

UJI KARAKTERISTIK *BONE GRAFT* HIDROKSIAPATIT KERANG HIJAU DAN KALSIMUM SULFAT HEMIHIDRAT DENGAN METODE *SOLVENT CASTING*

*Dewi Endang Sari¹, Rifky Ismail², Athanasius Priharyoto Bayuseno²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

²Dosen Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jl. Prof. Sudharto, SH., Tembalang-Semarang 50275, Telp. +62247460059

*E-mail: esari489@gmail.com

Abstrak

Angka fraktur di Indonesia cukup tinggi, sering kali menyebabkan cacat fisik hingga kematian. Untuk mengurangi dampaknya, dilakukan metode cangkok tulang (*bone graft*). Hidroksiapatit berstruktur heksagonal berpotensi besar sebagai bahan implan tulang dan gigi karena sifatnya yang biokompatibel, bioresorbabel, dan menyerupai struktur tulang manusia. Penelitian ini menggunakan metode *solvent casting* untuk membuat *bone graft* dari produk komersial dengan komposisi 48,5% kalsium sulfat hemihidrat dan 51,5% hidroksiapatit dengan mesh 600. Karakterisasi dilakukan melalui uji PSA, XRD, FTIR, *drop test*, dan uji kuat tekan. Hasil menunjukkan ukuran partikel 1,406 μm , indeks kristalinitas 21%, serta terbentuknya gugus fungsi PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , dan OH^- pada uji FTIR. Produk memiliki kekuatan tekan 0,06 MPa dan kehilangan massa 0,04% pada uji *drop test*.

Kata kunci: cangkang kerang hijau; kalsium sulfat/hidroksiapatit; *solvent casting*

Abstract

The incidence of fractures in Indonesia is quite high, often resulting in physical disabilities or even death. To mitigate its impact, bone grafting methods are employed. Hexagonal hydroxyapatite holds significant potential as a bone and dental implant material due to its biocompatibility, bioresorbability, and similarity to human bone structure. This study used the solvent casting method to create bone grafts from a commercial product with a composition of 48,5% calcium sulfate hemihydrate and 51,5% hydroxyapatite, with a mesh size of 600. Characterization was performed using PSA testing, XRD, FTIR, drop testing, and compressive strength testing. The results showed a particle size of 1.406 μm , a crystallinity index of 21%, and the formation of PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , and OH^- functional groups in the FTIR test. The product had a compressive strength of 0.06 MPa and a mass loss of 0.04% in the drop test.

Keywords: calcium sulfate/hydroxyapatite; green mussel shells; *solvent casting*

1. Pendahuluan

Angka terjadinya fraktur di Indonesia cukup tinggi, dimana sebagian besar orang yang mengalami fraktur mengalami cacat fisik, dan bahkan meninggal dunia. Berbagai upaya medis telah dikembangkan dan dilakukan untuk mengurangi cacat fisik yang disebabkan oleh fraktur, salah satunya yaitu dengan metode *bone graft* atau cangkok tulang. Prosedur cangkok tulang ini dilakukan pada bagian tulang yang mengalami fraktur atau pada area yang memiliki celah, dengan memberikan tulang baru dari bagian tubuh lain yang tidak terdampak, atau dapat menggunakan material penyusun tulang lainnya [1]. Salah satu strategi dalam proses penyembuhan fraktur tulang, dengan kasus patah tulang yang besar adalah dengan memberikan implan tulang atau cangkok tulang yang bersifat sementara dan sering dalam bentuk *bone scaffold* (dalam bentuk *bulk*) atau *bone graft* (berbentuk pelat tipis) [2]. HA memegang peranan penting dalam proses osteokonduktivitas untuk meningkatkan laju resorpsi, dimana laju resorpsi yang tinggi dicapai dengan material yang berpori seperti HA [3]. Hidroksiapatit merupakan salah satu bahan pengganti pada tulang dan juga gigi karena kesamaan kristalografik dan kimianya dengan berbagai jaringan kapur pada vertebrata [4]. Kalsium sulfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) merupakan bahan pengganti tulang yang berfungsi untuk membawa antibiotik. Banyak penelitian yang berhasil menggunakan kalsium sulfat hemihidrat sebagai bahan penghantar antibiotik pada proses cangkok tulang, namun pada beberapa kasus penggunaan kalsium sulfat hemihidrat juga menimbulkan beberapa masalah karena resorpsi yang cepat, sehingga menyebabkan efek sitotoksik yang dapat memicu kemerahan dan pembengkakan pada luka. Dari permasalahan tersebut, para peneliti mengembangkan bahan pembawa yang terdiri dari kombinasi kalsium sulfat hemihidrat dan nanokristalin hidroksiapatit (HA), yang merupakan salah satu produk *bone graft* dari Jerman. Bahan yang terkandung di dalam produk ini adalah kalsium sulfat alfa-hemihidrat yang dicampur dengan HA nanokristalin dengan perbandingan 48,5% CaS/51,5% HA [5]. Pada penelitian ini, akan membahas mengenai produksi kalsium sulfat/ hidroksiapatit dengan

komposisi HA 48,5%/ CaSO₄.1/2H₂O 51,5% mesh 600 dengan tujuan untuk mengetahui karakteristik produk hasil sintesis dengan metode *solvent casting*.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Penelitian ini berfokus pada pembuatan *bone graft* dengan menggunakan dua bahan utama, yaitu hidroksiapatit dan kalsium sulfat hemihidrat. Hidroksiapatit yang digunakan diperoleh dari CBIOM3S Universitas Diponegoro, yang disintesis melalui proses kalsinasi cangkang kerang hijau. Pada penelitian yang membahas mengenai pembuatan HA dari kerang ale-ale, menyebutkan bahwa cangkang kerang ale-ale memiliki kandungan kalsium yang tinggi yang mencapai 68,04% [6]. Bahan tersebut digunakan dalam bentuk serbuk, kemudian disaring dengan menggunakan ukuran mesh 600. Selain hidroksiapatit, penelitian ini menggunakan kalsium sulfat hemihidrat dengan standar *food grade* merupakan bahan pengganti tulang yang berfungsi untuk membawa antibiotik dan memiliki waktu resorpsinya hanya dalam hitungan minggu[3][5] Kalsium sulfat memiliki kekuatan tekan yang setara dengan tulang spons [7].

Pada penelitian ini, sintesis *bone graft* menggunakan metode *solvent casting*. Metode *solvent casting/particulate leaching* merupakan salah satu teknik yang paling umum digunakan karena prosesnya relatif sederhana. Proses ini dilakukan dengan melarutkan polimer ke dalam pelarut organik, kemudian mencampurnya dengan partikel keramik. Campuran tersebut kemudian dituangkan ke dalam cetakan tiga dimensi yang telah ditentukan, lalu dibiarkan hingga pelarutnya menguap dan terbentuklah struktur biokomposit [8].

Dalam penelitian yang dilakukan, metode pembuatan *bone graft* dengan komposisi dari produk komersial yang sudah ada, yaitu dengan komposisi kalsium sulfat hemihidrat 48,5% dan hidroksiapatit 51,5%. Hidroksiapatit dicampur dengan kalsium sulfat hemihidrat dengan metode *hand mixing* sampai fasa menjadi homogen yang dilakukan pada suhu ruangan. Setelah fasa menjadi homogen, kemudian campuran kalsium sulfat hidroksiapatit diinjeksikan menggunakan jarum suntik ke dalam *molding* yang terbuat dari silikon, *molding* berukuran 6mm x 6mm. Lalu dikeringkan dibawah sinar matahari selama kurang lebih 1 jam, dan didiamkan pada suhu ruangan selama 24 jam sampai mengeras.

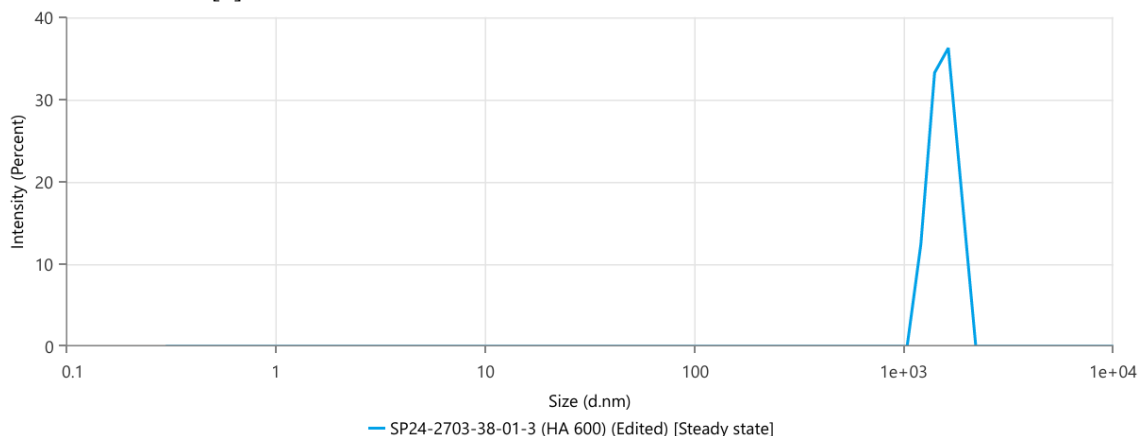
Karakterisasi *bone graft* merupakan pengamatan karakteristik dari spesimen hasil sintesis yang diperoleh melalui pengujian PSA, XRD, FTIR, *drop test* dengan standar ASTM 440-86-r02, dan kuat tekan dengan standar ISO 13779-1:2015.

3. Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini, material *bone graft* dari kalsium sulfat dan hidroksiapatit berhasil dibuat dengan perbandingan komposisi 51,5% HA dan 48,5% CaSO₄.1/2H₂O menggunakan metode *solvent casting*. Setelah proses pembuatan selesai, dilakukan serangkaian pengujian untuk mengetahui karakteristik material. Pengujian *Particle Size Analyzer* (PSA), *X-Ray Diffraction* (XRD) dan uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dilaksanakan di UPT Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro, sedangkan uji kuat tekan dilakukan di Laboratorium Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Gadjah Mada. Selain itu, sampel juga diuji melalui metode *drop test* untuk melihat ketahanan fisiknya terhadap benturan.

3.1 Pengujian Particle Size Analyzer (PSA)

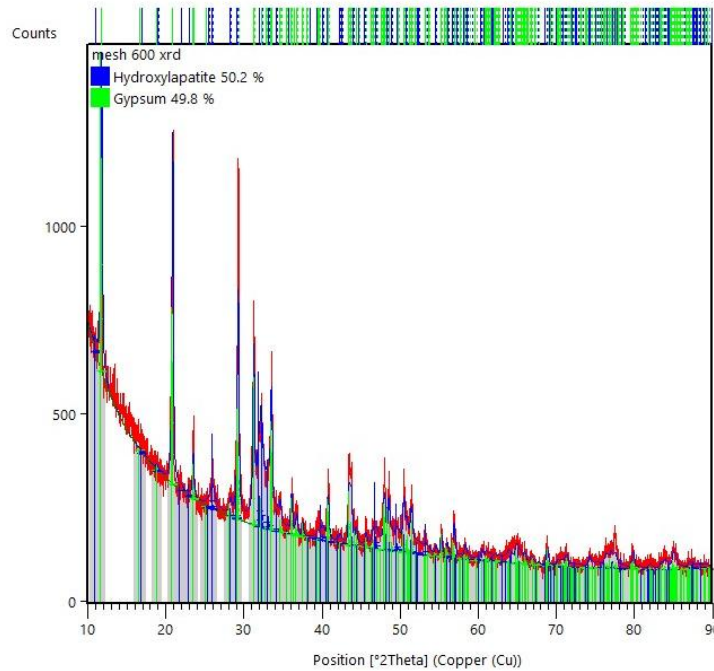
Pengujian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui distribusi ukuran partikel dari material *bone graft* yang digunakan melalui pengujian PSA, dapat diketahui seberapa besar dan seragam ukuran partikel hidroksiapatit dan kalsium sulfat hemihidrat pada produk sintesis. Pengujian *Particle Size Analyzer* (PSA) pada mesh 600 ditunjukkan pada Gambar 1 yang menunjukkan hasil uji partikel hidroksiapatit mesh 600 yang menunjukkan rata-rata ukuran partikel sebesar 1406 nm atau sekitar 1,406 μ m. Berdasarkan analisis ukuran partikel dengan menggunakan metode *vibro-milling* selama 20 menit, dan dianalisis menggunakan teknik *Dynamic Light Scattering* (DLS), ukuran rata-rata serbuk nano HAP yang dihasilkan adalah 325 nm [9].



Gambar 1. Hasil uji PSA hidroksiapatit mesh 600

3.2 Pengujian X-Ray Diffraction (XRD)

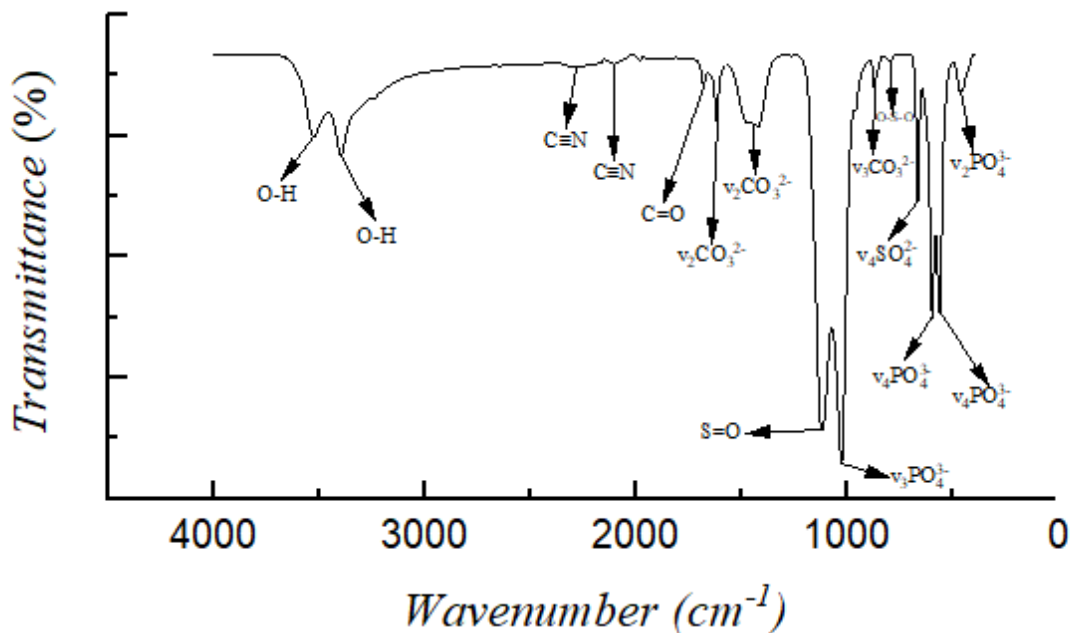
Pengujian *X-Ray Diffraction* merupakan salah satu metode karakterisasi penting yang digunakan untuk menganalisis struktur kristal dan menentukan komposit fasa yang terdapat dalam material *bone graft*. Analisis dilakukan dengan mencocokkan pola puncak (*peak pattern*) dari sampel *bone graft* dengan data referensi yang tersedia dalam *Crystallography Open Database (COD)* yang terintegrasi dalam *software* tersebut. Pada Gambar 2 ditunjukkan hasil analisis XRD *bone graft* mesh 600 menggunakan *software* HighScore Plus. Besarnya presentasi kristalinitas gypsum yaitu sebesar 44,81 nm, dan ukuran kristal hidroksiapatit sebesar 11,15 nm. Untuk indeks kristalinitas dari kalsium sulfat hemihidrat hidroksiaptit mesh 600 sebesar 21%.



Gambar 2. Difraktogram *bone graft* mesh 600

3.3 Pengujian Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Hasil analisis spektra FTIR kalsium sulfat hemihidrat/ hidroksiaptit pada rentang bilangan gelombang 4000 – 400 cm^{-1} ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil pengujian FTIR kalsium sulfat hemihidrat/ hidroksiaptit

Pada Tabel 1 menunjukkan karakterisasi FTIR *bone graft* mesh 600. Adanya gugus $-OH$, $-PO_4$, mengindikasikan telah terbentuk fasa kristal hidroksiapatit. Puncak-puncak absorbansi gugus fosfat (PO_4^{3-}) dicirikan adanya serapan pada bilangan gelombang 460 cm^{-1} , $600\text{-}560\text{ cm}^{-1}$, 960 cm^{-1} dan $1156\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Kemudian puncak-puncak absorbansi gugus sulfat (SO_4^{2-}) dicirikan adanya serapan pada bilangan gelombang $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, dan $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (Satya, 2024).

Tabel 1. Jenis ikatan FTIR *bone graft* mesh 600 [10][11]

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
	Standar	Mesh 600
$\nu_1 PO_4^{3-}$	960	-
$\nu_2 PO_4^{3-}$	460	466
$\nu_3 PO_4^{3-}$	1156-1000	1029
$\nu_4 PO_4^{3-}$	600-560	563 599
$\nu_2 CO_3^{2-}$	1640	1621
	1418	1424
$\nu_3 CO_3^{2-}$	875	873
OH^-	3700-2600	3401 3529
$S=O$	1100-1200	1121
$O-S-O$	600-800	667 800
$Ca-O$	400-600	-

3.4 Pengujian Pengujian Kuat Tekan

Pengujian kuat tekan dilakukan untuk mengetahui sejauh mana *bone graft* hasil sintesis mampu menahan beban maksimal sebelum mengalami kerusakan atau deformasi plastis akibat tekanan. Tujuan dari pengujian ini adalah untuk memastikan apakah material hasil sintesis tersebut memiliki kekuatan tekan yang sesuai standar sebagai bahan *bone scaffold*. Hasil pengujian kuat tekan menunjukkan bahwa *bone graft* dengan mesh 600 memiliki nilai kuat tekan sebesar $0,06\text{ MPa}$. Pada *bone graft* peneliti terdahulu yang memiliki komposisi $50\% HA/50\% CaS$ memiliki *compressive strength* sebesar $8.3 \pm 0.8\text{ Mpa}$ [12].

3.5 Pengujian Drop Test

Pengujian *drop test* dilakukan untuk mengetahui seberapa kuat atau tangguh spesimen ketika mengalami benturan. Metode ini mengacu pada standar ASTM D 440-86r02, di mana spesimen dijatuhkan dari ketinggian 180 cm untuk mensimulasikan kondisi jatuh atau benturan nyata yang mungkin terjadi saat pemakaian. Setelah dijatuhkan, spesimen ditimbang kembali, lalu dibandingkan dengan berat awalnya. Selisih antara berat sebelum dan sesudah dijatuhkan digunakan untuk melihat seberapa besar kerusakan atau kehilangan material yang terjadi. Pengujian ini membantu memahami ketahanan mekanik spesimen terhadap benturan, dan menjadi salah satu cara untuk menilai apakah material tersebut cukup kokoh untuk digunakan di situasi nyata. Hasil pengujian *drop test* yang terdapat pada Tabel 2 memperlihatkan bahwa pada *bone graft* dengan mesh 600 memiliki nilai kehilangan massa sebesar $0,04\%$. Pada penelitian sebelumnya dimana HA yang dimasukkan ke dalam alat friabilator SOTAX/F1, diputar sebanyak 3 siklus selama 4 menit, diperoleh nilai *friability* Hap dengan sintering 1300°C sebesar 0.2% [13].

Tabel 2. Tabel pengujian *drop test* spesimen $HA\ 51,5\%/ CaSO_4.1/2H_2O\ 48,5\%$

Pengujian	Mass Loss (%)
1	0,06
2	0,04
3	0,02
Rata-Rata (%)	0,04

4. Kesimpulan

Penelitian ini melanjutkan upaya sebelumnya dalam mengembangkan *bone graft* kalsium sulfat hemihidrat/hidroksiapatit dengan tujuan melengkapi serangkaian riset terdahulu, meliputi pembuatan hidroksiapatit dari cangkang kerang rajungan melalui metode *microwave* [14], pembuatan *porous scaffolds* hidroksiapatit menggunakan metode replikasi spons poliuretan yang disinter pada suhu 900°C [15], serta pengembangan filamen biokomposit berbahan dasar *polylactid-acid* (PLA), *polycaprolactone* (PCL), dan hidroksiapatit hasil sintesis cangkang rajungan melalui metode ekstrusi [16]. Selain itu, telah berhasil dilakukan pula pembuatan *porous* hidroksiapatit cangkang kerang hijau yang dibuat menggunakan metode *polyurethane sponge replication* dengan pengaruh temperatur sintering [17].

Pada penelitian ini, telah berhasil dilakukan pembuatan *bone graft* berbasis kalsium sulfat hemihidrat/hidroksiapatit dengan metode *solvent casting* menggunakan komposisi $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}/\text{HA}$ dengan mesh 600. Karakterisasi dilakukan melalui pengujian PSA, XRD, FTIR, drop test, dan kuat tekan. Berdasarkan uji PSA, ukuran partikel hidroksiapatit menunjukkan bahwa mesh 600 sebesar 1,406 μm . Hasil XRD mengonfirmasi terbentuknya fasa kalsium sulfat dan hidroksiapatit pada mesh 600, dengan ukuran kristal gypsum sebesar 44,81 nm, dan ukuran kristal HA sebesar 11,15 nm. Spektrum FTIR menunjukkan keberadaan gugus fungsi PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- , dan SO_4^{2-} pada mesh 600. Uji kuat tekan memperlihatkan nilai tertinggi pada mesh 600 sebesar 0,06 MPa. Hasil drop test menunjukkan mesh 600 mengalami kehilangan sebesar 0,04%.

5. Daftar Pustaka

- [1] J. Khotib, C. S. Lasandara, S. Samirah, and A. S. Budiatin, "Acceleration of Bone Fracture Healing through the Use of Natural Bovine Hydroxyapatite Implant on Bone Defect Animal Model," *Folia Medica Indones.*, vol. 55, no. 3, p. 176, 2019, doi: 10.20473/fmi.v55i3.15495.
- [2] T. C. Wahyudi, I. Sukmana, and S. Savetlana, "Potensi Pengembangan Material Implan Tulang Hidroksiapatit Berbasis Bahan Alam Lokal," *InProsiding Kolok. Tek.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–5, 2019.
- [3] M. Nilsson, M. H. Zheng, and M. Tägil, "The composite of hydroxyapatite and calcium sulphate: A review of preclinical evaluation and clinical applications," *Expert Rev. Med. Devices*, vol. 10, no. 5, pp. 675–684, 2013, doi: 10.1586/17434440.2013.827529.
- [4] R. N. Sari, D. Fransiska, F. R. Dewi, and E. Sinurat, "Karakteristik Sediaan Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Simpson (*Amusium pleuronectes*) dengan Perlakuan Suhu dan Waktu Sintesis," *J. Pascapanen dan Bioteknologi Kelaut. dan Perikanan.*, vol. 17, no. 1, p. 31, 2022, doi: 10.15578/jpbkp.v17i1.797.
- [5] I. K. R. P. Mardana, A. A. N. R. Kesuma, I. K. A. K. Saputra, and I. K. M. Laksana, "Chronic osteomyelitis treatment with PerOssal®: a literature review," *Intisari Sains Medis*, vol. 13, no. 1, pp. 319–322, 2022, doi: 10.15562/ism.v13i1.1302.
- [6] I. ayu Suci and Y. dala Ngapa, "Cangkang Kerang Ale-Ale Menggunakan Metode Presipitasi Double Stirring," *Cakra Kim. (Indonesian E-Journal Appl. Chem.)*, vol. 8, no. 2, pp. 73–81, 2020.
- [7] J. Ferguson, M. Diefenbeck, and M. McNally, "Ceramic Biocomposites as Biodegradable Antibiotic Carriers in the Treatment of Bone Infections," *J. Bone Jt. Infect.*, vol. 2, no. 1, pp. 38–51, 2017, doi: 10.7150/jbji.17234.
- [8] O. C. Chia, I. S. Suhaimin, S. A. Kassim, S. A. Zubir, and T. K. Abdullah, "Effect of modified solvent casting/particulate leaching (SCPL) technique on the properties of bioactive glass reinforced polyurethane scaffold for biomedical applications," *J. Phys. Sci.*, vol. 30, pp. 115–126, 2019, doi: 10.21315/JPS2019.30.S2.10.
- [9] P. Jaita *et al.*, "Enhancing bioactivity and mechanical performances of hydroxyapatite-calcium sulfate bone cements for bone repair: in vivo histological evaluation in rabbit femurs," *RSC Adv.*, vol. 14, no. 32, pp. 23286–23302, 2024, doi: 10.1039/d4ra03686g.
- [10] N. Thao, N. Le, N. Thuy, T. Le, Q. L. Nguyen, and T. L. Pham, "A Facile Synthesis Process and Evaluations of," *Materials (Basel)*, 2020.
- [11] Aakriti, A. Bhardwaj, S. Maiti, N. Jain, A. Pathak, and R. R. Gupta, "Calcium Sulphate Whiskers (CSW) an innovative material for civil engineering applications: A critical review of its preparation, characterization, current trends, and prospects," *Constr. Build. Mater.*, vol. 420, no. December 2023, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135624.
- [12] H. Y. Chang, W. H. Tuan, and P. L. Lai, "Biphasic ceramic bone graft with biphasic degradation rates," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 118, no. August 2020, 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111421.
- [13] C. C. Coelho *et al.*, "The antibacterial and angiogenic effect of magnesium oxide in a hydroxyapatite bone substitute," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-76063-9.
- [14] R. Sinatria Wisesa, R. Ismail, and A. Priharyoto Bayuseno, "Pengaruh Komposisi Terhadap Karakterisasi Porous Hidroksiapatit Yang Disintesis Menggunakan Metode Polyurethane Sponge Replication," *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 11, no. 3, pp. 189–194, 2023.
- [15] G. A. Ramadanu, R. Ismail, and A. Prihartoyo Bayuseno, "Pengaruh Rpm Pada Proses Pembuatan Filamen Biokomposit Berbahan Pcl, Pla, Dan Hidroksiapatit Dari Cangkang Rajungan Terhadap Sifat Mekanik Dan Karakterisasi Filamen," *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 11, no. 2, pp. 1–6, 2023.

-
- [16] Muhammad, R. Assalam, R. Ismail, A. Prihartoyo Bayuseno, and D. F. Fitriyana, “Pengaruh Suhu Pembuatan Filamen Biokomposit (Pcl/Pla/Ha) Menggunakan Mesin Screw Extruder,” *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 11, no. 3, pp. 11–16, 2023.
- [17] N. Hasnil, R. Ismail, and A. Priharyoto Bayuseno, “Pengaruh Temperatur Sintering Terhadap Karakterisasi Porous Hidroksiapatit Cangkang Kerang Hijau Yang Dibuat Menggunakan Metode Polyurethane Sponge Replication,” *J. Tek. Mesin S-1 Univ. Diponegoro*, vol. 11, no. 4, pp. 273–278, 2023.