

PENGARUH TEMPERATUR SINTERING TERHADAP KARAKTERISASI *POROUS* HIDROAKSIAPATIT CANGKANG KERANG HIJAU YANG DIBUAT MENGGUNAKAN METODE POLYURETHANE *SPONGE REPLICATION*

*Nabiilah Hasnil¹, Rifky Ismail^{1,2}, Athanasius Priharyoto Bayuseno¹

¹Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

²Center for Biomechanics Biomaterial Biomechatronics and Biosignal Processing, Universitas Diponegoro

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

*E-mail: nabiilah.nabhas@gmail.com

Abstrak

Kerusakan jaringan oleh patah jaringan, trauma atau penyakit memerlukan restorasi untuk memperbaiki fungsinya seperti sediakala. Untuk mengatasi masalah ini, *scaffolds* biomaterial memiliki peran penting dalam regenerasi jaringan tulang. Salah satu material biokompatibel yang banyak digunakan dalam sintesis *bone scaffolds* adalah hidroksiapatit (HA). $HA Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ memiliki struktur kristal yang mirip dengan tulang alami, yang memberikan kemampuan untuk berintegrasi dengan jaringan tulang manusia dan telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi medis seperti implan tulang. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh temperatur sintering terhadap karakterisasi *porous* hidroksiapatit dan hasil dari sintesis akan dibandingkan dengan produk komersil dari PT X. Penelitian ini melakukan pembuatan *porous* hidroksiapatit dengan menggunakan metode *polyurethane sponge replication* dengan menggunakan komposisi HA/PVA 80/20 dan variasi temperatur sintering 1100°C dan diakhiri dengan penambahan *coating* dengan menggunakan larutan gelatin untuk meningkatkan *mechanical properties*. Hasil sintesis *porous* hidroksiapatit dilakukan karakterisasi dengan pengukuran porositas, pengujian XRD, SEM dan kuat tekan (*compressive strength*). Hasil karakterisasi HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C didapatkan ukuran pori mikro 1,628 µm, persentase porositas sebesar 46,31%, nilai kuat tekan 1,834 MPa, nilai *crystallinity index* 91,2%, persentase kristanilitas HA 21,1% dan unsur CHA 78,9%. Hasil penelitian menunjukkan nilai kuat tekan telah memenuhi standar *bone scaffolds* yaitu nilai kuat tekan $\geq 1,5$ MPa, nilai *crystallinity index* $\geq 50\%$ kristalin HA dan ditemukannya unsur CHA $\geq 50\%$ atau lebih besar dari fraksi massa HA. Dapat mempertimbangkan penggunaan temperatur sintering 1100°C jika ingin melakukan penelitian menggunakan unsur karbonat hidroksiapatit (CHA).

Kata kunci : hidroksiapatit; *polyurethane sponge replication*; *polyvinyl alkohol (pva)*; *porous hidroksiapatiti*; sintering

Abstract

Tissue damage by fracture, trauma or disease requires restoration to improve its function. To overcome this problem, biomaterial scaffolds have an important role in bone tissue regeneration. One of the biocompatible materials widely used in the synthesis of bone scaffolds is hydroxyapatite (HA). $HA Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ has a crystal structure similar to natural bone, which gives it the ability to integrate with human bone tissue and has been widely used in various medical applications such as bone implants. This study aims to determine the effect of sintering temperature on the characterization of porous hydroxyapatite and the results of the synthesis will be compared to commercial products from PT X. This research made porous hydroxyapatite using polyurethane sponge replication method by using HA/PVA 80/20 composition and sintering temperature variation of 1100°C and ended with the addition of coating using gelatin solution to improve mechanical properties. The results of porous hydroxyapatite synthesis were characterized by porosity measurement, XRD testing, SEM and compressive strength. The results of HA/PVA 80/20 characterization at 1100°C sintering temperature obtained a micro pore size of 1.628 µm, porosity percentage of 46.31%, compressive strength value of 1.834 MPa, crystallinity index value of 91.2%, percentage of HA crystallinity of 21.1% and CHA element of 78.9%. The results showed that the compressive strength value has met the standard of bone scaffolds, namely the compressive strength value ≥ 1.5 MPa, the crystallinity index value $\geq 50\%$ crystalline HA and the discovery of CHA elements $\geq 50\%$ or greater than the mass fraction of HA. It can consider using a sintering temperature of 1100°C if you want to conduct research using the elemental carbonate hydroxyapatite (CHA).

Keywords : hidroksiapatit; *polyurethane sponge replication*; *polyvinyl alkohol (pva)*; *porous hidroksiapatiti*; sintering

1. Pendahuluan

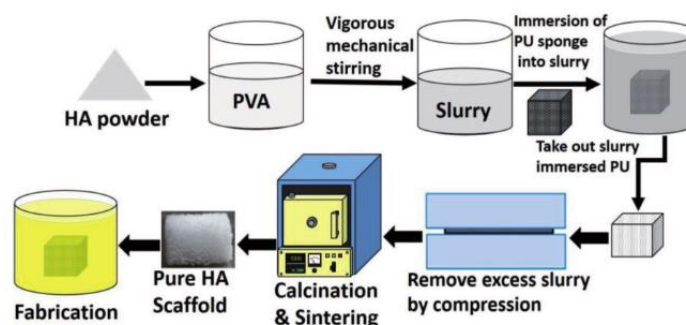
Kerusakan jaringan oleh patah jaringan, trauma atau penyakit memerlukan restorasi untuk memperbaiki fungsinya seperti sedia kala. Penelitian telah dilakukan untuk menemukan bahan-bahan substitusi jaringan, termasuk mengembangkan bahan *hydroxyapatite* (HA) [1]. HA yang memiliki rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ memiliki kesamaan unsur kimia dan fisika dengan mineral penyusun tulang dengan elemen utama berupa kalsium dan fosfor [2]. Hidroksiapatit memiliki sifat *bioresorbable*, *osteokonduktif*, *biocompatible*, dan tidak beracun [3]. HA sangat berpotensi untuk pengaplikasian sebagai *bone filler*, *scaffold bone tissue engineering*, implan *coating*, perbaikan jaringan lunak, dan sistem *drug delivery* [4]. HA berpori mengacu pada bentuk hidroksiapatit yang memiliki struktur pori memfasilitasi pertumbuhan jaringan tulang baru ke dalam material dapat digunakan sebagai *scaffolds* untuk membantu regenerasi jaringan, seperti tulang atau jaringan rawan. Dalam rekayasa jaringan, hidroksiapatit berpori dapat digunakan sebagai *scaffold* untuk membantu regenerasi jaringan, seperti tulang atau jaringan rawan. *Porous* hidroksiapatit dapat diproduksi dengan sejumlah metode, diantaranya yaitu dengan metode *conversation of natural bones*, *ceramic foaming technique*, *Polyurethane sponge replication method*, *gel casting of foam*, dan sebagainya [5]. *Polyurethane sponge replication method* adalah suatu teknik yang digunakan dalam pembuatan bahan berpori dengan memanfaatkan struktur *polyurethane sponge* sebagai cetakan untuk mereplikasi struktur pori pada bahan lain. Pada penelitian ini *polyurethane sponge replication method* dilakukan dengan meresapi substrat polimer berpori (*spons*) dengan *slurry* HA, digunakan PVA sebagai *binder* pada *slurry* HA dan gelatin sebagai *coating* untuk memperbaiki *mechanical properties* dari *porous* HA yang dihasilkan [6]. Penelitian ini melakukan produksi *porous* hidroksiapatit dengan komposisi *slurry* HA/PVA 80/20 dengan temperatur sintering 1100°C . Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik HA *porous* dengan metode *polyurethane sponge replication* yang hasil dari karakterisasi *porous* hidroksiapatit akan dibandingkan dengan produk komersial.

2. Metode Penelitian

2.1 Prosedur Penelitian

Penelitian ini menggunakan *polyurethane sponge replication method* yaitu teknik yang digunakan dalam pembuatan bahan berpori dengan memanfaatkan struktur *polyurethane sponge* sebagai cetakan untuk mereplikasi struktur pori pada bahan lain [6]. Keramik berpori yang diperoleh dari substrat polimer retikulasi memiliki sejumlah sifat yang berbeda seperti ukuran pori yang dapat dikontrol dan bentuk keramik kompleks yang cocok untuk aplikasi yang berbeda. Metode *spons polimer*, sebagaimana dinamai yaitu dilakukan dengan mengisi substrat polimer berpori (*spons*) dengan *slurry* HA yang telah menunjukkan pori-pori yang saling berhubungan dengan baik tetapi kekuatan mekaniknya buruk untuk aplikasi bantalan beban. Terlihat bahwa metode *spons polimer* menghasilkan distribusi ukuran pori yang tepat, seperti yang dibutuhkan oleh osteokonduksi dengan adanya tingkat mikro/meso/makropori dengan tingkat interkoneksi yang memadai [5].

Metode replikasi porogen dapat memberikan pori yang homogen dan memiliki interkoneksi yang baik. Salah satu bahan porogen yang dapat digunakan dalam metode replikasi adalah spon poliuretan (PU). PU merupakan polimer yang mudah terurai melalui perlakuan panas, mudah didapat, dan murah [7]. Berdasarkan aspek-aspek tersebut, dilakukan kajian terkait sintesis *scaffold* hidroksiapatit berpori dari limbah cangkang kerang menggunakan metode replikasi *spons* PU dengan penambahan polivinil alkohol (PVA) sebagai media *slurry*. PVA digunakan karena merupakan bahan yang biokompatibel dan telah banyak digunakan dalam rekayasa jaringan. [8]



Gambar 1 Metode *polyurethane sponge replication* [9]

Penelitian ini dilakukan di laboratorium dengan tujuan untuk mengetahui karakteristik dari *porous* hidroksiapatit yang dihasilkan. Tahapan pembuatan *scaffolds* hidroksiapatit adalah sebagai berikut.

2.1.1. Proses Pembuatan *Slurry* HA/PVA

Penelitian ini menggunakan 1 komposisi *slurry*, yaitu komposisi HA : PVA berdasarkan berat total sebesar 80% : 20%, serta ditambahkan aquades sebesar 1,6 gram dengan tujuan diperoleh *slurry* dengan viskositas yang sesuai sehingga dapat terserap oleh *polyurethane sponge*. Tahap pertama pembuatan *slurry* dimulai dengan mencampurkan PVA dengan aquades, kemudian diaduk menggunakan *hand mixer* hingga terbentuk *foam*. Setelah terbentuk *foam*, langkah berikutnya yaitu memasukkan hidroksiapatit ke dalam *foam* secara perlahan sembari terus dilakukan pengadukan hingga hidroksiapatit tercampur secara homogen dengan PVA dan aquades.

2.1.2. Proses Impregnasi *Slurry* pada *Polyurethane Sponge*

Setelah *slurry* HA/PVA tercampur rata, langkah berikutnya yaitu melakukan penyerapan *slurry* pada *polyurethane sponge* dengan cara menekan *sponge* agar *slurry* dapat terserap ke dalam pori-porinya. Proses penekanan ini dilakukan secara berulang hingga pori-pori *sponge* sepenuhnya terisi oleh *slurry*. Setelah proses impregnasi *sponge* dengan *slurry* selesai, langkah selanjutnya yaitu melakukan pengeringan dengan cara meletakkan *sponge* tersebut pada suhu ruang selama 24 jam.

2.1.3. Proses Sintering *Scaffolds*

Sintering dilakukan setelah *slurry/sponge* kering temperatur yaitu 1100°C menggunakan furnace Nabertherm N 31 H P300 dengan *holding time* selama 3 jam dengan tujuan untuk menguapkan *polyurethane sponge* dan menghasilkan pori pada *scaffolds* hidroksiapatit.

2.1.4. Proses *Coating* Gelatin

Scaffolds hidroksiapatit berpori yang diperoleh dari proses sintering memiliki mechanical properties yang rapuh, sehingga dilakukan *coating* menggunakan larutan gelatin dengan konsentrasi 15% untuk memperbaiki mechanical properties-nya. Proses *coating* dilakukan dengan cara merendam *scaffolds* hidroksiapatit ke dalam larutan gelatin selama 30 detik kemudian dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam hingga gelatin kering sempurna.

2.2 Karakterisasi *scaffolds* hidroksiapatit

Karakterisasi *porous* hidroksiapatit merupakan pengamatan karakteristik dari spesimen hasil sintesis yang diperoleh melalui pengujian SEM, XRD, densitas, porositas, dan kuat tekan. Untuk mendapatkan karakteristik hidroksiapatit dilakukan pengujian yang dilakukan di Laboratorium Unit Pelayanan Terpadu Universitas Diponegoro, Laboratorium FKG Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Laboratorium Terpadu Universitas Islam Indonesia, dan Laboratorium Fisika Universitas Negeri Semarang.

2.2.1. Pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Penelitian ini dilakukan pengamatan morfologi permukaan *porous* hidroksiapatit SEM di Laboratorium Fisika Universitas Negeri Semarang. Pengamatan dilakukan dengan perbesaran 2500x dan 10000x. Gambar SEM yang diperoleh kemudian dibandingkan morfologi SEM *porous* hidroksiapatit produk komersial

2.2.2. Pengukuran Porositas

Pengukuran porositas sample *scaffolds* hidroksiapatit dilakukan dengan menggunakan software OriginPro Free trial untuk menganalisis volume pori dan volume padatan dari spesimen *porous* hidroksiapatit yang mengacu pada citra gambar hasil pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM) yang kemudian data volume pori dan volume padatan digunakan untuk menghitung besarnya persentase porositas spesimen.

2.2.3. Pengujian X-ray-Diffraction (XRD)

Penelitian ini menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengidentifikasi fase bahan kristal dan dimensi unit sel guna mengetahui karakterisasi struktur kristal serta ukuran kristal dari spesimen *scaffolds* hidroksiapatit yang dibuat dan nilai crystalline index dari *porous* hidroksiapatit. Peralatan XRD terdiri dari beberapa bagian, seperti sumber sinar-x (beam source), kolimator (sole slit), divergent slit, sampel holder (goniometer), filter, monokromator, dan juga detector. Defraktometer XRD yang digunakan adalah PAN Analytical Xpert'3 Powder, dan bahan yang digunakan yaitu anoda cooper (Cu). Pengujian XRD dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Islam Indonesia.

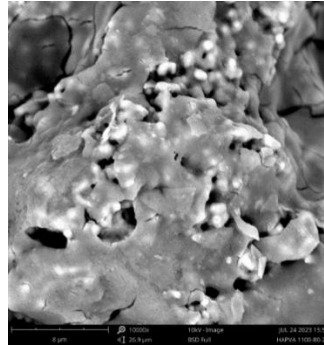
2.2.4. Pengujian Kuat Tekan (*Compressive Strength*)

Pengujian kuat tekan (*Compressive strength*) sample *scaffolds* hidroksiapatit dilakukan di Laboratorium Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Gadjah Mada Yogyakarta menggunakan alat Universal Testing Machine RTI-1225 untuk mengetahui besarnya nilai kuat tekan *porous* hidroksiapatit hasil sintesis yang kemudian dibandingkan dengan kuat tekan *porous* hidroksiapatit produk komersial.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM) bertujuan untuk mengetahui perbedaan karakteristik morfologi dan ukuran pori mikro dari *porous* hidroksiapatit pada komposisi HA/PVA temperatur sintering 1100°C



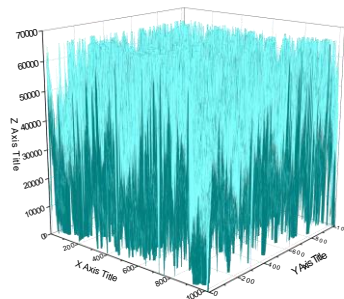
Gambar 2 SEM perbesaran 10000x *porous* hidroksiapatit HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C

Tabel 1 Perbandingan ukuran pori mikro *porous* hidroksiapatit

No	Komposisi	Temperatur (°C)	Ukuran Pori Mikro (µm)	Referensi
1	HA 80% / PVA 20%	1100	1,628	Penelitian ini
2	HA / HCB 0%	1000	Tidak ada pori-pori	[10]
3	HA / HCB 10%		0,36 ± 0,01	
4	HA / HCB 20%		0,22 ± 0,001	
5	HA / HCB 30%		1,03 ± 0,08	

3.2 Pengukuran Porositas

Pengukuran porositas dilakukan untuk mengetahui besarnya persentase porositas dari *porous* hidroksiapatit hasil sintesis HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C dengan metode analisis software OriginPro Freetrial dari citra gambar SEM pada perbesaran 25000x. Dengan software ini didapatkan besarnya volume pori serta volume padatan yang akan digunakan untuk menghitung besarnya persentase porositas spesimen *porous* hidroksiapatit. [11]



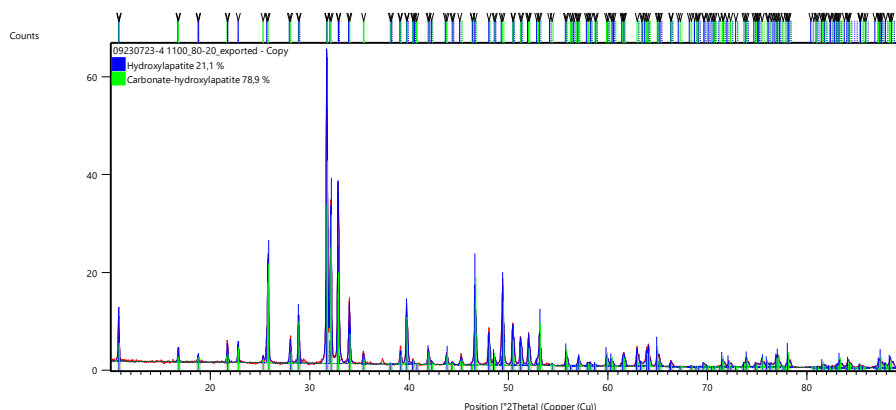
Gambar 3 Grafik analisis persentase *porous* hidroksiapatit HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C

Analisis persentase porositas *porous* hidroksiapatit HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C menggunakan software OriginPro Freetrial seperti yang terlihat pada Gambar 3 menghasilkan grafik kurva, dengan area dibawah kurva merupakan area atau volume padatan (*solid*) dan area dibawah kurva merupakan area atau volume pori. Dengan menggunakan analisis pada OriginPro Freetrial diketahui nilai persentase porositas *porous* hidroksiapatit HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C sebesar 46,31%.

3.3 Pengujian X-Ray Diffraction (XRD)

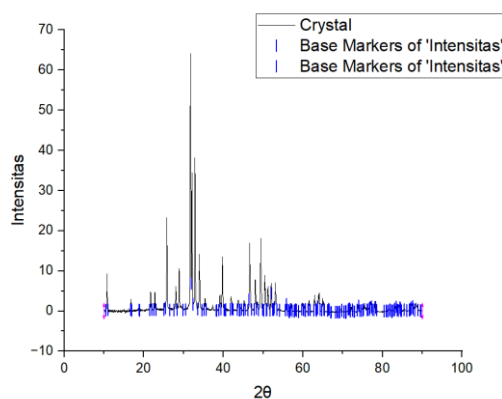
Pengujian *X-Ray Diffraction* adalah metode karakterisasi *porous* hidroksiapatit yang bertujuan untuk mengetahui komposisi fasa yang terkandung. Data yang diperoleh dari pengujian *X-Ray Diffraction* meliputi sudut 2θ dan intensitas. Hasil dari data 2θ dan intensitas dilakukan analisis menggunakan software HighScore Plus dengan mencocokkan data *peak pattern porous* hidroksiapatit dengan *Crystallography Open Database (COD)* pada software HighScore sehingga dapat diketahui persentase kristalinitas, serta ukuran kristalnya. Hasil dari data 2θ dan intensitas juga dilakukan analisis menggunakan software OriginPro Freetrial untuk mengetahui ukuran material bersifat kristalin untuk mendapatkan *crystallinity index* dengan mencari total area dari *crystalline peaks* dan membaginya dengan total area dari *crystalline* dan

amorf *peaks* [12]. Kode referensi yang digunakan untuk kristal hidroksiapatit adalah (96-900-3549) dan untuk kristal karbonat hidroksiapatit adalah (96-900-3556).



Gambar 4 Difraktogram XRD *porous* hidroksiapatit HA/PVA 80/20 temperatur sintering 1100°C

Dari hasil pengujian XRD yang diolah menggunakan software Highscore Plus didapatkan persentase kristalinitas hidroksiapatit sebesar 21,1%, CHA sebesar 78,9% dan ukuran kristal hidroksiapatit sebesar 5203,7 Å atau 520,37 nm



Gambar 5 Grafik *Crystalline Index porous* hidroksiapatit 1100°C

Hasil dari analisis data xrd menggunakan *software* OriginPro 2023 Freetrial seperti pada Gambar 5 untuk *porous* hidroksiapatit dengan variasi temperatur sintering 1100°C memiliki nilai *crystallinity index* 91,2%.

3.4 Pengujian Kuat Tekan

Pengujian kuat tekan dilakukan untuk mengetahui apakah spesimen *porous* hidroksiapatit hasil sintesis memiliki nilai kuat tekan yang memenuhi syarat sebagai *bone scaffolds*. Dari hasil pengujian kuat tekan terhadap *porous* hidroksiapatit HA/PVA temperatur sintering 1100°C didapatkan nilai kuat tekan sebesar 1,834 MPa.

4. Kesimpulan

Penelitian ini telah berhasil melakukan pembuatan *porous* hidroksiapatit dengan menggunakan metode polyurethane *sponge* replication dan karakterisasi specimen melalui pengujian Scanning Elcetron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), kuat tekan (Compressive strength) dan pengukuran porositas, yang kemudian dibandingkan dengan produk komersial. Didapatkan ukuran pori mikro 1,628 µm, persentase porositas sebesar 46,31%, nilai kuat tekan 1,834 MPa, nilai *crystallinity index* 91,2%, persentase kristalinitas HA 21,1% dan unsur CHA 78,9%. Hasil penelitian menunjukkan nilai kuat tekan telah memenuhi standar *bone scaffolds* yaitu nilai kuat tekan $\geq 1,5$ MPa, nilai *crystallinity index* $\geq 50\%$ kristalin HA dan ditemukannya unsur CHA $\geq 50\%$ atau lebih besar dari fraksi massa HA. Dapat mempertimbangkan penggunaan temperatur sintering 1100°C jika ingin melakukan penelitian menggunakan unsur karbonat hidroksiapatit (CHA).

5. Daftar Pustaka

- [1] Lestari Vidyahayati I, Handrini Dewi A, Dewi Ana I. Pengaruh Substitusi Tulang Dengan Hidroksiapatit (HAp) Terhadap Proses Remodeling Tulang. Medical Faculty of Diponegoro University 2016;1.
- [2] Bagaskara IF, Bayuseno AP, Ismail R. PENGUJIAN DENSITAS DAN BIODEGREDABLE MATERIAL FILAMENT 3D PRINT BIO-KOMPOSIT BERBAHAN PCL, PLA DAN HIDROKSIAPATIT CANGKANG RAJUNGAN. Jurnal Teknik Mesin S-1, Vol 10, No 1, Tahun 2022 Online: <https://ejournal3undip.ac.id/index.php/jtm> 2022;10:13–8.
- [3] Mubarok MH, Bayuseno AP, Ismail R. PENGARUH SUHU EKSTRUSI TERHADAP DENSITAS DAN LAJU DEGRADASI PADA FILAMEN 3D PRINT BERBAHAN PLA, PCL, DAN HA. Jurnal Teknik Mesin S-1, Vol 10, No 1, Tahun 2022 2022;10:53–8.
- [4] Assalam MR, Ismail R, Bayuseno AP, Fitriyana DF. PENGARUH SUHU PEMBUATAN FILAMEN BIODKOMPOSIT (PCL/PLA/HA) MENGGUNAKAN MESIN SCREW EXTRUDER. Jurnal Teknik Mesin S-1, Vol 11, No 3, Tahun 2023 2023;11:11–6.
- [5] Sopyan I, Mel M, Ramesh S, Khalid KA. Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. Sci Technol Adv Mater 2017;8:116–23. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.11.017>.
- [6] Pristiono D, Rudyardjo DI. The synthesis and characterization of porous hydroxyapatite using gelatin coating for bone scaffold application, 2020, p. 050007. <https://doi.org/10.1063/5.0034658>.
- [7] Li M, Zhou H, Li T, Li C, Xia Z, Duan Y. Polyurethane/poly(vinyl alcohol) hydrogel coating improves the cytocompatibility of neural electrodes. Neural Regen Res 2015;10:2048. <https://doi.org/10.4103/1673-5374.172325>.
- [8] Waluyo AF, Sabarman H. FABRIKASI FIBER POLYVINYL ALCOHOL (PVA) DENGAN ELEKTROSPINING. Gravity: Jurnal Ilmiah Penelitian Dan Pembelajaran Fisika, p-ISSN 2442-515x, e-ISSN 2528-1976 2019;5.
- [9] Shariful Islam M, Abdulla-Al-Mamun M, Khan A, Todo M. Excellency of Hydroxyapatite Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. Biomaterials, IntechOpen; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92900>.
- [10] Sari M, Hening P, Chotimah, Ana ID, Yusuf Y. Bioceramic hydroxyapatite-based scaffold with a porous structure using honeycomb as a natural polymeric Porogen for bone tissue engineering. Biomater Res 2021;25:2. <https://doi.org/10.1186/s40824-021-00203-z>.
- [11] Abdullah M, Khairurrijal. A Simple Method for Determining Surface Porosity Based on SEM Images Using OriginPro Software. Bandung Institute of Technology 2009;20:37–40.
- [12] Reyes-Gasga J, Martínez-Piñero EL, Rodríguez-Álvarez G, Tiznado-Orozco GE, García-García R, Brès EF. XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. Materials Science and Engineering: C 2013;33:4568–74. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.014>.