



Pembuatan Biokompatibel *Suture Anchor* Berbasis 3D Printing Filament dari Nano Hidroksiapatit Berbahan Dasar Cangkang Keong Sawah

Tesa Ulima Zhafira¹, Baskoro David Berlian¹, dan Achmad Dwitama Karisma^{1*}

¹Program Studi Teknologi Rekayasa Kimia Industri, Fakultas Vokasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, 60111, Indonesia

*E-mail: dwitama@its.ac.id

Abstract

Suture anchor is used to attach soft tissues to the bone. One of the materials that can be used for making suture anchors is hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]. Hydroxyapatite (HAp) has similarities with the properties of bone minerals, so it has the potential to be used as a material for making biocompatible suture anchors. However, HAp is brittle and has poor strength, so HAp is usually combined with polymers such as composites to overcome the limitations of its mechanical properties. One of the polymers that can be used is Polycaprolactone (PCL). In this study, HAp was synthesized from rice field snail shells, due to its high calcium contents. Further, the combination of HAp and PCL in the manufacture of 3D printing filaments such as suture anchors was obtained. The variables used in this study were the mixing ratio of HAp:PCL in making filaments with a mixing ratio of 0.5:9.5; 1:9; 2:8. The results of various variables shows that the tensile strength most optimal composite in 7,3 % when mixing HAp:PCL is 0.5:9,5.

Keywords: 3D Printing Filaments; Field Snail Shell; Hydroxyapatite; Polycaprolactone; Suture Anchor

Pendahuluan

Dalam melakukan aktivitas sehari-hari, manusia beresiko mengalami kecelakaan yang menimbulkan cedera, baik cedera ringan maupun cedera yang parah. Bagian yang biasa terkena cedera ialah tulang, otot, tendon serta ligamentum (Simatupang & Suprayogi, 2019). Robekan pada *rotator cuff* merupakan salah satu cedera yang paling sering ditemui dalam dunia orthopedi. *Rotator cuff* sendiri merupakan sekelompok atau jaringan dari empat otot dan beberapa tendon pada bahu yang menghubungkan tulang lengan atas (*humerus*), tulang belikat (*scapula*) dan tulang selangka (*clavicula*). Peluang terjadinya robekan pada *rotator cuff* juga dapat bertambah seiring bertambahnya usia. Hal tersebut dibuktikan dengan pada setiap tahunnya, terdapat 250.000 operasi robekan pada *rotator cuff* di Amerika Serikat dengan 86% pasiennya berusia 45 tahun ke atas (Smith 2018). Untuk mengobati robekan pada *rotator cuff*, di dalam dunia ortopedi sering menggunakan *Suture Anchor* atau jangkar jahitan. *Suture anchor* berfungsi untuk mengikat jaringan lunak ke implant yang tertanam di dalam tulang. Faktor-faktor terkait desain, termasuk struktur dan bahan, dan kekuatan mekanik terhadap pemuatan penarikan adalah pertimbangan utama studi tentang desain *suture anchor*. Selain desain, bahan juga menjadi parameter penting dalam mengaplikasikan *suture anchor* dalam tubuh baik dalam aspek mekanik maupun biokimia. Berdasarkan studi yang telah dilakukan secara luas mengenai desain suture anchor dan analisa dari bahan baku biomaterial yang banyak digunakan sebagai *suture anchor* adalah *stainless steel*, paduan titanium, dan polimer *biodegradable* (Su et al. 2021). Secara umum, implan berbahan logam *inert* dirancang untuk berada di dalam tubuh secara permanen hingga penghapusan intervensi. Namun, penggunaan bahan *inert* permanen menyebabkan beberapa komplikasi, seperti perisai pada tegangan dari waktu ke waktu, yang menyebabkan melemahnya jaringan implan, pengembangan sensasi benda asing, distorsi gambar diagnostik, dan persyaratan operasi sekunder untuk menghapus implan. Oleh karena itu, penggunaan implan *biodegradable* di lingkungan tubuh dan transfer bertahap beban ke jaringan penyembuhan sampai pemulihan jaringan dapat menjadi strategi yang efektif untuk mengatasi kelemahan implan logam *inert* (Tai et al. 2021).

Suture anchor berbahan biokomposit mulai dikembangkan untuk membantu mengatasi permasalahan yang dapat terjadi akibat dari penggunaan *suture anchor* yang telah digunakan jauh lebih luas. Kelebihan *suture anchor* biokomposit dibandingkan dengan *suture anchor* pada umumnya adalah kurangnya kebutuhan untuk operasi pengangkatan, pencitraan *postsurgical* yang lebih baik, peningkatan kompatibilitas bio, dan operasi revisi yang lebih rumit (Cho, Bae, and Kim 2021). Salah satu bahan biokomposit yang dapat digunakan sebagai bahan pembuatan *suture anchor* yaitu HAp [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]. HAp telah banyak digunakan untuk aplikasi yang berhubungan dengan tulang karena kesamaan antara struktur kimia dan kristalografi jaringan tulang manusia dengan HAp (Sharifianjazi et al. 2021). Hidroksiapatit biasanya dikombinasikan dengan biopolimer dan bahan organik sebagai komposit untuk mengatasi keterbatasan sifat mekaniknya (Hassan and Sultana 2017). Salah satu biopolimer yang dapat digunakan



sebagai komposit dengan Hap dan telah diaplikasikan di bidang medis adalah Polycaprolactone (PCL) karena memiliki sifat biokompatibilitas yang baik, titik leleh yang rendah, dan mudah dilarutkan ke dalam sebagian besar pelarut organik (Sattary et al. 2020).

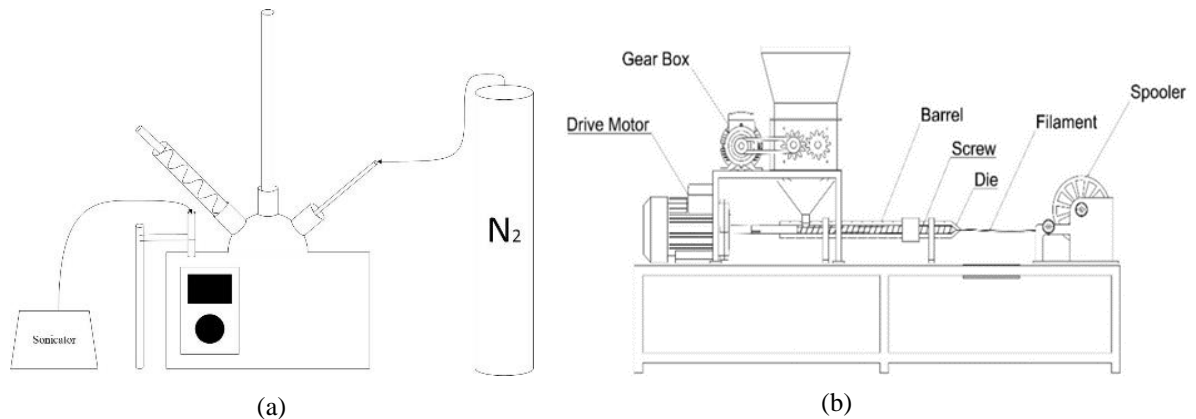
Salah satu bahan alami yang dapat dimanfaatkan untuk mensintesis hidroksiapatit adalah Cangkang Keong Sawah (*Pila Ampullacea*). Pada penelitian ini digunakan cangkang keong sawah (*Pila ampullacea*) untuk pembuatan HAp karena keberadaannya yang melimpah secara alami. Bagian cangkang merupakan limbah yang meliputi 83-85% dari berat total keong sawah (Dahlan, Asra and Winata, 2020). Sebagian besar komponen penyusun cangkang keong sawah adalah CaCO_3 , kemudian dikalsinasi akan diperoleh CaO yang merupakan penyusun utama HAp. Sehingga cangkang keong sawah berpotensi sebagai prekursor kalsium dalam sintesis HAp (Siregar et al., 2018). Analisa kandungan XRF menunjukkan kandungan CaO sebesar 99,52 % (Rondonuwu et al., 2018).

Ljk; Pada penelitian ini, sintesis hidroksiapatit dilakukan menggunakan metode presipitasi dengan cangkang keong sawah (*Pila Ampullacea*) sebagai sumber kalsium (Ca) yang direaksikan dengan H_3PO_4 sebagai sumber fosfat (P). HAp yang berhasil disintesis selanjutnya akan dibentuk menyerupai *suture anchor* melalui pembentukan filamen 3D printer dengan menambahkan PCL (*Polycaprolactone*). Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah rasio pencampuran PCL:HAp sebesar 8:2 ; 9:1 ; 9,5:0,5. Hasil sintesis HAp akan dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, dan filamen yang dihasilkan akan diuji kekuatan mekaniknya melalui uji tarik dan uji tekan untuk mengetahui kekuatan *filamen 3D printing* hasil campuran HAp:PCL. Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah mengetahui pengaruh rasio pencampuran HAp:PCI dengan *filamen 3D Printing* yang dihasilkan dan dapat digunakan untuk pembuatan *suture anchor*.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah Cangkang Keong Sawah, H_3PO_4 , Gas Nitrogen, dan PCL. Sedangkan, Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Beaker Glass* 250 ml, Cawan, Erlenmeyer 250 ml, Kertas Saring, Termometer, Labu Ukur 250 ml, Batang Pengaduk, *Shaker*, Oven, Timbangan Analitik, Pipet Tetes, Kaca Arloji, Spatula, Buret, dan 1 *Set Extruder*.



Gambar 1. (a) Alat Sintesis HAp, (b) Alat Single Screw Extruder

Metodelogi Penelitian

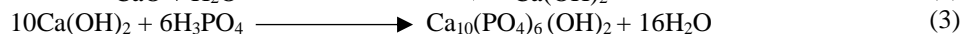
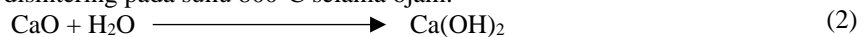
Tahap Persiapan

Cangkang keong sawah dibersihkan dan sampel dikeringkan pada suhu ruang, kemudian sampel dihancurkan hingga halus. Setelah itu, sampel yang sudah halus dipersiapkan, dan zat kimia serta alat yang akan dipakai dalam proses penelitian juga dipersiapkan untuk sintesis hidroksiapatit. Setelah itu dilakukan proses kalsinasi dengan sampel cangkang keong sawah dimasukkan ke dalam furnace pada suhu 1000°C selama 8jam untuk tahap kalsinasi.



Tahap Sintesis Hidroksiapatit

Setelah itu, CaO hasil kalsinasi ditambahkan dengan H_3PO_4 dan larutan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada kecepatan 30 rpm selama 30 menit pada suhu 50°C . larutan hasil presipitasi disimpan selama 24jam, Endapan yang dihasilkan dicuci sebanyak 3kali dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 3jam. Lalu endapan hidroksiapatit didapatkan kemudian disintering pada suhu 800°C selama 6jam.



Tahap Pembuatan Suture Anchor

PCI:HAp dicampurkan dengan rasio 9,5:0,5 ; 9:1 ; 8:2 dengan pelarut CH_3COOH , campuran diaduk selama 2 jam, freeze drying dilakukan selama 24 jam, kemudian dikeringkan pada suhu 30°C selama 24 jam, ekstruksi

dilakukan dengan alat single *Screw Extruder* dengan suhu 180°C dan filamen ditarik 5 kali dan dikumpulkan diatas *roller*. Untuk mengetahui sifat-sifat dan kemampuan suatu material maka perlu dilakukan analisis. Analisis yang digunakan untuk mengukur kekuatan mekanik dari filament 3D Printing adalah Uji Mechanical Strength yang berupa Uji Tarik dan Uji Tekan.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui kandungan gugus Kalsium Oksida pada sampel, yang mana kalsium oksida adalah senyawa pembentuk hidroksiapatit, Oleh karena itu, dilakukan uji XRF untuk mengetahui senyawa apa saja yang terdapat pada sampel.. Dari hasil penelitian diperoleh hasil Analisa XRF seperti pada **Tabel 1.** berikut :

Tabel 1. Perbandingan Uji XRF Cangkang Keong Sawah

No.	Komponen	Cangkang Keong Sawah (%)
1	CaO	99,52
2	MnO	0,048
3	Fe ₂ O ₃	0,15
4	CuO	0,051
5	SrO	0,24

Berdasarkan hasil uji analisa XRF pada Tabel 1. kadar CaO cangkang keong sawah sebesar 99,52%. Kandungan CaO yang banyak ini menguntungkan karena kalsium oksida dapat digunakan sebagai sumber kalsium atau prekursor kalsium pada pembuatan hidroksiapatit (Taji et al. 2022). Kandungan CaO yang besar tersebut nantinya akan menghasilkan produk filamen yang nantinya digunakan untuk pembuatan *suture anchor*.

Filamen yang dihasilkan memiliki panjang yang bervariasi. Dalam membuat filamen, hidroksiapatit yang telah terbentuk dicampurkan dengan PCL, pencampuran HAP dan PCL ini dilakukan dengan perbandingan 0,5:9,5; 1:9 dan 2:8 (m HAP : m PCL). Penambahan PCL dalam pembuatan filamen ini bertujuan untuk mengoptimalkan sifat hidroksiapatit. Penambahan PCL dapat meningkatkan kekuatan tekan dan bioaktivitas dalam filamen, serta dapat menambah fleksibilitas dan ketangguhan dari filamen ini (Hedayati et al. 2022).

Untuk campuran HAP dan PCL sebesar 0,5:9,5 menghasilkan panjang filamen kurang lebih 30cm, untuk campuran HAP dan PCL sebesar 1:9 menghasilkan Panjang filamen kurang lebih 21cm dan untuk campuran HAP dan PCL sebesar 2:8 menghasilkan Panjang filamen kurang lebih 27cm seperti yang terdapat pada **Gambar 2.** berikut :

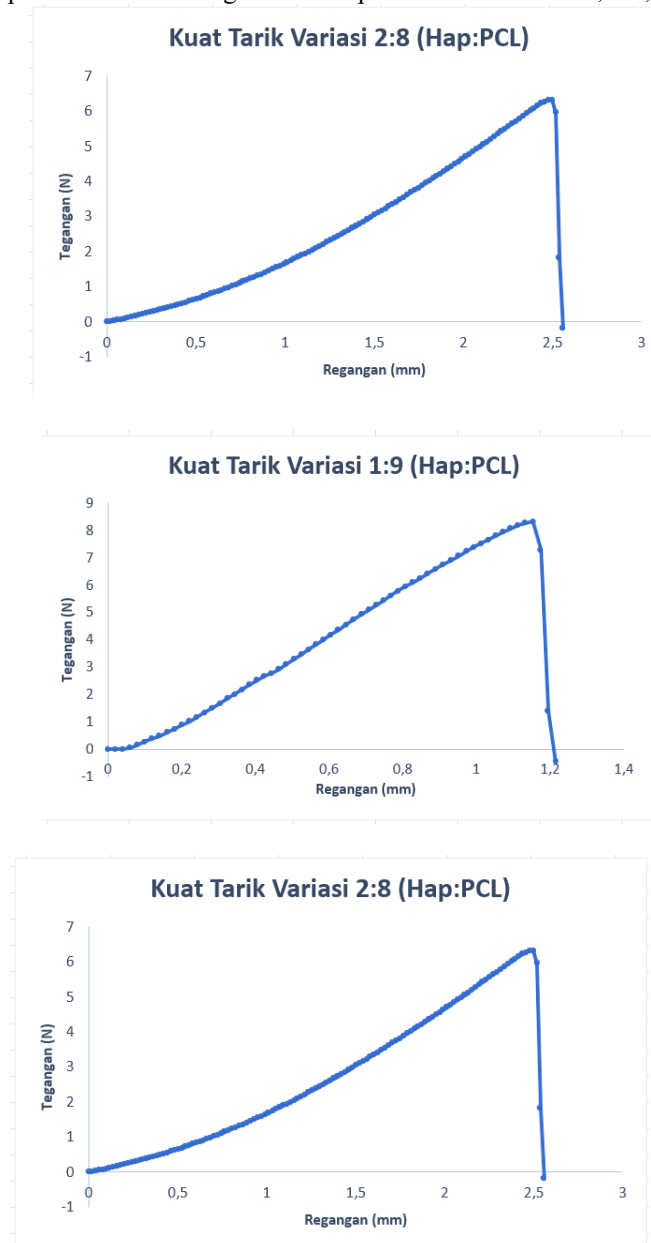


Gambar 2. Hasil Filamen 3D printing dari campuran Hap dan PCL (A) 0,5:9,5 (B) 1:9 (C) 2:8

Berdasarkan Gambar 2., filamen yang memiliki ukuran paling Panjang adalah filamen yang terbuat dari rasio pencampuran HAP:PCL sebesar 0,5:9,5. Hal tersebut disebabkan komponen yang mendominasi adalah polimer

polycaprolactone yang memiliki sifat kuat, sehingga semakin besar polimer polycaprolactone yang digunakan, maka hasil filamen yang digunakan juga semakin Panjang (Sattary et al. 2020).

Untuk mengetahui kekuatan struktur dari filamen maka perlu adanya uji mechanical strength dengan parameter uji yaitu *stress* (tegangan), *strain* (regangan), dan break. Kemudian didapat hasil pengujian tarik dengan tegangan dan regangan yang dapat dilihat pada Gambar 3. dengan rasio Hap dan PCL sebesar 2:8, 1:9, dan 0,5:9,5 berikut :



Gambar 3. Grafik Regangan dan Tegangan Pengujian Kuat Tarik

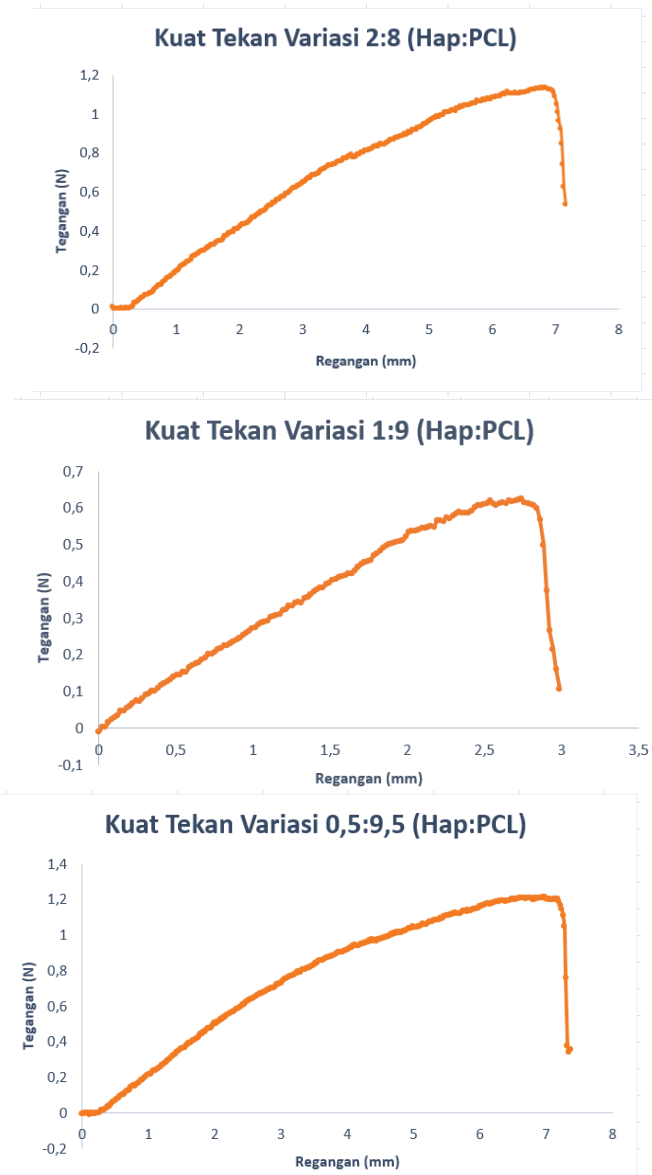
Pada **Gambar 3.** maksimum tegangan yang dapat diterima komposit mengalami peningkatan seiring berkurangnya HAp dalam komposit. Nilai tegangan yang ada dalam tiap perbandingan rasio dapat dilihat dalam Tabel 2. dibawah ini:

Tabel 2. Perbandingan Setiap Variasi Hap:PCL dari Hasil Kuat Tarik

No.	Rasio Hap:PCL	Maksimum Tegangan (N/mm ²)	Titik Putus (N/mm ²)
1	2:8	1,897	1,7542
2	1:9	2,496	2,4466
3	0,5:9,5	2,157	2,0502

Alasan di balik penurunan mendadak ini berasal dari pembebanan yang melebihi nilai optimal untuk penguatan komposit yang efektif. Secara umum, pengisi HAP diyakini cenderung menggumpal di atas optimalnya pemuatan, sehingga membatasi mobilitas molekul PCL di bawah tekanan dan meningkatkan risiko kegagalan komposit karena kekuatan eksternal. Selain itu, ikatan antarmuka disfungsional antara HAP dan PCL yang mendorong pembentukan rongga dalam komposit ini sehingga mengakibatkan gangguan distribusi tegangan tarik pada antarmuka pengisi-matriks (Jaafar, Zainol, and Khairani 2022).

Setelah dilakukan pengujian tekan pada filamen dengan ukuran panjang 10 cm variasi rasio Hap dan PCL sebesar 2:8, 1:9, dan 0,5:9,5 yang dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik Regangan dan Tegangan Pengujian Kuat Tekan

Nilai kuat tekan yang ada mengalami penurunan seiring bertambahnya komposisi HAP dalam komposit yang dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Setiap Variasi Hap:PCL dari Hasil Pengujian Kuat Tekan

No.	Rasio Hap:PCL	Maksimum Tegangan (N/mm ²)	Titik Putus (N/mm ²)
1	2:8	0,337	0,1553
2	1:9	0,178	0,0298
3	0,5:9,5	0,378	0,2317



Selama kompresi, penurunan nilai regangan sejalan dengan peningkatan komposisi HAp. Hal ini disebabkan oleh sifat kerapuhan yang dibawa HAp tetapi pengurangan nilai kuat tekan ini kurang signifikan dibandingkan dengan uji lentur. Dalam uji kuat tekan, baik pori-pori dan partikel HAp memberikan pengaruh yang lebih kecil pada jalur retak (Romelczyk-baishya, Chodara, and Koltsov 2022).

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan di atas, maka dapat disimpulkan bahwa pengaruh variasi pencampuran HAp:PCL pada komposit diketahui melalui uji mekanik kuat tarik dan uji mekanik kuat tekan. Pada uji kuat tarik, semakin berkurangnya konsentrasi HAp maka tegangan tarik filamen semakin kuat, namun tegangan tarik mengalami penurunan ketika gaya yang diberikan melebihi dari kekuatan komposisi maksimum dari komposit. Hasil uji kuat tarik komposit yang paling optimal ketika pencampuran HAp:PCL dengan rasio 1:9. Untuk uji kuat tekan, semakin sedikit kandungan HAp dalam komposit maka tegangan tekanan pada komposit akan bertambah. Hal ini disebabkan karena hidroksiapatit yang memiliki sifat rapuh. Hasil uji kuat tekan yang paling optimal yaitu ketika komposit HAp:PCL memiliki rasio pencampuran 0,5:9,5.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kami sampaikan pada pihak terkait yang telah membantu kelancaran penelitian ini, Hibah riset program inovasi dan hilirisasi penelitian dana HETI ADB - ITS, dan Departemen Teknik Kimia Industri Fakultas Vokasi ITS.

Daftar Pustaka

- Dahlan, K., Asra, D. Y. and Winata, B. C. Synthesis of calcium phosphate compound from paddy field snail shells (pila ampullacea) as calcium precursor. *Journal of Physics: Conference Series* 2020; 1485 (1).
- Hedayati, Seyyed Kaveh, Amir Hossein Behraves, Sadegh Hasannia, Omid Kordi, Majid Pourghaumi, Arvin Bagheri Saed, and Fatemeh Gashtasbi. 2022. "Additive Manufacture of PCL/NHA Scaffolds Reinforced with Biodegradable Continuous Fibers: Mechanical Properties, in-Vitro Degradation Profile, and Cell Study." *European Polymer Journal* 162(October 2021):110876. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110876.
- Jaafar, C. N. Aiza, I. Zainol, and M. I. Izyan Khairani. 2022. "Physical and Mechanical Properties of Tilapia Scale Hydroxyapatite-Filled High-Density Polyethylene Composites." *Polymers* 14:1–17.
- Romelczyk-baishya, Barbara, Agnieszka Chodara, and Iwona Koltsov. 2022. "Microstructure and Mechanical Properties of Inverse Nanocomposite Made from Poly(lactide) and Hydroxyapatite Nanoparticles." *Materials* 15:1–23.
- Rondonuwu, C. R., Saerang, J. L. P., Utiah, W., & Regar, M. N. (2018). Pengaruh Pemberian Tepung Keong Sawah (Pila Ampullacea) Sebagai Penganti Tepung Ikan Dalam Pakan Terhadap Kualitas Telur Burung Puyuh (Coturnix Coturnix Japonica). *Fakultas Perternakan Universitas Sam Ratulangi*, 38(1), 1–8.
- Sattary, Mansoureh, Amirhossein Kefayat, Ashkan Bigham, And Mohammad Rafienia. 2020. "Polycaprolactone/Gelatin/Hydroxyapatite Nanocomposite Scaffold Seeded With Stem Cells From Human Exfoliated Deciduous Teeth To Enhance Bone Repair: In Vitro And In Vivo Studies." *Materials Technology* 00(00):1–14. Doi: 10.1080/10667857.2020.1837488.
- Simatupang, N. & Suprayogi, M. K. 2019. Survey Cedera Olahraga Pada Atlet Sepak Bola Pplp Sumatera Utara. *Jurnal Unimed*, 3(1), Pp. 55-65.
- Siregar, R. F. et al. Sintesis Biomaterial Hidroksiapatit Porous dengan Prekursor Cangkang Keong Mas dan Porogen Pati Sukun (*Artocarpus altilis*). *Seminar Nasional Teknik Kimia Ecosmart 2018*; 195–202.
- Sharifianjazi, Fariborz, Amirhossein Esmaeilkhanian, Mostafa Moradi, Amirhossein Pakseresht, Mehdi Shahedi Asl, Hassan Karimi-Maleh, Ho Won Jang, Mohammadreza Shokouhimehr, And Rajender S. Varma. 2021. "Biocompatibility And Mechanical Properties Of Pigeon Bone Waste Extracted Natural Nano-Hydroxyapatite For Bone Tissue Engineering." *Materials Science And Engineering B: Solid-State Materials For Advanced Technology* 264(October 2020):114950. Doi: 10.1016/J.Mseb.2020.114950.
- Smith, Alissa. 2018. "Design And Testing Of A Sheath Device To Secure Rotator Cuff Anchors In Osteoporotic Bone." *Thesis, Grand Valley State University*.
- Su, Ting Yu, Hao Yuan Tang, Jason Shian Ching Jang, Chih Hwa Chen, And Hsiang Ho Chen. 2021. "Design And Development Of Magnesium-Based Suture Anchor For Rotator Cuff Repair Using Finite Element Analysis And In Vitro Testing." *Applied Sciences (Switzerland)* 11(20):1–14. Doi: 10.3390/App11209602.
- Tai, Chien Cheng, Hon Lok Lo, Chen Kun Liaw, Yu Min Huang, Yen Hua Huang, Kuo Yi Yang, Chih Chieh Huang, Shin I. Huang, Hsin Hsin Shen, Tzu Hung Lin, Chun Kuan Lu, Wen Chih Liu, Jui Sheng Sun, Pei I. Tsai, And Chih Yu Chen. 2021. "Biocompatibility And Biological Performance Evaluation Of Additive-Manufactured Bioabsorbable Iron-Based Porous Suture Anchor In A Rabbit Model." *International Journal Of Molecular*





Sciences 22(14). Doi: 10.3390/Ijms22147368.

Taji, Lulu Sekar, Deden Eko Wiyono, Achmad Dwitama Karisma, Agus Surono, And Eva Oktavia Ningrum. 2022.
"Hydroxyapatite Based Material : Natural Resources , Synthesis Methods , 3d Print Filament Fabrication , And
Filament Filler." 8(1):26–35.

