

## Karakterisasi Material Hidroksiapatit Tulang Sapi Pada Filamen Print 3D Metode *Fused Deposition Modelling* Untuk Implan Scaffolds Rekonstruksi Mandibula

Saifudin Ali Anwar<sup>1</sup>

Univertas Muhammadiyah Semarang, Diploma III Keperawatan

Email : [bang\\_uddin@yahoo.com](mailto:bang_uddin@yahoo.com)

Solechan<sup>2</sup>

Univertas Muhammadiyah Semarang, Diploma III Keperawatan

Email : [solechan@gmail.com](mailto:solechan@gmail.com)

### ABSTRAK

Latar belakang : Penyakit tulang diakibatkan kanker menurut WHO tahun 2008 mencapai 12 juta kasus kanker baru, 7 juta orang meninggal dan 5 juta orang hidup dengan kanker. Tumor tulang bagian dari kanker, kasusnya kurang dari 1% dari semua jenis kanker. Lokasi tumor paling banyak ditibia 41%, tulang femur 33%, tulang maxillofacial dan mandibular 3%. Penyembuhan kanker mandibula menggunakan Scaffolds untuk pemulihan tulang. Scaffolds dibuat dari polimer, keramik dan komposit. Sekarang ini scaffolds dibentuk dengan print 3D melalui filamen komposit. Material komposit filamen dengan filler hidroksiapatite bovine (HAb) atau hidroksiapatite dari tulang sapi memiliki kekuatan yang lebih. Hidroksiapatite bovine dibuat dari tulang sapi bagian kortikal dengan proses kalsinasi pada suhu 1100°C dengan waktu penahanan 3 jam. Hasil uji karakterisasi material HAb secara gugus fungsi dan difraktogram puncak-puncak yang tajam menguatkan HAb memiliki kesamaan dengan HA komersil. Material HAb memiliki rasio Ca/P 2.15 sedangkan HA komersil 1,67. Kesimpulan : Material HAb memiliki unsur calcium lebih banyak dari HA komersil. Bentuk butir HAb berbentuk kotak tidak beraturan dengan ukuran butir 300 nm, sehingga cocok digunakan sebagai filler material komposit filamen print 3D.

Kata kunci: hidroksiapatite, kalsinasi, sapi, serbuk, tulang.

### ABSTRACT

Background: According to WHO, bone disease caused by cancer in 2008 reached 12 million new cancer cases, 7 million people died and 5 million people lived with cancer. Bone tumors are part of cancer, the case is less than 1% of all types of cancer. The location of the most tumors was ditibia 41%, femur 33%, maxillofacial and mandibular bone 3%. Mandibular cancer cure using scaffolds for bone restoration. Scaffolds are made from polymers, ceramics and composites. Currently, the scaffolds are formed by 3D printing through composite filaments. Filament composite material with hydroxyapatite bovine (HAb) or hydroxyapatite from bovine bone filler has more strength. Hydroxyapatite bovine is made from cortical cow bone by calcination process at a temperature of 1100oC with a holding time of 3 hours. The results of the HAb material characterization test by functional groups and the diffractogram of sharp peaks strengthen HAb, which is similar to commercial HA. HAb material has a Ca / P ratio of 2.15 while commercial HA is 1.67. Conclusion: HAb material has more calcium element than commercial HA. HAb grain shape is irregular in shape with grain size of 300 nm, so it is suitable to be used as a filler for 3D printed filament composite material.

Key words: hydroxyapatite, calcination, beef, powder, bone.

### PENDAHULUAN

Penyakit tulang diakibatkan kanker menurut WHO tahun 2008 mencapai 12 juta kasus kanker baru, 7 juta orang meninggal dan 5 juta orang hidup dengan kanker. Tumor tulang bagian dari kanker, kasusnya kurang dari 1% dari semua jenis kanker [1]. Lokasi tumor paling banyak ditiba 41%, tulang femur 33%, tulang maxillofacial dan

mandibular 3%, tulang radius 2% dan tulang fibula 2 % [2]. Tumor mandibula berpotensi menimbulkan gangguan pengunyahan, saluran napas, penelanan dan berbicara (Fonseca RJ., 2000). Pengangkatan tumor mandibula sering menimbulkan cacat, mulai dari celah pada tulang alveolus sampai diskontinuitas tulang mandibula [3]. Maka perlu rekonstruksi mandibula

untuk pembentukan kontinuitas mandibula [4]. Rumah Sakit telah mengembangkan pendekatan alternatif dengan meniadakan operasi panen tulang (autografting), yaitu dengan scaffolds [5]. Teknik pembuatan scaffolds harus presisi, porositas, berpori-pori dan interkoneksi antar pori-pori. Proses ini, perlu parameter pengolahan dan kondisi terkontrol [6]. Scaffolds bisa diproduksi menggunakan teknik konvensional atau canggih [7]. Keterbatasan teknik konvensional yaitu dalam mengontrol ukuran pori-pori, geometri pori-pori, interkoneksi pori-pori, dan konstruksi saluran internal scaffolds [8]. Teknik canggih menjadi alternatif dalam pengontrolan arsitektur scaffolds, pembuatan komponen yang rumit, cepat, lebih handal dan beragam. Teknik pemrosesan canggih diantaranya *fused deposition modeling* (FDM), *3D printing*, *selective laser sintering* (SLS), *Stereolithography* (SLA) dan *Multiphase Jet Solidification* (MJS). FDM memiliki kelayakan untuk membuat scaffolds secara langsung dan teknik presisi tinggi [9].

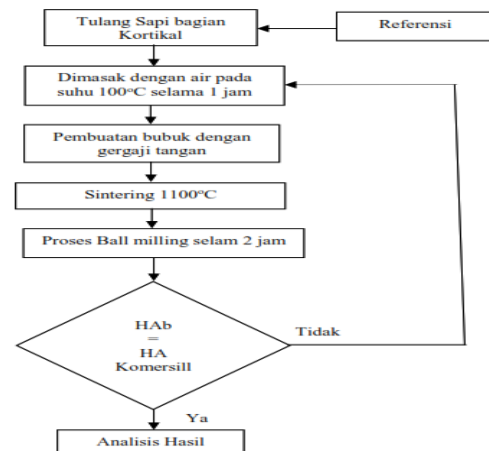
Scaffolds adalah implant tiga dimensi (3D) yang biokompatibel, biodegradable dan osteokonduksi [10]. Material scaffolds didapat dari polimer, keramik dan komposit. Pemilihan material menentukan karakteristik, sifat mekanik, degradasi dan fungsi biologis [11].

Pembuatan scaffolds dengan menggunakan print 3D dibentuk dari filamen sebagai tinta print 3D. Filamen print 3D sekarang ini banyak dibentuk dari material komposit, dengan material filler hidroksiapatite bovine (HAb) atau hidroksiapatite dari tulang sapi. Hidroksiapatite tulang sapi untuk pembuatan sangat mudah, melimpah, karakterisasi sama dengan HA komersil, dan harga terjangkau. HAb dibentuk dengan proses kalsinasi pada suhu

1000-1100°C dengan waktu penahanan 3 jam. Pada riset ini ingin mengkarakterisasi HAb dengan proses kalsinasi pada temperatur rendah untuk filler material komposit pada filamen print 3D.

## METODE PENELITIAN

Proses pembuatan hidroksiapatite bovine (HAb) dari tulang sapi sebagai filler material filamen print 3D dijelaskan pada diagram alir (*fishbone diagram*) di **Gambar 2.1**.

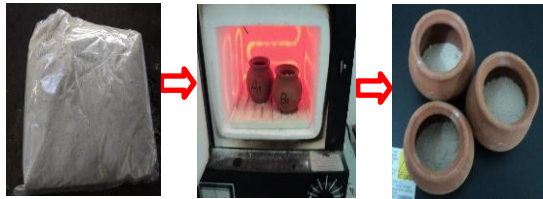


**Gambar 2.1.** Alur penelitian

Bahan HAb diambil dari tulang sapi bagian kortikal. Tulang kortikal sebelum digergaji dibersihkan dulu dengan dimasak pakai air pada temperatur 100°C selama 1 jam. Setelah daging yang menempel pada tulang lepas, selanjutnya dibersihkan dengan aquades sampai kotoran pada tulang hilang.

Pembuatan serbuk tulang dengan proses gergaji menggunakan gergaji tangan proses manual. Serbuk hasil gergaji dikumpulkan untuk diproses kalsinasi. Proses kalsinasi dengan furnace induksi pada temperatur 1100°C selama 3 jam. Serbuk tulang dituangkan dalam cawan dari tanah liat kemudian ditaruh dalam furnace. Proses kalsinasi serbuk tulang sapi diperlihatkan pada **Gambar 2** dibawah ini. Proses pendinginan serbuk tulang dengan pendinginan dalam furnace sampai

suhu kamar 27°C. Serbuk tulang sapi hasil kalsinasi berwarna putih tetapi ukuran butir masih kasar. Menghaluskan serbuk tulang sapi menjadi HAB menggunakan mesin ball milling selama 3 jam pada putaran 400 rpm.



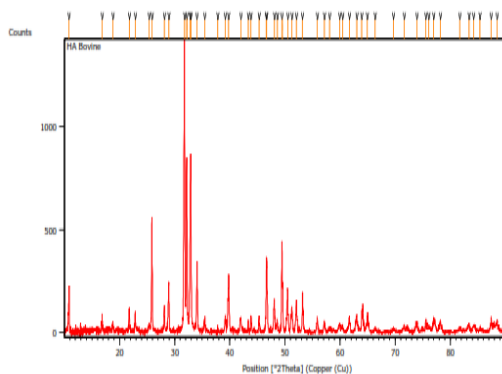
Serbuk tulang sapi tulang sapi      Proses Kalsinasi 1100°C      Hasil Kalsinasi

**Gambar 2.2.** Proses kalsinasi tulang sapi dengan furnace induksi

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui karakteristik material hidroksiapatit (HA) dari tulang sapi atau hidroksiapatit bovine (HAB) dengan pengujian XRD, FTIR, EDX,

SEM dan TEM. Hasil pengujian mendukung sebagai filler pada filament print 3D menggunakan sistem FDM. hasil uji XRD ditampilkan pada Gambar 3.1.

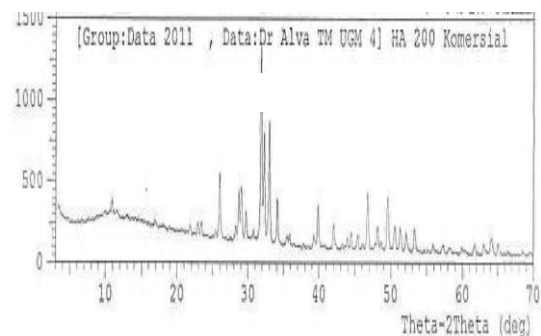


**Gambar 3.1.** Hasil Uji XRD material HAB

Hasil uji XRD dapat dianalisa pada grafik yang menunjukkan difraktogram puncak-puncak yang tajam dengan intensitas yang tinggi. Puncak yang tajam pada ketinggian 1423,63 cts pada Pos ( $^{\circ}2\text{Th}$ ) 31,7750° dimiliki oleh

unsur calcium (Ca) dan pada Pos ( $^{\circ}2\text{Th}$ ) 25,8842° dengan ketinggian puncak 556.05 cts dimiliki oleh unsur fosfor (P). Unsur kalsium dan fosfor dimiliki oleh material HA dari gugus fungsi  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ , sehingga material ini secara unsur memenuhi unsur yang dimiliki material HA. Dari grafik hasil uji secara difraktogram dengan puncak-puncak yang tajam dan intensitas tinggi menggambarkan bahwa sampel tersebut berfase semi kristal dan mempunyai kristalinitas tinggi [12].

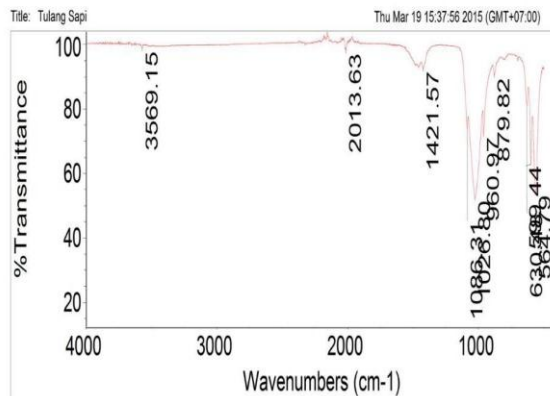
Pola difraksi sampel HAB memiliki kesamaan pola difraksi hidroksiapatit komersial dari Sigma Aldrich. Kesamaan pola difraksi ini mengindikasikan bahwa sampel HAB memiliki kesamaan dengan HA komersial. Dari pola difraksi intensitas dan ketinggian puncak pada HA komersial yang mencapai 1.230 cts menyamai ketinggian pada puncak material HAB, bagaimana ditunjukkan pada Gambar 3.2.



**Gambar 3.2.** Pola difraksi sinar-X pada HA komersial (merk Sigma Aldrich)

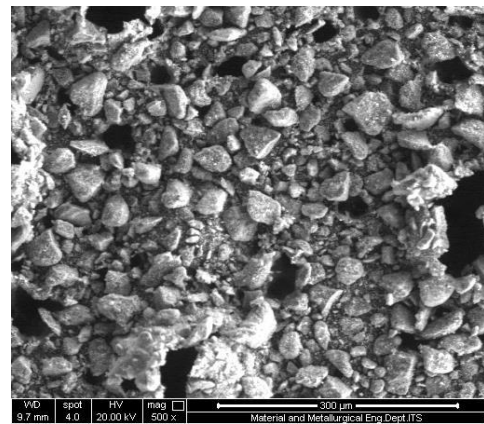
Hasil uji FTIR material HAB memperkuat data pada uji XRD. Pada gugus fungsi puncak tertinggi yang ditunjukkan pada **Gambar 3.2.** untuk material hidroksiapatite bovine (HAB) yaitu pada gelombang 3569,15  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensiti 98,740 dan Gelombang

2013,63  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensity 98,037 memiliki gugus fungsi O-H dengan senyawa alkohol (ikatan H)



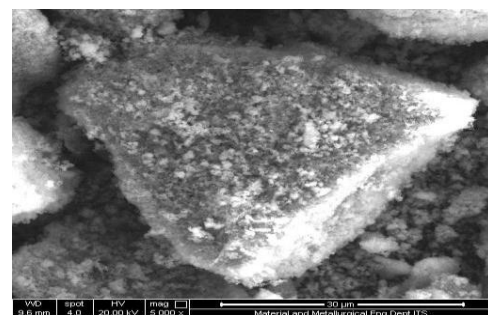
**Gambar 3.3.** Spektra FTIR pada hidroksiapatit bovine (HAb)

Hasil pengujian XRD dan FTIR didukung dengan pengujian EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) untuk memperkuat komposisi kimia material HAb. Hasil pengujian EDX pada **Gambar 3.3** memperlihatkan komposisi kimia yang muncul pada puncak-puncak tertinggi dimiliki oleh unsur Ca, P, dan O. Untuk unsur calcium (Ca) memiliki berat prosentase 43,84 wt%, unsur fosfor (P) dengan berat prosentase 20,32 wt%, dan unsur oksigen (O) dengan berat prosentase 28,59 wt%. Dari grafik muncul senyawa-senyawa lain, seperti Magnesium (Mg), Natrium (Na), dan karbon (C) tetapi berat prosentasenya sangat kecil. Pengujian EDX membuktikan bahwa material HAb memiliki kesamaan dengan material HA komersil yang sudah terbukti penggunaannya. Untuk rasio Ca/P hasil pengujian 2.15 sedangkan HA komersil 1,67 [13]. Material HAb memiliki unsur calcium lebih banyak dari Ha komersil, ini akan berpengaruh terhadap kekuatan, waktu degradasi dan pemulihan tulang [14].



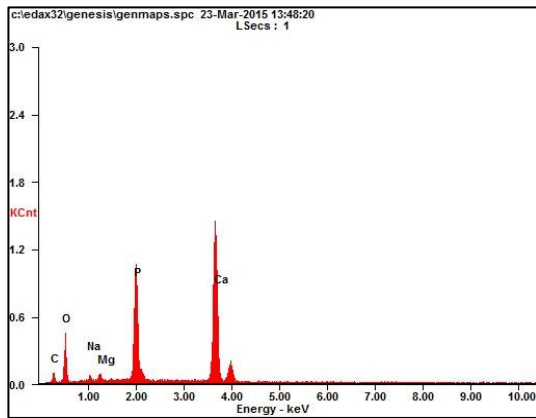
**Gambar 3.4.** Hasil uji EDX hidroksiapatit bovine (HAb)

Hidroksiapatite bovine (HAb) dari tulang sapi memiliki ukuran butir 40-50  $\mu\text{m}$  dengan bentuk kotak tidak teratur, bagaimana hasil pengujian SEM diperlihatkan pada **Gambar 3.5a** dengan pembesaran 5.000x. Ukuran butir yang tidak seragam menjadikan kekuatan mekanik pada filamen print 3D memiliki sifat yang berbeda-beda pada setiap titik atau disebut *anisotropic* [15]. Bentuk ukuran butir yang tidak seragam diperlihatkan pada **Gambar 3.5.b** dengan pembesaran 500x.



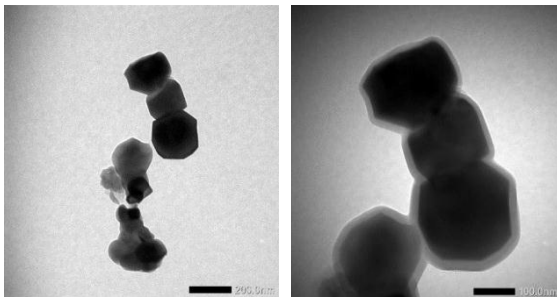
**Gambar 3.5.** Hasil Foto SEM hidroksiapatit bovine (HAb) pembesaran 5.000x





**Gambar 3.5.** Hasil Foto SEM hidroksiapatit bovine (HAb) pembesaran 500x.

Material HAb untuk memperkecil ukuran butir diperlukan proses pengecilan butir dengan menggunakan mesin ball milling dengan waktu yang lama. Ukuran butir pada material HAb dengan SEM diperkuat lagi dengan pengujian *transmission electron microscopy* (TEM). Pengujian TEM untuk bentuk butir berbentuk butiran atau bola. Ukuran butir dari **Gambar 3.6** berbeda dengan ukuran butir pada pengujian SEM.



**Gambar 3.6.** Hasil Foto TEM material hidroksiapatit bovine (HAb)

Hasil pengujian TEM untuk ukuran butir lebih kecil yaitu 300 nm. Ini disebabkan waktu pengujian TEM menggunakan reagen kimia yang dapat memperkecil ukuran butir.

### KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan maka bisa diambil kesimpulan sebagai berikut:

- Hasil uji karakterisasi material HAb secara gugus fungsi dan difraktogram puncak-puncak yang tajam menguatkan HAb memiliki kesamaan dengan HA komersil (sigma Aldrith)
- Material HAb memiliki rasio Ca/P 2.15 sedangkan HA komersil 1,67. Material HAb memiliki unsur calcium lebih banyak dari Ha komersil.
- Bentuk butir HAb berbentuk kotak tidak beraturan dengan ukuran butir 300 nm, sehingga cocok digunakan sebagai filler material komposit filamen print 3D.

### DAFTAR PUSTAKA

- Salter RB., 1984., *Text Book of Disorders and Injuries of the Musculoskeletal System*. 2<sup>nd</sup> Ed. Baltimore: William-Wilkins p.320 – 45.
- Nanocomial survellience sytem data rumah sakit Dr. Kariadi ., 2011.
- Smith. JE., Blackwell K., 2006., *Mandibular Reconstruction*, [www.emedicine.medscape.com/article](http://www.emedicine.medscape.com/article).
- Stosic, S., Novakovic, M., Jovic, N., Mirkovic, Z., Bogeski, T., Loncarevic, S., Cvetinovic, M., 1997., *Vascularized fibular graft in the reconstruction of posttraumatic mandibular defects*. *Vojnosanitetski preglod*, 54(4 Suppl): 27-31.
- Sandia National Laboratories dan Carle Foundation Hospital., 2010., - *Technology Ventures Corporation.*, New and Highlihts press.,352
- Salgado., Antó'nio J., 2004., *Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends*.,Braga, Portugal., DOI: 10.1002.
- Holy, C.E., Fialkov, J.A., Davies, J.E., Shoichet, M.S., 2003., *Use of a biomimetic strategy to engineer*

- bone. Journal of Biomedical Materials Research A, Vol.65,pp. 447-53.
- Chua, C.K., Leong, K.F., Lim, C.S., 2003., *Rapid Prototyping Principles and Applications*, 2nd ed, p.13, Singapore, WS Publishing Co.Pte.Ltd.
- Iwan Zein, Dietmar W. Hutmacherb, Kim Cheng Tanc, Swee Hin Teoha., 2002., *Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications.*, Biomaterials 23 (2002) 1169–1185., Elsevier
- Papenburg BJ., 2009., *Design strategies for tissue engineering scaffolds.*, University of Twente., ISBN 9490122394, 9789490122393., hlm 198.
- Salvalani Carlo, Robert D Brown Jr, Gene G Hunder., 2006., *Adult primary central nervous system vasculitis.*, Vol 380 August 25, www.thelancet.com.
- Pujianto, E., Tontowi, A.E., Siswomih ardjo, W., dan Ana, I.D., 2005, *Perbandingan Karakteristik Hydroxyapatite Hasil Sintesa Gypsum Kulon Progo dan Tasik Malaya dengan Biopex*, Jurnal Teknik, FT UNS.
- Albayrak O, El-Atwani O, Altintas S. 2008, *Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate by Electrophoretic Deposition Method: Effects of Titanium Dioxide Inner Layer on Adhesion Strength and Hydroxyapatite Decomposition.* Surf Coatings Technol 202: 2482-2487.
- Haibo Wang<sup>1</sup>, Jong-Kook Lee<sup>1,†</sup>, Amr Moursi<sup>2</sup> and John J. Lannutti<sup>1</sup>, 2003, *Ca/P ratio effects on the degradation of hydroxyapatite in vitro*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, Volume 67A, Issue 2, pages 599–608, 1 November.
- Callister WD., 2007., *Materials Science And Engineering An Introduction.*, second edition., New York., Vol.7.