

OPTIMASI PEMBUATAN *TRICALCIUM PHOSPATE* (TCP) BERPORI DENGAN METODE *PROTEIN FOAMING-STARCH CONSOLIDATION* MENGGUNAKAN ANALISA *RESPONSE SURFACE METHODOLOGY* (RSM)

Adi Maulana Putra ¹⁾, Ahmad Fadli ²⁾, Zuchra Helwani ²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
adimaulanaputra@gmail.com

ABSTRACT

Porous Tricalcium phosphate is a material that can be used as bone substitute. Protein foaming-starch consolidation method is a technique to produce Porous Tricalcium Phosphate (TCP) using yolk as an agent to form pore. This research aims to know the influence of slurry composition and temperature rising rate of sintering on physical, chemical and mechanical properties of porous TCP and to conduct characterization porous TCP in accordance with standard as synthetic bone graft. This research was begun with mixing the TCP powder, starch, Darvan 821A and yolk. Slurry was stirred mechanically in speed of 150 rpm for 3 hours. Slurry was poured in mold and heated in oven with the temperature of 180°C for an hour. Then sample was released from mold and burnt at 600°C ended by sintering at 1100°C for an hour. The result was porous TCP with porosity of 73,7-79,30%, density of 0,65-0,83 g/cm³ and compressive strength of 1,88-2,4 Mpa. Significance level between variables can be seen from $p_{value} < 0,05$ and lack of fit $> 0,05$ which show that model was corresponding toward the result. R^2 obtained were $Y_1 = 89,68\%$, $Y_2 = 89,69\%$, $Y_3 = 89,06\%$. The most affecting factor significantly towards all the responses was dispersant addition that followed by starch addition and temperature rising rate of sintering. In optimum condition (dispersant addition of 8,09 gr with starch addition of 9 gr and temperature rising rate of sintering of 1°C/minute) was obtained the optimum value of response for porosity by 75,7378%, density by 0,76gr/cm³ and compressive strength 2,16 Mpa.

Keywords : *tricalcium phosphate, yolk, porosity, density, compressive strength*

1. Pendahuluan

Tulang merupakan jaringan yang berfungsi sebagai rangka, penyokong dan pelindung organ tubuh serta sebagai penghubung antar otot sehingga memungkinkan terjadinya gerakan [Rivera-Munoz, 2011]. Kerusakan pada tulang mengakibatkan terganggunya fungsi tersebut sehingga tulang perlu diperbaiki. Dewasa ini, penggunaan biomaterials sebagai tulang implan merupakan salah satu alternatif yang telah banyak dikembangkan. Biomaterials merupakan material yang berfungsi mengembalikan dan meregenerasi jaringan hidup yang rusak [Park *et al.*, 2000].

Autograft, allograft dan xenograft adalah biomaterials yang umumnya digunakan untuk perbaikan dan penggantian jaringan tulang [Dumitrescu, 2011]. Ketersediaan dalam jumlah yang terbatas, rasa sakit yang ditimbulkan dan risiko penularan penyakit merupakan kelemahan dari material ini. Oleh karena itu, perlu adanya alternatif yang mampu mengatasi keterbatasan material sebelumnya, seperti penggunaan *biomaterials* sintetik.

Trikalsium fosfat merupakan salah satu biocompatible ceramics yang sifat fisik dan kimianya mirip dengan struktur mineral tulang dan gigi manusia. TCP adalah bioresorbable ceramics yang telah

banyak digunakan dalam perbaikan tulang dan coating metal dalam penggantian jaringan. TCP berpori telah digunakan sebagai pengisi sel (loading), drug-releasing agent dan dalam implantasi jaringan [Sopyan et al., 2007]. Morfologi pori dapat dibentuk melalui beberapa metode, salah satunya adalah protein foaming-starch consolidation [Fadli & Sopyan, 2009]. Metode *protein foaming-starch consolidation* menggunakan kuning telur sebagai pembentuk pori. Penggunaan kuning telur sebagai pembentuk pori memiliki beberapa keunggulan, yaitu sifatnya yang harganya murah, ramah lingkungan dan distribusi pori yang tersebar merata [Fadli & Sopyan, 2009].

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan yang digunakan

Bahan baku penelitian meliputi bubuk TCP (Sigma Aldrich, Jerman). Kuning telur yang telah diisolasi dari telur ayam lokal, tepung sagu (*starch*), Darvan 821 A (R.T. Vanderbilt, USA) dan Minyak goreng.

2.2 Alat yang dipakai

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *furnace* yang berfungsi sebagai tempat terjadinya *burning* dan *sintering*. Peralatan penunjang yang dipakai meliputi oven, stirrer, stainless steel mold, jangka sorong dan mistar.

2.3 Prosedur Penelitian

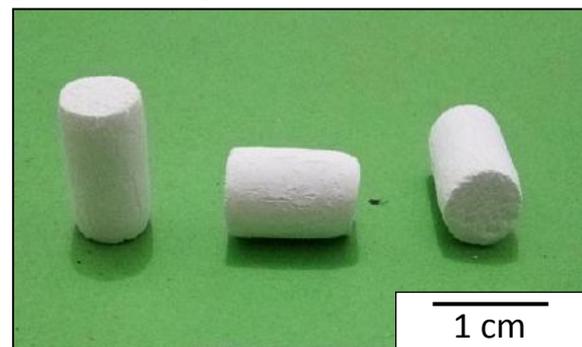
Penelitian ini dimulai dengan persiapan *slurry*. *Slurry* disiapkan dengan mencampur bubuk 24 gr, 24 gr kuning telur mevariasikan *starch* 3, 6 dan 9 gr dan dispersan 6, 8 dan 10 gr di gelas beker. *Slurry* diaduk secara mekanik pada kecepatan 150 rpm selama 3 jam. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam cetakan dan dipanaskan di oven dengan suhu 180°C selama 1 jam untuk proses *foaming* dan *consolidation*.

Sebelum memasukkan *slurry* ke dalam cetakan, cetakan dilumasi dengan minyak goreng untuk mempermudah proses pelepasan dari mold serta mendapatkan kualitas permukaan sampel yang bagus. Sampel dilepas dari cetakan dan dibakar pada temperatur 600°C (laju pemanasan 10°C/menit) untuk menghilangkan kuning telur sehingga terbentuk pori di dalam green bodies dan diakhiri dengan sintering (variasi laju pemanasan 1, 2, 3°C/menit) pada suhu 1100°C masing-masing selama 1 jam.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Porous bodies properties

Untuk mengetahui pengaruh laju kenaikan temperatur sintering terhadap keramik berpori, Sintering dilakukan pada temperature 1100°C pada laju kenaikan temperatur sintering 1, 2, 3°C/menit dengan rasio komposisi TCP : kuning telur : tepung sagu : darvan 821A sebesar 24 gr : 24 gr : 3 gr : 6 gr. Setelah melakukan sintering, didapatkan sampel dengan bentuk silinder. Terlihat pada Gambar 3.1 Pada laju kenaikan temperatur sintering 1, 2, 3°C/menit tidak terjadi deformasi atau kerusakan pada sampel setelah mengalami proses sintering.



Gambar 3.1 *Porous bodies* yang di *sintering* pada temperatur 1100°C dengan laju kenaikan temperatur *sintering* 1°C/menit

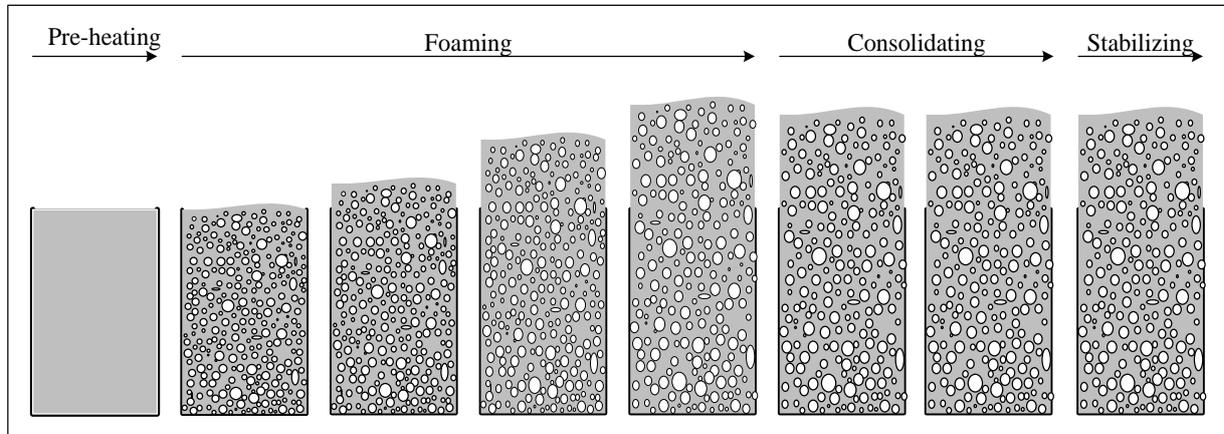
3.2 Proses *Foaming-Consolidating* Selama Pemanasan

Selama pemanasan terjadi empat tahapan proses, yaitu pre-heating,

foaming, consolidating dan stabilizing. Tahap pre-heating terjadi pada saat 2 menit awal pengeringan, pada tahap ini terjadi denaturation, yaitu perubahan struktur protein tanpa adanya perubahan volum dari protein tersebut [Sopyan *et al.*, 2012]. Kemudian pada saat waktu pengeringan 3-18 menit, *slurry* mengalami *foaming* yang ditunjukkan oleh peningkatan volume dari *slurry* sampai mencapai volum maksimum. Peningkatan volume ini terjadi karena kemampuan foaming dari kuning telur didalam *slurry*. Pada waktu pengeringan dari 19-22 menit, kuning telur membentuk struktur jaringan gel yang terjadi karena terjadinya denaturasi protein penyusunnya, proses ini mengakibatkan terjadinya molecular-consolidation sehingga *slurry* berbentuk seperti karet. Drying bodies tersusun atas fase padat dan fase liquid, selama proses consolidating fase liquid tersebut akan mengalami evaporasi hingga membentuk fase gas, fase gas yang terbentuk akan

keluar dari drying bodies secara difusi. Proses ini mengakibatkan terjadinya pengurangan volum bodies hingga mencapai volum minimum. Pada waktu pengeringan lebih dari 22 menit, tidak ada terjadi perubahan volum yang dapat diamati, ini menandakan drying bodies telah mencapai tahap stabilizing.

Pada penelitian ini *physical properties* yang diukur adalah persentase penyusutan, porositas dan densitas. Setelah dilakukan proses laju kenaikan sintering 1, 2, 3°C/menit pada temperatur 1100°C masing-masing sampel mengalami penyusutan volume (*shrinkage*). Penyusutan volume yang terjadi untuk sampel dengan temperatur sintering 1°C/menit adalah 41,41-56,2%, untuk sampel dengan temperatur sintering 2°C/menit di dapatkan penyusutan volume sebesar 34,08-51,92% dan untuk sampel dengan temperatur sintering 3°C/menit didapatkan penyusutan volum sebesar 37,10-51,25%.



Gambar 3.2 Mekanisme Proses Foaming-Consolidating Selama Pemanasan

3.3 Desain dan Analisa Model Respon

Pengolahan data pada penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh variasi kondisi proses terhadap mass yield, energy yield dan nilai kalor. Data hasil percobaan dianalisis dengan rancangan percobaan (design experiment) metode statistik Central Composite Design (CCD) dan diolah menggunakan program Design Expert 7.0.

Program akan mengeluarkan model dan grafik yang menunjukkan pengaruh variasi kondisi proses terhadap porositas, densitas dan kuat tekan. Pengujian model dilakukan dengan coded variable yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh koefisien – koefisien model yaitu penambahan dispersan, penambahan *starch* dan laju kenaikan

temperatur sintering terhadap respon berupa porositas, densitas dan kuat tekan.

Metode Response Surface Methodology (RSM) merupakan metode yang digunakan untuk melakukan proses optimasi. Model yang sering digunakan untuk RSM adalah model polynomial orde 1 dan orde 2. Penentuan model dimulai dengan uji orde 1 melalui uji ANOVA dengan melakukan pengujian regresi secara serempak (*p-value*), uji lack of fit dan uji curvature.

Nilai *p-value* untuk uji regresi yang menyatakan fungsi dari model hasil pengujian untuk menguji komponen model harus $< \alpha = 0,05$. Berbeda halnya dengan uji curvature atau uji kelengkungan. Untuk menguji kelengkungan kuadrat murni maka nilai *p-value curvature* nya harus $> \alpha = 0,05$, sehingga dapat dinyatakan bahwa tidak terdapat kelengkungan. Kemudian uji lack of fit akan digunakan dengan menguji hipotesis:

H0 : tidak ada lack of fit dalam orde satu

H1 : ada lack of fit dalam orde satu

Untuk uji ini, daerah penolakannya adalah $p\text{-value} < \alpha = 0,05$. H0 akan diterima jika $p\text{-value lack of fit} > \alpha = 0,05$. Kemudian dari hasil analisa statistik akan didapat nilai koefisien determinasi (R^2). R^2 merupakan jumlah variabilitas dalam data yang diperoleh atau dihitung berdasarkan model regresi. Nilai R^2 berada pada interval 0 hingga 1. Nilai R^2 yang mendekati 1 menunjukkan derajat korelasi yang tinggi antara hasil observasi terhadap model yang dihasilkan [Montgomery, 2013]. Model orde 1 dan ANOVA (Tabel 3.1) yang diperoleh pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

$$Y_1 = 76,62 - 1,76 x_1 - 0,52 x_2 + 0,28 x_3$$

$$Y_2 = 0,73 + 0,055 x_1 + 0,018 x_2 - 0,00882 x_3$$

$$Y_3 = 2,07 + 0,15 x_1 + 0,042 x_2 - 0,049 x_3$$

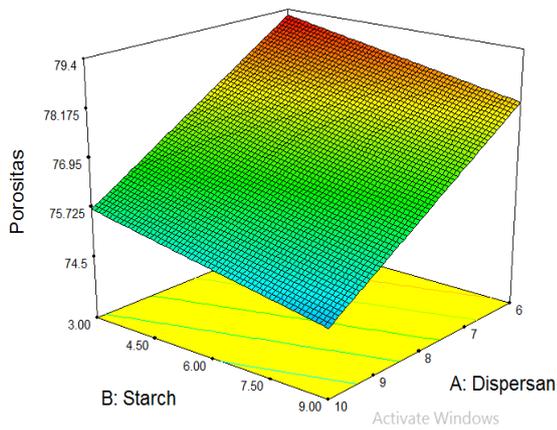
Tabel 3.1 ANOVA Model Orde 1 pada Setiap Respon

Sumber	<i>p-value Prob>F</i>	<i>p-value Lack of Fit</i>	<i>p-value Curvature</i>
Porositas	<0,0001	0,4807	0,1857
Densitas	<0,0001	0,4736	0,1833
Kuat Tekan	<0,0001	0,0789	0,3039

Dapat dilihat bahwa respon memiliki *p-value* $< \alpha = 0,05$. Hal ini berarti model telah memenuhi syarat uji regresi. Selanjutnya *p-value lack of fit* untuk respon $> \alpha = 0,05$, maka keputusannya berupa H0 diterima, yang artinya model yang dibuat telah sesuai dengan data. *P-value* untuk *curvature* pada respon adalah $> \alpha = 0,05$, yang berarti bahwa tidak terdapat kelengkungan. Dari hasil analisis diatas, maka dapat disimpulkan bahwa model orde 1 telah sesuai karena ketiga parameter telah terpenuhi.

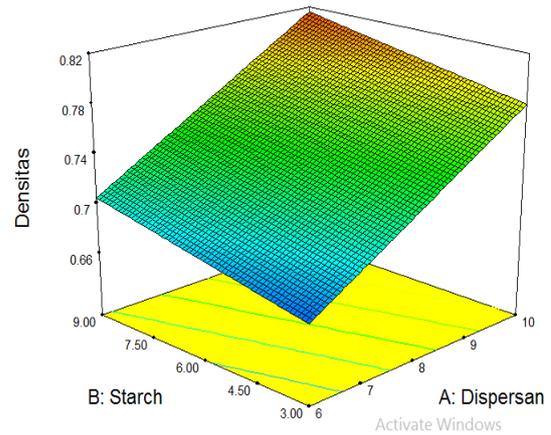
3.4 Pengaruh Kondisi Proses dan Interaksinya terhadap Nilai Respon

Terdapat tiga kondisi proses yang di pelajari yaitu penambahan dispersan (A), Penambahan *starch* (B) dan laju kenaikan temperatur *sintering* (C). Berdasarkan hasil pengujian *P-value*, semua kondisi proses memberikan pengaruh terhadap Porositas, Densitas dan Kuat Tekan. Namun kondisi proses yang paling memberikan pengaruh terhadap porositas, densitas dan kuat tekan adalah penambahan dispersan (A), diikuti dengan penambahan *starch* (B) dan laju kenaikan temperatur *sintering* (C) yang tidak terlalu signifikan. Dapat dituliskan kedalam perbandingan A>B>C. Grafik respon permukaan dari variabel kondisi proses terhadap respon nilai porositas dapat dilihat pada Gambar 3.3.



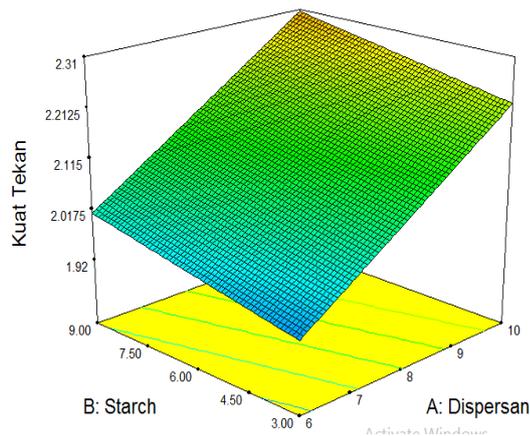
Gambar 3.3. Grafik respon permukaan dispersan dan *starch* terhadap respon nilai porositas

Penambahan dispersan menyebabkan porositas TCP berpori yang terbentuk mengalami penurunan. Abdurrahim dan Sopyan [2008] menyatakan bahwa homogenitas pada *slurry* mempengaruhi porositas yang terbentuk, semakin baik homogenitas pada *slurry* maka porositas yang dihasilkan semakin turun. Hal ini disebabkan karena *slurry* yang dihasilkan menjadi lebih kental sehingga mampu mempertahankan konstruksinya menjadi lebih rekat dan lebih padat. Penambahan *starch* juga memberikan pengaruh terhadap porositas, walaupun tidak sebesar pengaruh faktor penambahan dispersan. Penurunan porositas masing-masing terjadi hanya sebanyak 10% dan 15%. Selain faktor penambahan dispersan dan penambahan *starch*, laju kenaikan temperatur *sintering* merupakan faktor yang memberikan pengaruh paling kecil terhadap porositas. Porositas menunjukkan peningkatan ketika laju kenaikan temperatur *sintering* ditingkatkan. Laju kenaikan temperatur *sintering* yang semakin rendah menyebabkan semakin berkurangnya porositas yang terjadi pada sampel. Pada proses *sintering* struktur partikel material akan tumbuh (*coarsening*) dan menyatukan membentuk massa (densifikasi) [Kang, 2005]. Grafik respon permukaan dari variabel kondisi proses terhadap respon nilai densitas dapat dilihat pada Gambar 3.4



Gambar 3.4. Grafik respon permukaan dispersan dan *starch* terhadap respon nilai densitas

Densitas meningkat seiring dengan penambahan dispersan. Hal ini terjadi akibat penambahan dispersan menyebabkan *slurry* menjadi kental dan mempertahankan sifat koloid *slurry*. Hassna dan Zhang [2003] menyatakan bahwa dispersan (*polyacrilate*) dapat mempertahankan sifat *slurry* dan menstabilkan *slurry* dari bentuknya endapan padatan. Penambahan *starch* juga memainkan peranan yang sangat penting terhadap densitas, penambahan *starch* yang semakin banyak maka menyebabkan densitas menurun. Hal ini disebabkan oleh pori yang semakin meningkat ketika jumlah *starch* yang digunakan semakin banyak. Jumlah pori yang semakin banyak akan mengurangi massa dari sampel sehingga densitas semakin menurun. Laju kenaikan temperatur *sintering* yang semakin rendah menyebabkan densitas meningkat. Hal ini disebabkan oleh partikel yang semakin kompak dan memadat (densifikasi) pada laju kenaikan temperatur *sintering* yang tinggi. Pada proses *sintering* struktur partikel material akan (*coarsening*) dan menyatu membentuk kesatuan massa (densifikasi). Menurut Kang [2005], laju densifikasi akan meningkat apabila temperatur semakin tinggi, tekanan semakin besar, ukuran partikel semakin kecil dan waktu *sintering* yang semakin lama. Grafik respon permukaan dari variabel kondisi proses terhadap respon nilai kuat tekan dapat dilihat pada Gambar 3.5.

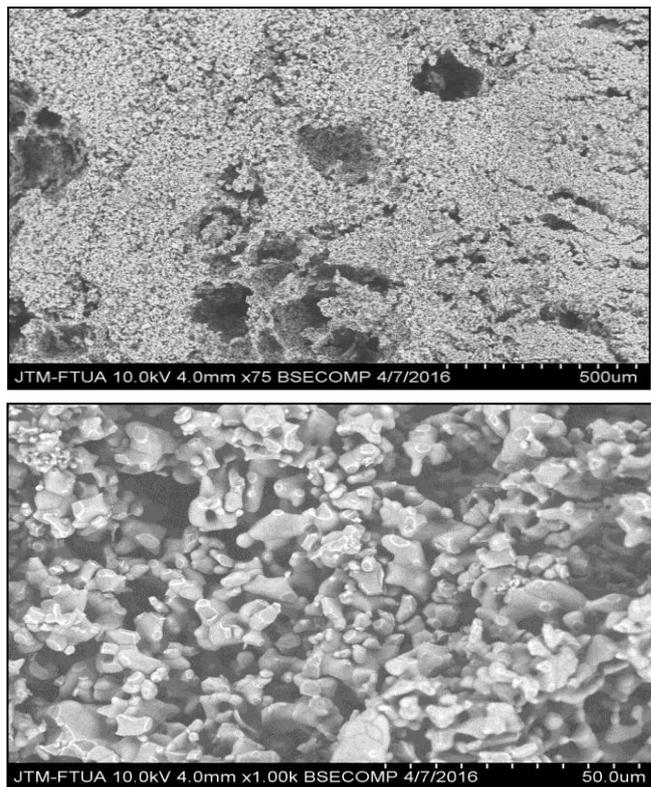


Gambar 3.5 Grafik respon permukaan dispersan dan *starch* terhadap respon nilai Kuat tekan

Hasil kuat tekan yang didapatkan pada penelitian ini berkisar 1,88 -2,4 Mpa. Menurut Gibson & Asby [1998], kuat tekan keramik berpori akan meningkat seiring dengan berkurangnya porositas. Meningkatnya kuat tekan TCP ini dikarekan dengan semakin meningkatnya laju kenaikan temperatur sintering yang digunakan, struktur partikel TCP semakin kompak dan memadat sehingga dihasilkan kuat tekan yang semakin besar.

3.5 Makrostruktur dan Mikrostruktur

Perbedaan laju kenaikan temperatur *sintering* mempengaruhi makrostruktur keramik berpori. Semakin kecil laju kenaikan temperatur *sintering* akan mempercepat laju densifikasi, sehingga membentuk kesatuan massa yang lebih padat. Gambar 3.6 menunjukkan Mikrostruktur pada keramik berpori juga akan mengalami perubahan karena adanya laju kenaikan temperatur *sintering*. Semakin rendah laju kenaikan temperatur *sintering* menyebabkan jumlah *grain* yang berikatan satu sama lain akan meningkat. Hal ini menyebabkan *grain* akan menempel dan berikatan satu sama lain. Ikatan antara permukaan *grain* tersebut akan menyebabkan kuat tekan dari keramik berpori meningkat.



Gambar 3.6 Makrostruktur dan Mikrostruktur Sampel *Tricalcium Phosphate* Berpori

3.6 Optimasi Kondisi Proses TCP Berpori

Untuk menghasilkan respon optimum dengan persamaan empiris lebih dari satu digunakan pendekatan dengan fungsi *desirability*. Fungsi pendekatan *desirability* berfungsi untuk mengoptimasi lebih dari satu respon secara bersamaan [Montgomery, 2008]. *Design Expert v7.0.0* dapat melakukan optimasi pada beberapa respon secara bersamaan dengan menggunakan fungsi *desirability*. Kondisi operasi pada penelitian tetap dijaga pada interval yang digunakan (dispersan 6-10 gr, *starch* 3-9 gr, dan laju kenaikan temperatur sintering 1-3°C/menit). Kondisi optimum yang didapatkan pada penelitian ini adalah penambahan dispersan 8,05 gr dengan penambahan *starch* 9 gr dan laju kenaikan temperatur *sintering* 1 °C/menit. Pada kondisi optimum nilai respon yang didapatkan adalah porositas 75,7378%, densitas 0,76 gr/cm³, dan kuat tekan 2,16 Mpa.

4. Kesimpulan

Penambahan dispersan dan *starch* yang semakin banyak dan laju kenaikan temperatur *sintering* yang semakin rendah menyebabkan menurunnya nilai porositas serta meningkatkan densitas dan kuat tekan. Porositas produk TCP berpori berkisar 73,57-79,30%, densitas yang didapatkan 0,65-0,83 gr/cm³, dan kuat tekan yang didapatkan 1,88-2,4 MPa. Kondisi optimum yang didapatkan pada penelitian ini adalah penambahan dispersan 8,05 gr dengan penambahan *starch* 9 gr dan laju kenaikan temperatur *sintering* 1 °C/menit. Pada kondisi optimum nilai respon yang didapatkan adalah porositas 75,7378%, densitas 0,76 gr/cm³, dan kuat tekan 2,16 Mpa. TCP berpori pada temperatur *sintering* 1100°C dengan variasi laju kenaikan temperatur *sintering* 1, 2 dan 3 °C/menit memenuhi standar sebagai *graft* tulang sintetik (*cancellous bone*).

Daftar Pustaka

- Abdurrahim, T. & Sopyan, I. (2008). *Recent progress on the development of porous bioactive calcium phosphate for biomedical applications*. Recent Patents on Biomedical Engineering. 1: 213-229.
- Dumitrescu, A. L. (2011). *Chemicals in surgical periodontal therapy*. <http://www.springerlink.com>. ISBN: 976-3-642-18224-2. Diakses 24 Desember 2015.
- Fadli, A. & Sopyan, I. (2009). *Preparation of porous alumina for biomedical applications through protein foaming-consolidation method*. Mater. Res. Innovations 13: 327-329.
- Gibson, L. J. & Asby, M. F. (1988). *Cellular solids structure and properties*. Pergamon Press.
- Hassna, R. R., dan Zhang, M. 2003. *Preparation of Porous Hydroxyapatite Scaffold by Combination of the Gel-Casting and Polymer Sponge Method*. Journal of Material Science 24 (2003) 3293-3302.
- Kang, S-J., L. (2005). *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Amsterdam: John Wiley & Sons.
- Montgomery, D. C. 2013. *Design and Analysis of Experiments*, 8th Ed. J. Wiley & Sons : New York.
- Park, S. H., Llinás A., Goel, V. K. & Keller, J. C. (2000). *Hard tissue replacement*. The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. Ed. Joseph D. Bronzino. Boca Raton: CRC Press LLC.
- Rivera-Munoz, E. M. (2011). *Hydroxyapatite-based materials: synthesis and characterization, biomedical engineering-frontiers and challenges*, Prof. Reza Fazel (Ed.). <http://www.intechopen.com>. ISBN: 978-953-307-309-5. Diakses 5 Maret 2015.
- Sopyan, I., Fadli, A. & Mel, M. (2012). *Porous alumina-hydroxyapatite composites through protein foaming-consolidation method*. Journal of Mechanical Behaviour Biomedical Material. 8 : 86-98.
- Sopyan, I., Mel, M., Ramesh, S. & Khalid, K. A. (2007). *Porous hydroxyapatite for artificial bone applications*. Science and Technology of Advanced Materials. 8: 116-123.