

## STUDI KEKUATAN ADHESI DAN *APATITE INDUCTION ABILITY* PADA PELAPISAN *HYDROXYAPATITE* PADA TITANIUM

**Kun A. Mediaswanti\***

*PS. Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Tribhuwana Tungadewi*

*email : kun.a.mediaswanti@gmail.com*

### ABSTRACT

Metallic biomaterials (titanium and titanium alloys) have been widely employed in many load-bearing orthopaedic applications, as they have excellent mechanical properties and corrosion stability. However, soaring problems such as a lack of direct chemical bonding between the implant and host tissues leading to implant loosening still persist. To prevent this problem, surface modifications such as applying hydroxyapatite onto titanium is necessary. The aim of this study is to investigate and to compare the bond strength and apatite induction ability of the hydroxyapatite coated titanium.

*Kata Kunci : biomaterial, titanium, hydroxyapatite*

### PENDAHULUAN

Titanium (Ti) merupakan material yang cocok digunakan untuk implan tulang karena sifat-sifat unggulnya yaitu, sifat anti-korosi yang baik, kuat dan ringan (Dabrowski, 2011). Keunggulan titanium dibandingkan metal lain seperti aluminium dan vanadium adalah sifatnya yang non-toksik sehingga aman dipakai sebagai bahan implan tulang (Li, 2010). Akan tetapi sifat titanium yang *inert* dalam tubuh manusia ini menyebabkan titanium tidak dapat menyatu dengan cepat dengan jaringan tulang sekitar, sehingga mengakibatkan terjadinya *implant loosening* perlunya operasi ulang (Polmear, 2006). Oleh karena itu, untuk mempercepat proses oseointegrasi maka perlu penambahan sifat bioaktif pada material (Bauer dan Muscher, 2000).

Salah satu cara paling lazim untuk memperkuat ikatan antara bahan implant dengan jaringan tulang adalah modifikasi

permukaan dengan penambahan bahan yang sifatnya bioaktif, seperti hydroxyapatite. Modifikasi permukaan yang telah banyak digunakan adalah cara penyemprotan secara termal atau sering juga disebut *thermal spray*. Tetapi beberapa studi yang melaporkan bahwa dengan teknik thermal spray terjadi pengelupasan, resorpsi dan instabilitas secara mekanikal (Kweh, 2002). Oleh karena itu, alternative teknik lain yang akan digunakan untuk pelapisan bahan bioaktif adalah *sputtering*.

*Magnetron sputtering* merupakan teknik modifikasi permukaan yang menjanjikan dalam memproduksi film dalam skala nanometer. Teknik ini menggunakan bombardier partikel berat terhadap suatu target dan selanjutnya atom mengalami kondensasi pada permukaan substrat. Keunggulan teknik sputtering ini diantaranya adalah kemudahan dalam mengatur ketebalan film yang diinginkan (Molagic, 2010). Studi yang dilakukan oleh

Nieh dkk melaporkan bahwa pelapisan hydroxyapatite pada Ti6Al4V menggunakan teknik *sputtering* juga menghasilkan *bond strength* yang baik (Nieh, 2001).

Hydroxyapatite adalah bahan keramik yang terdiri dari kalsium dan fosfat yang mirip dengan mineral tulang. Kelebihan hydroxyapatite untuk implant tulang diantaranya adalah: mendorong osteokonduksi dan mendorong pematangan kolagen (Allegrini, 2006). Lapisan hydroxyapatite mampu mendorong proses bio-integrasi karena mampu untuk mengadsorpsi molekul air dan protein, sehingga menstimulasi pertumbuhan jaringan tulang yang baru di sekitar implant tulang (Shi, 2004). Target yang digunakan dalam studi ini adalah hydroxyapatite.

Syarat dasar pelapisan bahan bioaktif yang ideal untuk aplikasi implan tulang adalah adhesi yang baik pada substrat metal, kemampuan menginduksi pembentukan apatit dan integrasi microstructural yang sangat baik.

Beberapa studi telah melaporkan pelapisan hydroxyapatite pada titanium, tetapi belum ada studi yang mengevaluasi kekuatan adhesi pelapisan hydroxyapatite pada titanium dengan menggunakan teknik *sputtering*. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi kekuatan adhesi (*bond strength*) film hydroxyapatite yang didepositkan pada titanium serta menginvestigasi kemampuan film hydroxyapatite dalam menginduksi pembentukan apatit.

## METODE PENELITIAN

Deposisi lapisan *hydroxyapatite* dilakukan

dengan cara *magnetron sputtering*, menggunakan system vakum level tinggi (CMS-18, Kurt J. Lesker, USA). Proses *sputtering* dilakukan pada suhu ruangan. Sebagai *working gas* digunakan gas argon yang mengalir dengan kecepatan konstan 45 *standard centimeters cubic perminute* (sccm).

Metode untuk mengetes adhesi dari lapisan pada metal dilakukan dengan mengaplikasikan dan menghilangkan isolasi jenis *pressure-sensitive tape* pada lapisan film menurut metode *American standard testing methods* (ASTM) D3359-09 *test method B*. Tujuan dari *adhesion testing* adalah untuk mengevaluasi kekuatan dari lapisan film dan substrat metal.

Langkah pertama dari tes adhesi ini adalah seleksi area yang bebas dari imperfeksi. Potongan parallel dibuat secara hati-hati dengan menggunakan pemotong seperti *razor blade*. Setelah itu, tambahan pemotongan pada 90° dengan pola *cross hatched*. Untuk memastikan pemotongan agar lurus, baja dengan pojok yang lurus digunakan sebagai standar petunjuk pemotongan. Area juga perlu dibersihkan untuk menghilangkan sisa-sisa pelapisan yang tidak menempel. Isolasi jenis Elcometer 99 ASTM D3359 *adhesive tape* (Elcometer, USA) digunakan dalam eksperimen ini dan diletakkan pada area grid. Sebuah penghapus digunakan untuk menekan isolasi secara kuat agar terjadi kontak yang baik dengan film. Setelah dilakukan inspeksi pada area grid untuk mengobservasi ada tidaknya pengelupasan lapisan coating dari substrat, maka hasil tes adhesi harus dibandingkan dengan klasifikasi dalam ASTM D3359. Asessmen dilakukan sebanyak dua kali untuk setiap sampel.

Kemampuan menginduksi apatite pada lapisan hydroxyapatite juga dilakukan dalam eksperimen ini. Perlakuan terhadap sampel adalah *pre-treatment* menggunakan larutan alkali dan diikuti dengan pemanasan *heat treatment*. Sampel yang telah dilapisi dengan hydroxyapatite dibersihkan secara ultrasonik menggunakan acetone, ethanol dan miliQ water selama 15 menit untuk menghilangkan kontaminan. Larutan sodium hidroksida 1 M dan 5 M disiapkan dengan melarutkan NaOH berbentuk pellets ke dalam air demineralisasi. Seluruh sampel kemudian direndam ke dalam larutan NaOH selama 16 jam pada suhu 60 °C and 80 °C. Setelah mencuci semua sampel menggunakan air suling dan dikeringkan dalam udara, seluruh sampel kemudian dipanaskan dalam furnace pada suhu 150°C selama 8 jam.

Penumbuhan apatite dilakukan dengan merendam sampel ke dalam *simulated body fluid* (SBF) yaitu larutan yang mirip dengan komposisi plasma darah manusia. Larutan SBF terdiri dari solute inorganic dan biasanya memiliki konsentrasi ion kalsium dan fosfat yang rendah. Untuk menyiapkan larutan SBF, garam berbeda seperti (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, dan KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dengan komposisi konsentrasi ion yang diinginkan kemudian dilarutkan dalam air demineralisasi. Kadar keasaman pH dari larutan SBF diatur sampai nilai 7.4 dengan bantuan larutan buffer organik (HEPES). Sampel yang telah melalui pemanasan kemudian direndam ke dalam larutan SBF selama 7 hari dan 21 hari untuk menginvestigasi kemampuan menginduksi apatit *apatite inducing ability*.

Sampel yang telah selesai direndam disimpan di dalam incubator pada 37 °C. Analisa morfologi dan rasio kalsium dan phosphor dilakukan dengan menggunakan *scanning electron microscope* dan *Energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDS).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pelapisan film hydroxyapatite pada titanium sebagai substrat dengan teknik sputtering telah menghasilkan film dengan ketebalan 500 nm dan 800 nm.

Serangkaian tes adhesi menggunakan metode ASTM D3359-03 telah dilakukan untuk mengevaluasi *method was employed to assess qualitatively the adhesion of the films*.

Adhesi pelapisan pada substrat metal bergantung pada sifat-sifat pelapisan, substrat, residual stress dan kekasaran superfisial. Telah diketahui bahwa perbedaan koefisien ekspansi thermal dari hydroxyapatite dan titanium merupakan penyebab dari *thermal residual stress* yang akhirnya berakibat pada pengelupasan pelapisan (*delamination*).

Dalam eksperimen untuk mengevaluasi kekuatan pelapisan (*bond strength*) hydroxyapatite pada titanium terlihat bahwa adhesi antara hydroxyapatite substrat titanium dengan ketebalan 800 nm menunjukkan adhesi yang lebih lemah dibandingkan dengan pelapisan dengan ketebalan 500 nm. Kekuatan adhesi yang lebih rendah dibandingkan pada ketebalan film yang lebih besar kemungkinan disebabkan karena pertumbuhan film pada suhu yang rendah, sehingga hydroxyapatite dan titanium tidak mampu

berinteraksi secara kimia karena adanya  $\text{TiO}_2$  oksida pada *interface*. Beberapa studi mengungkapkan bahwa adhesi yang lemah pada pelapisan hidroksiapatite pada titanium disebabkan karena terbentuknya  $\text{Ti}_6\text{O}$  pada *interface*.

Assesmen bioaktivitas secara in-vitro pada titanium yang telah dilapisi hidroksiapatite telah diinvestigasi dengan perendaman dalam larutan SBF. Gambar 1 menunjukkan morfologi permukaan titanium setelah perendaman dalam SBF setelah 7 hari dan 21 hari. Setelah perendaman hari ke-7, tampak kluster Ca-P pada permukaan semua type sampel. Perubahan signifikan pada morfologi permukaan titanium yang telah dilapisi hidroksiapatite selama perendaman 21 hari dalam SBF. Permukaan titanium yang telah dilapisi dan telah direndam di dalam SBF selama 21 hari menunjukkan populasi kluster Ca-P dan menyelimuti seluruh permukaan. Seluruh permukaan terdapat lapisan apatit dan terdiri dari  $\text{NaTiO}_3$ . Analisis XRD mengkonfirmasi adanya  $\text{NaTiO}_3$ . Dari hasil pengukuran EDS, rasio Ca/P ratio pada sampel setelah perendaman selama 21 hari dilaporkan nilainya 1,2. Hasil ini menunjukkan bahwa terdapat pertumbuhan lapisan Ca-P. Sehingga dapat disimpulkan bahwa film hidroksiapatite menunjukkan kemampuannya untuk menunmbuhkan apatite.

Dalam studi ini, 500 nm dan 800 nm film hidroksiapatite telah didepositkan pada titanium menggunakan *RF magnetron sputtering*. Teknik ini menawarkan benefit karena deposisi dilakukan pada suhu kamar dan dapat mengontrol ketebalan film. Dari hasil tes adhesi dapat simpulkan bahwa kekuatan adhesi lapisan dengan

ketebalan film hidroxyapatite 500 nm lebih besar dibandingkan dengan film dengan tebal 800 nm. Sedangkan dari hasil observasi untuk mengevaluasi kemampuan film untuk menginduksi pembentukan apatit, dapat disimpulkan bahwa pelapisan hidroxyapatite dengan teknik *sputtering* mampu membentuk apatit untuk semua sampel. Hasil penelitian ini merupakan studi awal untuk menentukan ketebalan film optimum untuk aplikasi pada implan tulang.

## DAFTAR PUSTAKA

- Allegrini Jr, S., Rumpel, E., Kauschke, E., Fanghänel, J. & König JR, B. 2006. Hydroxyapatite grafting promotes new bone formation and osseointegration of smooth titanium implants. *Annals of Anatomy*, 188, 143-151.
- Bauer, T. & Muschler, G. 2000. Bone Graft Materials. An Overview of the Basic Science. *Clinical Orthopaedic Related Research* 371, 10-27.
- Dabrowski, B., Swieszkowski, W., Godlinski, D. & Kurzydowski, K. J. 2010. Highly porous titanium scaffolds for orthopaedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 95, 53-61.
- Kweh, S. W. K., Khor, K. A. & Cheang, P. 2002. An in vitro investigation of plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings produced with flame-spheroidized feedstock. *Biomaterials*, 23, 775-785.

- Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P. & Wen, C. 2010. Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. *Journal of Dental Research*, 89, 493-497.
- Molagic, A. 2010. Structural characterization of TiN/HAp and ZrO<sub>2</sub>/HAp thin films deposited onto Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 72, 187-194
- Nieh, T. G., Jankowski, A. F. & Koike, J. 2001. Processing and characterization of hydroxyapatite coatings on titanium produced by magnetron sputtering. *Journal of Materials Research*, 16, 3238-3245.
- Polmear, I. J. 2006. *Light Alloys. From Traditional Alloys to Nanocrystals*, Oxford, Butterworth-Heinemann
- Shi, D. 2004. *Biomaterials and Tissue Engineering* New York, Springer.