

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN KOMPOSIT HIDROKSIAPATIT TULANG SAPI-KHITOSAN-POLI(VINIL ALKOHOL) UNTUK APLIKASI BIOMATERIAL

Yessy Warastuti^{1,2}, Emil Budianto¹ dan Darmawan²

¹Departemen Kimia FMIPA, Universitas Indonesia

Jl. Prof. Dr. Sudjono D Puspongoro, Kampus UI Depok 16424

²Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi (PAIR)-Badan Tenaga Nuklir Nasional

Jl. Lebak Bulus Raya No. 49, Jakarta 12440

e-mail: warastuti79@gmail.com, yessyw@batan.go.id

Diterima: 28 Mei 2014

Diperbaiki: 28 Oktober 2014

Disetujui: 19 Desember 2014

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN KOMPOSIT HIDROKSIAPATIT TULANG SAPI-KHITOSAN-POLI(VINIL ALKOHOL) UNTUK APLIKASI BIOMATERIAL. Penggabungan polimer alam dan sintetis dilakukan untuk memperoleh sifat fisik dan mekanik yang baik untuk biomaterial. Selain itu, penambahan hidroksiapatit diperlukan agar biomaterial bersifat bioaktif. Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran komposit dari ekstrak hidroksiapatit tulang sapi, khitosan dan poli (vinil alkohol) steril iradiasi gamma. Hidroksiapatit diekstrak dari tulang sapi dengan metode alkalin hidrotermal menggunakan NaOH pada suhu 100°C, dan membran komposit hidroksiapatit tulang sapi-khitosan-PVA dibuat dengan metode *film casting* dan penguapan pelarut. Karakterisasi gugus fungsi dilakukan dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer* (FTIR), pola difraksi sinar X dengan spektrometer *X-Ray Diffractometer*, uji sifat mekanik dengan *Universal Testing Machine* (UTM) dan analisa morfologi struktur dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Hasil evaluasi spektrum FTIR menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit hidroksiapatit-khitosan-PVA dengan puncak serapan gabungan dan karakteristik untuk masing-masing unsur penyusun. Terjadi pelebaran puncak pada bilangan gelombang 3000-3500 cm⁻¹ yang merupakan penggabungan antara vibrasi -OH dari hidroksiapatit, khitosan dan PVA. Kekuatan tarik sampel membran komposit (3,5-8,5 MPa) berada pada kisaran kekuatan tarik dari membran GTR komersial. Dapat disimpulkan bahwa telah dihasilkan membran komposit yang prospektif untuk biomaterial.

Kata kunci: Hidroksiapatit tulang sapi, Khitosan, Komposit, Alkalin hidrotermal

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BOVINE HYDROXYAPATITE-CHITOSAN-POLY (VINYL ALCOHOL) COMPOSITE MEMBRANE FOR BIOMATERIAL APPLICATION. Incorporation of natural and synthetic polymers conducted to obtain the physical and mechanical properties that are good for biomaterials. Moreover, the addition of hydroxyapatite is required to produce bioactive biomaterials. This study aims to synthesize a composite membrane from hydroxyapatite bovine extract, chitosan and poly (vinyl alcohol) sterilize by gamma irradiation. Hydroxyapatite extracted from bovine bone using alkaline hydrothermal method with NaOH at 100°C, and bovine hydroxyapatite-chitosan-PVA membrane made by film casting and solvent evaporation. Characterization of functional groups carried out with a spectrophotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), X-ray diffraction pattern with a spectrometer *X-Ray Diffractometer*, mechanical properties with *Universal Testing Machine* (UTM) and morphological structure analysis by *Scanning Electron Microscope* (SEM). FTIR spectra evaluation results that it has formed a composite of hydroxyapatite-chitosan-PVA with a combined absorption peak and characteristics for each constituent. Dilation peak at wave number 3000-3500 cm⁻¹ which is a merger between the OH vibrations of hydroxyapatite, chitosan and PVA. The tensile strength of the composite membrane samples (3.5 to 8.5 MPa) in the range of tensile strength of commercial GTR membrane. It can be concluded that it has produced a composite membrane prospective for biomaterials.

Keywords: Bovine hydroxyapatite, Chitosan, Composite, Alkaline hydrothermal

PENDAHULUAN

Definisi biomaterial menurut American National Institute of Health menggambarkan biomaterial sebagai “zat atau kombinasi dari zat, selain obat-obatan, baik yang berasal dari sumber sintetik atau alami, yang dapat digunakan untuk setiap periode waktu untuk menambah atau menggantikan sebagian atau seluruh jaringan, organ atau fungsi tubuh, yang bertujuan untuk mempertahankan atau meningkatkan kualitas hidup individu” [1]. Aplikasi biomaterial yang utama adalah untuk pemakaian medis. Penggunaan biomaterial terbesar adalah untuk implan gigi dan periodontal. Salah satu aplikasi bidang periodontal adalah membran *Guided Tissue Regeneration* (GTR) yang berfungsi sebagai membran dimana pertumbuhan tulang diperoleh dengan mempertahankan ruang dan mencegah pertumbuhan jaringan lunak ke daerah yang akan dikembangkan dengan menggunakan membran sebagai penutup pada tulang yang akan direkonstruksi. Membran GTR terbagi menjadi dua kelompok yaitu membran *resorbable* dan membran *non-resorbable*. Membran *resorbable* atau dapat terserap umumnya berasal dari kolagen. Namun, bahan ini berasal dari sumber hewani dengan tingkat resorpsi yang relatif cepat dan sifat mekanik yang kurang. Selain membran *resorbable*, terdapat pula membran *non-resorbable* yang umumnya berasal dari polimer sintetik. Salah satu contohnya adalah *polytetrafluoroethylen* (PTFE). PTFE memiliki kekurangan yaitu diperlukan pembedahan berulang untuk mengambil membran yang telah terpasang, karena sifat membran tersebut inert dan tidak dapat terabsorpsi oleh cairan tubuh [2].

Beberapa peneliti di berbagai negara telah mengembangkan penelitian mengenai membran GTR untuk mengatasi kekurangan dari sifat membran yang telah diteliti sebelumnya. Pengembangan yang dilakukan yaitu menggabungkan polimer alam (kolagen atau khitosan) dengan polimer sintetik. Khitosan (poli- β (1,4)-D-glukosamin), jenis polisakarida kationik, adalah produk deasetilasi alkalin dari kitin. Beberapa keunggulan dari khitosan antara lain biodegradabel, biokompatibel, hidrofilik, non toksik, dan memiliki sifat anti mikroba. Selain itu khitosan dapat larut di dalam asam lemah ($\text{pH} < 6,3$) dan mudah diproses menjadi bentuk film dan scaffold. Khitosan memiliki kekurangan sifat mekanik yaitu kurang fleksibel dan rapuh pada kondisi basah [3]. Untuk mengatasi kekurangan tersebut, perlu dilakukan modifikasi dengan menambahkan polimer sintetik seperti poli(vinil alkohol) (PVA). PVA memiliki stabilitas kimia yang baik, kemampuan untuk membentuk film dan sifat hidrofilisitas yang tinggi. Selain itu PVA bersifat larut dalam air, biokompatibel, biodegradabel, tidak beracun, dan menunjukkan adhesi sel yang minimal. PVA dapat membentuk pori dan mampu berinteraksi hidrofilik *interface* dengan jaringan tubuh. Telah dilaporkan beberapa penelitian mengenai pencampuran polimer

sintetis seperti poli (vinil alkohol) dengan khitosan. Pencampuran khitosan dengan polimer bertujuan untuk memperbaiki sifat mekanik dari membran khitosan yaitu kaku atau kurang fleksibel dan rapuh pada kondisi basah. Terdapat interaksi antar molekul spesifik antara PVA dan khitosan dalam campuran, sehingga campuran PVA/khitosan memiliki sifat mekanik yang baik. Interaksi sekunder yang kuat antara rantai polimer khitosan dan PVA menghasilkan kompleks yang berikatan silang secara fisik. Khitosan dan PVA membentuk ikatan silang secara kimia menggunakan genipen, glutaraldehid, formaldehida, berkas elektron, borat, tripolifosfat sebagai agen pengikat silang [4,5].

Karakteristik bioaktif (kemampuan untuk membentuk ikatan kimia langsung dengan jaringan disekitar material) merupakan hal yang penting dalam biomaterial. Dilakukan pengembangan lebih lanjut dengan membuat komposit keramik/polimer, dimana sifat bioaktif dari partikel keramik dapat menempel pada matriks biodegradabel polimer. Komposit tersebut diketahui memiliki bioaktifitas dan bisa memperbaiki sifat mekanik membran jika dibandingkan dengan individual polimer [6]. Salah satu jenis keramik yang sering digunakan adalah hidroksiapatit. Hidroksiapatit dapat berasal dari jaringan biologi maupun sintetik. Salah satu sumber biologi untuk menghasilkan hidroksiapatit adalah dari tulang sapi (*Bovine hydroxyapatite*). Salah satu metode sintesa *bovine hydroxyapatite* adalah melalui proses alkalin hidrotermal menggunakan NaOH pada suhu tinggi [7]. Degirmenbasi *et al* melaporkan pembuatan biokomposit dari hidroksiapatit-kolagen-poli (vinil alkohol). Hidroksiapatit dicampur secara in-situ dalam campuran kolagen/PVA. Biokomposit yang dihasilkan menunjukkan material dengan elastisitas yang tinggi, yang semakin bertambah dengan perlakuan kriogenik. Penggabungan kolagen pada biokomposit PVA/Hap menghasilkan porositas internal dengan ukuran pori-pori yang saling berhubungan dalam kisaran 50-500 nm [8].

Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran komposit dari hidroksiapatit tulang sapi, khitosan dan poli(vinil alkohol). Hidroksiapatit diekstraksi menggunakan metode alkalin hidrotermal. Dilakukan iradiasi sinar gamma dengan dosis iradiasi 12,5 kGy, 25 kGy, 37,5 kGy dan 50 kGy untuk menghasilkan membran steril dan siap pakai. Membran komposit dikarakterisasi dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer* (FTIR), Spektrometer *X-Ray Diffractometer*, Alat uji sifat mekanik *Universal Testing Machine* (UTM) Instron 5944 dan analisa morfologi struktur dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain tulang sapi Bali (*femur*/paha), kloroform

99,95% Merck, metanol untuk analisis EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur, (Merck), natrium hidroksida *pellets pure*, (Merck), asam asetat glasial 100% Suprapur, (Merck), khitosan *medical grade* produksi PT Biotech Surindo, Cirebon, Poli(vinil alkohol), Merck.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer* (FTIR) Prestige 21 model 8400 S (Shimadzu, Jepang) digunakan untuk analisa struktur hidroksiapatit dan membran komposit. Spektrometer *X-Ray Diffractometer* (XRD) XD-610 (Shimadzu, Jepang) untuk analisa kristalinitas hidroksiapatit dan membran komposit. Alat *Universal Testing Machine* (UTM) Instron 5944 untuk menguji sifat mekanik membran komposit. *Scanning Electron Microscope* (SEM) EVO MA10 (Zeiss, Jerman) untuk analisa morfologi bahan. Sumber iradiasi gamma dari kobalt-60 digunakan untuk meradiasi membran.

Cara Kerja

Ekstraksi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi

Metode yang digunakan pada ekstraksi hidroksiapatit tulang sapi adalah alkalin hidrotermal menggunakan larutan NaOH pada suhu 100°C. Tulang sapi bagian femur dibersihkan dari sisa jaringan, dipotong kecil-kecil lalu dicuci dengan alat semprot *water jet*. Setelah itu dilakukan proses perebusan dengan otoklaf selama 30 menit untuk menghilangkan lemak dan diikuti dengan perendaman dalam metanol-kloroform 1:1. Kemudian tulang dicuci bersih dan dikeringkan. Proses alkalin hidrotermal dilakukan pada potongan tulang dengan menambahkan larutan NaOH 20% dan dilakukan proses otoklaf. Setelah itu dilakukan poses pengadukan dengan pengaduk magnet pada suhu 100 °C selama 5 jam. Tulang yang telah hancur berubah menjadi serbuk halus kemudian disaring dan dicuci sampai pH netral. Endapan hidroksiapatit yang terbentuk dikeringkan di oven pada suhu 60°C.

Sintesis Membran Komposit Hidroksiapatit Tulang Sapi-Khitosan-Poli (Vinil Alkohol)

Metode yang digunakan untuk membuat membran komposit adalah metode *film casting* dengan penguapan pelarut. Larutan PVA dan khitosan dengan variasi komposisi dicampur dengan serbuk hidroksiapatit, diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam pada suhu 40°C, kemudian dihomogenkan dengan *homogenizer*. Variasi komposisi membran ditunjukkan pada Tabel 1. Komposit dicetak dengan cetakan akrilik berukuran 7,5 cm X 7,5 cm lalu dikeringkan pada suhu 25°C dan kelembaban 23-25%. Dilakukan proses gelasi dengan NaOH 1 M pada membran kering, pencucian dan pengeringan kembali. Membran kering dikemas dalam kantong plastik polipropilen (PP) dan diiradiasi

Table 1. Komposisi membran komposit hidroksiapatit tulang sapi-khitosan-poli(vinil alkohol)

Komposisi	PVA (%)	Khitosan (%)	Hidroksiapatit (%)
M1-123	1	2	3
M5-323	3	2	3
M3-523	5	2	3
M4-321	3	2	1
M6-325	3	2	5
M7-313	3	1	3
M9-333	3	3	3
M10-320 (kontrol)	3	2	0
M11-303 (kontrol)	3	0	3
M12-023 (kontrol)	0	2	3

menggunakan sinar gamma pada dosis 12,5 kGy, 25 kGy, 37,5 kGy dan 50 kGy (laju dosis 5,37 kGy/jam).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hidroksiapatit dari sumber biologi (*natural hydroxyapatite*) di ekstraksi dari tulang sapi bagian femur/paha. Tulang sapi dipilih karena ketersediaan sumber yang melimpah, mudah diperoleh dan bernilai ekonomis. Ada beberapa metode yang dapat dilakukan untuk mengekstraksi hidroksiapatit dari tulang sapi. Barakat *et.al* [7] membandingkan tiga jenis sintesis hidroksiapatit yaitu melalui proses subkritikal air, hidrolisis alkalin hidrotermal dan metode dekomposisi termal. Kelebihan dari proses alkalin hidrotermal dapat menghasilkan hidroksiapatit berukuran nanopartikel, selain itu kristalinitas yang dihasilkan tidak terlalu tinggi sehingga relatif lebih mudah dicampur dengan unsur lain untuk membentuk komposit. Metode tersebut juga memiliki kelebihan yaitu memiliki kemampuan untuk menghilangkan senyawa organik dari tulang sehingga menghasilkan senyawa hidroksiapatit murni dengan hasil rata-rata sebesar 65%. Selain itu, metode tersebut diatas relatif sederhana dan bersifat ekonomis sehingga dapat diterapkan pada skala besar.

Ekstraksi hidroksiapatit dari tulang sapi dilakukan sebanyak delapan kali pengulangan. Persen berat ekstrak hidroksiapatit dihitung dan hasilnya disajikan pada Tabel 2. Hasil persen rata-rata yang diperoleh pada ekstraksi hidroksiapatit tulang sapi dengan metode alkalin hidrotermal adalah sebesar $68,809 \pm 0,46$. Hasil tersebut

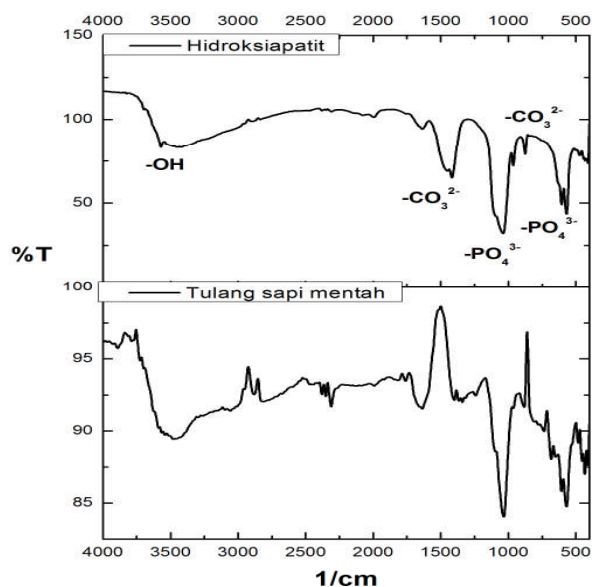
Tabel 2. Persen Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan Metode Ekstraksi Alkalin Hidrotermal.

Ulangan	Berat Tulang awal (gr)	Ekstrak HA (gr)	Hidroksiapatit (%)
1	20,04	13,91	69,4
2	20,06	13,85	69,07
3	20,13	13,95	69,31
4	20,13	13,76	68,37
5	20,12	13,87	68,96
6	20,12	13,71	68,13
7	20,13	13,78	68,44
8	20,13	13,84	68,77
Rata-Rata			$68,809 \pm 0,46$

diatas tidak jauh berbeda dengan hasil yang diperoleh Barakat *et al* Sadat-Shojai, *M et.al* [9] yang menyatakan bahwa pada berat tulang sapi kering, sekitar 65% sampai 70% terdiri dari mineral dan 30% sampai 35% terdiri dari materi organik.

Karakterisasi Hidroksiapatit Tulang Sapi dengan Spektrometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Spektrum FTIR tulang mentah dan hidroksiapatit tulang sapi disajikan pada Gambar 1.



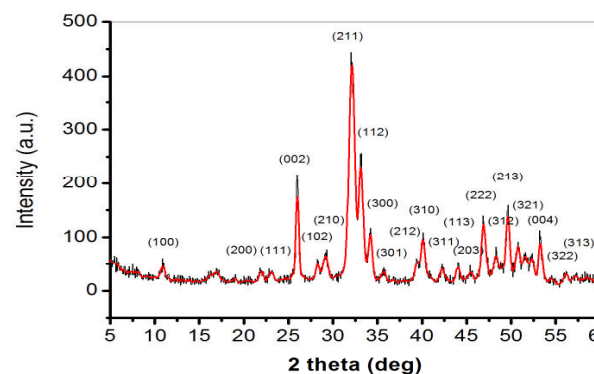
Gambar 1. Spektrum FTIR tulang sapi mentah dan ekstrak hidroksiapatit tulang sapi.

Pada spektrum tulang sapi mentah terdapat puncak serapan di daerah 2886 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regang ikatan N-H. Selain itu terdapat pula serapan ikatan amida I pada 1629 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} , dan 1697 cm^{-1} kemudian amida III pada 1243 cm^{-1} dan daerah di sekitar 1395 cm^{-1} . Puncak-puncak serapan tersebut menunjukkan puncak karakteristik dari makromolekul protein dalam matriks tulang sapi. Hal tersebut sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Ooi *et.al* [10] dan Barakat *et.al* [7]. Spektrum yang berbeda dihasilkan pada ekstrak hidroksiapatit dari tulang sapi. Terdapat puncak serapan dari vibrasi regang OH pada daerah $3570\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$, serapan yang khas dari karbonat (CO_3^{2-}) yaitu ν_3 (vibrasi *stretching*/regang asimetris C-O) pada 1416 cm^{-1} dan ν_2 (vibrasi *bending*/tekuk C-O) pada 874 cm^{-1} . Kemudian terdapat pula serapan fosfat (PO_4^{3-}) yaitu ν_3 (vibrasi regang asimetris P-O) pada daerah 1037 cm^{-1} dan ν_4 (vibrasi tekuk asimetri P-O) pada daerah 604 cm^{-1} dan 568 cm^{-1} [11]. Terlihat bahwa jenis hidroksiapatit yang terbentuk adalah *carbonated hydroxyapatite* (hidroksiapatit karbonat). Unsur karbonat biasa terbentuk pada sintesis hidroksiapatit

yang berasal dari sumber biologi. Unsur karbonat yang ada pada hidroksiapatit menunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki kristalinitas rendah sehingga memiliki sifat bioaktifitas yang baik [6]. Spektrum FTIR dari hidroksiapatit tulang sapi memiliki kesamaan dengan hidroksiapatit komersial HA-200 yang diteliti oleh Hilmi *et.al* [12], yaitu adanya puncak serapan dari gugus hidroksil (OH), karbonat (CO_3^{2-}), dan fosfat (PO_4^{3-}). Dari hasil spektrum diatas terlihat bahwa metode ekstraksi alkalin hidrotermal menggunakan larutan NaOH dapat menghilangkan kolagen dan senyawa organik lain yang ada di dalam tulang sapi sebelum perlakuan alkalin suhu tinggi dan dihasilkan hidroksiapatit karbonat.

Karakterisasi Hidroksiapatit Tulang Sapi dengan Spektrometer *X-Ray Diffraction* (XRD)

Pola difraksi sinar X dari ekstrak hidroksiapatit tulang sapi ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola difraksi ekstrak hidroksiapatit tulang sapi.

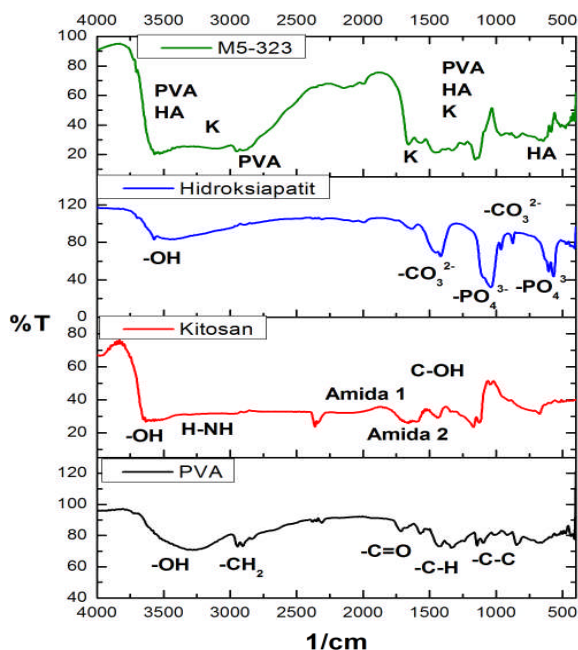
Puncak tertinggi dari pola difraksi sinar X hidroksiapatit terdapat pada posisi 2θ pada 31.9° , 33.14° dan 34.2° dengan hkl (211), (112), dan (300). Selain itu terdapat pula puncak difraksi karakteristik dari hidroksiapatit pada posisi 2θ 25.95° , 40.05° , 46.83° , 49.59° dan 50.73° . Dari pola difraksi XRD dapat pula diketahui komposisi kimia dari suatu senyawa. Hasil identifikasi kimia hidroksiapatit dengan referensi COD (*Crystallography Open Database*) dengan kode : 90-900-1234, diperoleh nama senyawa yang terbentuk adalah hidroksiapatit dengan komposisi kimia $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{26}\text{H}_2$ atau dapat ditulis dengan $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Sintesis Membran Komposit Hidroksiapatit Tulang Sapi-Khitosan-Poli(Vinil Alkohol)

Membran komposit sebagai biomaterial dibuat dari campuran antara ekstrak hidroksiapatit dari tulang sapi, khitosan *medical grade* dan poli (vinil alkohol). Hasil tampilan fisik/visual membran pada saat sebelum proses pengeringan dan setelah proses pengeringan diamati. Dihasilkan membran dengan tampilan fisik/

visual yang bervariasi. konsentrasi PVA yang ditambahkan pada komposit mempengaruhi tampilan fisik membran. Konsentrasi PVA 3% dan 5% menghasilkan membran yang cukup lentur pada kondisi kering, sedangkan pada konsentrasi PVA 1% membran kering yang dihasilkan agak getas. Konsentrasi khitosan juga berpengaruh terhadap tampilan fisik membran. Konsentrasi khitosan 1% menghasilkan komposit yang agak encer (M7-313), sehingga ketika ditambahkan dengan hidroksiapatit 3%, campuran terlihat agak kurang homogen. Khitosan 2% menghasilkan membran yang cukup baik, lentur dan homogen, sedangkan khitosan 3% (M9-333) tidak berhasil membentuk membran, karena terbentuk campuran yang solid dan tidak dapat dituang ke dalam cetakan. Jumlah persen (% hidroksiapatit) juga berpengaruh terhadap tampilan fisik membran. Hidroksiapatit 5% (M6-325) menghasilkan komposit yang terlalu kental, kurang homogen dan agak sulit dituang ke dalam cetakan. Khitosan berperan penting dalam pembuatan membran komposit. Khitosan disini berperan seperti pengikat atau *binding agent* dalam komposit, karena khitosan bersifat *miscible* atau dapat bercampur sempurna dengan PVA membentuk film bening agak kekuningan. Kontrol M11 memperlihatkan bahwa PVA tidak bercampur dengan hidroksiapatit. Sedangkan khitosan dapat berikatan dengan hidroksiapatit. Dengan adanya khitosan, PVA dan hidroksiapatit dapat bercampur dengan baik.

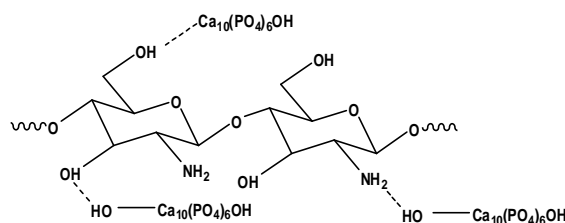
Hasil spektrum FTIR membran komposit hidroksiapatit tulang sapi-khitosan-PVA disajikan pada Gambar 3. Karakteristik spektrum poli (vinil alkohol) terdapat pada bilangan gelombang 3414 cm^{-1} dan 3245 cm^{-1} (vibrasi regang OH), 2943 cm^{-1} (vibrasi regang C-H/ CH_2), 1713 cm^{-1} (vibrasi regang $\text{C}=\text{O}$), 1324 cm^{-1} (vibrasi



Gambar 3. Spektrum FTIR PVA, khitosan, hidroksiapatit dan sampel M5-323.

regang C-H), 1142 cm^{-1} (vibrasi C-C). Spektrum khitosan pada bilangan gelombang 3508 cm^{-1} (vibrasi regang OH), 3302-3236 cm^{-1} (vibrasi H-NH), 2895 cm^{-1} (vibrasi O-CH_2), 1668 cm^{-1} (amida I), 1587 cm^{-1} (amida II), 1440-1338 cm^{-1} (vibrasi C-OH). Spektrum FTIR hidroksiapatit tulang sapi antara lain vibrasi regang OH pada daerah 3570-3360 cm^{-1} , vibrasi tekuk H-OH pada 1641 cm^{-1} , serapan yang khas dari karbonat (CO_3^{2-}) pada 1416 cm^{-1} dan 874 cm^{-1} , kemudian serapan fosfat (PO_4^{3-}) pada 1037 cm^{-1} , 604 cm^{-1} dan 568 cm^{-1} .

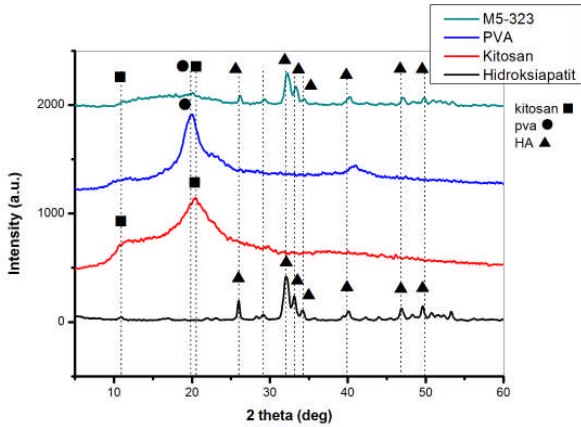
Dilakukan pengukuran terhadap spektrum sampel membran komposit M5-323 dengan komposisi PVA 3%, khitosan 2% dan hidroksiapatit 3%. Pada spektrum FTIR M5-323 terlihat bahwa spektrum yang terbentuk merupakan gabungan dari spektrum unsur-unsur penyusun dari komposit yaitu PVA, khitosan dan hidroksiapatit. Terjadi pelebaran puncak pada bilangan gelombang 3000-3500 cm^{-1} yang merupakan penggabungan antara vibrasi OH dari hidroksiapatit, khitosan dan PVA. Selain itu terdapat pula puncak serapan yang khas dari khitosan pada 2947 cm^{-1} (vibrasi C-H/CH_2). Puncak serapan hidroksiapatit tulang sapi sebelum perlakuan menunjukkan serapan dengan puncak yang tajam untuk gugus fungsi fosfat dan karbonat, tetapi setelah terbentuk membran, puncak serapan dari hidroksiapatit berkurang intensitasnya dan agak melebar/*broadening*. Hal ini disebabkan karena adanya interaksi antar unsur penyusun membran, seperti ikatan hidrogen antara khitosan-hidroksiapatit. Mekanisme ikatan hidrogen antara khitosan dan hidroksiapatit ditampilkan pada Gambar 4. Gugus OH dan NH_2 dari khitosan berikatan dengan gugus OH dari hidroksiapatit [13].



Gambar 4. Mekanisme ikatan hidrogen antara khitosan dan hidroksiapatit

Hasil pola difraksi sinar X dari membran komposit hidroksiapatit tulang sapi-khitosan-PVA ditampilkan pada Gambar 5. Dari pola difraksi terlihat puncak difraksi dari hidroksiapatit pada posisi 2θ 25.95°, 31.9°, 33.14°, 40.05°, 46.83°, dan 49.59°. Khitosan memperlihatkan dua puncak difraksi pada 12.41° dan 20.42° sedangkan pada PVA terdapat satu puncak difraksi pada 19.84°.

Dari pola difraksi tersebut terlihat bahwa hidroksiapatit bersifat kristalin karena menghasilkan puncak-puncak yang tajam, PVA bersifat semi kristalin dan khitosan bersifat amorf karena puncaknya yang cenderung melebar. Puncak difraksi sinar X pada sampel M5-323 menunjukkan gabungan dari ketiga unsur penyusun komposit. Pada posisi 2θ 10-20° terdapat

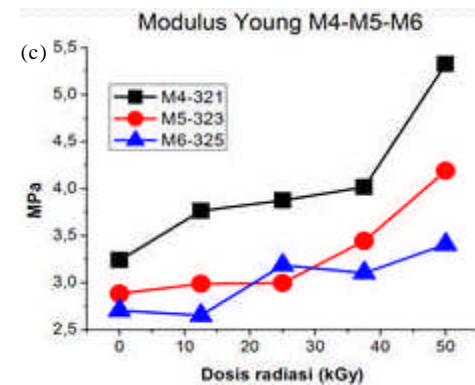
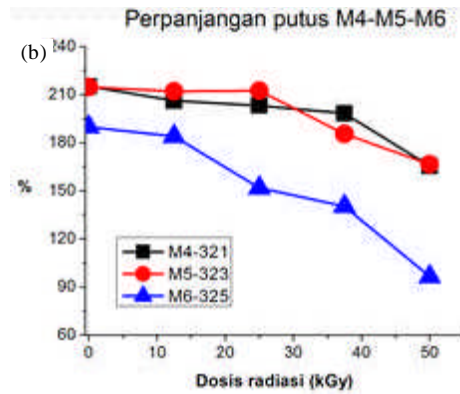
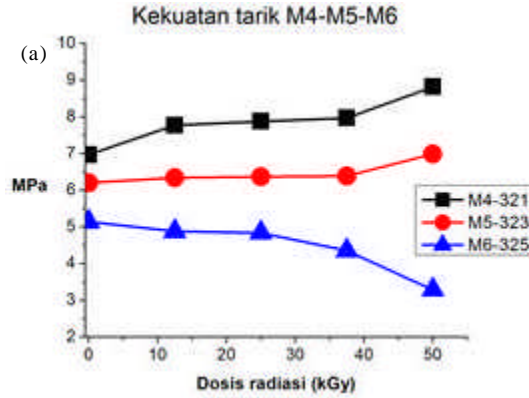


Gambar 5. Pola difraksi sinar X hidroksiapatit, kitosan, PVA dan sampel M5-323.

puncak difraksi pada posisi 11.31° dan 19.93°, dimana puncak difraksi PVA di posisi 19.84° dan kitosan di posisi 20.42° berubah menjadi satu puncak saja di posisi 19.93°. Hal tersebut menunjukkan kitosan memiliki interaksi yang kuat dengan PVA, menghasilkan campuran *miscible* [14]. Sementara itu, puncak difraksi pada posisi 25° sampai 50° merupakan puncak difraksi dari hidroksiapatit. Dari pola difraksi sinar X ini juga dapat diketahui bahwa campuran ketiga unsur berinteraksi membentuk komposit dan tidak membentuk senyawa baru, yang terlihat dari tidak terbentuknya puncak difraksi baru pada pola difraksi sampel M5-323.

Uji sifat mekanik membran dilakukan dengan mengukur kekuatan tarik, perpanjangan putus dan modulus Young dari sampel. Karakteristik sifat mekanik membran M4-321, M5-323 dan M6-325 ditampilkan pada Gambar 6. Dari grafik pada Gambar 6 terlihat bahwa nilai kekuatan tarik dan perpanjangan putus dari membran dengan variasi komposisi menghasilkan nilai yang bervariasi. Variasi konsentrasi hidroksiapatit pada sampel M4-M5-M6 memperlihatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi hidroksiapatit, nilai kekuatan tariknya semakin berkurang demikian halnya dengan nilai perpanjangan putus. Kekuatan Tarik M4-321 dengan konsentrasi HA 1% memiliki nilai sekitar 7-8,5 MPa, sedangkan M6-325 dengan konsentrasi HA 5% memiliki nilai sekitar 3-5 MPa. Nilai perpanjangan putus M4-321 berada pada kisaran 165-215% sedangkan M6-325 berada pada kisaran 90-190%. Konsentrasi hidroksiapatit yang semakin bertambah menyebabkan berkurangnya nilai kekuatan tarik dan perpanjangan putus. Hal ini disebabkan karena tingginya persen HA berakibat pada integrasi hidroksiapatit pada matriks PVA-khitosan, dimana kegagalan pembentukan komposit biasanya terjadi pada tegangan antar muka (*interface*) antara polimer dengan hidroksiapatit dan *interface* antar partikel hidroksiapatit sangat lemah.

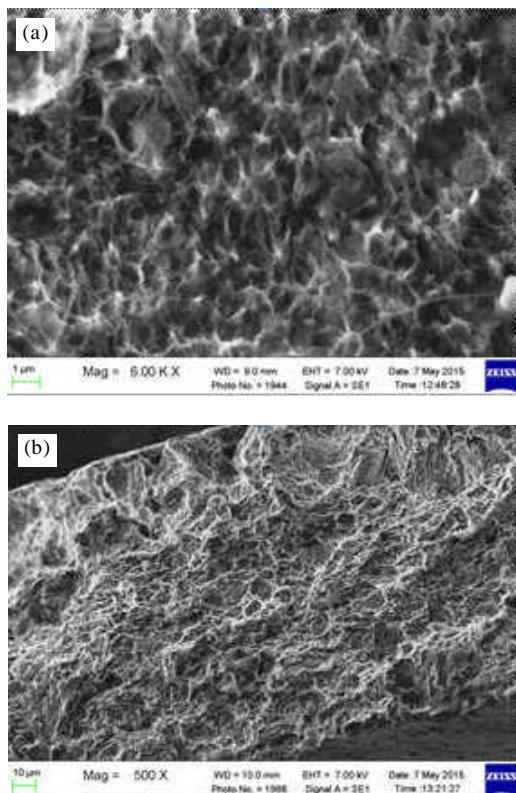
Perpanjangan putus semakin berkurang seiring dengan bertambahnya dosis radiasi, mengindikasikan putusannya rantai ikatan pada komposit akibat radiasi.



Gambar 6. Uji mekanik membran M4, M5, M6 (a). kekuatan tarik, (b). perpanjangan putus, dan (c). modulus Young

Gambar 6 (c) memperlihatkan nilai modulus young dengan variasi konsentrasi hidroksiapatit. Terlihat bahwa dengan konsentrasi PVA dan kitosan yang sama, kenaikan konsentrasi hidroksiapatit menurunkan nilai modulus. M4-321 dengan konsentrasi HA 1% menghasilkan modulus pada kisaran 3-5 MPa, sedangkan membran M6-325 dengan konsentrasi HA 5% menghasilkan modulus pada kisaran 2-3 MPa. Penambahan konsentrasi hidroksiapatit menghasilkan membran dengan elastisitas yang semakin bertambah pula. Kekuatan tarik sampel membran komposit (3,5-8,5 MPa) berada pada kisaran kekuatan tarik dari membran GTR komersial, yaitu 3,5-11,7 MPa seperti yang dilaporkan oleh Bottino *et.al* [2].

Analisa morfologi membran M5-323 ditampilkan pada Gambar 7. Foto SEM pada Gambar 7(a) memperlihatkan morfologi permukaan membran yang bergelombang dengan sebaran yang cukup homogen. Pada perbesaran 6000X terlihat struktur berpori yang berpola pada membran. Struktur berpori terlihat seperti rongga-rongga kosong yang tersebar merata pada permukaan membran.



Gambar 7. Foto SEM membran M5-323 (a). permukaan membran, (b). penampang lintang membran.

Foto penampang lintang membran dengan perbesaran 300X pada Gambar 7 (b) memperlihatkan adanya struktur pori/rongga pada membran. Struktur berpori ini tersebar merata pada irisan permukaan melintang yang terlihat jelas pada perbesaran 500X. Ukuran pori yang terbentuk berada pada kisaran 10-20 μ m.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang diperoleh disimpulkan bahwa sintesis membran komposit hidroksiapatit tulang sapi-kitosan-poli(vinil alkohol) dengan metode *film casting* dan penguapan pelarut dapat menghasilkan membran yang homogen dan prospektif untuk biomaterial. Dihasilkan membran komposit hidroksiapatit tulang sapi-kitosan-poli (vinil alkohol) dengan kisaran kekuatan tarik 3-8,5 MPa yang berada pada kisaran kekuatan tarik dari membran GTR komersial.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada rekan-rekan di fasilitas Iradiator Karet (IRKA) PAIR-BATAN yang telah membantu iradiasi sampel. Bapak Bambang dari PSTBM-BATAN yang telah membantu pengujian pola difraksi sinar X. Penulis juga berterima kasih kepada Bapak Fahmi dan Ibu Ida dari Program Pasca Sarjana TBM-Universitas Indonesia yang telah membantu dalam pengujian sifat mekanik dan analisa morfologi dengan SEM.

DAFTARACUAN

- [1]. C.P. Bergmann and A. Stumpf, "Dental Ceramics, Topics in Mining." *Metallurgy and Materials Engineering*, Chapter 2 : Biomaterial, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.9-13, 2013.
- [2]. M.C. Bottino, T. Vinoy et al. "Recent advances in the development of GTR/GBR membranes for periodontal regeneration-A materials perspective." *Dental Materials*, vol. 28 , pp. 703-721, 2012.
- [3]. R.D. Pavaloiu, A.S. Guzun, M. Stroescu, S.I. Jinga "Composite films of poly(vinyl alcohol)-chitosan-bacterial cellulose for drug controlled release." *Int. Journal of Macromolecules*, vol.68, pp.117-124, 2014.
- [4]. J. Bonilla, E. Fortunati., L. Atarés., A. Chiralt & Kenny, J.M. "Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol - chitosan biodegradable films." *Food Hydrocolloids*, vol.35, pp.463-470, 2014.
- [5]. A. Islam, and T. Yasin. "Controlled delivery of drug from pH sensitive chitosan/poly (vinyl alcohol) blend." *Carbohydrate Polymers*, vol.88, pp.1055-1060, 2012.
- [6]. X. Xiao, R. Liu et al. "Preparation and characterization of hydroxyapatite/polycaprolactone-chitosan composites." *J Mater Sci:Mater Med*, vol. 20, pp.2375-2383, 2009.
- [7]. N. Barakat, et al. "Physicochemical characterizations of hydroxyapatite extracted from bovine bones by three different methods: Extraction of biologically desirable Hap." *Materials Science and Engineering C*, vol. 28, pp.1381-1387, 2008.
- [8]. S.K. Swain, and D. Sarkar, "Fabrication, bioactivity, *in vitro* cytotoxicity and cell viability of cryo-treated nanohydroxyapatite-gelatin-polyvinyl alcohol macroporous scaffold." *J.Asian Ceramic Societies*, vol.2 (3), pp.241-247, 2014.
- [9]. M. Sadat-Shojai, et al. "Synthesis Methods for Nanosized Hydroxyapatite with Diverse Structures." *Acta Biomaterialia*, vol. 9, pp.7591-7621, 2013.
- [10]. C.Y. Ooi, M. Hamdi, S. Ramesh. "Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone." *Ceramics International*, vol. 33, pp.1171-1177, 2007.

- [11]. A. Grunenwald, et al. "Revisiting carbonate quantification in apatite (bio) minerals: a validated FTIR methodology. *Journal of Archaeological Science*, vol.49, pp.134-141, 2014.
- [12]. I. Hilmi, M. Rinastiti, M.K. Herliansyah, "Synthesis of Hydroxyapatite from Local Bovine Bones for Biomedical Application.International". *Conference on Instrumentation, Communication, Information Technology and Biomedical Engineering* 8-9 November 2011, Bandung, Indonesia
- [13]. L. Pighinelli, Kucharska et.al Chitosan-hydroxyapatite composites. *Carbohydrate Polymers*, vol.93, pp.256-262, 2013.
- [14]. P.Y. Zhuang, et al. "Modification of chitosan membrane with poly(vinyl alcohol) and biocompatibility evaluation.International". *Journal of Biological Macromolecules*, vol.50, pp. 658-663, 2012.