

RESEARCH ARTICLE

Invitro Activity of Mineral Trioxide Aggregate Modification from Rice Hull Ash Silica and Calcium Oxide from Clamshells

(Aktivitas Invitro Modifikasi Mineral Trioksida Agregat dari Silika Sekam Padi dan Kalsium Oksida Cangkang Kerang)

Leny Yuliatun^{*)}

Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55281, Indonesia

ABSTRACT

The impact of SrO particles and hydroxyapatite (HA) on the characteristics of Mineral Trioxide Aggregate (MTA) from silica Rice Husk Ash (RHA) and Precipitated Calcium Carbonate (PCC) from clam shell has been studied in this research. Silica and calcium oxide are used as material to form tricalcium silicate (C_3S) and dicalcium silicate (C_2S) in MTA. Bi_2O_3 and SrO were added in MTA with 18% (w/w) total percentage. MTA was made with a sol-gel process and used catalyst NH_3 . After synthesis, material was calcined at 1000 °C for 3 h. HA was added at percentages of 3, 6, and 9% in 5% SrO modified MTA to see the effect of its addition on the material. The modified MTA (MTA-SrO-HA) were hydrated water using water to powder method with ratio of 3:1. The MTA-SrO5/HA6 showed higher compressive strength and dentine interaction to the commercial MTA (Proroot brand) in days 3 and 7. This material had potential as a root canal filling in dental endodontic treatment.

Pengaruh partikel SrO dan hidroksiapatit (HA) terhadap karakteristik *Mineral Trioxide Aggregate* (MTA) dari silika abu sekam padi dan endapan kalsium karbonat dari cangkang kerang telah dipelajari dalam penelitian ini. Silika dan kalsium oksida digunakan sebagai bahan pembentuk trikalsium silikat (C_3S) dan dikalsium silikat (C_2S) pada MTA. Bi_2O_3 dan SrO ditambahkan pada MTA dengan persentase total 18% (b/b). MTA dibuat dengan proses sol-gel dan menggunakan katalis NH_3 . Setelah sintesis, bahan dikalsinasi pada suhu 1000 °C selama 3 jam. HA ditambahkan dengan persentase 3, 6, dan 9% pada MTA termodifikasi SrO 5% untuk melihat pengaruh penambahannya terhadap material. MTA termodifikasi (MTA-SrO-HA) adalah air terhidrasi menggunakan metode water to powder dengan perbandingan 3:1. MTA-SrO5/HA6 menunjukkan kekuatan tekan dan interaksi dentin yang lebih tinggi terhadap MTA komersial (merek Proroot) pada hari ke 3 dan 7. Bahan ini berpotensi sebagai bahan pengisi saluran akar pada perawatan endodontik gigi.

Keywords: MTA-SrO/HA, RHA, PCC, Hydration.

^{*)}Corresponding author:

Leny Yuliatun

E-mail: leny.yuliatun@mail.ugm.ac.id

PENDAHULUAN

Material MTA merupakan semen aplikatif yang mempunyai kompatibilitas tinggi, antibakteri, adaptasi, kapasitas penyegelan, dan sifat hidrofilik yang dimiliki dengan mekanisme mirip kalsium hidroksida [1]. Selain kompatibel, MTA juga dapat menurunkan resiko patah akar dan menurunkan resiko infeksi akibat pengisian saluran akar [2].

Dibalik kelebihan MTA juga terdapat kelemahan MTA yaitu sifat mekanik yang tidak dapat ditentukan, terbentuk gelembung saat sementasi yang dapat menimbulkan celah sehingga menurunkan kuat tekan dan interaksi dentin. Gelembung muncul akibat penggunaan agen radiopasitas bismuth oksida. Selain

itu, MTA juga mahal, mempunyai potensi perubahan warna, material sulit dikontrol, setting time yang lama, dan susah diambil setelah setting karena tidak mempunyai pelarut [2].

Upaya untuk meningkatkan karakteristik interaksi dentin, kuat tekan dan mempertahankan biokompatibilitas dapat dilakukan dengan memodifikasi komposisinya menggunakan SrO dan HA. SrO dalam material dapat meningkatkan sifat mekanik namun tetap mempertahankan sifat radiopasitas material [3][4]. Ion strontium (Sr^{2+}) pada modifikasi material MTA dapat meningkatkan sifat biokompatibilitas, osteokonduksi, bioaktivitas, kinerja mekanis dan menurunkan tingkat degradasi [5].

Material MTA-SrO yang optimal dapat ditambahkan dengan hidroksiapatit (HA) untuk meningkatkan sifat biokompatibilitas. HA merupakan material biokompatibel dengan kemurnian tinggi, mudah digerus dan diayak, dan stabil dalam kondisi waktu dan cuaca [6]. HA akan meningkatkan solubilitas dengan kemampuan osteogenic yang tahan terhadap infeksi dan cocok untuk penanganan pada jaringan keras [7]. Material hidroksiapatit (HA) sebagai biokeramik bioaktif bersifat osteokonduktif dan dapat membentuk ikatan osteogenesis dengan jaringan gigi dan tulang serta mempunyai biokompatibilitas yang baik pada jaringan biologis [8]. Penelitian mengenai pembuatan MTA dari bahan alam dengan modifikasi SrO dan HA belum dilakukan sebelumnya. Pada penelitian ini, penulis akan mempelajari sifat invitro setelah hidrasi pada MTA bahan alam dengan penambahan partikel SrO dan HA. Variasi MTA-SrO terbaik akan ditambahkan HA.

METODE PENELITIAN

Material MTA-SrO dibuat dengan material dari silika dan CaO bahan alam. Pertama, 200 µL dari NH₃ 25% dicampur dengan air deionisai 200 mL, ditambah CaO cangkang kerang dan silika dari sekam padi (60:20%). Pengadukan dilakukan pada setiap penambahan material. Setelah itu ditambahkan Al₂O₃ 2% (w/w) dan 5; 7.5; 10% (w/w) SrO. Setelah itu diaduk dan dipanaskan 60 °C untuk reduksi air, proses gelasi, dan maturasi sampai gel kering terbentuk. Selanjutnya material dioven dan kalsinasi [9]. 1000 °C selama 3 jam dan ditambahkan 8, 10, 13 dan 18% Bi₂O₃ dan diayak. Material dicetak berbentuk tabung dengan diameter 4mm dan tinggi 6mm kemudian dilakukan pengujian. Material MTA-SrO terbaik ditambahkan Hidroksiapatit 3, 6, dan 9%. Pengujian meliputi uji kuat tekan, pelepasan ion Ca²⁺, dan pH.

Uji Kuat Tekan

Material terhidrasi dicetak dalam lubang cetakan akrilik dengan diameter 4mm dan tinggi 6mm. Sampel diuji kuat tekan menggunakan UTM pada variasi waktu 1, 3, 7 dan 14 dan hasilnya dibandingkan dengan control MTA (ProRoot) dan MTA hasil sintesis.

Pelepasan Ion Ca²⁺ dan pH

Sampel dibuat dengan diameter 4 mm dan tinggi 3 mm kemudian direndam dalam saliva artificial. Sampel diambil dan saliva artificial diukur pH dan

pelepasan ion kalsium setiap 1, 7, 14, dan 28 hari. selain itu pada 1 dan 14 hari dilakukan uji pengurangan massa dengan mengeringkan sampel at 90 °C for 24 h.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Silika dari sekam padi yang digunakan dalam studi ini adalah silika amorf yang diperoleh dengan menggunakan metode sol gel. Silika amorf berfungsi mengisi celah material sehingga padat dan kompak serta mempunyai kuat tekan yang tinggi. Sedangkan PCC cangkang kerang yang digunakan sebagai sumber CaO mempunyai fase campuran kalsit dan vaterit. MTA merupakan komposit dari silika, kalsium oksida, aluminium oksida, dan bismuth oksida. Metode pembuatan MTA adalah metode sol-gel sehingga karakteristik partikel lebih halus, jangkauan distribusi lebih kecil, partikel menjadi lebih homogen dan seragam, lebih murni dan porositas kecil [10]. Material dikalsinasi menggunakan suhu 1000 ° C selama 3 jam karena dalam kisaran 800-1.000 °C tidak mempengaruhi transformasi fase kalsium silikat [11].

Kuat Tekan

Pada penelitian sebelumnya, [22] menjelaskan bahwa penambahan SrO dapat meningkatkan kuat tekan dua kali lipat pada semen kalsium silikat. kuat tekan material SrO-kalsium silikat dapat membentuk jaringan apatit lebih banyak dan sifat bioaktivitas melalui pelepasan ion Si dan Sr secara berkelanjutan [12]. Hasil kuat tekan dengan variasi hari pada MTA bahan alam disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Kuat Tekan material dengan variasi hari

Material	Kuat Tekan Hari Ke- (MPa)	
	3	7
MTA Proroot	2,52±0,15	3,07±0,33
MTA-SrO0	2,20±0,04	2,25±0,08
MTA-SrO5	2,21±0,46	3,30±0,52
MTA-SrO7,5	1,99±0,26	2,04±0,15
MTA-SrO10	1,84±0,35	2,06±0,24
MTA-SrO5/HA3	2,37±0,64	3,29±0,26
MTA-SrO5/HA6	1,94±0,24	3,27±0,30
MTA-SrO5/HA9	2,70±0,12	4,45±0,99

Berdasarkan Tabel 1, dapat dilihat bahwa kuat tekan terbaik pada hari ke-3 dan ke-7 terdapat pada material MTA-SrO5. Material ini dijadikan dasar untuk penambahan hidroksiapatit (HA). Berdasarkan Tabel 2, penambahan SrO optimum untuk meningkatkan kuat tekan MTA hasil sintesis adalah 5%. Sedangkan penambahan HA optimum yang dapat meningkatkan

kuat tekan adalah 6%. Hal ini disebabkan adanya penguat kalsium pospat dalam HA yang mempunyai ukuran kecil dan mengisi celah atau rongga dalam material. Sifat mekanik dari material semen sangat dipengaruhi oleh doping ionic yang sesuai sehingga efektif untuk jaringan keras seperti penggunaan stronsium [13]. Semen untuk jaringan keras ditambah elemen ion stronsium dapat mengontrol degradasi, meningkatkan kuat tekan, dan mempunyai sifat bioaktif seperti osteokonduksi [14].

HA yang digabungkan dengan ion stronsium dalam MTA akan menjadi bahan yang berkualitas dan karakteristik menjadi lebih baik apabila diaplikasikan pada jaringan keras [15]. HA mempunyai sifat biokompatibilitas namun mempunyai kuat tekan yang rendah, oleh sebab itu material yang ditambahkan dengan HA berlebih (HA 9%) akan menurunkan kuat tekan pada selang waktu tertentu.

Pelepasan Ion Ca²⁺ dan pH

Uji ini digunakan untuk mengetahui kestabilan semen. Hasil uji pelepasan ion kalsium dan pH dengan variasi hari pada MTA bahan alam disajikan dalam Tabel 2 dan Tabel 3.

Tabel 2. Hasil Uji Pelepasan Ion Kalsium dengan variasi hari

Material	Pelepasan ion Ca ²⁺ hari ke- (ppm)	
	7	28
MTA-SrO0	128,66±7,57	22,76±3,13
MTA-SrO5	78,03±8,51	27,73±3,64
MTA-SrO7,5	75,19±14,20	40,57±5,17
MTA-SrO10	76,63±10,77	33,76±7,96
MTA-SrO5/HA3	61,81±15,45	33,94±8,93
MTA-SrO5/HA6	71,69±11,73	35,96±4,12
MTA-SrO5/HA9	69,79±29,53	48,98±9,29

Berdasarkan Tabel 2, pelepasan ion kalsium akan menurun seiring dengan lamanya waktu perendaman. Hal ini disebabkan oleh kestabilan material dalam pembentukan semen. Pada hari ke-7 terjadi penurunan pelepasan ion kalsium secara signifikan yang menunjukkan mulai terbentuknya semen. Sedangkan pada hari ke-28, sampel yang paling stabil dengan melepaskan sedikit ion kalsium adalah MTA-SrO0. Stronsium dapat menjadi penghalang jaringan termineralisasi sehingga Ca tidak mudah lepas dan semen terbentuk stabil sebagai bahan pulp-capping baru [16].

Ion kalsium yang lepas dari kalsium silikat akan menghasilkan bioaktivitas dan pembentukan apatit.

Ion kalsium memicu potensi sel pulpa dan membuat mineralisasi yang mengarah pada pembentukan jembatan dentin pada permukaan pulpa dalam jangka waktu yang lama [17]. Degradasi semen terdopping stronsium dapat melepaskan ion kalsium dan stronsium setelah 14 hari pada cairan manusia dengan meningkatkan kelarutan semen dan pelebaran kisi [18]. Kalsifikasi pada jaringan bioaktif menyebabkan MTA berpotensi dan berpengaruh pada prosedur *pulp capping* untuk membentuk atau menyambung jaringan [19].

Tabel 3. Hasil Uji pH dengan variasi hari

Material	pH MTA Hari Ke-	
	7	28
MTA-SrO0	8,13±0,08	8,43±0,03
MTA-SrO5	8,24±0,14	8,41±0,05
MTA-SrO7,5	8,24±0,13	8,43±0,03
MTA-SrO10	8,30±0,06	8,41±0,04
MTA-SrO5/HA3	8,30±0,01	8,47±0,02
MTA-SrO5/HA6	8,30±0,07	8,47±0,06
MTA-SrO5/HA9	8,28±0,07	8,43±0,07

Berdasarkan hasil pengujian pH pada Tabel 3, dapat diketahui bahwa semua material telah bersifat basa dengan pH lebih dari 8. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan semen telah stabil. Terjadi peningkatan pH dari hari ke-7 sampai hari ke-28. Keberadaan ion Sr juga menyebabkan pH yang fluktuatif pada hari tertentu karena mempengaruhi penipisan ion kalsium pada perilaku sel [18]. pH basa akan membuat material mempunyai sifat antibakteri. Mekanisme dari MTA saat berada dalam jaringan manusia adalah pelepasan ion kalsium untuk sel proliferasi, menyediakan lingkungan antibakteri dengan pH alkalin, mengatur produksi sitokin, dan jaringan keras seperti HA pada permukaan MTA [2].

Nilai pH akan meningkat seiring dengan lamanya waktu perendaman yang dipengaruhi oleh lepasnya gugus hidroksil. Nilai pH yang relatif konstan menunjukkan bahwa pembentukan semen sudah stabil. Semen yang sudah stabil, permukaannya akan membentuk apatit yang menyebabkan material dan gugus hidroksil sulit lepas karena terhalang oleh apatit yang rapat.

Pada Tabel 3, nilai pH meningkat seiring dengan kenaikan kandungan SrO pada material sehingga mempunyai potensial untuk kultur sel pada jaringan keras. Material gigi yang dibuat dengan metode sol-gel mempunyai senyawa kimia yang lebih reaktif karena peningkatan nilai release ion Ca²⁺ saat hidrasi dan sifat

anti mikroba lebih baik karena nilai pH [20]. Penambahan stronsium pada semen kalsium silikat tidak hanya menyebabkan kenaikan pH pada media imersi, tetapi juga mengubah reaktivitas permukaan semen, membuatnya lebih bioaktif untuk membentuk mineralisasi apatit dalam cairan tubuh simulasi (SBF) [21]. Penambahan HA juga menyebabkan peningkatan nilai pH material. Hal ini karena adanya penambahan ion kalsium yang mengikat air membentuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sehingga melepaskan OH^- dalam media air.

KESIMPULAN

Material MTA yang dibuat dari silika abu sekam padi dan cangkang kerang optimum dengan penambahan SrO 5%. Material MTA-SrO 5% akan optimum ketika ditambah hidroksiapatit. Material ini mempunyai potensi untuk menjadi material perawatan endodontik dengan pH basa sebagai antibakteri dan semen yang stabil setelah 28 hari dengan pelepasan ion kalsium yang kecil.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak laboratorium Kimia Anorganik UGM, Prof. Nuryono, dan mbak Mariyam yang telah membantu terselesaikannya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. Cervino, L. Laino, C. D. Amico, D. Russo, L. Nucci, G. Amoroso, F. Gorassini, M. Tepedino, A. Terranova, D. Gambino, R. Mastroieni, M. Didem, and T. Luca, "Mineral trioxide aggregate applications in endodontics: A Review," *Eur. J. Dent.*, vol. 14, no. 4, pp. 1-9, 2020.
- [2] K. Chopra, P. Bhatt, S. Kumar, and A. Tilokani, "Mineral Trioxide Aggregate (MTA)-A review", *Int. J. Dent. Sci.*, vol. 3, pp. 4-7, 2021.
- [3] Y. No, T. Nguyen, Z. Lu, M. Mirkhalaf, F. Fei, M. Foley, and H. Zreiqat, "Development of a bioactive and radiopaque bismuth doped baghdadite ceramic for bone tissue engineering," *Bone*, vol. 153, pp. 1-8, 2021.
- [4] H. Kim, J. Jang, and S. Kim, "Investigation of characteristics as endodontic sealer of novel experimental elastin-like polypeptide-based mineral trioxide aggregate," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1-8, 2021.
- [5] M. Rezende, G. Andrade, M. Cipreste, M. Miranda, D. Gomes, M. de Barros Correia and E. de Sousa, "89Sr-doped hydroxyapatite nanoparticles as a potential therapeutic agent for bone tumors," *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, vol. 16, no. 5, pp. 1904-1919, 2019.
- [6] G. Saeed, A. Essa, and S. Said, "Preparation and characterization of hydroxyapatite powder and study of hydroxyapatite-Alumina Composite," *J. Physics: Conference Series*, vol. 1591, no. 1, p. 012006, 2020.
- [7] S. Sprio, M. Dapporto, L. Preti, E. Mazzoni, M. Iaquina, F. Martini, M. Tognon, N. Pugno, E. Restivo, L. Visai, and A. Tampieri, "Enhancement of the biological and mechanical performances of sintered hydroxyapatite by multiple ions doping," *Front. Mater.*, vol. 7, pp. 1-18, 2020.
- [8] T. Galindo, Y. Chai, and M. Tagaya, "Hydroxyapatite nanoparticle coating on polymer for constructing effective biointeractive interfaces," *J. Nanomat.*, vol. 2019, no. 1, pp. 1-23, 2019.
- [9] M. Fa'izzah, W. Widjijono, Y. Kamiya, and N. Nuryono, "Synthesis and characterization of white mineral trioxide aggregate using precipitated calcium carbonate extracted from limestone," *Key Eng. Mater.*, vol. 840, no. 6, pp. 330-335, 2020.
- [10] M. Saghiri, J. Orangi, A. Asatourian, J. Gutmann, F. Garcia-Godoy, M. Lotfi, and N. Sheibani, "Calcium silicate-based cements and functional impacts of various constituents," *Dent. Mater. J.*, vol. 36, no. 1, pp. 8-18, 2017.
- [11] R. Phuttawong, N. Chantaramee, P. Pookmanee, and R. Puntharod, "Synthesis and characterization of calcium silicate from rice husk ash and shell of snail *Pomacea canaliculata* by solid state reaction," *Advanc. Mat. Res.*, vol. 1103, pp. 1-7, 2015.
- [12] Y. Chiu, M. Shie, Y. Lin, A. Lee, and Y. Chen, "Effect of strontium substitution on the physicochemical properties and bone regeneration potential of 3d printed calcium silicate scaffolds," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 11, pp. 1-20, 2019.
- [13] S. Basu and B. Basu, "Doped biphasic calcium phosphate: synthesis and structure," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 7, no. 3, pp. 1-19, 2019.
- [14] C. Ehret, T. Sagardoy, R. Siadous, R. Bareille, S. Rey, and S. Pechev, "Strontium-doped hydroxyapatite polysaccharide materials effect on ectopic bone formation," *PLoS One*, vol. 12, no. 9, pp. 1-21, 2017.
- [15] H. Zhu, D. Guo, L. Sun, H. Li, D. Hanaor, F. Schmidt, and K. Xu, "Nanostructural insights into the dissolution behavior of Sr-doped hydroxyapatite," *J. Eur. Ceram. Society*, vol. 38, no. 16, pp. 5554-5562, 2018.
- [16] A. Bakhit, N. Kawashima, K. Hashimoto, S. Noda, K. Nara, M. Kuramoto, K. Tazawa, and T. Okiji, "Strontium ranelate promotes odonto-/osteogenic

- differentiation/mineralization of dental papillae cells in vitro and mineralized tissue formation of the dental pulp in vivo,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1-10, 2018.
- [17] N. Arandi and M. Thabet, “Review article minimal intervention in dentistry: A literature review on biodentine as a bioactive pulp capping material,” *BioMed Res. Int.*, vol. 3, no. 1, pp. 1-13, 2021.
- [18] M. Montesi, S. Panseri, M. Dapporto, A. Tampieri, and S. Sprio, “Sr-substituted bone cements direct mesenchymal stem cells, osteoblasts and osteoclasts fate,” *PLoS ONE*, vol. 12, no. 2, pp. 1-13, 2017.
- [19] B. Karabulut, N. Dönmez., C. Göret, C. Ataş, and U. Kuzu, “Health, Reactions of Subcutaneous Connective Tissue to Mineral Trioxide Aggregate, Biodentine®, and a Newly Developed BioACTIVE Base/Liner,” *Scanning*, vol. 2020, no.1, pp. 1-10, 2020.
- [20] H. Hamid, H. Abo-Almaged, and M. Radwan, M., “Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Nano-crystalline Tricalcium Silicate Biocement,” *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 001-008, 2017.
- [21] Y. Wang, C. Wong, C. Wen, and Y. Li, “Ti–SrO metal matrix composites for bone implant,” *J. Mater. Chem. B Mater. Biol. Med.*, vol. 2, pp. 5854-5861, 2014.
- [22] L. Yuliatun, E. Kunarti, W. Widjijono, and N. Nuryono, “Enhancing compressive strength and dentin interaction of mineral trioxide aggregate by adding SrO and hydroxyapatite”, *Indones. J. Chem*, vol. 22, no. 6, pp. 1651-1662, 2022.