

## **BIOPLASTIK SEBAGAI MATRIKS BOKOMPOSIT**

Alva E. Tontowi  
Jurusan Teknik Mesin dan Industri, Fakultas Teknik  
Universitas Gadjah Mada  
Jl. Grafika 2 Yogyakarta, Indonesia.  
Email: alvaedytontowi@ugm.ac.id

### **ABSTRACT**

*Presently biocomposite has been a favor material utilized in many applications such as in medical filed. It is biocompatible and mimics the nature of real condition. Since the composite is composed by matrix and reinforcement material, property and percent ratio of both materials play important role in determining the composite properties. This paper demonstrateshow the matrix derived from natural resources has a potential contribution in the composite. In this study, cassava starch has been selected as a raw material of bioplastic, whilst hydroxyapatite powder (HA) has been chosen as reinforcement. The composite was prepared by mixing the bioplastic with HA powder in various weight ratios at room temperature. A series test was performed to observe tensile strength and microstructure. Results show that increasing percentage of HA powder within the matrix will improve its mechanical strength. However, there was an optimum setting condition of heating temperature and mixing during preparation of bioplasticthat contributed to the composite properties. All these would be addressed in this paper.*

**Keywords:** *biocomposite, bioplastic, hydroxyapatite, starch.*

## **PENDAHULUAN**

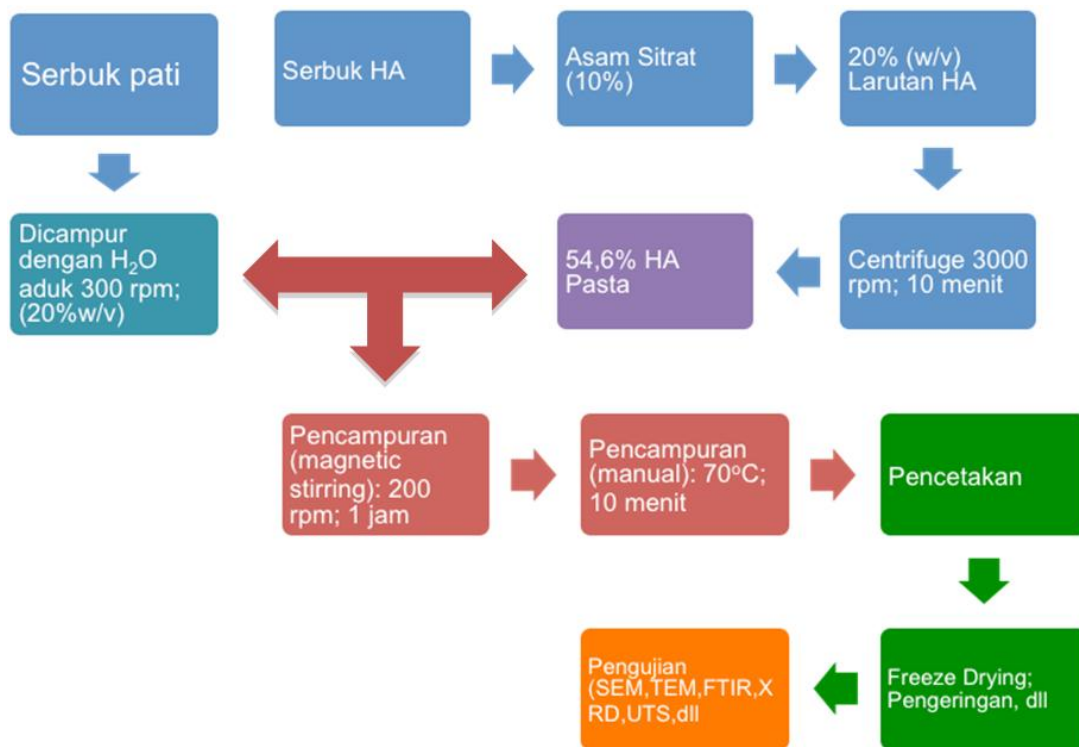
Komposit telah menjadi material pilihan untuk berbagai produk baik untuk produk kesehatan maupun non-kesehatan karena memiliki karakteristik mekanik lebih baik dari pada karakteristik monomaterial. Sifat-sifat induvidu material penyusun komposit tetap ada meskipun secara fisik telah dijadikan satu dengan material lainnya. Demikian pula biokomposit. Biokomposit disusun oleh 2 biomaterial atau lebih yang memiliki karakteristik berbeda. Perbedaan yang ada pada biokomposit dibanding dengan komposit lainnya adalah material penyusun bersifat biokompatibel yaitu tidak ditolak oleh tubuh. Disamping material bersifat biokompatibel, sejumlah pengujian perlu dilakukan antara lain uji in vitro dalam cawan pateri dan in vivo hewan coba maupun klinis. Berbagai biokomposit untuk aplikasi jaringan keras telah banyak dibuat oleh para peneliti dengan material penguat serbuk hydroxyapatite [HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] yang dapat disintesis dari berbagai sumber [1] seperti bovine bone [2,3], cattle fish [4,5], egg shell [6-8], seashell [9], fish scale [10], atau coral [11], gypsum [12-15] dan calcite [16,17]. HA telah menjadi material pilihan karena sifat bioaktif dan osteokonduktif serta komposisi kimianya secara alami mirip dengan tulang manusia sehingga memungkinkan tulang tumbuh dan menyatu dengan HA ini [18,19]. Disamping itu, karena memang tulang manusia sendiri terdiri dari sekitar 68% HA dan sisanya kolagen, air dan lainnya. Berbeda dengan tulang alami yang sudah menjadi biokomposit dimana partikel HA sudah menjadi satu dengan kolagen sebagai matriks dengan struktur yang sangat kompleks. Pembuatan jaringan keras tiruan seperti scaffold, bone graft dan bone filler yang menggunakan serbuk HA sebagai penguat tidak dapat dilakukan tanpa menggunakan suhu sinter tinggi (1300 °C) karena serbuk HA keras dan brittle [22]. Penggunaan suhu tinggi tidak diinginkan karena justru akan merubah fase HA menjadi  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) yang mudah terdegradasi [23-24]. Oleh karena itu, penggunaan matriks yang dibuat dari material yang biokompatibel akan menjadi pilihan penting dalam pembuatan biokomposit. Penggunaan matriks memungkinkan proses pembentukan biokomposit dilakukan pada suhu ruang. Beragam material sebagai matriks juga telah banyak dikenalkan misalnya PVA [27,28], PLA [29], PMMA [30], gelatin [31], dan chitosan [32]. Material lain yang bersumber dari pati juga telah banyak dipakai misalnya pati jagung, kentang dan

ketela pohon [33]. Tidak seperti halnya polymer yang disintesis dari minyak bumi yang sulit terdegradasi dan tidak ramah lingkungan, polymer yang dibuat dari pati ini mudah terdegradasi [34] dan berpotensi menjadi kandidat matriks biokomposit.

## **MATERIAL DAN METODE**

Ada dua material utama yang dapat digunakan sebagai material biokomposit yaitu serbuk HA sebagai material penguat atau filler dan bioplastik yang dibuat dari pati (starch) sebagai matriks. Serbuk HA yang digunakan adalah HA hasil sintesis sisik ikan Kakap (*Lates Calcarifer Bloch*) yang disuplai oleh BATAN Jakarta. Kedua material ini dicampur dengan perbandingan % berat tertentu. Masing-masing material disiapkan terlebih dahulu sebelum dilakukan pencampuran dan pencetakan. Untuk material penguat yaitu HA, serbuk HA dicampur terlebih dahulu dengan 10% larutan asam sitrat untuk membentuk 20% (w/v) larutan HA. Kemudian dimasukkan dalam centrifuge dengan putaran 3000 rpm pada suhu ruang selama 10 menit untuk memperoleh 54,6% konsentrasi HA berbentuk pasta. Tujuan pembuatan larutan menggunakan asam sitrat ini adalah agar HA mudah terdistribusi homogen saat dicampur dengan matriks. Sedangkan, untuk matriksnya yang dibuat dari pati ketela pohon (*cassava starch*) disiapkan dengan caramasukkan serbuk pati ketela sedikit demi sedikit kedalam baker berisi air distilasi sambil diputar dengan putaran 300 rpm dengan suhu ruang untuk membentuk 20% (w/v) larutan pati ketela. Setelah kedua material ini siap, selanjutnya kedua material ini dicampur menjadi satu dengan perbandingan berat [HA/Bioplastik]=0% (sebagai control), 20%, 40%, 60% dan 80% (w/w) atau dengan rasio lainnya sesuai dengan kebutuhan. Proses pencampuran dilakukan diatas magnetic stirrer pada putaran 200 rpm selama 1 jam atau hingga campuran homogen. Kemudian proses pengadukan dilanjutkan secara manual pada suhu 70°C selama 10 menit dan pasta biokomposit sudah siap untuk dicetak sesuai dengan kebutuhan specimen uji. Proses selanjutnya dapat dilakukan dengan freeze drying untuk memperoleh bentuk blok berpori atau blok padat kering atau bentuk-bentuk lainnya sesuai dengan kebutuhan. Setelah specimen selesai dibuat, selanjutnya dilakukan pengujian untuk mengetahui propertinya yang berupa property fisik, mekanik, kimia, biologi dan lain sebagainya. Untuk memperoleh blok berpori,

pasta dalam cetakan dimasukkan kedalam refrigerator terlebih dahulu pada suhu  $-44^{\circ}\text{C}$  selama 24 jam dan kemudian dimasukkan kedalam container freeze dryer pada suhu  $-40^{\circ}\text{C}$  dan tekanan  $10^{-1}$  Torr selama 24 hingga 48 jam. Beberapa contoh pengujian untuk memperoleh informasi property antara lain diametral tensile strength (DTS), scanning electron microscope (SEM), Fourier Transform Infra-Red (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) dan Transmission Electron Microscope (TEM). Gambar 1 berikut disajikan diagram alir proses mulai dari persiapan spesimen hingga pengujian yang perlu dilakukan.

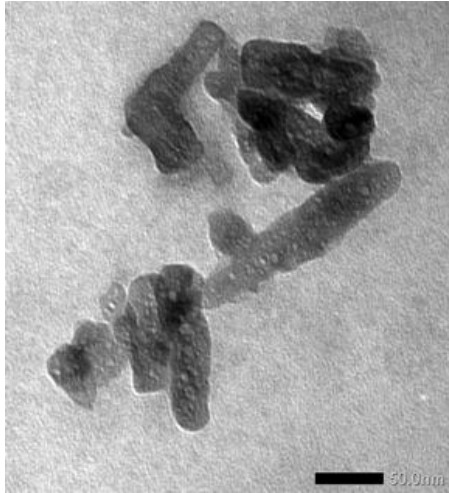


Gambar 1. Diagram alir proses persiapan material hingga pengujian specimen.

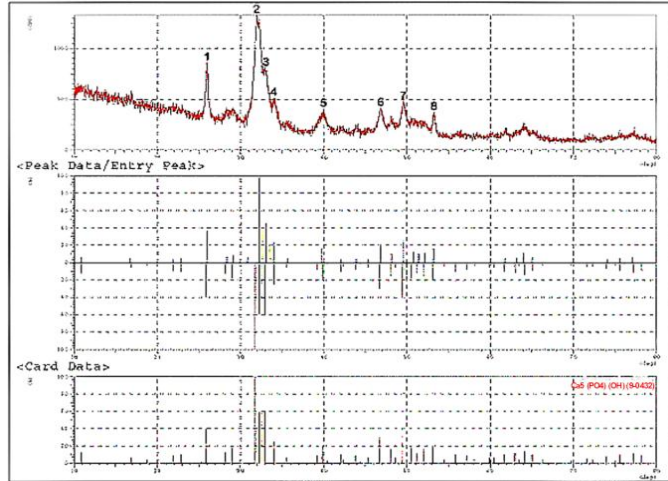
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Bioplastik telah dapat dibuat untuk aplikasi matriks biokomposit menggunakan serbuk pati ketela pohon (cassava starch). Berikut ini disajikan contoh salah satu hasil aplikasi bioplastik berbahan baku pati ketela pohon untuk matriks biokomposit [HA/Bioplastik]. HA yang digunakan adalah HA produksi BATAN dan telah dikarakterisasi menggunakan TEM, XRD dan FTIR yang hasilnya disajikan pada Gambar 2a, b dan c [35]. Sedangkan hasil aplikasi bioplastik untuk matriks

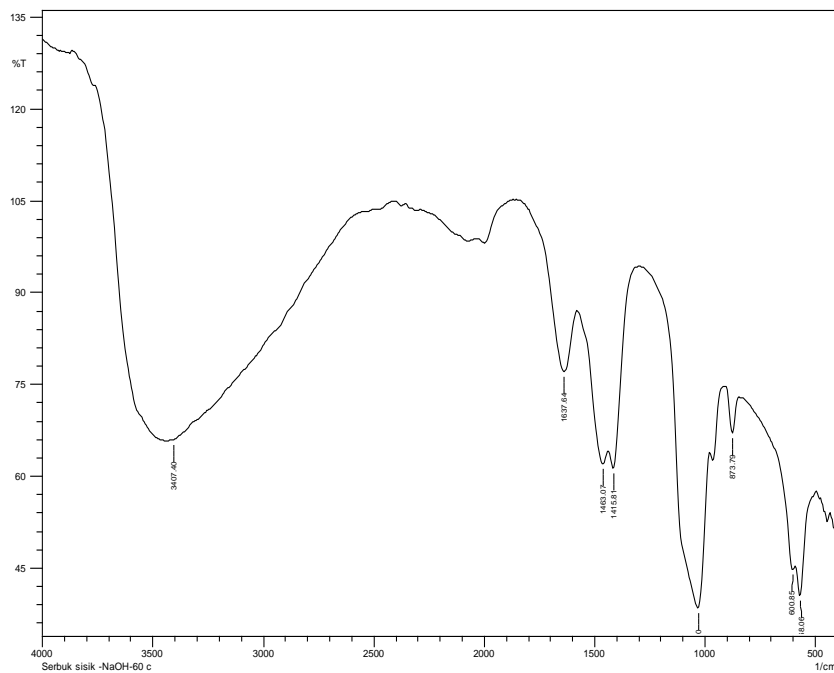
biokomposit [HA/Bioplastik] menggunakan HA tersebut disajikan pada Gambar 3 dan 4 [35].



Gambar 2a. TEM serbuk HA hasil sintesis sisik ikan kakap (*Lates Calcarifer Bloch*)



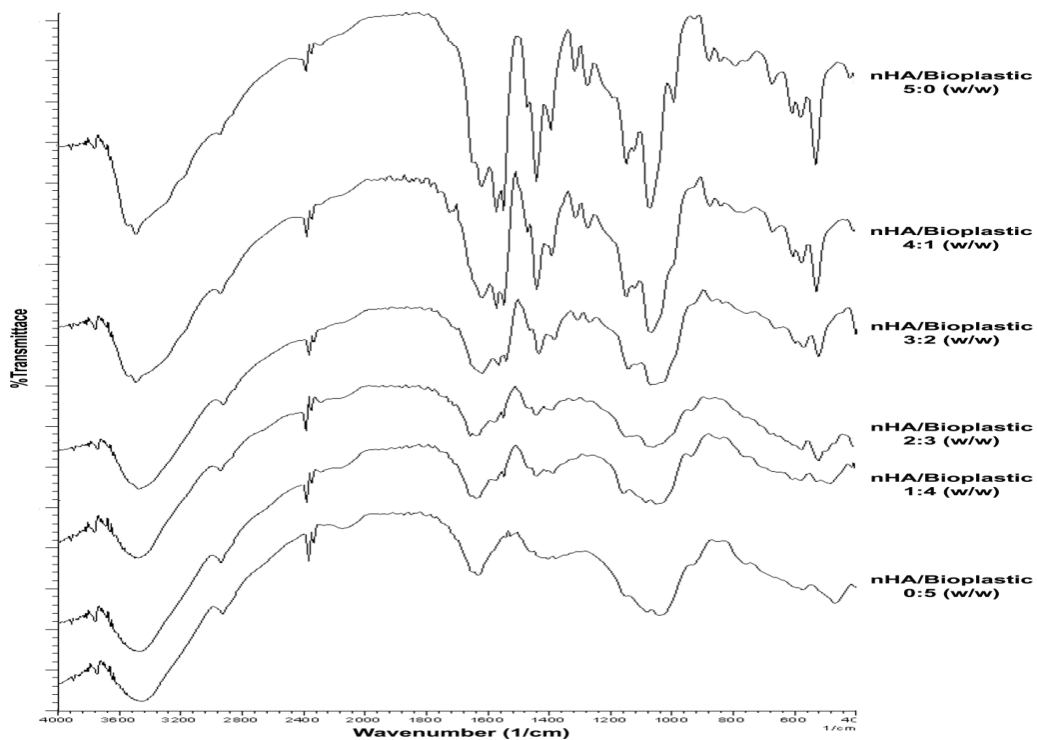
Gambar 2b. XRD serbuk HA hasil sintesis sisik ikan kakap (*Lates Calcarifer Bloch*)



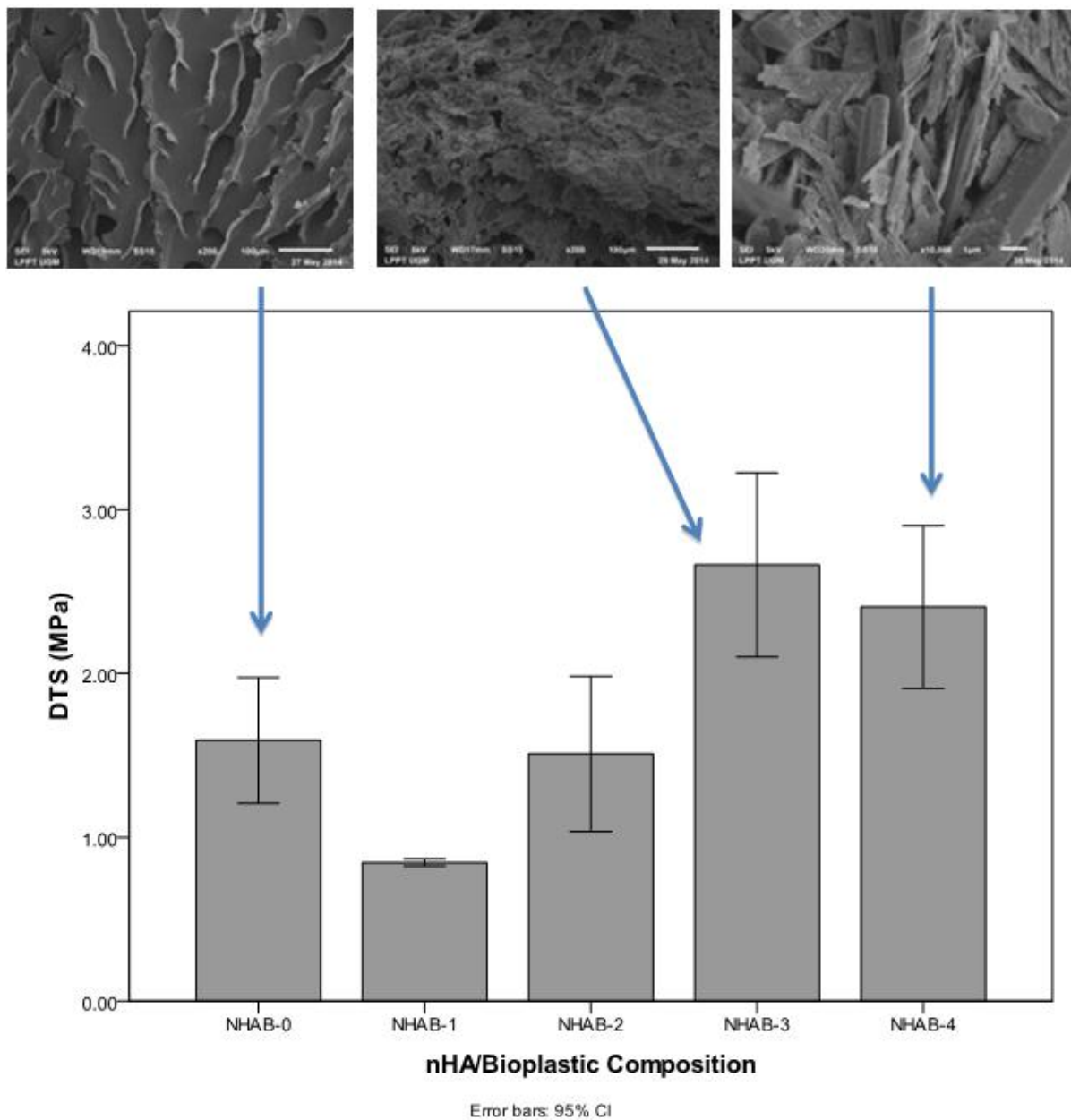
Gambar 2c. FTIR serbuk HA hasil sintesis sisik ikan kakap (*Lates Calcarifer Bloch*)

Berdasarkan Gambar XRD, FTIR dan TEM tersebut jelas bahwa serbuk hasil sintesis sisik ikan kakap tersebut adalah hydroxyapatite (HA) dengan rasio  $Ca/P=1,67$ . Dalam implementasi biokomposit dengan matriks yang dibuat dari bioplastik dan material penguat serbuk HA yang disintesis dari sisik ikan kakap, berdasarkan hasil XRD dan FTIR

spectra kedua hasil pengujian tersebut mengindikasikan secara jelas bahwa serbuk yang ada dalam biokomposit tersebut adalah HA. Hal ini diperkuat indikasinya ketika spectra tersebut dibandingkan dengan spectra XRD produk standar HA: JCPDS 9-0432 yang merepresentasikan Kristal HA fase tunggal ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ ). Sedangkan pada biokomposit dimana bioplastik berperan sebagai matriksnya, hasil FTIR komposit yang disajikan pada Gambar 3 menunjukkan secara jelas adanya campuran bioplastik dan partikel HA yang bersifat keras. Bioplastik diindikasikan dengan spectra FTIR dengan puncak tumpul melebar. Puncak gugus O-H berada pada  $3417\text{ cm}^{-1}$  dan  $1635\text{ cm}^{-1}$  serta puncak gugus C-O-C dalam ring glucopyranose pada  $1042\text{ cm}^{-1}$ . Sementara itu, HA ditunjukkan oleh puncak gugus O-H pada  $3479\text{ cm}^{-1}$  dan  $1612\text{ cm}^{-1}$  serta dual  $\text{PO}_4^{3-}$  pada  $1065$  dan  $987\text{ cm}^{-1}$ , dan triple  $\text{PO}_4^{3-}$  pada  $601$ ,  $570$  dan  $524\text{ cm}^{-1}$ . Puncak-puncak tersebut semakin tajam dan menjulang ketika komposisi campuran matriks semakin sedikit atau porsi HA semakin besar. Berdasarkan hasil uji FTIR ini juga mengindikasikan bahwa puncak O-H dari kedua material penyusun biokomposit tersebut yaitu bioplastik dan HA tidak berubah setelah dicampur. Hal ini menunjukkan tidak adanya interaksi ikatan hydrogen antara grup hydroxyl bioplastik maupun hydroxyl dari Kristal apatite serbuk HA. Dengan kata lain, kedua material tersebut tidak memiliki ikatan kuat satu sama lainnya.



Gambar 3. FTIR Biokomposit [nHA/Bioplastik]



Gambar 4. DTS (Diametral Tensile Strength) dan gambar mikro biokomposit pada berbagai variasi komposisi

Berdasarkan hasil uji DTS menunjukkan bahwa semakin besar porsi HA dalam matriks, nilai DTS semakin besar, meskipun pada biokomposit dengan porsi HA 20% dan 40% justru nilai DTSnya lebih rendah dari pada nilai DTS specimen tanpa HA. Kenaikan nilai DTS ini mencapai puncaknya pada biokomposit dengan kandungan HA 60%w sebesar 2,7 MPa dan kemudian menurun pada specimen dengan kandungan HA 80%w. Penurunan nilai DTS pada porsi HA besar ini kemungkinan disebabkan oleh tidak adanya ikatan gugus O-H antara HA dan

bioplastik dan adanya kecenderungan partikel HA mentriger terjadinya retakan kecil melalui sisi-sisi partikel. Hal yang menarik adalah nilai DTS pada biokomposit dengan kandungan HA 20%w dan 40%w justru lebih rendah dari pada yang tanpa HA. Jika struktur mikro pada specimen yang hanya berisi bioplastik dibandingkan dengan biokomposit 80%w HA disini nampak jelas bahwa partikel HA masih memiliki peran penting ikut menyangga beban mekanik yang diberikan dan nilai DTS-nya masih lebih tinggi dari pada DTS-nya bioplastik.

Namun dalam konteks aplikasi medic seperti untuk scaffold, kekuatan mekanik seperti DTS tidak begitu penting karena scaffold hanya berfungsi sebagai media yang menjembatani tumbuhnya tulang baru. Keberadaan partikel HA dalam biokomposit ini penting karena sifatnya yang bioaktif dan biokonduktif memungkinkan tulang tumbuh menyatu dengan biokomposit ini.

## KESIMPULAN

Matriks penting sebagai perekat material penguat yang berbentuk serbuk jika serbuk tersebut tidak boleh berubah fasenya pada proses pembentukan karena suhu proses. Matriks yang dibuat dari pati ketela pohon (*cassava starch*) ini berpotensi sebagai matriks biokomposit yang berbasis hydroxyapatite untuk aplikasi scaffold jaringan keras dengan proses suhu ruang. Meskipun antara partikel HA dan bioplastik tidak terjadi ikatan kimia yang ditunjukkan oleh tidak adanya ikatan hydroxyl HA dan hydroxyl bioplastik. Namun demikian, kekuatan yang ditunjukkan oleh nilai DTS telah memenuhi kebutuhan kekuatan untuk aplikasi scaffold.

## DAFTAR PUSTAKA

- Muhammad Akram, Rashid Ahmed, Imran Shakir, Wan Aini Wan Ibrahim, Rafaqat Hussein, 2014, Extracting Hydroxyapatite and Its Precursor from Natural Resources, *Journal of Material Science*, 49, 1461-1475.
- M.K. Herliansyah, E. Pujianto, M. Hamdi, A. Ide-Ektessabi, M.W. Wildan, and A.E. Tontowi, "Preparation and Characterization of Natural Hydroxyapatite: Study of X-ray Diffraction Result from Bovine Bone Hydroxyapatite and Natural Gypsum Hydroxyapatite", *Proceeding of International Conference on Product*



- Design and Manufacture 2006*, Department of Mechanical Engineering, Gadjah Mada University, Indonesia, 2006.
- M.K. Herliansyah, D.A. Nasution, M. Hamdi, A. Ide-Ektessabi, M.W. Wildan, and A.E. Tontowi, "Preparation and Characterization of Natural Hydroxyapatite: A Comparative Study of Bovine Bone Hydroxyapatite and Hydroxyapatite from Calcite", *Materials Science Forum* Vol. 561-565, pp.1441-1444, 2007.
- J.H.G. Rocha, A.F. Lemos, S. Kannan, S. Agathopoulos, and J.M.F. Ferreira, "Hydroxyapatite Scaffolds Hydrothermally Grown from Aragonitic Cuttlefish Bones", *Journal of Material Chemicals.*, 15, pp. 5007–5011, 2005.
- H. Ivankovic, G.G. Ferrer, E. Tkalcec and M. Ivankovic, "Preparation of Highly Porous Hydroxyapatite Ceramics from Cuttlefish Bone", *Advances in Science and Technology*, Vol.49, Trans Tech Publications, Switzerland, pp.142-147, 2006.
- E.M. Rivera, M. Araiza, W. Brostow, V.M. Castaño, J.R. Díaz-Estrada, R. Hernández, and J.R. Rodríguez, "Synthesis of hydroxyapatite from eggshells", *Materials Letters*, 41, pp.128–134, 1999.
- S. Sasikumar, and R. Vijayaraghavan, "Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite from Egg Shells by Combustion Method", *Trends Biomaterial Artificial Organs*, 19, pp.70-73, 2006.
- S.J. Lee and S.H. Oh, "Synthesis of Biocompatible Calcium Phosphate Powders by Using an Eggshell", *Bioceramics* 15, ISBN=0-87849-911-3, KEM - Key Engineering Materials, Volume 240-242, ISSN=1013-9826
- K.S. Vecchio, X. Zhang, J.B. Massie, M. Wang, and C.W. Kim, "Conversion of bulk seashells to biocompatible hydroxyapatite for bone implants", *Acta Biomaterialia* 3, pp. 910–918, 1997.
- Yi-Cheng Huang, Pei-Chi Hsiao, Huey-Jine Chai, 2011, Hydroxyapatite Extracted from Fish Scale: Effects on MG63 Osteoblast-like Cells, *Ceramics International*, 37, pp.1825-1831.
- M. Sivakumar, T.S.S. Kumart, K.L. Shantha, and K.P. Rao, 1996, "Development of Hydroxyapatite Derived from Indian Coral", *Biomaterials* 17, pp.1709-1714.

- A.E. Tontowi, I.D. Ana dan W. Siswomihardjo, "Pengembangan dan Pembuatan Material Bioaktif Menggunakan Gypsum Kulon Progo sebagai Matrial Restorasi Kerusakan Tulang", *Laporan Penelitian RUT XII*, KMNRT, 2006.
- E. Pujiyanto, A.E., Tontowi, W. Siswomihardjo dan I.D. Ana, "Perbandingan Karakteristik Hydroxyapatite Hasil Sintesa Gypsum Kulon Progo dan Tasik Malaya dengan Biopex", *Jurnal Teknik*, FT UNS, 2005.
- S. Furuta, H. Katsuki and S. Komarneni, "Porous Hydroxyapatite Monoliths from Gypsum Waste", *Journal of Material Chem.*, No.8, pp.2803-2806, 1998.
- H. Katsuki, S. Furuta and S. Komarneni, "Microwave versus Conventional Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystal from Gypsum", *Journal of American Ceramics Society*, Vol.87, No.8, pp.2257-2259, 1998.
- D. Nasution, Pembuatan Hydroxyapatite dari Calcite Gunung Kidul dan Karakterisasinya", *Tesis S2*, Jurusan Teknik Mesin FT UGM, Yogyakarta, 2006.
- A.E. Tontowi, Arif Budiman, Ngakan Timur Antara, Rahadian Magetsari, Hendrawan Judianto, 2009, Miniplant Hydroxyapatite Sintesis Calcite Gunung kidul untuk Aplikasi Medik, laporan Penelitian, Rusnas DP2M DIKTI.
- Arash Hanifi and Mohammad Hossein Fathi, 2008, Bioresorbability Evaluation of Hydroxyapatite Nanopowders in a Simulated Body Fluid medium, *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 4 (2), pp.141-148.
- Jafar Ai, Mostafa Rezaei-Tavirani, Esmaeil Biazar, Saeed Heidari K., Rahim Jahandideh, 2011, Mechanical Properties of Chitosan-Starch Composite Filled Hydroxyapatite Micro-and Nanopowders, *Journal of Nanomaterials*, Vol.2011., pp.1-5.
- Maisara S.M. Arsad, Pat M.Lee, Lee kong Hung, 2011, Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles and  $\beta$ -TCP Particles, *Proceeding of 2<sup>nd</sup> International Conference on Biotechnology and Food Science*, pp.184-188.
- E.Tsuruga et.al., 1997, Pore Size of Porous Hydroxyapatite as The Cell-substratum Controls BMP-induced Osteogenesis, *Journal of Biochemistry*, 121 (2), pp.317-324.
- Maria A. Lopes, Fernando J. Monteiro, Jose D. Santos, 1999, Glass-reinforced

- hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics, *Biomaterials*, 20, pp.2085-2090.
- A.E.Tontowi, "Selective Laser Sintering and The Possibility of Processing Bioceramic Materials", *Proc. The 4<sup>th</sup> International Seminar on Biomaterial*, AUN/SEED-Net, 2-3 August 2004, Universiti Sains Malaya, Penang, Malaysia, 2004.
- J. Sediarto dan A.E. Tontowi, "Sintering Hydroxyapatite", *Prosiding Seminar Nasional ke-13 'Perkembangan Riset dan Teknologi*, Pusat Studi Ilmu Teknik UGM, Yogyakarta, 2007.
- A.E. Tontowi, 2008, *Laser Sintering: Teori, Simulasi Numerik dan Eksperimen*, Gajah Mada Press.
- Chengtie Wu, Yongxiang Luo, Gianaurelio Cuniberti, Yin Xiao, Michael Gelinsky, 2011, Three-dimensional Printing of Hierarchical and Tough Mesoporous Bioactive Glass Scaffolds with a Controllable Pore Architecture, Excellent Mechanical Strength and Mineralization Ability, *Acta Biomaterialia*, 7, pp.2644-2650.
- Suzana Balgova, Martin Palou, Jaromir Wasserbauer, Gabriela Lutisanova, Jana Kozankova, 2013, preparation, Characterization and in vitro bioactivity of Polyvinyl Alcohol-hydroxyapatite Biphasic Membranes, *Acta Chimica Slovaca*, Vol.6, No.1, pp.8-14.
- Yusong Pan and Dangsheng Xiong, 2010, Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/polyvinyl alcohol gel composites, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.*, Ed. June 2010, Volume 25, Issue 3, pp 474-478.
- So Hee Park, Sung Hee Park, Dae Sung park, yun Gyeong kang, ji Won Shin, Hyung Keun kim, Taek Rim Yoon, Jung Woog Shin, 2013, Characterization of a hybrid Bone Substitute Composed of Polylactic acid tetrapod Chips and Hydroxyapatite Powder, *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 10, No.2, pp.71-76.
- D. Renteria-Zamarron, D.A.Cortes-Hernandez, I. Bretado-Aragon, W. Ortega-Lara, 2009, Mechanical Properties and Apatite-forming Ability of PMMA bone Cements, *Materials and Design*, 30, pp.3318-3324.
- Mehdi Kazemzadeh Narbat, Mehran Solati Hashtjin, Mohammad Pazouki, 2006,

Fabrication of Porous Hydroxyapatite-Gelatin Scaffolds Crosslinked by Glutaraldehyde for Bone tissue Engineering, Iranian journal of Biotechnology, Vol.4, No.1, pp.54-60.

Nikpour, M.R., Rabiee, S.M., and Jahanshahi, M., 2012, Synthesis and characterization of hydroxyapatite/chitosan nanocomposite materials for medical engineering applications, *Composite*, Part B., **43**, pp.1881-1886

Fengwei Xie, long Yu, Bing Su, Peng Liu, Jun Wang, Hongshen Liu, Ling Chen, 2009, Rheological Properties of Starches with Different Amylose/Amylopectin Ratios, *Journal of Cereal Science*, 49, pp.371-377.

D.R.Lu, C.M.Xiao, S.J., Xu, 2009, Starch-based Completely Biodegradable Polymer Materials, *Express Polymer Letter*, Vol.3, No.6, pp.366-375.

Alva E. Tontowi, Dian P. Perkasa, Abajaidun Mahulauw and Erizal, 2014, Experimental Study on NanoBiocomposite of [nHA/Bioplastic] for Building a Porous Block Scaffold, *Proceeding of The 3th International Conference NANOCON014*, Pune, India.