

Potensi Kerang Ranga sebagai Sumber Kalsium dalam Sintesis Biomaterial Substitusi Tulang

Kiagus Dahlan

Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan IPA, Institut Pertanian Bogor
Kampus IPB Darmaga, Bogor
E-mail: kiagusd@yahoo.com

Abstrak. Biomaterial sudah sepatutnya adalah material yang bersifat biokompatibel dan bioaktif agar dapat berinteraksi dengan baik dengan organ tubuh manusia. Senyawa kalsium fosfat adalah biomaterial yang memenuhi kedua persyaratan ini sehingga banyak digunakan terutama untuk kasus kerusakan tulang. Karena sebagian besar kandungan senyawa kalsium fosfat adalah kalsium, maka menjadi penting untuk mendapatkan kalsium dari sumber yang berlimpah agar bisa diproduksi biomaterial dengan harga yang relatif murah. Dalam makalah ini akan dipaparkan hasil sintesis kalsium fosfat dengan menggunakan cangkang kerang ranga sebagai sumber kalsium. Hasil karakterisasi dengan *X-ray diffractometer* (XRD) terhadap cangkang kerang ranga memperlihatkan bahwa cangkang kerang ranga banyak mengandung kalsium karbonat CaCO_3 . Untuk membuat senyawa kalsium fosfat, maka kalsium karbonat 0.5 M dari serbuk cangkang kerang ranga ini dicampurkan dengan asam fosfat 1 M dengan metoda presipitasi pada suhu 800°C . Hasilnya dikeringkan pada suhu 110°C lalu dilakukan proses *sintering* pada suhu 800°C sampai 1300°C , masing-masing selama 5 jam sampai 9 jam. Hasil sintesis ini kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD. Hasil XRD memperlihatkan bahwa dengan *sintering* pada suhu 900°C selama 5 jam dihasilkan senyawa kalsium fosfat dengan fasa yang paling stabil, yaitu hidroksiapatit. Derajat kristalinitas sampel berada pada kisaran 66 sampai 84%. Pengamatan terhadap parameter kisi sampel memperlihatkan tingkat akurasi sampai 99%. Pada perlakuan dengan *sintering* sampai suhu 900°C dan 1000°C selama 7 jam terbentuk fasa β -TCP (trikalsium fosfat). Dalam penelitian ini juga teramati pengaruh *sintering*, yaitu bahwa ternyata tanpa *sintering* tidak terbentuk hidroksiapatit yang murni.

Kata Kunci: biomaterial, hidroksiapatit, trikalsium fosfat, tulang, *sintering*

PENDAHULUAN

Makin tingginya tingkat kecelakaan yang terjadi di masyarakat berdampak pada makin tinggi pula kebutuhan masyarakat akan biomaterial untuk menggantikan/memperbaiki organ tubuh atau jaringan yang rusak/hilang. Peningkatan kebutuhan biomaterial yang sangat tinggi akhir-akhir ini terutama berkaitan dengan kasus kerusakan tulang.

Untuk merespons kebutuhan yang tinggi tersebut, maka banyak dilakukan penelitian dalam pengembangan biomaterial ini agar didapatkan biomaterial yang sangat tepat dan berharga murah. Biomaterial yang banyak digunakan untuk substitusi tulang

adalah biokeramik yang merupakan senyawa kalsium fosfat. Kalsium fosfat bersifat biokompatibel dan bioaktif, sehingga sangat tepat untuk dijadikan bahan implan. Sifat bioaktif dari biokeramik ini antara lain dapat memberikan respon biologis spesifik pada pertemuan material dengan jaringan sehingga dapat mempercepat proses pembentukan tulang.

Salah satu fasa kalsium fosfat untuk tulang dan gigi yang banyak dikembangkan adalah hidroksiapatit (HA). Hidroksiapatit selain memiliki sifat bioaktif juga merupakan komponen utama pada tulang dan gigi. Sifat ion kalsium (Ca^{2+}) pada hidroksiapatit dapat mengubah ion-ion



logam berat yang beracun dan menyerap unsur-unsur kimia organik dalam tubuh [1,2]. Pembuatan hidroksiapatit dapat dilakukan menggunakan sumber-sumber kalsium alami dan sintetis. Sumber kalsium alami yang sudah berhasil digunakan untuk sintesis hidroksiapatit adalah kalsium dari cangkang telur ayam dan telur itik [3-5]. Pada penelitian ini akan dikembangkan hidroksiapatit dengan sumber kalsium dari cangkang kerang. Cangkang kerang yang digunakan adalah cangkang kerang *ranga* yang merupakan limbah yang dibuang oleh masyarakat dan banyak didapatkan di perairan Bangka Belitung. Dengan menggunakan limbah cangkang kerang ranga ini diharapkan hidroksiapatit yang dihasilkan berharga murah dan terjangkau masyarakat.

METODE PENELITIAN

Cangkang kerang terlebih dahulu dikeringkan selama 8 jam pada suhu 110°C . Setelah kering cangkang ditumbuk dengan menggunakan mortar sampai halus. Selanjutnya, serbuk cangkang kerang dikarakterisasi menggunakan *atomic absorption spectrophotometer* (AAS) dan *X-ray diffractometer* (XRD). Karakterisasi AAS dilakukan untuk mengetahui kadar kalsium yang ada dalam cangkang kerang ini. Massa cangkang kerang sebanyak 1 gram dimasukkan ke dalam labu lalu ditambahkan 5 ml HCl (37%) dan dipanaskan menggunakan *hotplate* sampai homogen. Kemudian sampel didinginkan. Selanjutnya dimasukkan ke dalam labu takar 200 ml dan disaring menggunakan kertas saring. Filtrat diukur menggunakan AAS Simatsu Tipe 7000, dengan panjang gelombang 422.7 nm dan *slite* (celah) 0.2 nm.

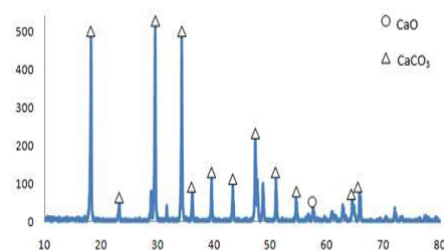
Sampel yang telah ditimbang sebanyak 200 mg kemudian ditempatkan pada plat aluminium dengan ukuran diameter 2 cm. Setelah itu sampel dikarakterisasi menggunakan XRD XD-610 SHIMADZU

dengan sumber Cu K α yang memiliki panjang gelombang 1.54056 Å. Tegangan yang digunakan sebesar 40 kV dan arus generasinya sebesar 20 mA. Pengambilan data difraksi dilakukan dalam rentang sudut difraksi 10° sampai 80° dengan kecepatan baca 0.02 per detik.

Sintesis hidroksiapatit (HA) dilakukan dengan menggabungkan senyawa kalsium dari serbuk cangkang kerang ranga dan fosfat dari asam fosfat (H_3PO_4). Serbuk cangkang kerang ranga diperoleh dari perairan Belitung. Kerang tersebut termasuk kedalam *family cardiidae*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi cangkang kerang dengan XRD bertujuan untuk mengetahui dan mempelajari fasa kalsium yang terdapat pada cangkang kerang. Pola karakterisasi XRD cangkang kerang dapat dilihat pada Gambar 1. Hasilnya memperlihatkan bahwa kalsium yang terkandung pada serbuk cangkang kerang ranga berupa senyawa kalsium karbonat (CaCO_3). Puncak-puncak XRD ini disesuaikan dengan *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS) untuk CaCO_3 dan CaO. Puncak-puncak tertinggi terdapat pada sudut-sudut 18.20° , 29.52° , dan 34.23° untuk fasa CaCO_3 , sedangkan fasa CaO dengan intensitas yang sangat kecil terdapat pada sudut 54.42° . Munculnya fasa CaO dikarenakan beberapa senyawa CaCO_3 sudah berubah fasa pada saat dikeringkan.

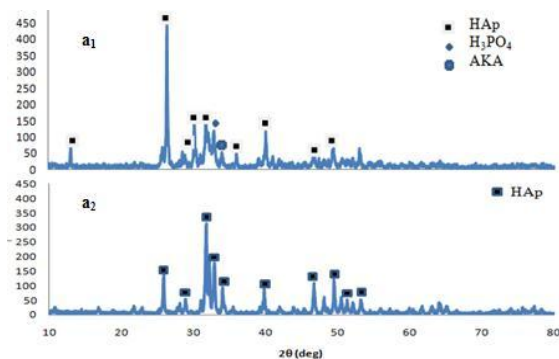


Gambar 6. Pola XRD cangkang kerang ranga Senyawa kalsium yang diperoleh kemudian digunakan sebagai bahan dasar



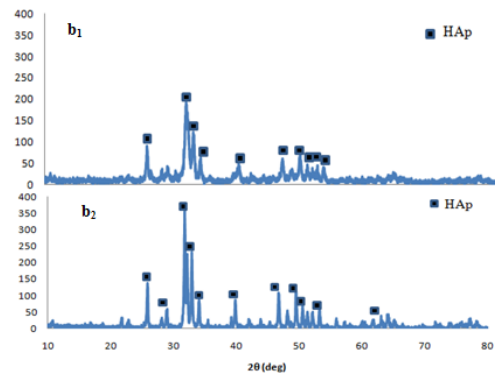
untuk sintesis HA melalui pereaksian dengan asam fosfat (H_3PO_4) dengan metode presipitasi. Identifikasi fasa yang dihasilkan dilakukan melalui analisis dengan menggunakan XRD. Pola XRD hasil sintesis diperlihatkan pada Gambar 2. Penentuan fasa dilakukan dengan merujuk pada data *joint committee on power diffraction standards* (JCPDS) no 09-0432.

Pada Gambar 2 terlihat pentingnya *sintering*. Tanpa *sintering*, sampel hanya dikeringkan sampai suhu didih air sekitar $110^\circ C$, fasa yang terbentuk sangat beragam. Selain hidroksiapatit, terdapat juga apatit karbonat tipe A (AKA), dan bahkan masih ada sisa asam fosfat yang belum berreaksi dengan kalsium karbonat. Fase AKA dapat muncul karena adanya gugus hidroksil pada struktur HA yang ditempati oleh gugus karbonat karena prosesnya masih berada pada suhu yang rendah yaitu $110^\circ C$. Tanpa *sintering*, atau proses *sintering* berlangsung pada waktu yang singkat sangat sulit untuk mendapatkan HA murni [6-8]. Setelah sampel dikeringkan pada suhu $110^\circ C$ dan diberi perlakuan dengan *sintering* sampai suhu $900^\circ C$ selama 5 jam terlihat bahwa fasa yang terbentuk adalah murni hidroksiapatit.



Gambar 7. Pola XRD hidroksiapatit untuk

Ca 0.5 M dan H_3PO_4 0.3 M suhu $110^\circ C$ (atas) suhu $900^\circ C$ (bawah).



Gambar 8. Pola XRD hidroksiapatit untuk

Pada sampel dengan konsentrasi kalsium yang lebih rendah, yaitu sebesar 0,5 M, terlihat bahwa fasa yang terbentuk adalah HA baik melalui proses *sintering* maupun tanpa *sintering*.

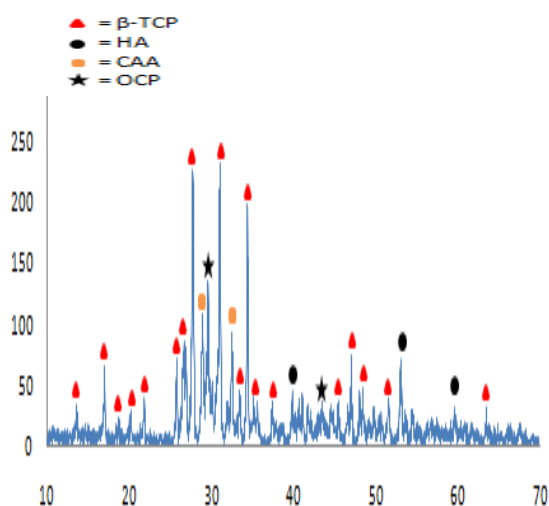
Gambar 3 memperlihatkan bahwa dengan konsentrasi kalsium dan fosfat yang lebih rendah lebih mudah untuk mendapatkan fasa hidroksiapatit. Puncak-puncak yang terbentuk pada pola XRD merupakan puncak milik HA. Pada sampel yang hanya dikeringkan pada suhu $110^\circ C$ puncak tertingginya berada pada sudut 31.8250° dan pada sampel yang mendapat perlakuan *sintering* pada suhu $900^\circ C$ puncak tertingginya berada pada sudut 31.9844° . Intensitasnya lebih tinggi dibandingkan dengan intensitas puncak HA pada sampel yang hanya dikeringkan.

Terlihat bahwa dengan menggunakan konsentrasi *precursor* yang berbeda, walaupun dengan proses yang sama, terbentuk hasil yang berbeda. Pada sampel yang memiliki konsentrasi kalsium 1 M dan konsentrasi fosfat 0.6 M dengan suhu pengeringan $110^\circ C$ masih terdapat banyak fasa pengotor jika dibandingkan dengan hasil dari sampel dengan konsentrasi kalsium 0,5 M dan konsentrasi fosfat 0,3 M. Hal ini memperlihatkan bahwa proses pembentukan HA memerlukan energi yang cukup besar. Energi yang besar ini diperlukan untuk melepaskan kalsium dari

senyawa karbonat dan kemudian mengikatkannya pada senyawa fosfat untuk membentuk hidroksiapatit. Semakin besar konsentrasi *precursor* yang digunakan tentu semakin besar pula energy yang dibutuhkan.

Pada suhu *sintering* yang lebih tinggi ternyata didapatkan fasa yang lebih tinggi dari hidroksiapatit, yaitu betha-trikalsium Gambar 4 memperlihatkan pola XRD untuk sampel yang *disintering* pada suhu 900°C selama 7 jam. Tampak bahwa fasa yang terbentuk, selain hidroksiapatit, juga betha-trikalsium fosfat. Pada penelitian ini memang belum bisa didapatkan betha-trikalsium fosfat yang murni karena memerlukan suhu *sintering* yang lebih tinggi.

Dari kurva XRD dapat diperoleh derajat kristalinitas sampel. Derajat kristalinitas merupakan besaran yang menyatakan banyaknya kandungan kristal dalam suatu material dengan membandingkan luasan kurva kristal dengan luasan kurva amorf dan kristal. Pengukuran derajat kristalinitas diperoleh langsung dari program karakterisasi XRD.



Gambar 9. Pola XRD cangkang kerang ranga pada suhu *sintering* 900°C selama 7 jam

Tampak bahwa variasi suhu menghasilkan derajat kristalinitas yang berbeda. Derajat kristalinitas meningkat sebanding dengan kenaikan suhu kalsinasi. Suhu kalsinasi yang semakin tinggi menyebabkan susunan atom semakin teratur sehingga menyebabkan banyak terbentuknya fasa kristal. Sampel yang memiliki fasa AKA memiliki derajat kristalinitas yang rendah. Sampel yang memiliki konsentrasi senyawa kalsium 1 M dan fosfat 0.6 M menunjukkan derajat kristalinitas lebih tinggi dibandingkan dengan sampel yang memiliki konsentrasi senyawa kalsium 0.5 M dan fosfat 0.3 M. Pada semya sampel yang dihasilkan, kristalinitasnya berada pada rentang 66-84%.

Ukuran kristal sampel yang dihitung menggunakan Persamaan Scherrer dan didapatkan bahwa ukuran kristal sampel berkisar antara 8.566387-408.9359 nm. Ukuran kristal yang didapatkan berbanding terbalik dengan nilai FWHM. Jika nilai FWHM kecil maka ukuran kristal akan besar. Pada konsentrasi kalsium dan fosfat 1/0.6 M ukuran kristalnya lebih kecil dibandingkan pada sampel yang memiliki konsentrasi 0.5/0.3 M. tampak di sini bahwa penambahan konsentrasi mengakibatkan penurunan ukuran kristal.

Parameter kisi dapat dihitung dengan menggunakan jarak antara bidang pada geometri kristal hexagonal. Berdasarkan hasil perhitungan, yang diperlihatkan pada Tabel 1, parameter kisi sampel berada pada kisaran parameter kisi senyawa HA. Akurasi parameter kisi a berada pada kisaran 86.03-92.72, sedangkan parameter kisi c berada pada kisaran 99.25-99.94. akurasi yang tinggi ini mendukung hasil yang sudah didapatkan dari hasil karakterisasi menggunakan XRD bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa hidroksiapatit (HA).

Tabel 2. Parameter kisi sampel

a (Å)	Ketepatan (%)	c(Å)	Ketepatan (%)
8.213	87.21	6.935	99.25
8.732	92.72	7.379	92.85
8.102	86.03	6.887	99.94
8.190	86.96	6.907	99.66

KESIMPULAN

Hidroksiapatit sebagai salah satu biokeramik pengganti tulang dapat dibuat dari bahan alami. Cangkang kerang ranga yang memiliki kandungan kalsium tinggi ternyata dapat juga dijadikan sumber kalsium dalam sintesis hidroksiapatit. Hasil penelitian ini makin memperkaya alternatif sumber kalsium alami yang dapat digunakan dalam pembuatan hidroksiapatit. Fasa kalsium yang terdapat dalam cangkang kerang ranga adalah CaCO_3 . Pembuatan dapat dilakukan dengan proses presipitasi pada suhu 80°C . Pembuatan HA dipengaruhi oleh suhu dan konsentrasi. Konsentrasi mempengaruhi jumlah kandungan kalsium dan fosfat pada sintesis HA. Pada konsentrasi Ca/P yang tinggi HA terbentuk apabila suhu *sintering* sebesar 900°C sedangkan pada suhu 110°C HA jumlah yang terbentuk lebih sedikit dan sampel banyak mengandung impuritas. Kenaikan suhu *sintering* meningkatkan derajat kristalinitas HA yang terbentuk. Pada konsentrasi kalsium 0.5 M dan konsentrasi fosfat 0.3 M dengan suhu *sintering* 900°C dan suhu *sintering* 110°C dihasilkan fasa HA seluruhnya. Nisbah Ca/P pada pada sampel tentu saja tidak sesuai dengan nisbah Ca/P HA murni karena adanya fasa pengotor pada sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Hench (1991). Biomaterials-the Interfacial Problem. *Advanced Biomedical Engineering*, Vol. 5, p. 35-150.
- [2] E. Salahi, J. G. Heinrich (2003). Synthesis and thermal behaviour of β -TCP precipitated from aqueous solutions. *British Ceramics Transactions*, Vol. 102, p. 79-82.
- [3] K. Prabakaran, A. Balamurugan, S. Rajeswari (2005). Development of Calcium Phosphate Based Apatite From Hen's Eggshell. *Bulletin of Material Science*, Vol. 28, p. 115-119.
- [4] K. Dahlan, S. U. Dewi, A. Nurlaila, D. S. Soejoko (2012). Synthesis and Characterization of Calcium Phosphate/Chitosan Composites. *International Journal of Basic & Applied Sciences*, Vol. 12(01), p. 50-57.
- [5] P. S. M. Yusuf, K. Dahlan, A. B. Witarto (2009). Application of Hydroxyapatite in Protein Purification. *Makara Sains*, Vol. 13(2), p. 51-56.
- [6] K. Dahlan, H. I. Fajriah, A. Nurlaila, D. S. Soejoko (2011). Caharacteristics of Calcium Phosphate Compounds Made of CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as Calcium Sources. *Proceeding International Conference on Quality in Research*, Bali, Indonesia.
- [7] G. Gergely, F. Weber, I. Luka, A. L. Toth, Z. E. Horvath, J. Mihaly, C. Balazsi (2010). Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International*, Vol. 36, p. 803-806.
- [8] P. Hui, S. L. Meena, G. Singh, R. D. Agarawal, S. Prakash (2010). Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 9(8), p. 683-692.

