

Modifikasi *Coating* Pada Permukaan Implan Ti-6Al-4VELI Berbasis Kombinasi Hidroksiapatit Cangkang Rajungan dan Polycaprolactone

Adinda Lulyta Naifa Nibras¹, Ajeng Susanti¹, Haykal Nur Fajri Ramadhan¹, Villia Lidzati Kamilah¹, dan Eva Oktavia Ningrum^{1*}

¹Departemen Teknik Kimia Industri, Fakultas Vokasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, 60111, Indonesia

*E-mail: eva-oktavia@chem-eng.its.ac.id

Abstract

Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitials) is widely used material in orthopedics with its excellent mechanical properties and biocompatibility. However, in application it has a risk of corrosion caused by body fluids exposure as a results in inhibition of tissue growth. Therefore, in this study modification of the surface of the Ti-6Al-4V ELI implan by coating Hydroxyapatite (HAp) combined with Polycaprolactone (PCL) using the dip coating method was carried out. The effect of HAp/PCL coating on implant morphology is investigated. Moreover, the effects of HAp/PCL concentrations on surface roughness, corrosion rates, and coating thickness are elucidated. The results showed that the hydroxyapatite of crab shells synthesized in a compliance with Food and Drug Association standards, i.e., Ca content of 93.03%. The functional groups confirmed with HAp standard chart JCPDS no. 09-0432 with crystallinity of 88.32%. The post-coated implant showed the coating thickness range of 140-200 μm and roughness average of 120-129 nm. In addition, the corrosion rate showed 0,043-0,33 mmpy which also complied with medical standard.

Keywords: Ti-6Al-4V ELI; Hydroxyapatite; Polycaprolactone; Dip Coating

Pendahuluan

Riset Kesehatan Dasar Kementerian Kesehatan RI pada tahun 2018, menemukan terdapat 45.987 peristiwa terjatuh yang mengalami fracture sebanyak 1.775 orang (3,8%). Kasus kecelakaan lalu lintas sebanyak 20.829 kasus, dan yang mengalami fracture sebanyak 1.770 orang (8,5%), dari 14.127 trauma benda tajam/tumpul sebanyak 236 orang (1,7%) (Kemenkes RI, 2018). Riset Kesehatan Dasar (Riskesdas) Kementerian Kesehatan RI melaporkan bahwa pada tahun 2018 kenaikan rata-rata kasus kasus osteoporosis di Indonesia mencapai 5,5 persen (Kemenkes RI, 2018). Tingginya kasus kerusakan tulang yang disebabkan patah tulang dan osteoporosis ini, menyebabkan kebutuhan material untuk operasi implan juga meningkat.

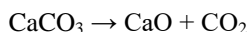
Dalam dunia medis jenis implan tulang berdasarkan bahan yang digunakan dibedakan menjadi metal based implan dan biomaterial implan. Salah satu jenis metal based implan yang paling umum digunakan pada aplikasi biomedis adalah Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitials*) karena memiliki kelebihan sifat mekanik dan biokompatibilitas yang sangat baik (Jaafar et al., 2020). Namun, penggunaan implan Ti-6Al-4V ELI memiliki resiko korosi yang disebabkan oleh cairan tubuh, dan berefek buruk pada jaringan di sekitarnya yakni bersifat racun serta dapat mengakibatkan reduksi pertumbuhan jaringan tulang baru (Ardhy et al., 2021). Oleh karena itu, perlunya dilakukan penelitian mengenai lapisan pada implan tulang sebagai pencegahan kolonisasi bakteri pada permukaan implan. Hidroksiapatit merupakan salah satu biokomposit polimer yang sering digunakan untuk melapisi implan tulang logam karena stabilitas kimia dan kemiripannya dengan struktur alami tulang. Selain itu, hidroksiapatit memiliki sifat biodegradabilitas, biokompabilitas, osteokonduktivitas yang baik, dan mampu meningkatkan densitas sel osteoblast pada permukaan implan (Hoş et al., 2020). Pelapisan HAp di permukaan implan tulang Ti-6Al-4V ELI dikombinasikan HAp dengan binder polimer Polycaprolacton (PCL) yang bersifat *biodegradable*, *biocompatible*, non toksik, dapat diresorpsi pasca implanasi, memiliki sifat mekanik yang baik dan telah banyak digunakan untuk aplikasi biomedis (Darwis and Warastuti, 2008). Polikaprolakton banyak digunakan sebagai biomaterial sintetis untuk jaringan tulang dan periodontal karena biokompabilitasnya (Ningrum et al., 2022). Modifikasi permukaan implan Ti-6Al-4V ELI dapat dilakukan dengan beberapa metode, namun *dip coating* merupakan salah satu metode modifikasi permukaan yang memiliki keunggulan dibandingkan dengan metode lainnya (Mohseni, E.Zalnezhad, 2014).

Berdasarkan latar belakang tersebut perlu dilakukannya penelitian lebih lanjut mengenai pelapisan implan Ti-6Al-4V ELI dengan menggunakan hidroksiapatit cangkang rajungan (*Portunus Pelagicus*) dengan campuran *polycaprolactone* menggunakan metode *dip-coating* untuk mengetahui pengaruh jumlah hidroksiapatit dan *polycaprolactone* terhadap morfologi dan biokompabilitas implan tulang.

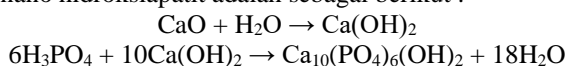
Metode Penelitian

Bahan yang digunakan berupa cangkang rajungan, polikaprolaktone produksi Daicel Chemical Industry Ltd, Jepang, larutan asam phosphate 85%, asam asetat glacial, methanol, dan acetone produksi Merck. Peralatan yang digunakan antara lain beaker glass, timbangan analitik, *hotplate stirrer*, *magnetic stirrer*, biuret, *water bath*, *horn sonicator*, kondensor, pompa vacuum filter, *dip coating*.

Proses pembuatan hidroksiapatit cangkang rajungan dimulai dengan proses *pretreatment* bahan baku dengan mencuci cangkang rajungan yang dilakukan hingga air yang digunakan tidak lagi berwarna coklat lagi. Tahap selanjutnya adalah proses pengeringan cangkang rajungan dengan oven pada suhu 80°C. Selanjutnya dilakukan penghancuran cangkang rajungan. Tahap selanjutnya dilakukan proses kalsinasi cangkang rajungan dilakukan dengan memasukan cangkang rajungan yang sudah dihancurkan ke dalam furnace dengan suhu 1000°C selama 5 jam. Reaksi yang terbentuk adalah sebagai berikut:



Selanjutnya dilakukan proses sintesis cangkang rajungan, dimulai dengan membuat larutan H_3PO_4 dengan konsentrasi 0,5 M dengan melarutkan 3,4 mL H_3PO_4 85% ke dalam aquades hingga 100 mL. kemudian mengambil 5,164 gr CaO hasil kalsinasi kemudian dilarutkan ke 500 mL aquadest yang mendidih hingga terbentuk larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ direaksikan dengan 100 mL larutan H_3PO_4 yang telah dibuat tadi dengan cara ditetaskan secara perlahan dalam *bath sonicator* disertai pemanasan. *Horn sonicator* dinyalakan tiap 10 menit hingga reaksi selesai. Sehingga reaksi yang terbentuk dalam pembuatan larutan CaO yang ditambahkan larutan H_3PO_4 sebagai larutan *precursor* agar menjadi nano hidroksiapatit adalah sebagai berikut :



Setelah melakukan sintesis dilakukan proses pengadukan larutan dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu selama 2 jam agar larutan menjadi homogen. Larutan kemudian disaring menggunakan kertas saring untuk mendapatkan endapan yang berwarna putih. Endapan tersebut kemudian dicuci sebanyak 3 kali menggunakan aquades agar bersih dari pengotor. Endapan hasil penyaringan kemudian dipanaskan menggunakan furnace pada temperatur 110°C selama 1 jam. Endapan kemudian disintering dengan suhu 800°C selama 4 jam.

Proses pelapisan implan Ti-6Al-4V ELI dengan metode *dip coating* dimulai dengan persiapan material implan dengan mengamplas menggunakan kertas amplas grit 1200. Implan gigi kemudian disterilkan dengan cara perendaman di dalam methanol selama 15 menit kemudian dengan aseton selama 15 menit, setelah itu dibilas dan dilanjutkan dengan pengeringan menggunakan oven dengan temperatur 110°C selama 10 menit. Selanjutnya membuat larutan *slurry* dengan melarutkan HAp-PCL ke dalam asam asetat glacial dan melakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam hingga homogen. Selanjutnya dilakukan proses *dip coating* pada implan. Setelah itu dilakukan proses drying menggunakan oven pada temperatur 110°C selama 30 menit.

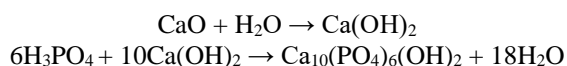
Hasil dan Pembahasan

Proses sintesis dan karakterisasi HAp cangkang rajungan diawali dengan analisis Ca dalam cangkang rajungan yang telah melalui proses kalsinasi. Berdasarkan hasil uji XRF yang telah dilakukan didapatkan hasil sebagai berikut :

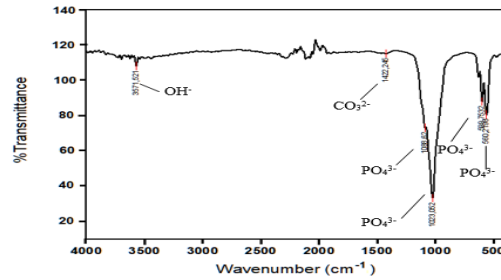
Tabel 1. Hasil Karakterisasi XRF Kalsinasi Cangkang Rajungan

Komponen	Konsentrasi % Berat
Ca	93,09
Cu	2,04
Sr	1,96
P	1,8
S	0,23
Fe	0,14
Mn	0,11

Berdasarkan di atas. menunjukkan bahwa kandungan Ca pada cangkang rajungan sebesar 93.09% hal ini tidak jauh berbeda dengan Ningrum et al., (2022) dalam laporannya yang menunjukkan jika kandungan Ca pada cangkang ranjungan sebesar 93.11%. Setelah dilakukan analisis Ca, dilakukan sintesis HAp pada cangkang rajungan untuk memperoleh kandungan senyawa fosfat (PO_4^{3-}). Adapun persamaan reaksi pembentukan hidroksiapatit adalah sebagai berikut :



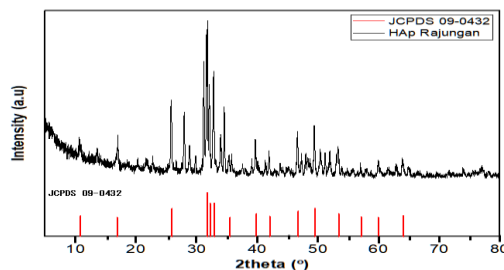
Hasil sintesis hidroksiapatit cangkang rajungan kemudian dikarakterisasi menggunakan uji FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung dalam hidroksiapatit. Hasil karakterisasi FTIR dalam hidroksiapatit umumnya terkandung gugus fungsi OH^- dan PO_4^{3-} yang merupakan gugus fungsi ciri khas hidroksiapatit. Hasil karakterisasi FTIR pada hidroksiapatit cangkang rajungan di tunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil Karakterisasi FTIR Hidroksiapatit Cangkang Rajungan

Berdasarkan Gambar 1. menunjukkan bahwa hidroksiapatit cangkang rajungan memiliki kandungan gugus fungsi fosfat, karbonat, dan hidroksil. Gugus fungsi fosfat (PO_4^{3-}) pada hidroksiapatit cangkang rajungan teridentifikasi pada bilangan gelombang $560,22 \text{ cm}^{-1}$; $599,75 \text{ cm}^{-1}$; $1023,05 \text{ cm}^{-1}$; dan $1088,62 \text{ cm}^{-1}$. Terdeteksinya gugus fungsi ini diketahui dengan terbentuknya kompleks fosfat pada bilangan gelombang antara 1.000 cm^{-1} sampai 1.100 cm^{-1} dan pada bilangan gelombang 560 cm^{-1} sampai 603 cm^{-1} (Pankaew et al., 2010). Untuk gugus fungsi hidroksil (OH^-) didapatkan pada bilangan gelombang $3571,52 \text{ cm}^{-1}$. Adanya gugus fungsi hidroksil (OH^-) pada hidroksiapatit terbaca pada bilangan gelombang yang berkisar antara 3.300 cm^{-1} sampai 3.600 cm^{-1} (Venkatesan and Kim, 2010). Selain itu, pada hidroksiapatit cangkang rajungan juga teridentifikasi adanya gugus fungsi karbonat (CO_3^{2-}) yakni pada $1422,24 \text{ cm}^{-1}$. Kandungan gugus fungsi karbonat (CO_3^{2-}) dalam hidroksiapatit cangkang rajungan ini adalah akibat adanya CO_2 bebas di udara pada saat proses sintesis berlangsung. (Kurniawan et al., 2019). Dari hasil karakterisasi maka dapat dikatakan bahwa hasil sintesa yang diperoleh adalah hidroksiapatit. Untuk memperkuat hasil tersebut, berikut ini terdapat tabel perbandingan hidroksiapatit cangkang rajungan hasil sintesa dengan hidroksiapatit komersial berdasarkan bilangan gelombang gugus fungsi.

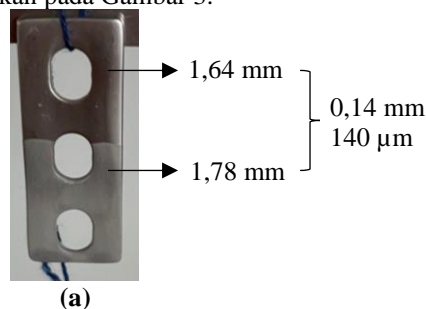
Pada analisis XRD, dilakukan perbandingan grafik hasil analisa dengan grafik hidroksiapatit standar jcpds 09-0432 yang di tunjukkan pada Gambar 2.

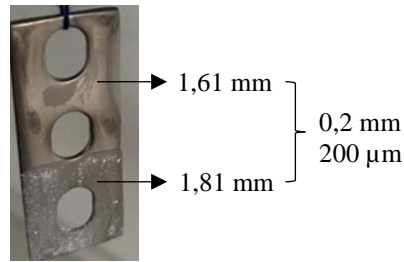


Gambar 2. Hasil Karakterisasi XRD Hidroksiapatit Cangkang Rajungan

Berdasarkan hasil gambar di atas menunjukkan bahwa hasil pengujian XRD terdapat puncak identik dengan intensitas tinggi pada sudut 2θ yaitu $31,76$; $32,19$; $32,89$; dan $46,7$ yang menunjukkan adanya hidroksiapatit serta telah sesuai dengan standar JCPDS no. 09-0432 yang dijual secara komersial. Perhitungan derajat kristalinitas menggunakan *Origin Graphing Analysis*, dengan cara membandingkan fraksi luas kristalin dengan penjumlahan fraksi luas kristalin dan fraksi luas amorf sehingga diperoleh derajat kristalinitas sebesar $88,32\%$. Hasil ini telah sesuai dengan standard kristalinitas pelapisan HAp oleh FDA yakni sebesar 62% .

Setelah melakukan karakterisasi mengenai hasil sintesis hidroksiapatit cangkang rajungan maka selanjutnya akan dilakukan pengujian mengenai implan tulang Ti-6Al-4V ELI pasca *coating*, diawali dengan pengukuran ketebalan hasil *coating* implan Ti-6Al-4V ELI yang di tunjukkan pada Gambar 3.



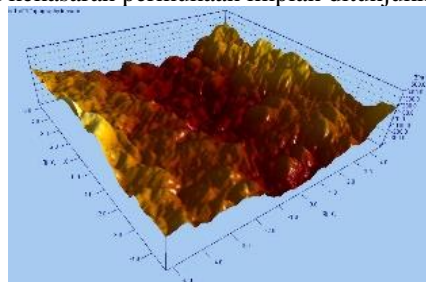


(b)

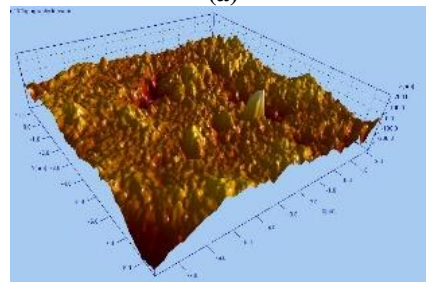
Gambar 3. Karakterisasi Ketebalan *Coating* pada Implan Ti-6Al-4V ELI (a) Konsentrasi 30wt% (b) Konsentrasi 50wt%

Berdasarkan hasil pengukuran yang ditunjukkan pada Gambar 3. pada konsentrasi substrat Hap/PCL 30wt% ketebalan *coating* implan sebesar 0,14 mm (140 μm) dan pada konsentrasi 50wt% ketebalan *coating* implan sebesar 0,2 mm (200 μm). Menurut Aminatun, (2014) disebutkan bahwa syarat terbaik ketebalan lapisan HA untuk aplikasi medis sehingga tidak menimbulkan masalah klinis yaitu pada ketebalan 50-200 μm . Berdasarkan syarat yang telah disebutkan tersebut, kedua sampel telah memenuhi standar sebagai aplikasi medis dalam aspek ketebalan.

Selain itu, dilakukan analisis terkait morfologi implan tulang Ti-6Al-4V ELI pasca *coating* menggunakan AFM untuk mengetahui tingkat kekasaran permukaan implan tulang. Adapun hasil karakterisasi morfologi implan tulang ditunjukkan pada Gambar 4. dan nilai kekasaran permukaan implan ditunjukkan pada Tabel 2.



(a)



(b)

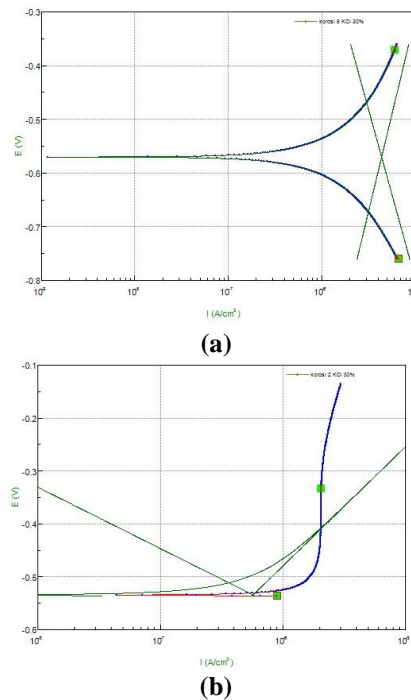
Gambar 4. Hasil Penamakan Morfologi *Coating* pada Permukaan Implan Ti-6Al-4V ELI (a) Konsentrasi 30wt% (b) Konsentrasi 50wt%

Tabel 2. Hasil Nilai Kekasaran Permukaan Implan Ti-6Al-4V ELI Pasca *Coating*

Variabel <i>Coating</i>	Parameter	
Konsentrasi	Sa (nm)	Sq (nm)
30wt%	120	147
50wt%	129	172

Pada Gambar 4. menunjukkan implan tulang yang di *coating* menggunakan substrat dengan konsentrasi 50wt% memiliki permukaan yang cenderung lebih kasar dibandingkan dengan konsentrasi 30wt%. Hal tersebut selaras dengan nilai *roughness average* (Sa) yang ditunjukkan pada Tabel 4.3 konsentrasi substrat 30wt% memiliki nilai Sa 120 nm dengan Sq 147 nm, sedangkan pada konsentrasi substrat 50wt% memiliki nilai Sa 129 nm dan Sq 172 nm. Hasil tersebut telah selaras dengan laporan Gunawarman et al., (2020) yang menyatakan, nilai kekasaran *coating* implan tulang dengan menggunakan hidroksiapatit yang memiliki biokompatibilitas baik dan memicu aktivitas sel osteoblas berada pada range 88 nm – 225 nm. Selain itu tingkat kekasaran permukaan pada implan juga berpengaruh terhadap osseointegrasi (Giannasi et al., 2018).

Karakterisasi lain juga dilakukan terhadap *corrosion rate* implan tulang Ti-6Al-4V ELI pasca *coating* menggunakan substrat HAp/PCL. Hasil analisa *corrosion rate* implan tulang ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil Kurva Laju Korosi pada Implan Ti-6Al-4V ELI Pasca Pelapisan (a) Konsentrasi 30wt% (b) Konsentrasi 50wt%

Dapat dilihat pada Gambar 5. spesimen Ti-6Al-4V ELI dengan variabel konsentrasi hidroksiapatit 30wt% dan 50wt% secara berurutan menunjukkan *corrosion rate* sebesar 0,04394 mmpy dan 0,3346 mmpy. Hasil ini telah sesuai dengan standar aplikasi medis Eropa syarat implan tidak boleh menyebabkan korosi dan toksik dalam tubuh dengan posisi level laju korosi harus kurang dari 1 mmpy, sedangkan standar laju korosi untuk aplikasi medis harus kurang dari 0.457 mmpy (Susanto et al., 2017). Dengan melapisi spesimen menggunakan kombinasi HAp/PCL dapat membantu mengurangi laju korosi dan mengurangi pelepasan ion logam ke jaringan sekitarnya, yang dapat mempengaruhi pertumbuhan sel dan tidak baik bagi orang yang menjalani prosedur implan tulang (Safuan et al., 2014).

Kesimpulan

Hasil sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit cangkang rajungan menunjukkan kesesuaian parameter dengan standard FDA yang telah ditetapkan dengan kandungan Ca yang cukup tinggi yakni 93,03%, gugus fungsi dan kesesuaian grafik hasil uji XRD pada hidroksiapatit cangkang rajungan dengan grafik standar hidroksiapatit yakni JCPDS no. 09-0432, dan nilai kiralinitas sebesar 88,32%. Selain itu aspek karakterisasi implan tulang pasca *coating*, pada kedua variabel telah sesuai dengan range ketebalan *coating* yang direkomendasikan yakni 50-200 μm . Pada aspek kekasaran permukaan implan, variabel 30wt% memiliki tingkat kekasaran permukaan sebesar 120 nm dan variabel 50wt% sebesar 129 nm. Hasil tersebut sesuai dan berada pada *range* yang memiliki biokompatibilitas baik dan memicu aktivitas sel osteoblas pada 88 nm – 225 nm. Selain itu, pada hasil uji laju korosi kedua variabel konsentrasi telah sesuai standard medis implan tulang yakni <1mmpy.

Daftar Pustaka

- Aminatun et al. "Antibacterial Properties of Silver Nanoparticle (AgNPs) on stainless steel 316L". *Nanomedicine Research Journal*. 2021; 6: 117–127.
- Aprilisna, M. et al. "Karakteristik dan Aktivitas Antibakteri Scaffold Membran Cangkang Telur yang Diaktivasi Karbonat Apatit". *Majalah Kedokteran Gigi Indonesia*. 2015; 1: 59.
- Ardhy, S. et al. "Crack Analysis on Ti-6Al-4V ELI Coated with Commercial Hydroxyapatite for Implan Material: Literature Review". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; 1041: 012057.
- Baskar, K. et al. "Mechanistic investigation on microbial toxicity of nano hydroxyapatite on implan associated pathogens". *Materials Science and Engineering: C*. 2017; 73: 8–14.
- Darwis, D., Warastuti, Y. "Sintesis dan karakterisasi Komposit Hidroksiapatit (HA) sebagai Graft Tulang Sintetik". *Jurnal Ilmiah Aplikasi Isotop dan Radiasi*. 2008; 4: 143–153.



- Giannasi, C. et al. "Impact of Dental Implan Surface Modifications on Adhesion and Proliferation of Primary Human Gingival Keratinocytes and Progenitor Cells". *The International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry*. 2018; 38: 127–135.
- Gunawarman, G. et al. "Adhesion Strength of Hydroxyapatite *Coating* on Titanium Materials (Ti-6Al-4V ELI) for Biomedical Application". *Mesin*. 2020; 11: 1–7.
- Hoş, A., Tunç, K., & Olgun, U. "Antibacterial nano biocomposite poly(ϵ -caprolactone) films with nano Ag-hydroxyapatite filler particles". *Composite Interfaces*. (2020); 27(5): 479–493.
- Kemenkes RI. Hasil Riset Kesehatan Dasar Tahun 2018. Kementrian Kesehatan RI. 2018; 53: 1689–1699.
- Kumar, G.S. et al. "Green synthesis and antibacterial activity of hydroxyapatite nanorods for orthopedic applications". *MRS Communications*. 2017; 7: 183–188.
- Lamkhao, S. et al. "Synthesis of Hydroxyapatite with Antibacterial Properties Using a Microwave-Assisted Combustion Method". *Scientific Reports*. 2019; 9: 4015.
- Levingstone, T.J. et al. "Plasma sprayed hydroxyapatite *coatings*: Understanding process relationships using design of experiment analysis". *Surface and Coatings Technology*. 2015; 283: 29–36.
- Mohseni, E., Zalnezhad, E. "Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite *coating* on Ti-6Al-4V implan: A review paper". *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2014; 48: 238–257.
- Ningrum, E.O. et al. "Production of bone implan filaments from blue crab shells (*Portunus pelagicus*) in various synthesis conditions and blending ratios of hydroxyapatite (HAp)-polycaprolactone (PCL)". *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022: 963.
- Pankaew, P. et al. "Temperature Effect on Calcium Phosphate Synthesized from Chicken Eggshells and Ammonium Phosphate". *Journal of Applied Sciences*. 2010; 10: 3337–3342.
- Rodríguez-Lugo, V. et al. "a. Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties". *Royal Society Open Science*. 2018; 5: 180962.
- Safuan, N. et al. "The evaluation of hydroxyapatite (HA) coated and uncoated porous tantalum for biomedical material applications". *Journal of Physics: Conference Series*. 2014: 495.
- Susanto, E.P.N. et al. "Sintesis paduan kobalt melalui teknik peleburan dan karakterisasinya sebagai implan tulang prosthesis". 2017: 1–7.
- Taji, Lulu Sekar, et al. "Hydroxyapatite Based Material: Natural Resources, Synthesis Methods, 3D Print Filament Fabrication, and Filament Filler." *IPTEK The Journal of Engineering*,. 2022; 8: 1.
- Venkatesan, J., Kim, S.K. "Effect of Temperature on Isolation and Characterization of Hydroxyapatite from Tuna (*Thunnus obesus*) Bone. *Materials*". 2010; 3: 4761–4772.