

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial

Fajar Lukitowati¹, Dian Pribadi Perkasa¹, Erizal¹, Widyawati², dan Sudirman³

¹Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi (PAIR), BATAN

Jl. Lebak Bulus Raya No. 49, Jakarta 12440

²Fakultas MIPA, Institut Pertanian Bogor

Jl. Meranti, Kampus IPB Dramaga, Bogor 16680

³Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM), BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15340

E-mail: izza3053@yahoo.com

Diterima: 15-Okt-2016 Diperbaiki: 20-Nov-2016 Disetujui: 29-Des-2016

ABSTRAK

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial. Dalam rangka pemanfaatan limbah sisik ikan yang potensial sebagai komponen bahan biomaterial, pada penelitian ini dilakukan pembuatan komposit membran sisik ikan yang mengandung paduan serat hidroksi apatit-kolagen (HAp-kol) dipadatkan dengan hidroksi apatit (HAp) pada variasi konsentrasi 1-2% dan dikopolimerisasikan dengan larutan poli vinil alcohol (PVA) 5% menggunakan teknik iradiasi sinar gamma (15 dan 25 kGy). Kekuatan Tarik dan perpanjangan putus diukur menggunakan *universal testing machine*. Kemampuan menyerap air komposit ditentukan secara gravimetri. Perubahan kimia komposit diukur menggunakan *Fourier transform infrared* dan morfologi permukaan komposit diobservasi menggunakan *scanning electron microscope* (SEM). Hasil evaluasi menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi HAp dan dosis iradiasi menurunkan sifat mekanis komposit. Kekuatan tarik membran komposit (3,82-4,27 MPa) berada pada kisaran kekuatan tarik dari membran komersial. Peningkatan konsentrasi HAp juga menurunkan daya serap air komposit. Hasil observasi SEM menunjukkan HAp terdistribusi di membran komposit secara heterogen. Komposit serat sisik ikan yang dipadatkan dengan HAp dan dikopolimerisasi radiasi dengan PVA dapat dipertimbangkan sebagai membran komposit untuk biomaterial.

Kata Kunci: sisik ikan, hidroksi apatit, komposit, iradiasi gamma

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Biocomposites Membrane Fisk Scales of White Barramundi (*Lates calcalifer*) Reinforced with Hydroxy Apatite Using Gamma Radiation Technique for Biomaterial. In order to use fish scales waste as a biomaterial component sources, the preparation of composites have been carried out based on hydroxy apatite-collagen (HA-Col) fish scale fibers reinforced with hydroxy apatite at concentrations of 1-2% and copolymerized with polyvinyl alcohol (PVA) 5 % using gamma irradiation technique (15 and 25 kGy). The tensile strength and elongation at break of composites were measured using universal testing machine. The water absorption of composites was determined gravimetrically. Chemical changes of composites were characterized using Fourier transform infrared and their morphologies were observed using scanning electron microscope (SEM). The results showed that the increase of HAp concentrations and irradiation dose up to 25 kGy decreased the mechanical properties of composites. However, the tensile strength of composites (3.82-4.27 MPa) were in the range of the tensile strength of commercial membrane. Moreover, increasing HAp concentrations also decreased membrane water absorption. SEM observation exhibited the HAp particles was heterogeneous distributed in the membrane. The composites of fish scales fibers reinforced with HAp and copolymerized radiation using PVA could be a candidate membrane for biomaterial.

Keywords: fish scales, hydroxy apatite, composites, gamma irradiation

PENDAHULUAN

Pengembangan dan penggunaan biomaterial dalam bidang biomedis sebagai *implant* tulang menjadi semakin penting khususnya di negara berkembang, dikarenakan harapan hidup manusia pada usia di atas 80 tahun meningkat. Pada umumnya dengan bertambahnya umur manusia, khususnya pada manula, sangat mudah terserang osteoporosis atau merusakkan jaringan tulang yang disebabkan oleh berkurangnya massa tulang. Selain penuaan, cedera traumatis juga dapat menyebabkan jaringan lunak dan keras menjadi rusak atau retak. Oleh karena itu, pengembangan biomaterial pada saat ini yang dapat dicangkokkan ke tubuh manusia dengan tujuan untuk menggantikan atau memperbaiki salah satu bagian atau fungsi jaringan tubuh yang rusak dan dapat diterima baik secara fisiologis maupun ekonomis menjadi sangat penting [1].

Tulang merupakan jaringan (*tissue*) tubuh yang paling mudah diimplantasikan selain darah. Komponen yang membentuk tulang sebagian besar adalah kolagen (polimer alami terdapat pada kulit dan *tendon*) dan hidroksi apatit (keramik alami, terdapat pada gigi). Kedua komponen tersebut

jika dipakai secara terpisah telah mampu memberikan hasil yang sangat berarti pada pertumbuhan tulang [2]. Namun demikian, jika kedua materi (komposit) alami ini digabungkan akan menghasilkan hasil lebih baik dibanding jika berdiri sendiri. Regenerasi penyakit atau kerusakan tulang merupakan salah satu tantangan yang dihadapi teknologi saat ini di bidang rekayasa jaringan (*tissue engineering*).

Polivinil alkohol (PVA) merupakan salah satu bahan baku polimer hidrofilik yang potensial di bidang biomaterial khususnya dalam bentuk cairan gel yang dapat disuntikkan [3]. Pada saat ini, PVA telah banyak digunakan untuk menggantikan jaringan tubuh yang mengalami kerusakan atau penyakit dikarenakan PVA memiliki sifat fisikokimia terutama sifat *bio-tribological* yang sangat baik, yaitu memiliki permukaan licin, tahan terhadap gesekan dan keausan, sehingga dapat mencegah terjadinya erosi dan korosi, serta tidak menimbulkan inflamasi. Selain itu, penggunaan PVA meningkat sebagai pengganti jaringan tubuh yang rusak akibat trauma atau penyakit, karena PVA memiliki sifat yang biokompatibel, tidak toksik, tidak menyebabkan karsinogenik, elastisitas serta kekuatan tekan yang baik [4-7]. Namun demikian, PVA merupakan homopolimer yang bersifat rapuh. Oleh karena itu, untuk penggunaannya sebagai biomaterial umumnya dipadukan (*diblend*) dengan polimer lainnya atau keramik untuk meningkatkan kekuatan mekanisnya [8-11].

Penggunaan *implant* berbasis keramik kalsium posfat seperti hidroksi apatit ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) atau disingkat HAp untuk rekonstruksi tulang dan gigi sangat terkenal di seluruh dunia. Hal ini karena HAp merupakan salah satu komponen mineral anorganik jaringan biologi keras yang memiliki tingkat biokompatibilitas yang sangat tinggi. *Implant* HAp juga memperlihatkan bioaktifitas dan osteo-konduktivitas yang tinggi disamping rendahnya laju degradasi dan sifat mekanis yang relatif baik. HAp dapat dimanfaatkan dalam bentuk gel padat atau padatan yang dapat diinjeksikan serta dapat dibuat dalam bentuk nano. Namun demikian, *implant* berbasis HAp mempunyai keterbatasan pada aplikasinya karena bentuk padatannya rapuh dan tidak stabil pada pemakaian dalam jangka waktu Panjang. Selain itu, HAp paling layak dipakai untuk regenerasi defek tulang pada bagian tubuh yang tidak menanggung beban. Oleh karena itu, HAp hanya digunakan pada area dengan kekuatan mekanis yang relatif rendah, seperti pengisi tulang dan gigi, atau pelapis pada perangkat *implant*. Padahal, tulang manusia sering mengalami patah di antaranya adalah tulang tibia dan fibula yang menopang berat tubuh ketika seseorang berdiri. Dengan demikian, kekuatan mekanis menjadi karakteristik yang sangat penting. Untuk mengatasi keterbatasan penggunaan baik PVA maupun HAp jika dipakai sebagai *implant*, maka telah dikembangkan komposit polimer-biokeramik pada beberapa dekade terakhir ini [12-14].

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial (Fajar Lukitowati)

Kolagen merupakan polimer alam yang meningkat pemakaiannya sebagai alat (*device*) di bidang rekayasa jaringan dan pemulihan tulang (*bone repair*). Kolagen terdiri atas bermacam jenis, antara lain tipe I dijumpai di tulang, tipe II di cartilage, dan tipe III pada dinding pembuluh darah dan bersifat kompatibel yang sangat baik. Kolagen mudah terdegradasi dan diresorpsi oleh tubuh dan memungkinkannya diikat oleh sel. Namun demikian, sifat mekanisnya rendah dibandingkan dengan tulang. Oleh karena itu, kolagen sangat terikat silang yang tinggi atau dalam bentuk komposit seperti kolagen-glukoaminoglikan untuk regenerasi kulit atau kolagen-HAp sebagai *remodelling* tulang. Kolagen dan HAp juga secara signifikan menghambat pertumbuhan bakteri patogen.

Material biokomposit selayaknya harus mudah dibuat dalam bentuk tertentu untuk menampilkan fungsi spesifik misalnya untuk meningkatkan sifat mekanis polimer atau kekerasan HAp. Jumlah penelitian yang sangat banyak telah dilakukan pada pembuatan biokomposit polimer-keramik berdasarkan pertimbangan pada fakta bahwa tulang merupakan komposit anisotropik yang terdiri dari polimer organik (kolagen dan serat fibrin) dan mineral anorganik (HAp karbonasi atau derivat HAp). Jenis biokompositnya antara lain HAp-poliakrilamida, HAp-kolagen, HAp-kolagen-asam hyaluronat *scaffold* untuk rekayasa jaringan [15].

Kebutuhan akan ketersediaannya komposit HAp-kolagen (HAp-kol) di bidang rekayasa jaringan sangat tinggi. Oleh karena itu, telah dikembangkan metode untuk membuat komposit HAp-kol berbahan dasar HAp dan kolagen [16]. Metode tersebut antara lain adalah *in vitro* mineralisasi kolagen, yaitu mineralisasi langsung substrat kolagen yang berkaitan pemakaian larutan kalsium dan fosfat. Kolagen berbentuk film padat yang dapat dilalui ion-ion kalsium dan fosfat dapat berdiffusi ke dalam serat kolagen atau sebagai larutan fosfat yang mengandung larutan kolagen. Selain itu, metode lainnya adalah mineralisasi lembaran kolagen secara enzimatis. Kolagen yang mengandung fosfat basa direndam dalam larutan ion kalsium dan ester fosfat. Enzim memberikan ruang untuk ion PO_4^{3-} kalsium fosfat untuk mengkristal dan mineralisasi yang hanya terjadi pada area yang terlapis [17]. Sampel selanjutnya dilapisi dengan suspensi kolagen lagi, dikeringkan udara dan diikatsilang dengan radiasi UV. Pengulangan proses ini menghasilkan lembaran komposit berlapis kalsium/fosfat dan kolagen, dengan ketebalan 7 μm .

Dengan mempertimbangkan fakta bahwa tulang berbahan dasar kolagen dan HAp serta perlunya komposit HAp-kolagen, maka penelitian ini memanfaatkan sisik ikan kakap putih yang mengandung serat HAp-kol. Serat ikan sisik yang diperoleh hasil ekstraksi tersebut dipadatkan dengan HAp untuk menguatkan komposit. Selanjutnya diikatsilang dengan polimer PVA dan sterilisasi simultan menggunakan iradiasi gamma. Komposit hasil

iradiasi diukur sifat mekanisnya meliputi tegangan putus dan perpanjangan putus dengan *universal testing machine*. Sifat fisis seperti daya serap air ditentukan secara gravimetri. Perubahan kimia komposit dikarakterisasi menggunakan *Fourier transform infrared* (FTIR). Morfologi komposit diobservasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

MATERIAL DAN METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Poli(vinil)alkohol (PVA) Merk Kuraray buatan Jepang (70 % mol), Bionano hidroksiapatit (HAp) buatan PAIR BATAN diperoleh dari ekstraksi sisik ikan kakap putih dengan tingkat kemurnian $\pm 98\%$, serta serat sisik ikan kakap putih yang diperoleh dari Pusat Pelelangan Ikan, Muara Karang. Larutan *phosphate buffer solution* (PBS), NaOH, dan asam asetat buatan Merck. Surfaktan (sabun cair Sunlight) buatan PT Mitrapak Eramandiri.

Ekstraksi Serat Sisik Ikan dan Bionano Hidroksi Apatit (nHA) dari Sisik Ikan

Ekstraksi hidroksiapatit dilakukan berdasarkan penelitian sebelumnya [18]. Sisik ikan kakap dicuci bersih dengan air kran untuk menghilangkan kotoran pada permukaannya. Lalu, sisik ikan direndam dalam larutan surfaktan selama ± 24 jam untuk menghilangkan lemak-lemak pada permukaan sisik ikan. Selanjutnya sisik ikan dibersihkan dari surfaktan dengan air kran, kemudian sisik ikan direndam dalam larutan NaOH 1N selama ± 24 jam untuk menghilangkan asam lemak yang melekat kuat pada sisik ikan. Sisik ikan yang telah bersih tersebut direndam kembali dalam larutan NaOH 1N selama 7 hari untuk mendapatkan serat sisik ikan yang mengandung komposit HAp dan kolagen. Untuk mendapatkan bionano hidroksi apatit (nHA), sisik ikan yang telah bersih tersebut direndam kembali dalam larutan NaOH 1N dan dipanaskan pada suhu 120 °C dengan tekanan 1 bar selama 2 jam. Dari hasil pemanasan diperoleh endapan putih sebagai bio nano HAp dan larutan berwarna kuning keruh yang merupakan larutan hasil degradasi gelatin/kolagen. Endapan putih dipisahkan dari filtrat, dan selanjutnya endapan putih dibilas dengan air suling dan dikeringkan dalam oven. Serbuk putih hasil pemanasan diblender hingga halus yang merupakan bio nano-hidroksi apatit.

Pembuatan Membran Komposit Serat Ikan (HAp-kol) yang Dipadatkan dengan HAp dan Polimerisasi Iradiasi dengan Larutan PVA

Sebanyak 50 gr serat sisik ikan (kandungan 40 % kolagen dan 50 % HAp) dicampurkan dengan 0,5 g HAp, 25 mL larutan PVA 5%, dan 25 mL

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial (Fajar Lukitowati)

filtrat asam asetat 0,1 N diblender hingga homogen. Selanjutnya campuran tersebut dikemas dalam plastik polipropilen (PP) ukuran 10X15 cm², lalu dibeku-leleh pada suhu -4°C (beku) dan suhu kamar (leleh), dilanjutkan dengan iradiasi dengan sinar gamma pada dosis 15 dan 25 kGy dalam iradiator IRPASENA PAIR BATAN. Selain itu, dibuat membran komposit lainnya dengan perlakuan yang sama dengan perbedaan berat HAp dalam rentang 1 hingga 2 gr.

Pengujian Kekuatan Tarik dan Perpanjangan Putus

Kekuatan tarik dan perpanjangan putus merupakan parameter sifat mekanis yang penting dari biokomposit. Kekuatan tarik merupakan kekuatan tarik maksimum selama proses perpanjangan uji putus dan persentase pertambahan panjang (elastisitas) sampel uji yang dialami akibat kekuatan tarik, diukur berdasarkan metode standar ASTM D412 ISO 37 menggunakan alat Instron. Komposit berbentuk dumbbell ukuran standar, kedua ujungnya dijepit pada mesin Instron dengan salah satu ujung bergerak sedangkan ujung lainnya dalam keadaan diam. Sampel diuji pada suhu kamar dengan kecepatan gerak penjepit sebesar 30 mm/menit. Pengujian dilakukan sebanyak 5 kali ulangan untuk setiap sampelnya.

Penentuan Air Terserap

Tiga buah cuplikan komposit dengan ukuran 2x2x0,5 cm³ dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga berat konstan, lalu ditimbang (W). Kemudian komposit kering direndam dalam 25 mL air suling. Setelah 1 menit, komposit dikeluarkan dari media perendaman. Air permukaan komposit disapu (dilap) dengan kertas saring, selanjutnya ditimbang kembali (Ws). Setelah itu, komposit direndam kembali ke dalam air dalam wadah yang sama untuk pengujian air terserap pada interval waktu menit selanjutnya. Perlakuan yang sama dikerjakan untuk pengujian air terserap komposit dalam waktu interval menit lainnya. Akhirnya komposit dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga berat konstan. Air terserap hasil pengujian pada masing-masing waktu perendaman dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$\text{Air terserap} = (W_s - W_0) / W_0 \times 100 \%$$

dimana W_s adalah berat komposit basah (g), dan W_0 adalah berat komposit kering (g).

Karakterisasi FTIR

FTIR (Shimadzu IR Prestige-21 model 8000 series, Jepang) digunakan untuk mengkonfirmasi perubahan struktur kimia komposit hasil iradiasi.

Komposit kering hasil iradiasi dalam bentuk serbuk dicampur dengan serbuk KBr pada perbandingan berat 1:200 untuk dijadikan film transparan, lalu dimasukkan ke dalam tempat sampel (*pan*). Pengukuran spektrum dilakukan pada rentang bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} dengan jumlah *scan* 20.

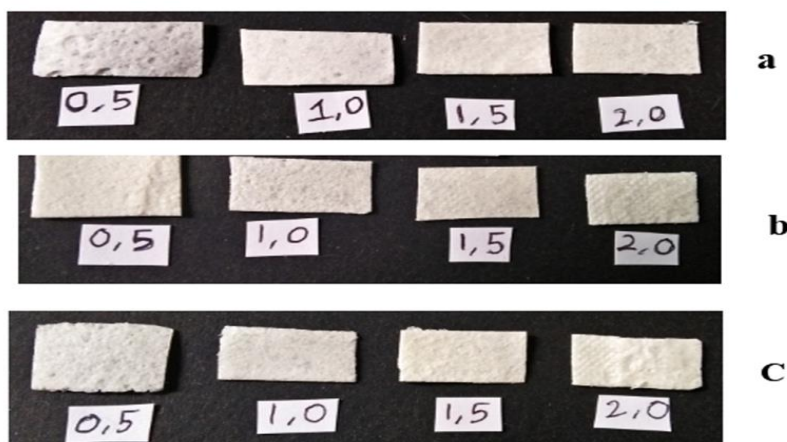
Karakterisasi SEM

Karakteristik permukaan komposit diinvestigasi menggunakan SEM (Zeiss, Jerman). Komposit dalam bentuk kering dibekukan dalam *freezer* pada suhu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 48 jam. Selanjutnya, komposit diliofilisasi menggunakan *freeze drying* pada suhu $-107\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 8 jam. Komposit kering kemudian diamati sifat permukaannya menggunakan SEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengamatan Visual Membran Serat Sisik Ikan yang Dipadatkan dengan HAp

Dalam rangka mempelajari sifat fisis membran secara visual, disusun 3 seri potongan membran hasil iradiasi yang disajikan pada Gambar 1a, 1b, dan 1c. Gambar 1 memperlihatkan bahwa peningkatan konsentrasi HAp dari 0 hingga 2% meningkatkan kepadatan membran. Namun demikian, peningkatan dosis iradiasi hingga 25 kGy tidak mengakibatkan perubahan warna yang signifikan pada membran.



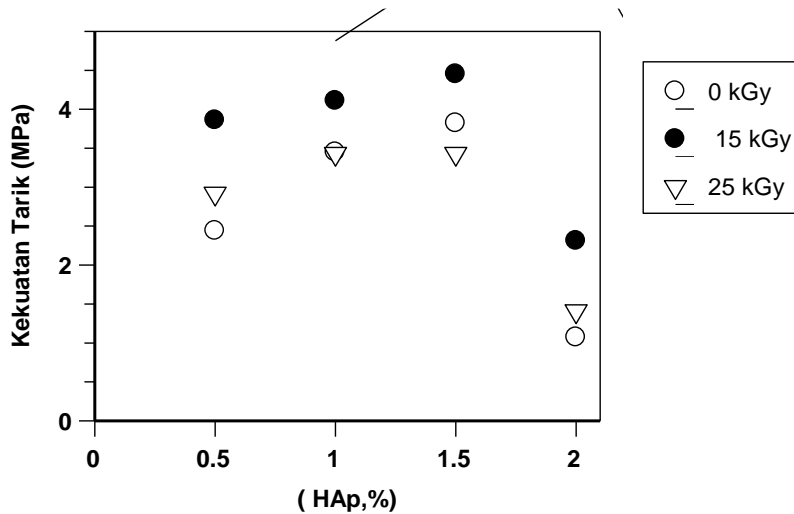
Gambar 1. Komposit membran PVA- HAp -Kol setelah iradiasi gamma pada dosis 0 kGy (a), 15 kGy (b) dan 25 kGy (c)

Kekuatan Tarik Komposit Membran Berbasis Serat Sisik Ikan

Jika bahan biodegradabel digunakan untuk pemulihan jaringan tulang, kompatibilitas dan/atau toksisitas bahan serta hasil samping degradasinya perlu dipertimbangkan. Lebih jauh lagi, *implant* yang akan diletakkan pada

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial (Fajar Lukitowati)

bagian yang cedera akan menyebabkan tekanan (*stress*) dan regang (*strain*) di daerah sekitarnya. Oleh karena itu, sifat mekanis dari *implant* seperti kekuatan tarik, kekuatan daya tekan, dan kerapuhan perlu dipertimbangkan ketika menyeleksi material yang layak untuk dipakai.



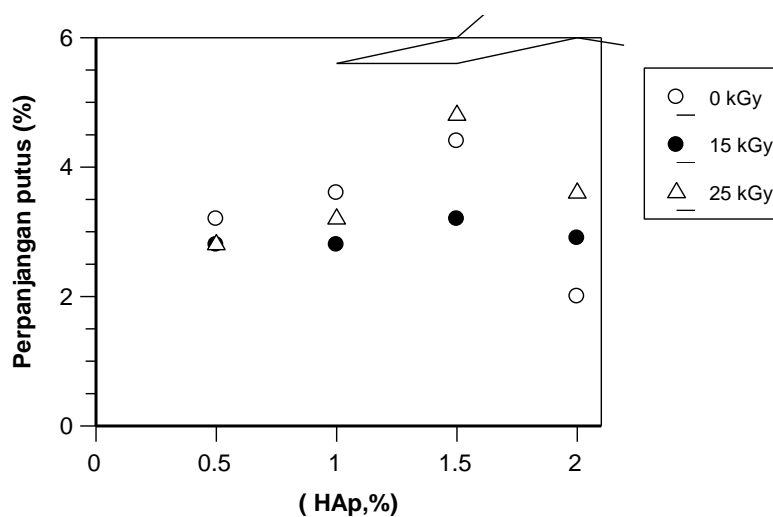
Gambar 2. Hubungan kekuatan tarik komposit membran serat sisik ikan yang mengandung PVA- HAp-kol hasil iradiasi (0,15,dan 25 kGy) dipadatkan dengan variasi konsentrasi HAp (0-2%)

Pengaruh pematatan HAp (0-2%) pada serat sisik ikan kakap putih yang mengandung (HAp-kol) yang dipolimerisasi iradiasi 15 dan 25 kGy terhadap kekuatannya disajikan pada Gambar 2. Terlihat bahwa secara umum dengan meningkatnya konsentrasi HAp hingga 1,5 % b/v, kekuatan tarik membran mencapai kondisi optimum dan selanjutnya menurun pada konsentrasi HAp 2%. Pada pengaruh iradiasi gamma, meningkatnya dosis iradiasi hingga 15 kGy menyebabkan kekuatan tarik membran meningkat, dan selanjutnya menurun pada dosis dari 25 kGy. Untuk membran kontrol (0 kGy), meningkatnya konsentrasi HAp dari 0,5 % hingga 1,5% menyebabkan kekuatannya meningkat dari 2,44 MPa menjadi 3,82 Mpa. Untuk membran hasil iradiasi 15 kGy, meningkatnya konsentrasi HAp dari 0,5 % hingga 1,5% menyebabkan kekuatan tarik meningkat dari 3 MPa menjadi 4,45 MPa. Untuk membran hasil iradasi 25 kGy, meningkatnya konsentrasi HAp dari 0,5 % hingga 1,5% menyebabkan kekuatan tarik meningkat dari 2,92 Mpa menjadi 3,43 MPa. Menurut Espirages dkk [19] meningkatnya konsentrasi HAp dalam matrik bioaktif akan menyebabkan meningkatnya sifat fisisnya seperti kekuatan tarik. Meningkatnya konsentrasi HAp dalam matriks menyebabkan heterogenitas bahan semakin meningkat dan pada suatu titik /keadaan terjadi penggumpalan (*aggregate*) dan penumpukkan (*agglomerate*) partikel HAp yang menjadikannya sebagai titik konsentrasi

stress (tekanan). Titik ini menyebabkan bahan akan menjadi rapuh dan sifat fisisnya menurun. Hal ini mungkin yang menyebabkan dengan meningkatnya konsentrasi HAp hingga 1,5% mencapai kondisi kekuatan tarik optimum dalam membran (titik kritis kekuatan tarik), selanjutnya pada konsentrasi HAp 2% kekuatan tarik membran menurun. Di sisi lain, peningkatan dosis iradiasi menyebabkan ikatan silang meningkat hingga dosis 25 kGy, yang menyebabkan kekuatan tariknya meningkat secara optimum hanya hingga dosis 15 kGy dan rapuh pada dosis 25 kGy (agglomerasi partikel HAp). Berdasarkan nilai kekuatan tariknya yang berkisar 3,86 MPa- 4,45 MPa untuk membran yang telah steril dosis 15 kGy, maka membran ini memenuhi syarat untuk dipakai *sebagai joint replacement* dengan tegangan putus 275 ± 23 kPa atau untuk pembalut luka dengan nilai 53 ± 18 kPa [20].

Perpanjangan Putus Komposit Membran Berbasis Serat Sisik Ikan

Pengaruh pepadatan konsentrasi HAp pada serat sisik ikan yang mengandung HAp-kol dan dipolimerisasi radiasi dengan larutan PVA terhadap perpanjangan putus komposit membran disajikan pada Gambar 3. Terlihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi HAp dan dosis iradiasi hingga 25 kGy, perpanjangan putus komposit meningkat hingga $\pm 5\%$ lebih panjang dari keadaan awalnya, walaupun dosis iradiasinya meningkat hingga 25 kGy. Hal ini mengindikasikan bahwa membran menjadi sedikit lebih lentur dengan meningkatnya konsentrasi HAp dan ikatan silangnya meningkat dengan peningkatan dosis iradiasi. Peningkatan jumlah iktan silang karena meningkatkannya dosis iradiasi membuat membran lebih sukar putus.

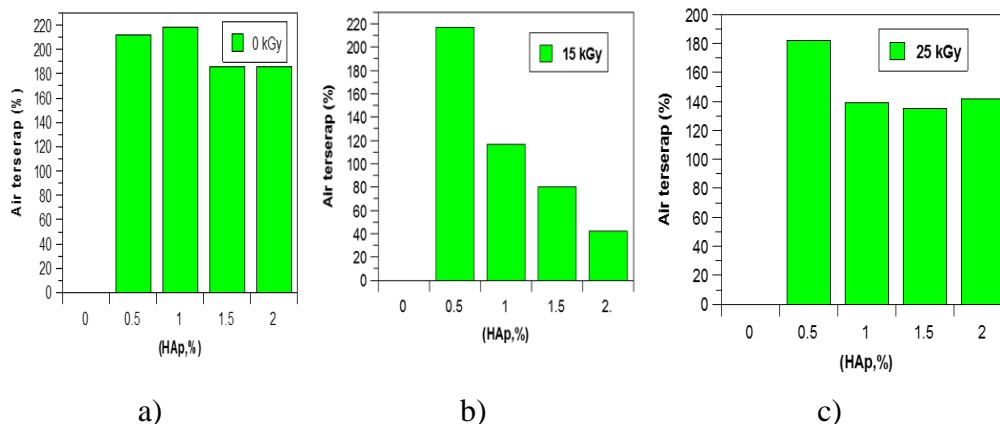


Gambar 3. Hubungan perpanjangan putus komposit membran serat sisik ikan yang mengandung PVA-HAp-kol hasil iradiasi (0,15,dan 25 kGy) yang dipadatkan dengan variasi konsentrasi HAp (0-2%)

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial (Fajar Lukitowati)

Kemampuan Menyerap Air Membran Komposit Sisik Ikan yang Dipadatkan HAp

Air terserap atau kandungan air merupakan parameter lainnya yang sangat penting dari membran komposit, karena hal ini sangat berkaitan erat dengan kompatibilitasnya. Pengaruh konsentrasi HAp terhadap air terserap komposit disajikan pada Gambar 4. Terlihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi HAp hingga 2% dan dosis iradiasi hingga 25 kGy, air terserap hidrogel komposit menurun 40% pada iradiasi 15 kGy. Hal ini mungkin disebabkan pada iradiasi 15 kGy lebih cenderung terjadi ikatan silang disertai meningkatnya konsentrasi HAp yang sukar menyerap air, yang menyebabkan kemampuan menyerap air membran menurun. Kemampuan menyerap air membran ini pada dasarnya relatif kecil yang berkisar maksimum 200 % (2 kali lebih besar dari berat kering awalnya) dan layak untuk bahan biomaterial yang tidak membutuhkan kemampuan menyerap air tinggi.

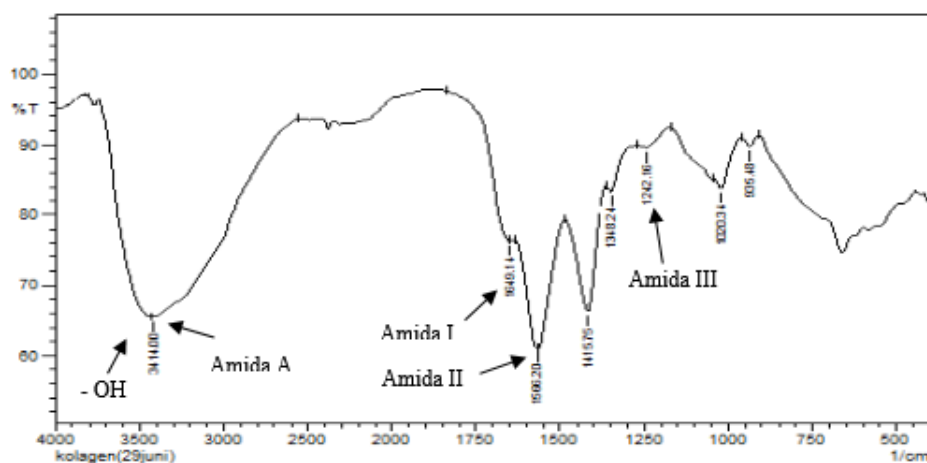


Gambar 4. Pengaruh konsentrasi HAp vs air terserap komposit membran serat sisik ikan yang mengandung PVA-HAp-kol hasil iradiasi a) 0 kGy, b) 15 kGy, c) 25kGy.

Spektrum FTIR

Pengukuran FT-IR bertujuan untuk mempelajari perubahan struktur kimia dari campuran PVA, kolagen, dan HAp serta pengaruh iradiasi gamma pada membran PVA-Kol-HAp. Pada Gambar 5 disajikan spektrum FT-IR kolagen murni, dan Gambar 6 menyajikan membran PVA-Kol-HAp dengan konsentrasi HAp 0,5 gram pada iradiasi gamma 15 kGy. Karakteristik FT-IR spektrum kolagen dicirikan pita yang melebar pada daerah bilangan gelombang 3500 cm^{-1} yang merupakan grup hidroksil. Hasil FT-IR kolagen menunjukkan puncak-puncak serapan tersebar pada wilayah serapan amida A, amida B, amida I, amida II, dan amida III. Keberadaan amida A pada kolagen sisik kakap putih ditunjukkan pada bilangan gelombang 3411 cm^{-1} dan amida B pada kolagen murni tidak teridentifikasi, namun terlihat di

sekitar daerah 2900 cm^{-1} pada membran komposit. Puncak amida I kolagen sisik kakap ditemukan pada bilangan gelombang 1649 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *stretching* C=O dan berkaitan dengan struktur sekunder protein. Amida II dan amida III ditemukan berturut-turut pada wilayah 1506 cm^{-1} dan 1242 cm^{-1} . Daerah amida II menunjukkan adanya ikatan NH. Amida III ditemukan pada bilangan gelombang 1301 cm^{-1} dan 1229 cm^{-1} yang menunjukkan interaksi intermolekuler pada kolagen yang berkaitan dengan CN *stretching* dan NH *bending*.



Bilangan gelombang (cm^{-1})

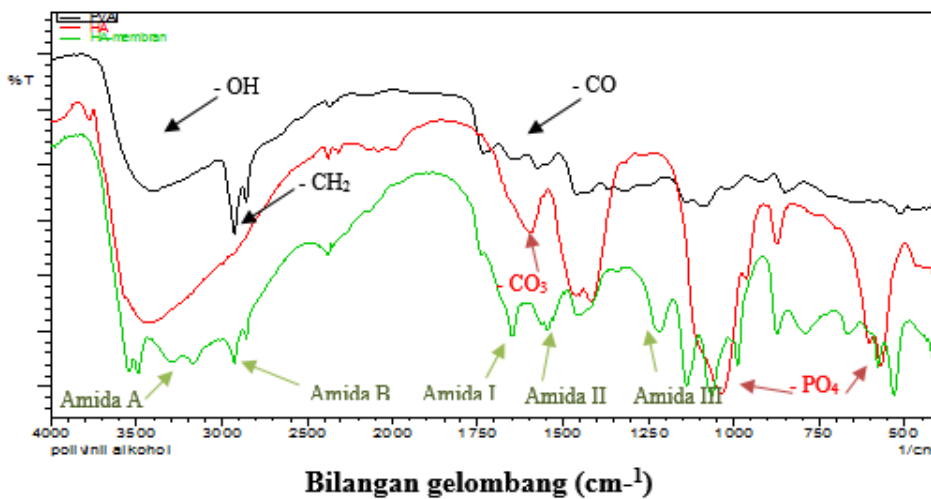
Gambar 5. Spektrum FT-IR kolagen sisik kakap putih

Karakteristik spektrum FT-IR gugus-gugus fungsi PVA dicirikan dengan puncak pita gugus OH yang melebar pada daerah bilangan gelombang 3100 cm^{-1} hingga 3600 cm^{-1} yang disebabkan jenis ikatan hidrogen intramolekular dan intermolekuler. Selain itu terdapat gugus CH₂ tekuk pada daerah bilangan gelombang 2943 cm^{-1} , serta gugus C=O pada daerah bilangan gelombang sekitar 1700 cm^{-1} dari gugus asetat PVA yang terhidrolisis sebagian. Karakteristik HAP berada pada daerah bilangan gelombang 3427 cm^{-1} dan 602 cm^{-1} (struktur ion OH⁻, *stretching* dan mode vibrasi berturut-turut), 1035 cm^{-1} (PO₄ *bend* v₃), 602 dan 565 cm^{-1} (PO₄ *bend* v₄) dan 1642 cm^{-1} (CO₃²⁻, yang mengindikasikan apatit karbonat..

Pada spektrum membran komposit (Gambar 6) terlihat adanya pelebaran puncak pada bilangan gelombang $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan penggabungan antara vibrasi -OH dari hidroksiapatit, kolagen, dan PVA. Puncak serapan HAp murni menunjukkan serapan dengan puncak yang tajam untuk gugus fungsi fosfat dan karbonat, namun berkurang intensitasnya dan agak melebar setelah terbentuk membran. Hal ini disebabkan adanya

Pembuatan dan Karakterisasi Membran Biokomposit Serat Sisik Ikan Kakap Putih (*Lates calcalifer*) Dipadatkan Hidroksi Apatit dengan Teknik Radiasi Gamma untuk Biomaterial (Fajar Lukitowati)

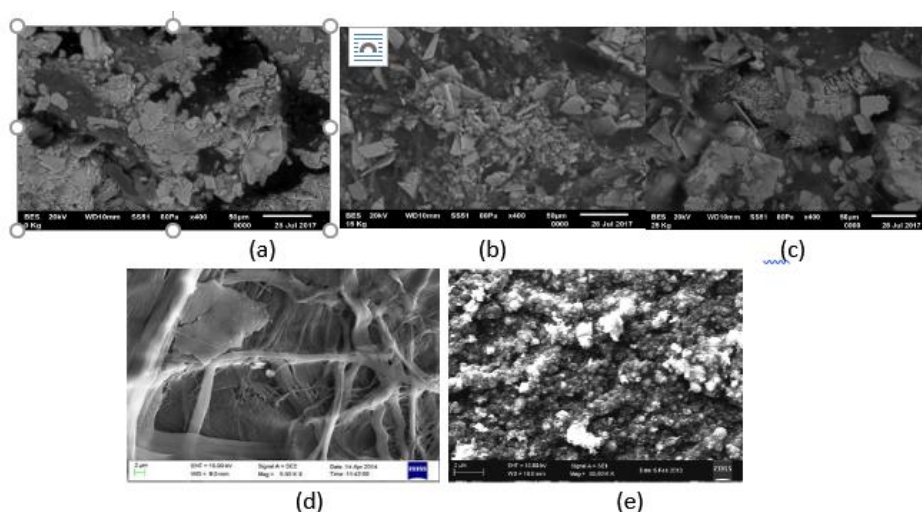
interaksi antar penyusun membran, seperti ikatan hidrogen antara kolagen, hidroksiapatit, beserta PVA. Percampuran PVA pada kolagen menyebabkan pita amida II bergeser ke daerah bilangan gelombang yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan spektrum kolagen murni (Gambar 5). Sedangkan pada spektrum percampuran HAp pada kolagen, terdapat penambahan pita tipe amida, terlihat dengan adanya luas pita fosfat pada kisaran bilangan gelombang 1186 hingga 731 cm^{-1} berasal dari gerakan P-O asimetrik mode *stretching* grup PO_4^{3-} .



Gambar 6. Spektrum FT-IR membran PVA-Kol-HAp

Morfologi Membran Komposit PVA-Kol-HAp

Analisa morfologi dilakukan pada membran komposit dengan penambahan 0,5 gram HAp dan variasi dosis iradiasi. Hasil SEM pada perbesaran 400x pada Gambar 7a-7c memperlihatkan morfologi permukaan membran komposit PVA-Kol-HAp yang tidak homogen. Pada Gambar 7a (tanpa iradiasi) terlihat bagian yang tidak homogen karena belum terjadi *crosslink*, sedangkan setelah diiradiasi pada dosis 15 kGy, komposit terlihat lebih homogen, menyatu, dan pori semakin rapat (Gambar 7b). Peningkatan dosis iradiasi menjadi 25 kGy menghasilkan agregat yang semakin renggang dan besar (Gambar 7c). Morfologi permukaan didominasi oleh hidroksiapatit yang menutupi kolagen dan kolagen tampak berbentuk serabut-serabut saling bertautan (Gambar 7d), sedangkan hidroksiapatit (Gambar 7e) teraglomerasi dengan susunan partikel berbentuk bola yang terdistribusi.



Gambar 7. Morfologi SEM membran komposit PVA-Kol-HA dengan dosis irradiasi 0 kGy (a), 15 kGy (b), dan 25 kGy (c), perbesaran 400x serta kolagen sisik ikan perbesaran 500x (d) dan hidroksiapatit perbesaran 500x (e)

KESIMPULAN

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa membran komposit serat sisik ikan yang mengandung (HAp-kol) yang dipadatkan dengan HAp dapat dibuat dengan polimerisasi radiasi PVA dengan teknik iradiasi gamma. Meningkatnya konsentrasi HAp dari 0 hingga 1,5 % disertai dengan meningkatnya dosis iradiasi hingga 15 kGy menyebabkan kekuatan tarik dan perpanjangan putus komposit meningkat. Kemampuan menyerap air membran komposit menurun dengan meningkatnya konsentrasi HAp. Pada pengujian SEM terlihat distribusi partikel HAp dipermukaan membran secara heterogen. Membran komposit serat sisik ikan memenuhi persyaratan untuk bahan biomaterial seperti pembalut luka dan *joint replacement* berdasarkan kekuatan tariknya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Bpk Bonang dan Nurazin di iradiator IRPASENA PAIR BATAN yang telah membantu iradiasi sampel hingga penelitian ini selesai.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Wang M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. *Biomaterials* 2003;24(13):2133-51.
- [2]. Bandyopadhyay-Gosh S. Bone as collagen-hydroxy-apatite composite and its repair. *Trends Biomater Artif Organs* 2008;22(2):116-24.
- [3]. Ossipov DA, Brannvall K, Forsberg-Nilsson K, Hilborn J. Formation of the first injectable poly (vinyl alcohol) hydrogel by mixing of functional PVA precursors. *J Appl Polym Sci* 2007;106:60-70.
- [4]. Liu Y, Geever LM, Kennedy JE, Higginbotham CL, Cahill PA, McGuinness GB. Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/gelatin hydrogels. *J Mech Behav Biomed Mater* 2010;3(2):203-9.
- [5]. Leone G, Consumi M, Greco G, Bonechi C, Lamponi S, Rossi C, Magnani A. A PVA/PVP hydrogel for human lens substitution: Synthesis, rheological characterization, and in vitro biocompatibility. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2011;97B(2):278-88.
- [6]. Rogojanu A, Rusu E, Olaru N, Dobromir M, Dorohoi DO. Development and characterization of poly (vinyl alcohol) matrix for drug release. *Most* 2011;6(2):809-18.
- [7]. An Q, Beh C, Xiao H. Preparation and characterization of thermo-sensitive poly (vinyl alcohol)-based hydrogel as drug carrier. *J Appl Polym Sci* 2014;131(1):1-9.
- [8]. Holloway L, Lowman AM, Palmese GR. Mechanical evaluation of poly (vinyl alcohol)-based fibrous composites as biomaterials for meniscal tissue replacement. *Acta Biomater* 2010;6(12):4716-24.
- [9]. Perkasa DP, Erizal, Abbas B. Polymeric biomaterials film based on poly (vinyl alcohol) and fish scale collagen by repetitive freeze-thaw cycles followed by gamma irradiation. *Indonesian J Chem* 2013;13 (3): 221-28
- [10]. Balgová Z, Palou MT, Wasserbauer J, Kozánková J. Synthesis of poly(vinyl alcohol)-hydroxyapatite composites and characterization of their bioactivity. *Cent Eur J Chem* 2013;11(9):1403-11.
- [11]. Baker MI, Walsh SP, Schwartz Z, Boyan BD. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2012;100B(5):1451-7.
- [12]. Prakasam M, Locs J, Salma-Ancane K, Loca D, Largeteau A, Berzina-Cimdina L. Fabrication, properties and applications of dense hydroxyapatite: A review. *J Funct Biomater* 2015;6(4):1099-140.
- [13]. Xu H, Chen Y, Zhang SF. Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite via hydrothermal method. *Synth React Inorg M* 2011;41(1):31-5.

- [14]. Chu KT, Ou SF, Chen SY, Chiou SY, Chou HH, Ou KL. Research of phase transformation induced biodegradable properties on hydroxyapatite and tricalcium phosphate based bioceramic. *Ceram Int* 2013;39(2):1455-62.
- [15]. Fikai A, Albu MG, Sonmez M, Fikai D, Andronescu E. Synthesis of collagen/hydroxyapatite composite materials with oriented microstructure induced by the interaction of the flowing mineralised collagen gel with the support. *ChemXpress* 2014;3(3):107-10.
- [16]. Kikuchi M, Ikoma T, Itoh S, Matsumoto HN, Koyama Y, Takakuda K, Shinomiya K, Tanaka J. Biomimetic synthesis of bone-like nanocomposites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen. *Compos Sci Technol* 2004;64:819-25.
- [17]. Yamauchi K, Goda T, Takeuchi N, Einaga H, Tanabe T. Preparation of collagen/calcium phosphate multilayer sheet using enzymatic mineralization. *Biomaterials* 2004;25:5481-9.
- [18]. Erizal, Abbas B, Darmawan, Warastuti Y, Perkasa DP. n.d. Proses ekstraksi Bio nano hidroksiapatit sisik ikan kakap dengan teknik *mild process*. Paten Indonesia S.00201404684
- [19]. Espirages I, Elvira C, Mano, JF, Vazquez J, San roman J., Reis RL. Bone cements based on starch blends and ceramic fillers. *Biomaterials* 2003;23:1883-95.
- [20]. Gonzalez JS, Maiolo AS, Hope CE, Alvarez VA. Composite gels based on poly(vinyl alcohol) or biomedical uses. *Procedia Mater Sci*, 2012:483-490.