang kerang simping sebagai sumber kalsium untuk aplikasi lain, termasuk sintesis hidroksiapatit, telah mulai diperhatikan karena kandungan kalsiumnya yang sangat tinggi (Agustini et al. 2011).

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis hidroksiapatit, seperti metode presipitasi (Sirait et al. 2020), hidrotermal (Castro et al. 2022), mekanokimia (Chaikina et al. 2009), dan metode sol-gel (Baladi et al. 2023). Di antara metode tersebut, metode sol-gel memiliki keunggulan, antara lain homogenitas komposisi yang baik, kontrol parameter sintesis yang lebih fleksibel, serta kemampuan menghasilkan material pada suhu yang relatif rendah. Namun, parameter proses dalam metode sol-gel, seperti suhu reaksi dan waktu aging gel, sangat memengaruhi reaksi antara prekursor kalsium dan fosfat, yang berdampak pada komposisi kimia hidroksiapatit yang terbentuk.

Pembentukan hidroksiapatit dapat terjadi melalui reaksi antara kalsium hidroksida dan asam fosfat dalam fase larutan, yang menghasilkan hidroksiapatit sebagai fase padat dan air sebagai produk samping, sebagaimana ditunjukkan pada persamaan reaksi 1.



Meskipun sintesis hidroksiapatit dari cangkang kerang simping telah dilaporkan, penelitian sebelumnya belum mengkaji optimasi simultan suhu dan waktu aging menggunakan pendekatan *Response Surface Methodology* (RSM) berbasis limbah kerang simping. Oleh karena itu, pemahaman terhadap parameter sintesis penting untuk menentukan kondisi optimum dalam menghasilkan hidroksiapatit dengan komposisi mendekati stoikiometri. Analisis rasio Ca/P menggunakan X-ray fluorescence (XRF) dilakukan untuk mengevaluasi perubahan komposisi kimia hidroksiapatit akibat variasi parameter proses. Dengan demikian, penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasi suhu reaksi dan waktu *aging* gel pada sintesis hidroksiapatit berbahan cangkang kerang simping (*Placuna placenta*) melalui metode *sol-gel* berdasarkan rasio Ca/P, sehingga diperoleh kondisi sintesis optimum dengan komposisi hidroksiapatit mendekati nilai stoikiometri.

## 2. Bahan dan Metode

### 2.1. Bahan

Bahan Baku pada penelitian ini adalah Cangkang kerang Simpson yang diperoleh dari Tempat Pelelangan Ikan di Gresik. Sedangkan, aquadest, Natrium Hidroksida (NaOH, Merck) dan Asam Phospat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, Merck).

### 2.2. Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain, yaitu: Oven (Memmert, Suhu Maksimum 300°C), furnace (Barnstead Thermoylne type 479000), X-Ray Fluorescence (PAN Analytical Type Minipal 4), erlenmeyer, beaker glass, corong kaca, pipet, labu ukur, gelas ukur, magnetic stirrer, loyang, neraca analitik (Sartorius BT 244 S), buret, klem dan

statif, kaca arloji, cawan petri, ayakan 100 mesh, spatula, kertas saring, thermometer, mortar, alu, pH meter.



**Gambar 1.** Rangkaian Alat Sintesis Hidroksiapatit

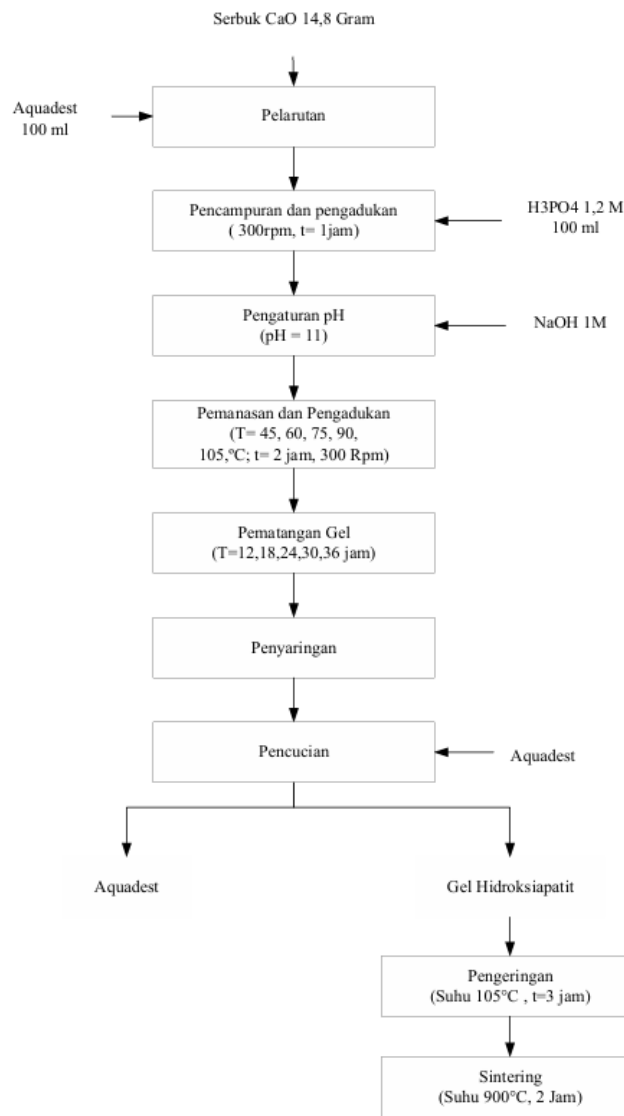
### 2.3. Metode

Sintesis hidroksiapatit dilakukan menggunakan metode sol gel yang terdiri dari empat tahapan utama: hidrolisis, kondensasi, pematangan gel, dan pengeringan. Proses hidrolisis dan kondensasi diawali dengan mempersiapkan dua larutan. Larutan pertama terdiri dari 14,8 g kalsium hidroksida yang berasal dari cangkang kerang simping yang dilarutkan dalam 100 mL akuades. Larutan kedua disiapkan dengan mengencerkan 8,1 mL asam fosfat ( $H_3PO_4$ ) 85% menggunakan 100 mL akuades. Larutan  $H_3PO_4$  ditambahkan dengan cara diteteskan ke dalam larutan kalsium hidroksida dengan dilakukan pengadukan menggunakan magnetic stirrer dengan kecepatan pengadukan sebesar 300rpm selama 1 jam dan dilakukan pengaturan pH dengan larutan NaOH 1M hingga pH 11. Pengadukan dilakukan kembali secara konstan selama 3 jam pada berbagai variasi suhu (45, 60, 75, 90, dan 105°C). Gel yang terbentuk kemudian mengalami proses pematangan atau aging dengan variasi waktu (12, 18, 24, 30, dan 36 jam). Setelah proses pematangan, gel disaring menggunakan kertas saring dan dilakukan pencucian menggunakan aquades. Setelah itu, gel yang telah diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam. Serbuk hidroksiapatit yang diperoleh selanjutnya disinter pada suhu 900°C selama 2 jam.

Analisis bahan cangkang kerang simping dilakukan dengan metode X-Ray Fluorescence (XRF) untuk karakterisasi komposisi unsur cangkang kerang simping sebelum proses sintesis menjadi hidroksiapatit. Metode ini bekerja dengan menembakkan sinar-X ke sampel, menyebabkan atom-atom dalam cangkang memancarkan sinar-X karakteristik. Sinar-X yang dipancarkan ini diukur dan diidentifikasi, memberikan informasi kuantitatif tentang unsur-unsur yang ada, seperti kalsium dan fosfor, yang penting untuk pembentukan hidroksiapatit (Oyedotun 2018).

Optimasi kondisi sintesis hidroksiapatit dilakukan menggunakan Response Surface Methodology (RSM) untuk mengevaluasi pengaruh serta interaksi antara suhu pemanasan dan waktu aging gel terhadap rasio Ca/P yang dihasilkan. Perancangan eksperimen dan analisis data dilakukan dengan bantuan perangkat lunak Minitab 22 dengan desain eksperimen faktorial penuh  $5^2$ . Suhu pemanasan dan waktu aging gel ditetapkan sebagai variabel bebas, sedangkan rasio Ca/P yang diperoleh dari analisis XRF digunakan sebagai respon. Model statistik yang dihasilkan digunakan untuk memprediksi kondisi optimum sintesis hidroksiapatit dengan rasio Ca/P mendekati nilai stoikiometri. Validitas model dievaluasi melalui analisis varians (ANOVA), koefisien determinasi ( $R^2$ ), serta fungsi desirability guna memastikan keakuratan dan kesesuaian model dalam merepresentasikan pengaruh parameter proses terhadap respon yang diamati.

Dian Putri Artanti, Muhammad Dwiky Wahyudi, Dyah Suci Perwitasari, Shinta Soraya Santi, Sani  
 saridyah05@gmail.com: Optimasi Suhu Reaksi dan Waktu Aging Pada Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Kerang Simpson (*Placuna placenta*)



**Gambar 2.** Diagram Alir Pembuatan Hidroksiapatit (Hap)

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1. Hasil Rasio Ca/P berdasarkan Analisis X-Ray Fluorescence (XRF)

Analisis X-Ray Fluorescence (XRF) dilakukan untuk mengetahui kandungan unsur kimia dalam sampel hidroksiapatit yang disintesis. Pengujian ini dilaksanakan di Laboratorium Penelitian dan Pengujian Terpadu (LPPT) Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta. Berdasarkan hasil analisis XRF, diperoleh data mengenai unsur-unsur dominan yang terkandung dalam sampel, seperti kalsium (Ca) dan Fosfor (P), yang merupakan komponen utama hidroksiapatit. Hasil ini kemudian disajikan dalam bentuk tabel, yang menunjukkan data rasio Ca/P pada beberapa suhu reaksi dan waktu aging.

**Tabel 1.** Hasil Data Rasio Ca/P pada Variabel Suhu Reaksi dan Waktu Aging

Suhu Reaksi (°C)	Waktu Aging (jam)				
	12	18	24	30	36
45	1.658937	1.621553	1.584169	1.525578	1.466986
60	1.684251	1.647346	1.610441	1.762778	1.915114
75	1.63925	1.612528	1.585805	1.627331	1.668857
90	1.707379	1.661822	1.637054	1.663102	1.689149
105	1.696967	1.650585	1.604202	1.660544	1.716886

Berdasarkan data pada Tabel 1, dapat dilihat bahwa nilai rasio Ca/P menunjukkan variasi pada setiap kombinasi suhu reaksi dan waktu aging. Rentang nilai rasio Ca/P hidroksiapatit yang diperoleh berkisar antara 1,46 hingga 1,92, mendekati rentang nilai rasio stoikiometri hidroksiapatit menurut Standar Nasional Indonesia, yaitu 1,66-1,71 (ISO, 2015). Nilai rasio Ca/P berada pada kisaran yang relatif berdekatan, dengan perubahan yang tidak terlalu besar antarperlakuan. Meskipun demikian, terlihat adanya kecenderungan bahwa peningkatan suhu reaksi memberikan pengaruh terhadap perubahan nilai rasio Ca/P pada setiap waktu aging.

Nilai rasio Ca/P yang berada dalam rentang standar SNI diperoleh pada kombinasi suhu 45 °C dengan waktu aging 12 jam, 60 °C dengan waktu aging 12 jam, 75 °C dengan waktu aging 36 jam, serta pada suhu 90 °C dengan waktu aging 12, 18, 30 dan 36 jam, dan pada suhu 105 °C dengan waktu aging 12 dan 30 jam. Kondisi-kondisi tersebut menunjukkan bahwa pada kombinasi suhu dan waktu aging tertentu, keseimbangan antara ion kalsium dan fosfat dapat dipertahankan dengan baik selama proses pembentukan hidroksiapatit.

Secara umum, peningkatan suhu reaksi dari 45 °C hingga 60 °C cenderung meningkatkan rasio Ca/P, yang berkaitan dengan meningkatnya dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  dari cangkang kerang simping sehingga ketersediaan ion  $\text{Ca}^{2+}$  dalam sistem bertambah (Nugroho et al. 2025). Pada suhu lebih tinggi (90–105 °C), rasio Ca/P kembali meningkat dan menunjukkan kecenderungan lebih stabil pada beberapa waktu aging, mengindikasikan bahwa suhu tinggi mendukung reaksi yang lebih seimbang antara ion kalsium dan fosfat sehingga komposisi mendekati kondisi stoikiometri (Ahmadi, Vasiljevic, and Huppertz 2024). Namun, pada kondisi tertentu, peningkatan suhu juga berpotensi menyebabkan dekomposisi parsial fosfat yang dapat meningkatkan rasio Ca/P akibat kelebihan kalsium.

Hasil penelitian ini didukung oleh penelitian (Odusote et al. 2023) mengenai sintesis hidroksiapatit dari cangkang telur menggunakan metode *wet chemical precipitation*. Penelitian tersebut menggunakan variasi waktu aging 0, 6, 16, dan 24 jam dan menghasilkan rasio Ca/P sebesar 1,9561; 1,8214; 1,6981; dan 1,6815. Selain itu, penelitian (Sari et al. 2014) mengenai sintesis hidroksiapatit berbahan dasar batu kapur menggunakan metode *sol-gel* menunjukkan bahwa pada suhu reaksi 70°C diperoleh rasio Ca/P sebesar 1,636 yang mendekati nilai stoikiometri hidroksiapatit. Hasil tersebut tidak jauh berbeda dengan penelitian ini yang menghasilkan rasio Ca/P sebesar 1,42–1,96.

### 3.2. Optimasi Parameter Proses Berbasis Response Surface Methodology (RSM)

#### 3.2.1. Penentuan Desain Response Surface Methodology

Dian Putri Artanti, Muhammad Dwiky Wahyudi, Dyah Suci Perwitasari, Shinta Soraya Santi, Sani

saridyah05@gmail.com: Optimasi Suhu Reaksi dan Waktu Aging Pada Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Kerang Simpson (*Placuna placenta*)

Optimasi rasio Ca/P hidroksiapatit dilakukan menggunakan Response Surface Methodology (RSM) dengan dua variabel bebas, yaitu suhu pemanasan (C1) dan waktu aging (C2). Pemilihan RSM bertujuan untuk mengevaluasi pengaruh individual, kuadrat, serta interaksi kedua variabel terhadap respon rasio Ca/P secara simultan, sekaligus menentukan kondisi optimum proses. Model yang digunakan adalah model polinomial orde dua yang umum diterapkan pada studi optimasi proses kimia karena mampu merepresentasikan hubungan nonlinier antara variabel proses dan respon.

**Tabel 2.** Rasio Ca/P Sintesis Hidroksiapatit

No	Suhu Reaksi	Waktu Aging	Rasio Ca/P
1	45	12	1.65894
2	45	18	1.62155
3	45	24	1.58417
4	45	30	1.52558
5	45	36	1.46699
6	60	12	1.68425
7	60	18	1.64735
8	60	24	1.61044
9	60	30	1.76278
10	60	36	1.91511
11	75	12	1.63925
12	75	18	1.61253
13	75	24	1.58580
14	75	30	1.62733
15	75	36	1.66886
16	90	12	1.70738
17	90	18	1.67222
18	90	24	1.63705
19	90	30	1.66310
20	90	36	1.68915
21	105	12	1.69697
22	105	18	1.65058
23	105	24	1.60420
24	105	30	1.66054
25	105	36	1.71689

Dari tabel di atas dapat dilihat bahwa batas bawah dari suhu reaksi adalah 45 °C sedangkan batas atasnya 105 °C. Sementara batas bawah dari waktu aging adalah 12 jam dan batas atasnya 36 jam. Nilai-nilai parameter ini digenerasikan ke dalam 25 perlakuan yang disarankan software Minitab 22

### 3.2.2. Analisis Varians (ANOVA)

Analisis ANOVA dilakukan untuk mengetahui interaksi respon antara variabel suhu dan waktu aging terhadap rasio Ca/P hidroksiapatit berbahan cangkang kerang simping.

**Tabel 3.** Output Analysis of Variance (ANOVA) Interaksi Suhu Reaksi dan Waktu Aging pada Sintesis Hidroksiapatit

<i>Analysis of Variance</i>	
<i>Source</i>	<i>P-Value</i>
<i>Model</i>	0,260

<i>Analysis of Variance</i>	
<i>Source</i>	<i>P-Value</i>
<i>Linear</i>	0,451
Suhu Reaksi	0,227
Waktu <i>Aging</i>	0,755
<i>Square</i>	0,102
Suhu Reaksi*Suhu Reaksi	0,194
Waktu <i>Aging</i> *Waktu <i>Aging</i>	0,083
<i>2-Way Interaction</i>	0,584
Suhu Reaksi*Waktu <i>Aging</i>	0,584
<b>Total</b>	

Berdasarkan hasil uji ANOVA pada Tabel 3, diperoleh nilai p-value model sebesar 0,260, yang menunjukkan bahwa model regresi belum signifikan pada tingkat kepercayaan 95% ( $\alpha = 0,05$ ). Variabel suhu reaksi dan waktu aging secara linear juga tidak berpengaruh signifikan terhadap rasio Ca/P hidroksiapatit, dengan nilai p-value masing-masing sebesar 0,227 dan 0,755. Hasil ini mengindikasikan bahwa variasi rasio Ca/P hidroksiapatit dalam rentang kondisi yang diteliti belum dapat dijelaskan secara kuat oleh suhu reaksi dan waktu aging.

### 3.2.3. Uji Kesesuaian Model

**Tabel 4.** Ringkasan Hasil Uji Model

<i>Model Summary</i>			
<b>S</b>	<b>R-sq</b>	<b>R-sq(adj)</b>	<b>R-sq(pred)</b>
0,0784702	27,27%	8,13%	0,00%

Berdasarkan Tabel 4, diperoleh nilai koefisien determinasi R<sup>2</sup> (R-squared) sebesar 27,27%. Nilai ini menunjukkan bahwa sebesar 27,27% variasi variabel respon dapat dijelaskan oleh variabel suhu reaksi dan waktu aging sebagai variabel independen dalam model, sedangkan sisanya sebesar 72,73% dipengaruhi oleh faktor lain di luar model. Nilai R-squared (adjusted) yang diperoleh sebesar 8,13% menunjukkan bahwa setelah memperhitungkan jumlah variabel dalam model, kemampuan penjelasan model menjadi lebih rendah. Hal ini mengindikasikan bahwa variabel suhu reaksi dan waktu aging yang digunakan belum secara optimal menjelaskan variasi yang terjadi pada variabel respon (Rasio Ca/P Hidroksiapatit). Selain itu, nilai R-squared (predicted) sebesar 0,00% menunjukkan bahwa kemampuan model dalam memprediksi data baru masih sangat terbatas. Hal ini sejalan dengan analisis ANOVA yang menunjukkan bahwa model yang diperoleh belum signifikan secara statistik, sehingga model lebih tepat digunakan untuk menggambarkan kecenderungan respon dalam rentang kondisi yang diteliti dibandingkan sebagai model prediksi yang kuat.

### 3.2.4 Persamaan Regresi dan Interpretasinya

Berdasarkan analisis data dari *software* Minitab 22, diperoleh persamaan regresi kuadratik yang merepresentasikan hubungan matematis antara suhu reaksi, waktu aging, dan rasio Ca/P hidroksiapatit berbahan baku kerang simping sebagai berikut:

$$Y = 1,606 + 0,00817X_1 - 0,0259X_2 - 0,000056X_1^2 + 0,000476X_2^2 + 0,000049X_1X_2$$

Keterangan:

Y = Rasio Ca/P

Dian Putri Artanti, Muhammad Dwiky Wahyudi, Dyah Suci Perwitasari, Shinta Soraya Santi, Sani

saridyah05@gmail.com: Optimasi Suhu Reaksi dan Waktu Aging Pada Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Kerang Simpson (*Placuna placenta*)

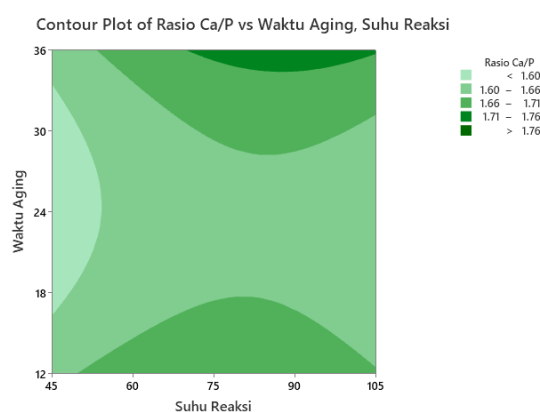
X1 = Suhu Reaksi

X2 = Waktu Aging

Persamaan regresi tersebut menggambarkan hubungan matematis antara suhu reaksi (X1), waktu aging (X2), dan rasion Ca/P hidroksiapatit (Y) dalam rentang kondisi percobaan yang diteliti. Koefisien linear suhu reaksi bertanda positif, yang menunjukkan bahwa peningkatan suhu reaksi cenderung meningkatkan rasio Ca/P, sedangkan koefisien waktu aging bertanda negative menunjukkan bahwa penambahan waktu aging cenderung menurunkan rasio Ca/P. Keberadaan suku kuadrat pada model menunjukkan bahwa hubungan antara variabel proses dan rasio Ca/P bersifat nonlinier.

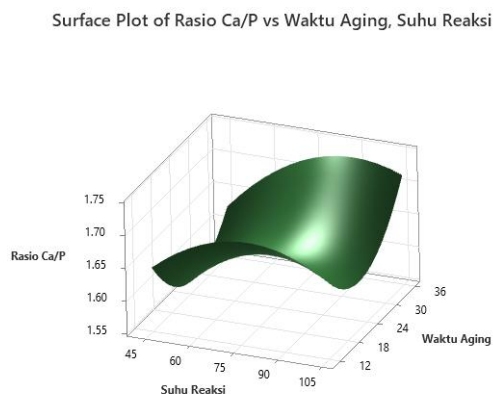
### 3.2.5 Analisis Contour Plot dan Surface Plot

Grafik contour plot digunakan untuk memvisualisasikan pengaruh kombinasi suhu reaksi dan waktu aging terhadap nilai rasio Ca/P hidroksiapatit, yang ditunjukkan melalui variasi warna yang berbeda (Anwar, Istiqamah, and Hadi 2021).



**Gambar 3.** Grafik Contour Plot Optimalisasi Suhu Reaksi dan Waktu Aging Terhadap Rasio Ca/P Hidroksiapatit

Grafik contour plot pada gambar 3 menunjukkan distribusi nilai rasio Ca/P hidroksiapatit pada berbagai kombinasi suhu reaksi dan waktu aging yang digunakan dalam penelitian. Perbedaan nilai rasio Ca/P tersebut ditunjukkan oleh gradasi warna yang berbeda pada area *contour plot*, di mana semakin gelap warna yang ditampilkan menunjukkan semakin tinggi nilai rasio Ca/P yang dihasilkan. Berdasarkan grafik tersebut, daerah dengan warna hijau yang berada pada rentang nilai rasio Ca/P 1,66 – 1,71 menunjukkan kondisi proses menghasilkan hidroksiapatit dengan rasio Ca/P sesuai dengan rasio stoikiometri hidroksiapatit menurut Standar Nasional Indonesia (ISO, 2015). Namun, hasil ANOVA menunjukkan bahwa interaksi antara suhu reaksi dan waktu aging tidak signifikan secara statistik ( $p\text{-value} = 0,584$ ). Oleh karena itu, area tersebut hanya menggambarkan kecenderungan respon model dan dapat digunakan sebagai indikasi awal rentang kondisi proses yang berpotensi menghasilkan hidroksiapatit dengan rasio Ca/P mendekati nilai stoikiometri.



**Gambar 4.** Grafik Permukaan Respon (RSM) Pengaruh Suhu Reaksi dan Waktu Aging terhadap Rasio Ca/P Hidroksiapatit

Gambar 4 menampilkan grafik permukaan respon (Response Surface Methodology/RSM) yang menunjukkan pengaruh suhu reaksi dan waktu aging terhadap rasio Ca/P hidroksiapatit hasil sintesis metode sol-gel. Melalui pendekatan RSM, hubungan kedua variabel proses terhadap respon dapat diamati secara tiga dimensi sehingga terlihat adanya interaksi antarvariabel. Berdasarkan grafik response surface pada Gambar 4, terlihat bahwa pengaruh suhu reaksi dan waktu aging terhadap rasio Ca/P hidroksiapatit menunjukkan pola hubungan yang bersifat nonlinier. Permukaan grafik yang melengkung memperlihatkan adanya interaksi antara kedua variabel, sehingga perubahan rasio Ca/P tidak hanya dipengaruhi oleh satu faktor secara tunggal, melainkan oleh kombinasi suhu reaksi dan waktu aging.

Pada daerah suhu rendah (sekitar 45 °C), peningkatan waktu aging dari 12 hingga 36 jam cenderung menurunkan rasio Ca/P, yang ditunjukkan oleh penurunan ketinggian permukaan grafik. Fenomena ini dapat dikaitkan dengan pelepasan ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang tidak terikat kuat dalam jaringan gel serta penurunan pH akibat hidrolisis lanjutan prekursor fosfat (Alecú et al. 2022). Penurunan pH meningkatkan konsentrasi ion  $\text{H}^+$  dan mendorong pembentukan  $\text{HPO}_4^{2-}$  sebagai spesies dominan, sehingga sebagian ion kalsium tidak terintegrasi secara optimal ke dalam kisi kristal hidroksiapatit. Akibatnya, terjadi kehilangan kalsium (Ca loss) yang menyebabkan rasio Ca/P menurun dan berpotensi membentuk fasa calcium-deficient hydroxyapatite (CdHA).

Sebaliknya, pada suhu moderat seperti 60 °C, peningkatan waktu aging hingga 36 jam justru menghasilkan rasio Ca/P tertinggi (~1,91), sebagaimana terlihat dari daerah maksimum pada grafik. Kondisi ini mengindikasikan bahwa peningkatan suhu memberikan energi kinetik yang cukup untuk meningkatkan mobilitas dan difusi ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan fosfat dalam jaringan gel, sehingga proses pertumbuhan kristal berlangsung lebih intensif dan cepat. Namun, nilai rasio Ca/P yang melebihi nilai stoikiometri menunjukkan kemungkinan kelebihan kalsium atau ketidakseimbangan difusi ion dalam matriks gel (Dimic-Misic, Imani, and Gasik 2025). Selain itu, aging yang terlalu lama pada suhu tersebut juga berpotensi menyebabkan segregasi fasa dalam matriks gel, sehingga menghasilkan hidroksiapatit non-stoikiometrik. Dengan demikian, grafik response surface menunjukkan bahwa kombinasi suhu dan waktu aging yang tidak optimal dapat menyebabkan deviasi komposisi, baik dalam bentuk kekurangan maupun kelebihan kalsium dalam struktur hidroksiapatit.

### 3.2.6 Optimasi Desain dan Validasi Model RSM

Data hasil penelitian yang diperoleh selanjutnya dilakukan proses analisis dengan menggunakan software Minitab sehingga didapatkan optimasi Response Surface Methodology (RSM) dari desain seperti pada tabel 5.

**Tabel 5.** Optimasi Response Surface Methodology sintesis hidroksiapatit menggunakan Minitab

<i>Solution</i>				
<i>Solution</i>	Suhu Reaksi	Waktu Aging	Rasio Ca/P	<i>Composite Desirability</i>
1	68,63634	15,1515	1.67001	0,999966

Data hasil penelitian dianalisis menggunakan perangkat lunak MINITAB melalui pendekatan Response Surface Methodology (RSM) untuk menentukan kondisi optimum rasio Ca/P dengan target 1,67 (batas bawah 1,46699 dan batas atas 1,91511). Berdasarkan hasil response optimization, diperoleh satu solusi optimum pada suhu reaksi 68,64 °C dan waktu aging 15,15 jam. Pada kondisi tersebut, nilai prediksi rasio Ca/P sebesar 1,67001, yang sangat mendekati nilai target stoikiometri hidroksiapatit. Nilai composite desirability yang diperoleh sebesar 0,999966 (mendekati nilai 1), menunjukkan bahwa model RSM memiliki tingkat kesesuaian yang sangat tinggi dalam memprediksi kombinasi variabel proses yang menghasilkan respon sesuai dengan yang diharapkan.

Berdasarkan hasil optimasi RSM menggunakan MINITAB, kondisi optimum diprediksi terjadi pada suhu 68,64 °C dan waktu aging 15,15 jam dengan nilai rasio Ca/P sebesar 1,67001. Sementara itu, hasil sintesis terbaik berdasarkan data eksperimen diperoleh pada suhu 75 °C dan waktu aging 36 jam dengan nilai rasio Ca/P sebesar 1,6689. Kedua nilai tersebut sama-sama sangat dekat dengan rasio stoikiometri hidroksiapatit (Ca/P = 1,67), sehingga menunjukkan bahwa model mampu memprediksi kondisi yang menghasilkan produk dengan karakteristik yang diinginkan. Meskipun kondisi optimum yang diprediksi model belum divalidasi secara eksperimental, hasil prediksi tersebut masih didukung oleh penelitian terdahulu. Odusote et al. (2023) menyatakan bahwa sintesis hidroksiapatit dari cangkang telur menggunakan metode wet chemical precipitation dengan waktu aging 16 jam menghasilkan rasio Ca/P sebesar 1,6981 yang mendekati nilai stoikiometri, sesuai dengan prediksi model pada waktu aging 15,15 jam. Selain itu, Sari et al. (2014) menunjukkan bahwa sintesis hidroksiapatit berbahan dasar batu kapur menggunakan metode sol-gel pada suhu 70 °C menghasilkan rasio Ca/P sebesar 1,636, nilai tersebut tidak jauh berbeda dengan suhu optimum hasil prediksi model yaitu 68,64 °C.

## 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan analisis menggunakan Response Surface Methodology (RSM), dapat disimpulkan bahwa variasi suhu reaksi dan waktu aging menghasilkan rasio Ca/P hidroksiapatit dalam rentang 1,46–1,92 pada sintesis menggunakan cangkang kerang simping melalui metode sol-gel. Analisis RSM memprediksi kondisi optimum pada suhu 68,64 °C dan waktu aging 15,15 jam dengan rasio Ca/P sebesar 1,67001 dan nilai desirability mendekati 1. Namun, berdasarkan data eksperimen, rasio Ca/P yang paling mendekati nilai stoikiometri hidroksiapatit (1,67) diperoleh pada suhu 75 °C dan waktu aging 36 jam dengan nilai 1,6689. Meskipun nilai prediksi model dan hasil eksperimen sama-sama mendekati nilai stoikiometri hidroksiapatit, model yang diperoleh belum signifikan secara statistik dan kondisi optimum hasil prediksi belum divalidasi

secara eksperimental. Oleh karena itu, hasil optimasi yang diperoleh masih memerlukan verifikasi melalui percobaan tambahan. Penelitian lanjutan dengan penambahan replikasi percobaan serta mempertimbangkan variabel proses lain yang berpotensi memengaruhi rasio Ca/P diperlukan untuk meningkatkan keandalan dan kemampuan prediksi model.

Berdasarkan hasil penelitian, disarankan untuk melakukan optimasi lebih lanjut terhadap parameter suhu reaksi dan waktu aging guna memperoleh fasa hidroksiapatit yang lebih murni dan mendekati stoikiometri. Selain itu, karakterisasi FTIR sebaiknya dilakukan pada setiap sampel hasil sintesis untuk mengidentifikasi gugus fungsi kimia yang terbentuk, sehingga dapat dianalisis keterkaitannya dengan perubahan rasio Ca/P. Analisis XRD juga disarankan dilakukan terhadap seluruh sampel, tidak hanya pada sampel terbaik, agar diperoleh gambaran yang lebih komprehensif mengenai perubahan kristalinitas dan fasa yang terbentuk pada setiap variasi suhu reaksi dan waktu aging.

## 5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan dukungan dalam penyusunan penelitian ini, baik secara langsung maupun tidak langsung. Ucapan terima kasih khusus disampaikan kepada Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur atas bantuan, bimbingan, dan fasilitas yang diberikan sehingga penelitian ini dapat terselesaikan dengan baik.

## References

- Agustini, Tri Winarni, Susanna Endah Ratnawati, Bambang Argo Wibowo and Johannes Hutabarat. 2011. "Pemanfaatan Cangkang Kerang Sipping (*Amusium Pleuronectes*) Sebagai Sumber Kalsium Pada Produk Ekstrudat". *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*.
- Ahmadi, Elaheh, Todor Vasiljevic and Thom Huppertz. 2024. "Influence of Heating Temperature and PH on Acid Gelation of Micellar Calcium Phosphate-Adjusted Skim Milk". *Foods* 13: 1724. <<https://doi.org/10.3390/foods13111724>>.
- Alecu, Andrada-Elena, Claudiu-Constantin Costea, Vasile-Adrian Surdu, Georgeta Voicu, Sorin-Ion Jinga and Cristina Busuioc. 2022. "Processing of Calcium Magnesium Silicates by the Sol-Gel Route". *Gels* 8: 574. <<https://doi.org/10.3390/gels8090574>>.
- Anwar, Khoerul, Farida Istiqamah and Samsul Hadi. 2021. "Optimasi Suhu Dan Waktu Ekstraksi Akar Pasak Bumi (*Eurycoma Longifolia* Jack.) Menggunakan Metode RSM (Response Surface Methodology) Dengan Pelarut Etanol 70%". *Jurnal Pharmascience* 8.
- Baladi, Mahin, Mahnaz Amiri, Parisa Mohammadi, Karrar Salih Mahdi, Zahra Golshani, Razieh Razavi and Masoud Salavati-Niasari. 2023. "Green Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles Using Lemon Extract as Capping Agent and Investigation of Its Anticancer Activity against Human Cancer Cell Lines (T98, and SHSY5)". *Arabian Journal of Chemistry* 16: 104646. <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104646>>.
- Castro, Mário Andrean Macedo, Thayane Oliveira Portela, Gricirene S. Correa, Marcelo Moizinho Oliveira, José Hilton Gomes Rangel, Samuel Filgueiras Rodrigues and José Manuel Rivas Mercury. 2022. "Synthesis of Hydroxyapatite by Hydrothermal and Microwave Irradiation Methods from Biogenic Calcium Source Varying PH and

Dian Putri Artanti, Muhammad Dwiky Wahyudi, Dyah Suci Perwitasari, Shinta Soraya Santi, Sani

saridyah05@gmail.com: Optimasi Suhu Reaksi dan Waktu Aging Pada Sintesis Hidroksiapatit Berbahan Cangkang Kerang Sipping (*Placuna placenta*)

Synthesis Time". *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 61: 35–41. <<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.06.003>>.

Chaikina, M.V., V.F. Pichugin, M.A. Surmeneva and R.A. Surmenev. 2009. "Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite with Substitutions for Depositing the Coatings on Medical Implants by Means of High-Frequency Magnetron Sputtering". *Chemistry for Sustainable Development*, 507–513.

Dimic-Misic, Katarina, Monir Imani and Michael Gasik. 2025. "Effects of Hydroxyapatite Additions on Alginate Gelation Kinetics During Cross-Linking". *Polymers* 17: 242. <<https://doi.org/10.3390/polym17020242>>.

International Organization for Standardization. 2015. "Implants for Surgery-Hydroxyapatite-Part 6:Powders (ISO 13779-6:2015)". <[www.iso.org](http://www.iso.org)> [accessed 16 May 2026].

Liu, Weijie, Nalini Cheong, Zhuling He and Tonghan Zhang. 2025. "Application of Hydroxyapatite Composites in Bone Tissue Engineering: A Review". *Journal of Functional Biomaterials* 16: 127. <<https://doi.org/10.3390/jfb16040127>>.

Mondal, Sudip, Sumin Park, Jaeyeop Choi, Thi Thu Ha Vu, Vu Hoang Minh Doan, Truong Tien Vo, Byeongil Lee and Junghwan Oh. 2023. "Hydroxyapatite: A Journey from Biomaterials to Advanced Functional Materials". *Advances in Colloid and Interface Science* 321: 103013. <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103013>>.

Nugroho, Bintoro Siswo, Dwiria Wahyuni, Asifa Asri and Arif Lirawanto. 2025. "Effects of Calcination Temperature on Ca/P Ratio of Calcium Phosphate from Freshwater Snails (*Sulcospira Testudinaria*) Shells". *Journal of Physics: Conference Series* 2945: 012032. <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2945/1/012032>>.

Odusote, Jamiu, Adekunle Adeleke, Peter Ikubanni, Peter Omoniyi, Tien-Chien Jen, G. Odedele, Jude Okolie and Esther Akinlabi. 2023. "Synthesis and Characterization of Eggshell-Derived Hydroxyapatite for Dental Implant Applications". *E3S Web of Conferences* 430: 01299. <<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343001299>>.

Oyedotun, Temitope D. Timothy. 2018. "X-Ray Fluorescence (XRF) in the Investigation of the Composition of Earth Materials: A Review and an Overview". *Geology, Ecology, and Landscapes* 2: 148–154. <<https://doi.org/10.1080/24749508.2018.1452459>>.

Sari, Rodiah Nurbaya, Dina Fransiska, Fera Roswita Dewi and Ellya Sinurat. 2022. "Karakteristik Sediaan Hidroksiapatit Dari Cangkang Kerang Sipping (*Amusium Pleuronectes*) Dengan Perlakuan Suhu Dan Waktu Sintesis". *Jurnal Pascapanen Dan Bioteknologi Kelautan Dan Perikanan* 17: 31. <<https://doi.org/10.15578/jpbkp.v17i1.797>>.

Sari, Tika, Novesar Jamarun, Syukri Syukri, Zefri Azharman and Asregi Asril. 2014. "Effect of Mixing Temperature on the Synthesis of Hydroxy Apatite by Sol-Gel Method". *Oriental Journal of Chemistry* 30: 1799–1804. <<https://doi.org/10.13005/ojc/300440>>.

Sirait, M, K Sinulingga, N Siregar and R S D Siregar. 2020. "Synthesis of Hydroxyapatite from Limestone by Using Precipitation Method". *Journal of Physics: Conference Series* 1462: 012058. <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1462/1/012058>>.