

Addition of hydroxyapatite from mangrove crab (*Scylla serrata*) shell powder to the cementation strength of glass ionomer cement

Penambahan hidroksiapatit dari serbuk cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) terhadap kekuatan sementasi *glass ionomer cement*

¹Anisah Nabilah Ferry, ²Mohammad Dharma Utama, ²Eri Hendra Jubhari

¹Program Pendidikan Dokter Gigi Spesialis Prostodonsia

²Departemen Prostodonsi

Fakultas Kedokteran Gigi, Universitas Hasanuddin,
Makassar, Indonesia

Corresponding author: Anisah Nabilah Ferry, e-mail: anisahnabilah.f@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) participates in the chemical changes that occur during the initial hardening of cement. Calcium ions can be released from the surface of HA, which acts as additional calcium for the hardening reaction of glass ionomer cement (GIC). HA increases the density of the GIC because HA fills the empty spaces between the glass particles in the GIC. One source of calcium that can be obtained in the synthesis of HA is crab shells. The utilisation of crab is still limited to its meat for food purposes, while the shell is discarded. Crab shell waste can cause air and soil pollution. Mangrove crab (*Scylla serrata*) shell waste contains high calcium compounds (CaCO₃), which is 53-78% of the dry shell weight. This high calcium content can be used as HA material. This literature review discusses the synthesis of HA which can be done by various methods, including precipitation, sol-gel, hydrothermal, and wet deposition methods. Different synthesis processes will certainly produce different HA powders. It is concluded that calcium compounds found in crab shells can be an additional ingredient in HA for the strength of GIC cementation.

Keywords: mud crab shell (*Scylla serrata*), glass ionomer cement, hydroxyapatite

ABSTRAK

Hidroksiapatit (HA) berperan serta dalam perubahan kimia yang terjadi selama pengerasan awal semen. Ion kalsium dapat terlepas dari permukaan HA, yang bertindak sebagai kalsium tambahan untuk terjadinya reaksi pengerasan *glass ionomer cement* (GIC). HA menambah kepadatan GIC karena HA mengisi ruang kosong antar partikel kaca di dalam GIC. Salah satu sumber kalsium yang dapat diperoleh dalam sintesis HA adalah cangkang kepiting. Pemanfaatan kepiting masih terbatas dagingnya untuk keperluan makanan, sedangkan cangkangnya dibuang. Limbah cangkang kepiting dapat menimbulkan pencemaran udara dan tanah. Limbah cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) mengandung senyawa kalsium (CaCO₃) yang cukup tinggi, yaitu 53-78% dari berat cangkang keringnya. Tingginya kadar kalsium ini dapat digunakan sebagai bahan HA. Kajian pustakaini membahas sintesis HA yang dapat dilakukan dengan berbagai metode, antara lain metode presipitasi, sol-gel, hidrotermal, dan pengendapan basah; proses yang berbeda tentu akan menghasilkan serbuk HA yang berbeda. Disimpulkan bahwa senyawa kalsium yang terdapat pada cangkang kepiting dapat menjadi bahan tambahan pada HA terhadap kekuatan bahan sementasi GIC.

Kata kunci: cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*), *glass ionomer cement*, hidroksiapatit

Received: 20 January 2024

Accepted: 12 February 2024

Published: 1 April 2024

PENDAHULUAN

Kepiting merupakan bagian dari sumber daya laut yang kaya di negara kepulauan Indonesia, dan memiliki nilai ekonomi tinggi dan berpotensi sebagai komoditas ekspor. Walaupun daging kepiting mengandung beberapa nutrisi penting bagi tubuh, ada satu tantangan dalam mengkonsumsi kepiting, yaitu cangkangnya yang keras.¹ Pemanfaatan kepiting di masyarakat masih terbatas untuk keperluan makanan, dengan memanfaatkan dagingnya saja sedangkan cangkangnya dibuang. Limbah cangkang kepiting dapat menimbulkan pencemaran udara dan tanah,² sehingga berdasarkan informasi Sentra Bisnis UKM, saat ini telah dikembangkan inovasi baru dalam bisnis kepiting, yaitu kepiting cangkang lunak. Kepiting cangkang lunak merupakan kepiting yang dipanen saat mengalami ekdisis atau ganti cangkang, tetapi cangkang belum kembali mengeras. Kepiting cangkang lunak dapat dikonsumsi beserta cangkangnya karena cangkangnya lunak, dan memiliki nilai jual 2 kali lipat kepiting biasa. Yang umum dibuat cangkang lunak adalah kepiting bakau, salah satunya jenis *Scylla serrata* melalui proses pembuatan yang sederhana.³

Berdasarkan data USDA *Nutrient Database for Standard Reference*, daging kepiting merupakan salah satu sumber protein, lemak, vitamin, dan mineral, seperti kalsium, seng, dan besi.¹ Limbah cangkang kepiting mengand

ung senyawa kalsium (CaCO₃) yang cukup tinggi, yaitu 53-78% berat cangkang keringnya.² Selain itu Mohapatra et al juga melaporkan bahwa bahwa *Scylla serrata* mengandung kalsium 11,5 mg/100 g.¹ Tingginya kadar kalsium karbonat yang terkandung dapat dikembangkan sebagai biomaterial unggulan untuk diaplikasikan pada bidang kedokteran gigi, salah satunya adalah hidroksiapatit (HA) yang merupakan salah satu bahan yang memiliki unsur kalsium dan fosfat dengan rumus kimia Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ yang telah ditemukan dan dikembangkan sejak tahun 1950 sebagai bahan perancah tulang, karena memiliki kesamaan struktur penyusun tulang serta memiliki sifat biokompatibilitas, bioaktivitas dan osteokonduktif yang baik.³

Sifat biokompatibel dari HA adalah kemampuan untuk menyesuaikan diri dengan tubuh atau tidak adanya penolakan terutama pada jaringan rongga mulut manusia. Sifat bioaktif dari HA adalah dapat berikatan dengan jaringan tulang dan memberikan respon biologis spesifik yaitu dapat menstimulasi sel osteoblas untuk membentuk jaringan tulang baru sehingga dapat membantu proses regenerasi tulang.^{2,4}

Karakteristik yang baik dari HA menyebabkan penggunaannya di bidang kedokteran gigi cukup luas, seperti rekonstruksi jaringan tulang, rekayasa jaringan lunak dan perawatan defek periodontal, pelapis implan den

tal, *filler* bahan restorasi seperti resin komposit dan *glass ionomer cement* (GIC), dll.⁴ Artikel ini mengkaji riset-riset mengenai penambahan HA dari serbuk cangkang kepiting bakau terhadap kekuatannya pada salah satu bahan sementasi gigi tiruan yaitu (GIC).

TINJAUAN PUSTAKA

Penggunaan HA sebagai *filler* bahan restorasi GIC

Bahan GIC diperkenalkan pada awal tahun 1970 dan telah digunakan secara luas di bidang kedokteran gigi hingga saat ini. Bahan GIC adalah semen berbasis air yang terbentuk melalui reaksi asam-basa antara bubuk aluminosilikat kaca dengan asam poliakrilik sebagai likuid. Bahan ini mampu melepaskan ion fluor yang dapat melindungi gigi dari karies, berikatan secara kimia pada dentin maupun email, memiliki koefisien termal mirip gigi, biokompatibilitas tinggi dan mudah dimanipulasi, sehingga menjadi pilihan karena penggunaannya sebagai bahan restorasi sangat mudah dan menguntungkan dibandingkan bahan restoratif direk lainnya. Namun, GIC bersifat *brittle*, memiliki sifat mekanis buruk dan kurang estetik. Hal ini membatasinya untuk digunakan di daerah posterior yang menerima tekanan kunyah yang besar, selain ketahanan terhadap abrasi dan sifat mekanis yang rendah.^{4,5}

Berbagai usaha telah dilakukan untuk memperbaiki sifat mekanis GIC, termasuk memodifikasi bubuk GIC dengan menambahkan *filler* berupa *stainless-steel*, *glass fiber* dan HA.⁶ Hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) merupakan biokeramik golongan kalsium fosfat yang merupakan mineral utama penyusun tulang dan gigi yang memiliki struktur kristal mirip apatit di jaringan keras gigi. Hidroksiapatit dapat disintesis melalui metode presipitasi, sol-gel, hidrotermal, pembakaran dan lain-lain.⁵

Choudhary dan Nandlal mengevaluasi kekuatan ikat geser GIC konvensional (*Fuji IX GC*) yang ditambahkan nano HA. Dalam penelitian tersebut, 8% berat (8 wt%) bubuk GIC (konvensional digantikan oleh nano HA berukuran 10–20 nm. Hasilnya menunjukkan GIC dengan penambahan 8 wt% nano HA memiliki penurunan kekuatan rekat geser yang signifikan dibandingkan GIC konvensional. Di samping itu, diamati juga *setting time* bahan tersebut lebih lama dibandingkan GIC konvensional. Hasil ini bertentangan dengan penelitian Moshaverinia et al yang mensintesis HA dari etanol dengan metode sol-gel dan menambahkannya ke dalam bubuk GIC (*Fuji II GC*) sebanyak 5%. Penambahan granul HA berukuran 100–200 nm tersebut mampu meningkatkan sifat mekanik GIC, yaitu kekuatan tekan, kekuatan tarik diametral dan kekuatan fleksural. HA dapat larut dalam larutan asam, kelarutannya meningkat dengan cepat pada pH di bawah 2,05 ketika berkontak dengan asam poliakrilat. Pada kondisi itu, ion Ca dapat terlepas dari permukaan HA, yang bertindak sebagai kalsium tambahan yang lebih dulu tersedia untuk terjadinya reaksi pengerasan GIC. Hal tersebut menyebabkan peningkatan derajat reaksi asam basa dalam struktur GIC dan membentuk semen yang lebih kuat. Selain itu, HA menambah kepadatan GIC karena HA mengisi jarak antar partikel kaca di dalam GIC yang kosong.^{4,5}

Pemanfaatan HA dalam cangkang kepiting bakau

HA merupakan senyawa kalsium fosfat yang paling stabil. Pembuatan HA dapat dilakukan menggunakan sumber-sumber kalsium sintetik dan alami. Sumber kalsium sintetik yang umum digunakan untuk sintesis HA adalah CaO , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , dan CaCl_2 . Sumber kalsium alami yang digunakan untuk sintesis HA umumnya memiliki kadar kalsium yang tinggi diantaranya, gipsum alam, tulang sapi, cangkang telur ayam ras dan ayam kampung, cangkang kerang rangga, dan cangkang kepiting. Sintesis HA dari bahan alami lebih baik karena bahan tersebut dapat meningkatkan sifat bioaktif dan biokompatibelnya.²

Limbah cangkang kepiting mengandung mineral yang terkandung umumnya berbentuk kalsium yang cukup tinggi yaitu kalsium karbonat dan sebagian kecil berbentuk kalsium fosfat,⁷ yaitu 53–78% dari berat cangkang keringnya yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber kalsium untuk digunakan sebagai prekursor dalam sintesis HA.^{2,5} Kandungan kalsium pada cangkang kepiting bakau sangat dipengaruhi oleh umur serta kualitas perairan dan habitat kepiting bakau.⁷

PEMBAHASAN

Sintesis HA dapat dilakukan berbagai metode antara lain yaitu metode presipitasi, sol-gel, hidrotermal, dan pengendapan basah.⁵ Proses sintesis yang berbeda akan menghasilkan serbuk HA yang berbeda pula seperti ukuran partikel, homogenitas ukuran partikel, serta bentuk partikel yang didapat berupa keramik padat, bubuk, pelapisan keramik, atau keramik yang porus.^{4,8} Namun beberapa tahun ini partikel HA berskala nano telah berhasil disintesis dan dikembangkan. Nano HA berukuran nano dengan ukuran partikel tinggi dan struktur sangat halus yang serupa dengan mineral yang ditemukan pada jaringan keras tubuh. Metode sintesis HA akan sangat menentukan morfologi, kristalografi, dan kemurnian fase partikel HA yang dihasilkan, yang pada gilirannya akan menentukan sifat mekanis bahan ini.⁴ Ukuran partikel HA yang semakin kecil akan memperluas bidang kontak antara implan dengan jaringan sekitar, sehingga ikatan yang diperoleh dapat lebih baik.⁸

Metode presipitasi merupakan bagian dari metode kimia basah yang paling terkenal dan teknik yang paling banyak dipergunakan untuk sintesis HA. Hal ini karena teknik tersebut dapat mensintesis HA dalam jumlah besar tanpa menggunakan pelarut-pelarut organik dan dengan biaya yang tidak begitu mahal. Untuk menghasilkan HA melalui metode presipitasi dapat menggunakan berbagai prekursor yang mengandung kalsium dan fosfat, misalnya kalsium hidroksida dan asam fosfat (H_3PO_4). Hasil sampingan yang dihasilkan oleh reaksi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan H_3PO_4 dalam sintesis HA hanyalah air dan reaksi tidak melibatkan elemen-elemen asing. HA dengan struktur nanoporus telah berhasil dibuat dengan teknik ko-presipitasi sederhana yang menggunakan kalsium hidroksida dan asam ortofosforik sebagai prekursor dan HA-chitosan sebagai template. Komposit HA-chitosan dikalsinasi pada suhu 800°C, dan komponen chitosan mulai mengalami dekomposisi pada suhu 280–

300°C. Hasilnya adalah partikel HA yang mengandung pori berukuran nano yang tidak beraturan namun saling berhubungan. HA dengan struktur nanoporus terbukti dapat meningkatkan adhesi, proliferasi, dan diferensiasi sel yang dibutuhkan untuk fungsi jaringan.⁴ Penelitian Bambang dan Ramos, berhasil melakukan proses sintesis dengan metode presipitasi dengan parameter proses pH 9 dan 11 berhasil. Dari hasil sintesis, perlakuan panas serta karakterisasi, diperoleh HAP dengan ukuran partikel rerata 80-120 nm. Kristalinitas HAP yang diperoleh adalah 32-92%. Proses ini dipilih karena bahan baku yang murah, reaksi kimia yang relatif sederhana serta ukuran dan homogenitas ukuran partikel yang didapat cenderung cukup baik.⁸ Metode yang sama dilakukan oleh Martha dkk untuk mensintesis HA dari cangkang telur ke bubuk GIC terbukti dapat meningkatkan kekuatan tekan GIC.⁵

Metode sol-gel merupakan salah satu metode yang digunakan untuk sintesis HA. Metode ini memiliki keuntungan antara lain kemudahan untuk mengatur komposisi dan sintesis yang dapat dilakukan pada temperatur rendah, dapat menghasilkan lapisan yang homogen, murni, dan stoikiometris yang dihasilkan dari pencampuran dengan skala modern. Ukuran partikel kecil dan luas permukaan besar sehingga temperatur pembakaran rendah dan memungkinkan diperolehnya partikel berukuran nano yang homogen. Metode sol-gel terdiri dari beberapa tahapan. Pertama, menyiapkan larutan prekursor yang dapat berupa senyawa anorganik atau metal organik. Setelah larutan prekursor direaksikan, akan terjadi hidrolisis yaitu proses reaksi antara senyawa prekursor dengan air, hidrolisis untuk proses gelasi, aging, dan pengeringan atau sintering.⁴ Penelitian oleh Mosha-verinia et al yang mensintesis HA dari etanol dengan metode sol-gel dan menambahkannya ke dalam bubuk GIC (*Fuji II GC*) sebanyak 5% yaitu penambahan granul HA berukuran 100–200 nm ternyata mampu meningkatkan sifat mekanik GIC yaitu kekuatan tekan, kekuatan tarik diametral dan kekuatan fleksural.⁴

Penggunaan metode hidrotermal dalam proses sintesis HA dikombinasikan dengan kalsinasi terkait dengan penggunaan metode ekstraksi HA yang dapat menyederhanakan kompleksnya produksi HA. Metode ini

memiliki keunggulan terkait kecepatan reaksi pembentukan apatit dan hanya membutuhkan air sebagai katalis, namun metode tersebut ini memiliki kelemahan yakni tidak dapat memutuskan ikatan karbonat yang terdapat pada kisi apatit. Proses penghilangan ion karbonat yang terikat pada kisi apatit dapat dilakukan dengan suhu kalsinasi, tekanan suhu kalsinasi dapat memutuskan ikatan karbon pada kisi divalen dan monovalen apatit sehingga membentuk struktur apatit tanpa ion karbonat.³ Metode ini digunakan oleh Sasmita untuk mensintesis HA yang dilakukan dengan cangkang keong emas, dan menunjukkan bahwa variasi pH dan lamanya proses hidrotermal tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap hasil akhir endapan HA.⁹

Sintesis HA dengan metode pengendapan basah memiliki banyak keunggulan, seperti hasil sampingnya berupa air, dan kemungkinan kontaminasi selama pengolahan sangat rendah, sehingga prosesnya menghasilkan HA dengan tingkat kemurnian yang cukup tinggi. Keuntungan lain yaitu cocok untuk industri skala besar, dan tidak mencemari lingkungan. Supangat dkk mengemukakan bahwa HA dapat disintesis menggunakan sumber kalsium dari cangkang kepiting dengan metode penambahan fosfat secara *single drop*. Rendahnya laju kesetimbangan reaksi dengan metode *single drop* yang ditandai dengan penurunan signifikan pH dapat menghasilkan fasa trikalsium bis (*orthophosphate*).²

Diantara metode tersebut, presipitasi merupakan metode yang paling sering digunakan dengan alasan penggunaannya lebih sederhana, ekonomis dan mudah. Sintesis HA biasanya bersumber dari larutan kimia, tetapi membutuhkan biaya yang cukup mahal. HA merupakan biokeramik yang mudah larut dalam larutan asam. Pada saat bubuk GIC yang mengandung HA bercampur dengan likuid GIC, ion kalsium dalam HA akan ikut terlibat dalam reaksi asam basa dengan likuid GIC sehingga terbentuk lebih banyak jembatan garam dan *cross-linking*. Setelah bereaksi, HA akan teradsorpsi pada matriks GIC, mengisi kekosongan antar partikel kaca sehingga meningkatkan kepadatan dan kekuatan tekannya.⁵

Disimpulkan bahwa penambahan senyawa kalsium pada HA dari cangkang kepiting ke bubuk GIC juga dapat kekuatan bahan sementasi GIC.

DAFTAR PUSTAKA

- Swasthikawati S, Pratiwi R, Trijoko. Kandungan lemak total, kalsium (Ca), besi (Fe) dan seng (Zn) pada kepiting (*Scylla serrata*, Forsskal) selama proses ekdisis. *J Sain Vet* 2014;32(2):242–9.
- Supangat D, Cahyaningrum SE. Synthesis and characterization of hydroxyapatite of crabs shell (*Scylla serrata*) by wet application method. *UNESA J Chem* 2017;6(3):143–9.
- Henggu KU, Ibrahim B, Suptijah P. Hidroksiapatit dari cangkang sotong sebagai sediaan biomaterial perancah tulang. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia* 2019;22:1–13.
- Mozartha M. Hidroksiapatit dan aplikasinya di bidang kedokteran gigi. *J Vis Lang Comput* 2015;11(3):287–301.
- Mozartha M, Praziandithe M, Sulistiawati S. Pengaruh penambahan hidroksiapatit dari cangkang telur terhadap kekuatan tekan glass ionomer cement. *B-Dent J Kedokt Gigi Univ Baiturrahmah* 2018;2(1):75–81.
- Kisman M. Pengaruh penambahan hidroksi apatit dari serbuk cangkang telur terhadap kekuatan tekan semen ionomer kaca modifikasi resin [skripsi]. Surakarta: PS Pendidikan Dokter Gigi Fak Kedokt Gigi Univ Muhammadiyah; 2017.
- Humairah S, Kamila R, Loekman S. Komposisi kimia tepung cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) [Skripsi]. Pekanbaru: Fakultas Perikanan dan Kelautan Universitas Riau; 2017; 259.
- Purwasasmita BS, Gultom RS. Sintesis dan karakterisasi serbuk hidroksiapatit skala sub-mikron menggunakan metode presipitasi. *J Bionatura* 2008;10(2):155–67.
- Sasmita D. Sintesis hidroksiapatit dari cangkang keong emas (*Pomacea canaliculata* Lamarck) melalui metode hidrotermal. *Jurnal Sainstek* 2011; 3: 129-35.