

Pembuatan Biokompatibel Komposit dari Nano Hidroksiapatit Berbahan Dasar Cangkang Keong Sawah (*Pila ampullacea*) dengan Kombinasi Biopolimer PVA (*Polyvinyl Alcohol*) sebagai Bahan Dasar Pembuatan *Suture Anchor*

Yasmin Inayah¹⁾, Agnes Surya Putri Anggraeni²⁾, dan Achmad Dwitama Karisma^{3*)}

^{1,2,3} Departemen Teknik Kimia Industri, Fakultas Vokasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 60111, Indonesia

*) Corresponding author: dwitama@its.ac.id

Abstract

Repair of supraspinatus tendon tears in the rotator cuff is using a suture anchor. Recently, biodegradable suture anchors have been developed to overcome the problems caused by metal materials. Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] or HAp is a bioceramic calcium phosphate that has similarities with bone minerals. The synthesis of HAp by precipitation method uses precursors calcium and phosphate, such as calcium hydroxide [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] and phosphoric acid [H_3PO_4]. Calcium hydroxide can be obtained from rice snail shells due to its almost entirely calcium carbonate composition. HAp is usually combined with polymers such as Poly(vinyl Alcohol) (PVA) as a composite to overcome the limitations of its mechanical properties. This study aims to determine the combination effect of HAp and PVA of the composite as a basic material for suture anchor. The variable is the mixing ratio of PVA:HAp, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1. The characterization results of HAp synthesis showed that the rice snail shells can be used as raw material for HAp synthesis. The mechanical test results show that increasing the concentration of PVA will higher the mechanical properties of the composite. The most optimal results are in variable 9:1 with Tensile Strength 10.06 N/mm², Max Force 107.6 N, and Elongation 128.08%.

Abstrak

Perbaikan robekan tendon supraspinatus pada rotator cuff dilakukan dengan menggunakan suture anchor. Baru-baru ini, suture anchor berbahan biodegradable mulai dikembangkan untuk mengatasi permasalahan akibat penggunaan bahan logam. Hidroksiapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] atau HAp merupakan biokeramik kalsium fosfat yang memiliki kemiripan dengan mineral tulang. Sintesis HAp dengan metode presipitasi menggunakan prekursor kalsium dan fosfat, seperti kalsium hidroksida [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] dan asam fosfat [H_3PO_4]. Kalsium hidroksida dapat diperoleh dari cangkang keong sawah dikarenakan hampir seluruh komposisinya merupakan kalsium karbonat. HAp biasanya dikombinasikan dengan polimer seperti Poly(vinyl Alcohol) (PVA) sebagai komposit untuk mengatasi keterbatasan sifat mekaniknya. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari kombinasi pencampuran HAp dan PVA terhadap komposit yang dihasilkan sebagai bahan dasar pembuatan suture anchor. Variabel yang digunakan dalam penelitian ini yaitu rasio pencampuran PVA:HAP dengan rasio pencampuran, yaitu 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1. Hasil karakterisasi sintesis Hap menunjukkan cangkang keong sawah dapat digunakan sebagai bahan baku sintesis HAp. Hasil uji mekanik menunjukkan semakin meningkatnya konsentrasi PVA maka sifat mekanik komposit semakin tinggi. Hasil yang paling optimal pada variabel 9:1 dengan Tensile Strength 10,06 N/mm², Max Force 107,6 N, dan Elongation 128,08%.

Kata kunci: Composite, Hydroxyapatite, Poly Vinyl Alcohol, Rice Snail Shell, Suture Ancho

PENDAHULUAN

Rotator cuff adalah sekelompok tendon pada bahu dengan fungsi utama menstabilkan dan menunjang pergerakan sendi bahu. Tendon *supraspinatus* merupakan tendon pada *rotator cuff* yang paling sering mengalami cedera akibat gerakan *overhead* dalam pekerjaan atau aktivitas olahraga maupun faktor usia. Penderita akan merasakan nyeri bahu terus menerus saat beristirahat (terutama saat malam hari) dan semakin parah saat mengangkat bahu [1]. Bahkan salah satu jenis cedera *supraspinatus* yaitu *supraspinatus tendositis* dari tahun ke tahun terus meningkat, di Inggris 14%, di Belanda 12% dan di Indonesia hampir 20% dari jumlah penduduk [2].

Teknik yang populer untuk perbaikan *rotator cuff* adalah dengan penggunaan *suture anchor* yang berfungsi untuk menyambungkan kembali jaringan ke tulang dengan membentuk titik fiksasi yang kuat, stabil, cepat, dan efisien pada bedah terbuka dan bedah artroskopi [3]. Kebutuhan akan *suture anchor* memiliki potensi di masa yang akan datang dengan percepatan pertumbuhan industri sebesar 5,62% tiap tahunnya [4]. *Suture anchor* yang digunakan pertama kali terbuat dari logam dikarenakan memiliki resistensi yang besar terhadap kekuatan tarikan dan terbukti efektif dengan rekam jejak fiksasi yang stabil. Namun penggunaannya membuat proses penilaian hasil pasca operasi menjadi sulit dikarenakan logam akan mengubah sinyal MRI serta dapat menyebabkan *chondral damage* (kerusakan tulang rawan) [4]. Banyak penelitian telah dilakukan dengan tujuan memaksimalkan fungsi *anchor screw* dengan variasi bentuk dan sifat material untuk mengoptimalkan kinerja. Bahan pembuatan yang diinginkan saat ini adalah bahan yang dapat terurai secara hayati (*biodegradable*) untuk mengatasi masalah *anchor screw* dari bahan logam [5]. Penggunaan *anchor* yang terbuat dari polimer *biodegradable* akan diganti dengan tulang dari waktu ke waktu seiring dengan degradasi sehingga menyederhanakan operasi revisi. Bahan-bahan ini juga menimbulkan lebih sedikit reaksi yang merugikan secara *in vivo* [6].

Komposit dari kombinasi biopolimer dan biokeramik merupakan bahan perancah tulang yang baik. Bahan biokeramik memiliki biokompatibilitas dan konduktivitas tulang yang baik namun memiliki kelemahan berupa kerapuhan yang besar dan ketangguhan yang rendah sehingga perlu dikombinasi dengan biopolimer. Hidroksiapatit adalah biokeramik kalsium fosfat yang paling stabil dan paling tidak larut pada suhu tubuh, dengan rasio stoikiometri $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ 1,67, yang sangat mirip dengan tulang [7]. Hidroksiapatit memiliki biokompatibilitas yang tinggi, bioaktivitas, tidak beracun, dan juga mampu meningkatkan sifat mekanik perancah [8]. Hidroksiapatit dapat disintesis dengan menggunakan bahan alami yang mengandung banyak kalsium seperti cangkang keong sawah. Cangkang keong sawah merupakan sumber kalsium alami dan keberadaannya berlimpah di area persawahan [9]. Komposisi pada cangkang keong sawah hampir seluruhnya merupakan kalsium karbonat dengan rendemen 93,438% [10]. Sintesa hidroksiapatit dapat dilakukan dengan proses kering (padat dan mekanokimia) atau proses basah (Sol-gel, hidrotermal, dan presipitasi kimia) [11]. Metode basah merupakan metode pembuatan hidroksiapatit yang umum digunakan karena sederhana dan dapat menghasilkan serbuk hidroksiapatit yang sebagian besar amorf [12].

Walaupun Hidroksiapatit merupakan biomaterial yang paling banyak digunakan karena memiliki komposisi yang mirip dengan mineral tulang, bahan biomimetik ini memiliki sifat mekanik yang buruk, seperti kekuatan tarik dan tekan yang rendah, sehingga kurang ideal untuk rekayasa jaringan tulang [13]. Komposit hidroksiapatit dengan polimer sintetik biokompatibel dapat meningkatkan sifat mekanik dan biokompatibel hidroksiapatit [8]. Di antara banyak perancah berbasis polimer yang telah dipelajari *Poly(Vinyl Alcohol)* dikenal memberikan stabilitas mekanik (*tensile strength* dan *elongation*), fleksibilitas, dan kinetika degradasi lambat dibandingkan dengan perancah yang terbuat dari polimer alam lain serta memiliki biaya rendah dan mudah diproses [14].

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). Hidroksiapatit yang berhasil disintesis selanjutnya akan dibentuk menjadi komposit dengan menambahkan *Poly(Vinyl Alcohol)* (PVA). Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah rasio pencampuran PVA:HAp sebesar 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1. Hasil sintesis HAp akan dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan FTIR, dan komposit yang dihasilkan akan diuji kekuatan mekaniknya melalui uji *tensile strenght*, *elongation*, dan *max force* untuk mengetahui kekuatan komposit hasil campuran PVA:HAp. Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah mengetahui pengaruh rasio pencampuran PVA:HAp terhadap komposit yang dihasilkan sebagai bahan baku pembuatan *suture anchor*.

METODELOGI

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah Cangkang Keong Sawah, *Poly(Vinyl Alcohol)– Fully Hydrolyzed* (Sigma-Aldrich), Aquadest, H_3PO_4 85% (Merck), dan Gas Nitrogen. Sedangkan, peralatan yang digunakan adalah *hotplate*, *stirrer*, *sonicator bath*, Oven, *aluminium foil*, *furnace*, dan alat sintesis Hidroksiapatit yang terdiri dari sonikator, *water bath*, buret, labu leher tiga, serta kondensor.

Sintesis Nano Hidroksiapatit Metode Presipitasi

Cangkang keong sawah yang telah dibersihkan dan dikeringkan pada suhu ruang dihancurkan hingga halus. Setelah itu dilakukan proses kalsinasi pada suhu $1000^\circ C$ selama 8 jam.



CaO hasil kalsinasi ditambahkan dengan Aquadest mendidih dan H_3PO_4 pada alat sintesis dengan suhu *water bath* $80^\circ C$ dan sonikator 100%. Setelah itu, larutan diaduk pada kecepatan 30 rpm selama 30 menit pada suhu $50^\circ C$. Hasil presipitasi dicuci sebanyak 3kali dan dikeringkan dalam oven pada suhu $110^\circ C$ selama 3 jam kemudian disintering pada suhu $800^\circ C$ selama 6 jam.



Karakterisasi Sintesis Hidroksiapatit

Untuk mengetahui karakteristik dari Hidroksiapatit berbahan dasar Cangkang Keong Sawah dilakukan XRD di Departemen Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember dengan rentang pemindaian $2\theta = 10-100^\circ$ dan *step size* $0,017^\circ$ untuk mengetahui struktur kristal dan FT-IR di Departemen Teknik Kimia Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember dengan panjang frekuensi dari 800 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} untuk mengetahui struktur kimia.

Pembuatan Komposit PVA-HAp

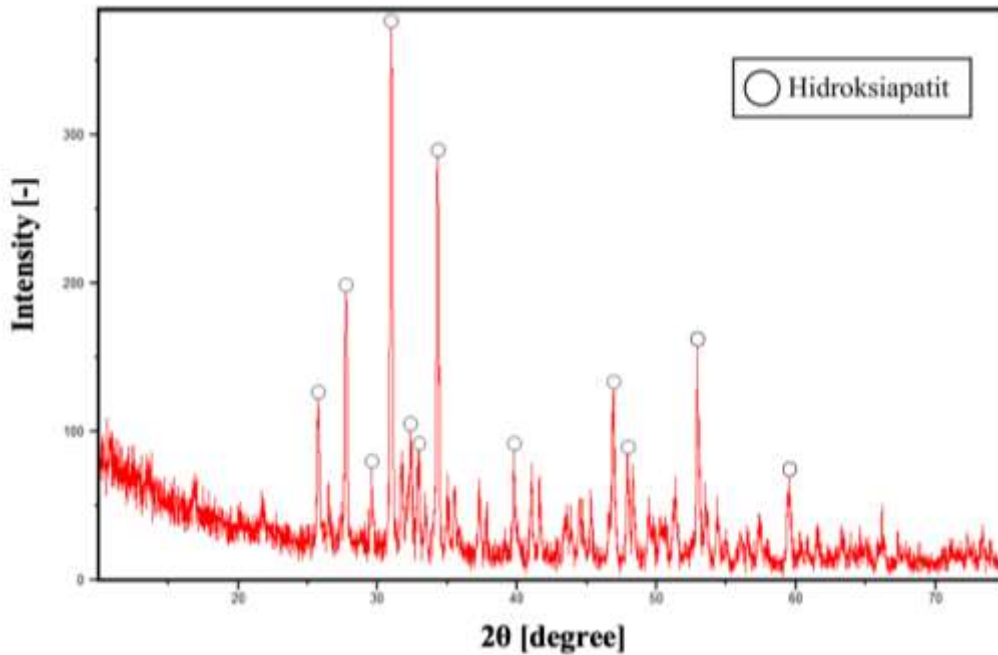
HAp hasil sintesis ditambahkan dengan *Poly Vinyl Alcohol* dengan rasio perbandingan berat PVA:HAp yaitu 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1. Setelah itu ditambahkan *Aquadest* mendidih dan diaduk dengan kecepatan 80 rpm selama 2 jam pada suhu $60^\circ C$. Setelah itu, campuran dicetak dan didiamkan pada suhu ruang selama 24 jam kemudian dikeringkan pada suhu $110^\circ C$ selama 45 menit.

Sifat Mekanik Komposit PVA-HAp

Untuk mengetahui persen *elongation*, *max force*, dan *tensile strenght* dari komposit yang dibuat dilakukan uji mekanik di departemen Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember dengan Servo Control Material Testing Machine HT mengikuti ASTM D3039.

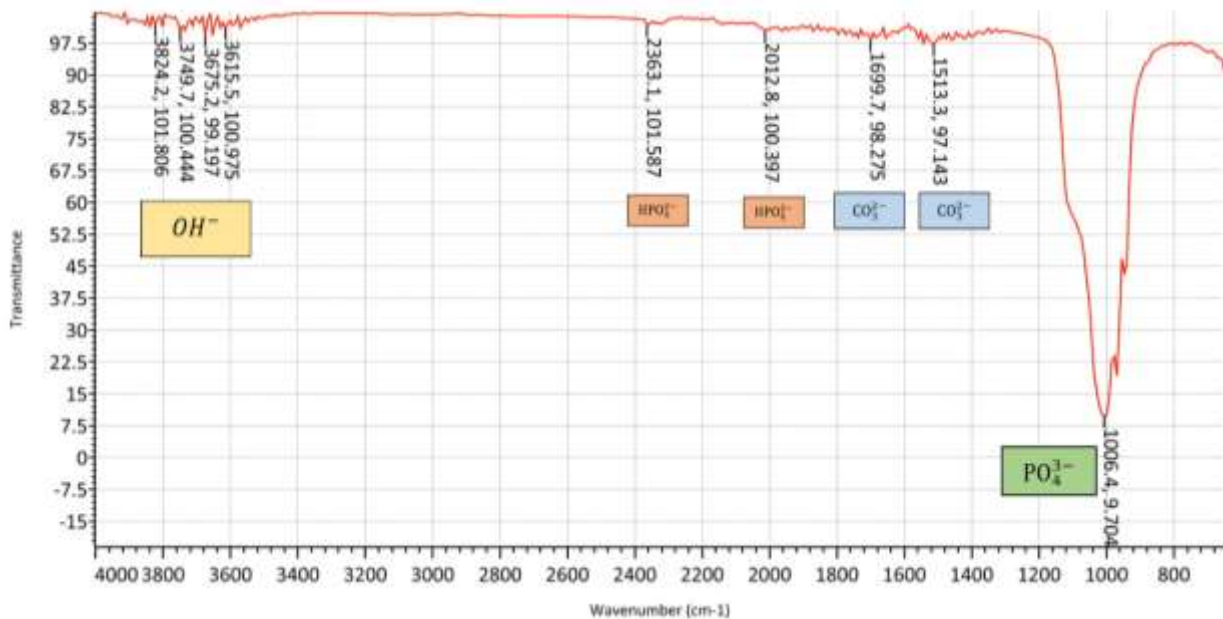
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Hidroksiapatit



Gambar 1. Hasil Analisis XRD HAp Cangkang Keong Sawah berdasarkan JCPDS 09-0432

Berdasarkan standar hidroksiapatit pada JCPDS nomor 09-0432, tiga puncak utama HAp pada intensitas 211, 112, dan 300 adalah pada $2\theta = 31,85^\circ$; $32,31^\circ$; dan $32,95^\circ$. Hasil karakterisasi XRD didapatkan tiga puncak utama yaitu pada $2\theta = 30,94^\circ$; $31,03^\circ$; $34,24^\circ$ yang mana nilai dari hasil ini sesuai dengan standar JCPDS 09-0432. Nilai kristalinitas HAp hasil sintesis dihitung dengan metode Landi dan didapatkan nilai kristalinitas sebesar 73,37% [15]–[18].



Gambar 2. Hasil Analisis FT-IR HAp Cangkang Keong Sawah

Karakterisasi gugus kimia yang paling khas dalam spektrum FTIR HAp yang disintesis adalah gugus PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-} , dan HPO_4^{2-} . Gugus PO_4^{3-} membentuk puncak pada *wavenumber* 1006 cm^{-1} . Gugus CO_3^{2-} membentuk pada 1513 dan 1699 cm^{-1} . Gugus OH^- membentuk puncak pada 3615 , 3675 , 3749 dan 3824 cm^{-1} . Gugus HPO_4^{2-} membentuk puncak pada 2012 dan 2363 cm^{-1} . Adanya keempat gugus tersebut menunjukkan bahwa hasil sintesis merupakan partikel senyawa hidroksiapatit [19]–[21].

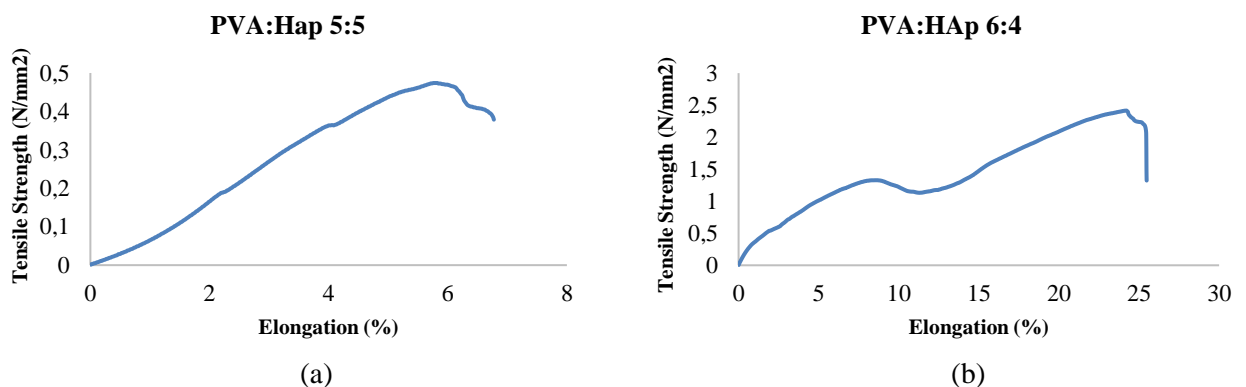
Sifat Mekanik Komposit

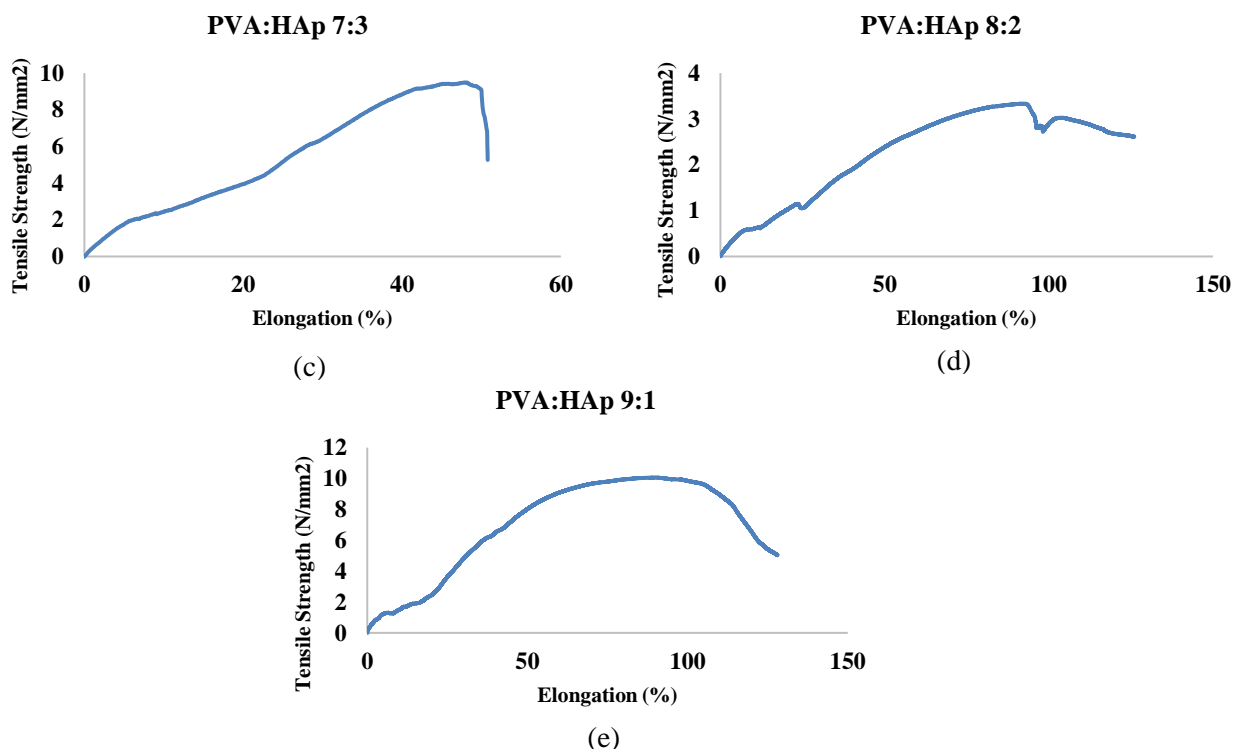
Pemilihan rasio perbandingan PVA:HAp sebesar 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1 didasarkan pada penelitian oleh Hartatiek *et.al*, pada tahun 2021 mengenai komposit PVA/Hidroksiapatit menggunakan variabel serupa dengan hasil terbaik didapatkan pada variabel 7:3 [22]. Selain itu kekuatan mekanik, morfologi dari komposit juga dapat dimanipulasikan menggunakan variabel tersebut, dikarenakan ikatan silang kimia dari polimer PVA yang juga memberikan pengaruh kepada kekuatan mekanik komposit [23].



Gambar 3. Hasil Komposit PVA:HAp (a) 5:5 (b) 6:4 (c) 7:3 (d) 8:2 dan (e) 9:1

Untuk mengetahui kekuatan struktur dari komposit campuran PVA/HAp maka perlu adanya uji *mechanical strenght* dengan parameter uji yaitu *tensile strength*, *elongation*, dan *max force*. Kemudian didapat hasil pengujian tarik dengan tegangan dan regangan yang dapat dilihat pada **Gambar 4.**, dengan rasio PVA dan HAp sebesar 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1 berikut:





Gambar 4. Grafik *Tensile Strength* (N/mm²) vs *Elongation* (%) Variabel PVA:HAp (a) 5:5 (b) 6:4 (c) 7:3 (d) 8:2 dan (e) 9:1

Pada **Gambar 4.** terlihat kekuatan tarik komposit PVA/Hap (*Tensile Strength*) meningkat seiring dengan bertambahnya komposisi PVA, dengan hasil tertinggi sebesar 10,06 N/mm² pada variabel PVA:HAp sebesar 9:1. Kekuatan tarik akan meningkat seiring dengan bertambahnya komposisi PVA, namun akan mengalami penurunan akibat sifat surfaktan ringan dan viskoelastisitas PVA yang mengarah pada stabilisasi rongga udara dan membuatnya sulit untuk dihilangkan, juga pengepakan yang tidak teratur berkontribusi pada peningkatan koneksi antar lapisan dan interaksi ikatan silang antara fase yang berbeda [24].

Jumlah tegangan antarmuka pada bahan pengisi dan polimer merupakan faktor dominan yang menentukan variasi sifat tarik komposit dengan konsentrasi bahan pengisi. Pada berat pengisi yang lebih rendah, transfer beban ke bagian dalam rendah, yang meningkatkan sifat tarik [25]. PVA yang meningkatkan transfer beban dari matriks polimer ke fase pemaksaan penguat [26]. Oleh karena itu, komposit dengan komposisi PVA yang lebih tinggi menunjukkan kekuatan tarik yang kuat dan elastisitas tinggi [27]. Selain itu partikel PVA yang tersebar merata menyebabkan sifat mekanik dan magnetik cenderung lebih stabil [24].

Tabel 1. Perbandingan *Tensile Strength* (N/mm²) vs *Max Force* vs *Elongation* Setiap Variabel

No.	Rasio PVA : HAp	<i>Tensile Strength</i> (N/mm ²)	<i>Max Force</i> (N)	<i>Elongation</i> (%)
1	5:5	0,47	5,4	6,77
2	6:4	2,42	22,1	25,48
3	7:3	9,49	35,7	50,76
4	8:2	3,33	55,2	126,03
5	9:1	10,06	107,6	128,08

Suture anchor harus dapat menahan beban minimal 100 N untuk aplikasi pada pergelangan kaki dan berkisar antara 10 N hingga 60 N untuk tipe *knotless suture*, memiliki persen *elongation* minimal berkisar antara 5-15% dan *tensile strength* berkisar antara 2 hingga 12 N/mm² [6], [8], [28], [29]. Dari **Tabel 1.** dapat diketahui bahwa komposit PVA:HAp dengan variabel 5:5 tidak memenuhi syarat sedangkan pada variabel 6:4, 7:3, 8:2, dan 9:1 telah memenuhi syarat sifat mekanik *suture anchor*. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa komposit dari Nano Hidroksiapatit berbahan dasar cangkang keong sawah dan *Poly(Vinyl Alcohol)* dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *suture anchor*.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa

1. Cangkang keong sawah dapat digunakan sebagai bahan baku sintesis hidroksiapatit ditunjukkan dari hasil uji XRD yaitu terdapat tiga puncak utama pada $2\theta = 30,94^\circ$; $31,03^\circ$; $34,24^\circ$ yang sangat mendekati nilai standar hidroksiapatit (JCPDS nomor 09-0432) dan hasil uji FT-IR yang menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-} , dan HPO_4^{2-} yang menjadi ciri khas Hidroksiapatit.
2. Pengaruh variasi pencampuran PVA:HAp pada komposit diketahui melalui uji mekanik yang terdiri atas *tensile strength*, *elongation*, dan *max force*. Pada uji kuat tarik, kuat tekan, hingga *elongation* didapatkan semakin berkurangnya konsentrasi HAp atau meningkatnya konsentrasi PVA maka tegangan tarik, kuat tekan, dan *elongation* semakin tinggi, namun tegangan tarik mengalami penurunan ketika gaya yang diberikan melebihi dari kekuatan komposisi maksimum dari komposit. Hal ini akibat sifat surfaktan ringan dan viskoelastisitas PVA, yang mengarah pada stabilisasi rongga udara dan membuatnya sulit untuk dihilangkan, juga pengepakan yang tidak teratur Hasil uji mekanik yang paling optimal yaitu pada pencampuran rasio 9:1.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih kami tujukan 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

- [1] C. H. Cho, K. C. Bae, and D. H. Kim, "Biomaterials used for suture anchors in orthopedic surgery," *CiOS Clin. Orthop. Surg.*, vol. 13, no. 3, pp. 287–292, 2021, doi: 10.4055/cios20317.
- [2] Y. A. Sanjaya, F. L. Sari, and A. Taufiqurrohmah, "TENDINITIS SUPRASPINATUS PADA IBU USIA 59 TAHUN : SEBUAH LAPORAN KASUS," *Ilm. Maksitek*, vol. 7, no. 3, 2022.
- [3] L. E. Visscher, C. Jeffery, T. Gilmour, L. Anderson, and G. Couzens, "The history of suture anchors in orthopaedic surgery," *Clin. Biomech.*, vol. 61, no. November 2018, pp. 70–78, 2019, doi: 10.1016/j.clinbiomech.2018.11.008.
- [4] S. Chaudhry, K. Dehne, and F. Hussain, "A review of suture anchors," *Orthop. Trauma*, vol. 33, no. 4, pp. 263–270, 2019, doi: 10.1016/j.mporth.2016.12.001.
- [5] C. Z. Jin, J. H. Roh, and B. H. Min, "Posterior Cruciate Ligament Reconstruction With a Single-Sling Technique Using a Tibialis Anterior Tendon Allograft," *Arthrosc. - J. Arthrosc. Relat. Surg.*, vol. 23, no. 3, pp. 323.e1-323.e4, 2007, doi: 10.1016/j.arthro.2006.07.029.
- [6] X. Y. Cao *et al.*, "Long-term study on the osteogenetic capability and mechanical behavior of a new resorbable biocomposite anchor in a canine model," *J. Orthop. Transl.*, vol. 21, no. December 2019, pp. 81–90, 2020, doi: 10.1016/j.jot.2019.12.008.
- [7] G. Rh. Owen, M. Dard, and H. Larjava, "Hydroxyapatite/beta-tricalcium phosphate biphasic

- ceramics as regenerative material for the repair of complex bone defects,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 106, no. 6, pp. 2493–2512, 2018, doi: 10.1002/jbm.b.34049.
- [8] R. Sadykov, D. Lytkina, K. Stepanova, and I. Kurzina, “Synthesis of Biocompatible Composite Material Based on Cryogels of Polyvinyl Alcohol and Calcium Phosphates,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 16, 2022, doi: 10.3390/polym14163420.
- [9] E. Edrizal and E. Desnita, “Pengaruh Cangkang Keong Sawah (*Pila Ampullacea*) Terhadap Pembentukan Tulang Baru (Remodeling Tulang),” *Heal. Med. J.*, vol. 2, no. 2, pp. 42–51, 2020, doi: 10.33854/heme.v2i2.559.
- [10] M. Sundalian, S. G. Husein, and N. K. D. Putri, “Review: Analysis and benefit of shells content of freshwater and land snails from gastropods class,” *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 508–517, 2022, doi: 10.33263/BRIAC121.508517.
- [11] R. Kumar and S. Mohanty, “Hydroxyapatite: A Versatile Bioceramic for Tissue Engineering Application,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, no. 12, pp. 4461–4477, 2022, doi: 10.1007/s10904-022-02454-2.
- [12] A. R. Noviyanti, Haryono, R. Pandu, and D. R. Eddy, “Cangkang Telur Ayam sebagai Sumber Kalsium dalam Pembuatan Hidroksiapatit untuk Aplikasi Graft Tulang,” *Chim. Nat. Acta*, vol. 5, no. 3, pp. 124–131, 2017.
- [13] A. Thurzo *et al.*, “Fabrication and In Vitro Characterization of Novel Hydroxyapatite Scaffolds 3D Printed Using Polyvinyl Alcohol as a Thermoplastic Binder,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 23, 2022, doi: 10.3390/ijms232314870.
- [14] D. Coelho, A. Sampaio, C. J. S. M. Silva, H. P. Felgueiras, M. T. P. Amorim, and A. Zille, “Antibacterial Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Enzymatic Synthesized Poly(catechol) Nanofibrous Midlayer Membrane for Ultrafiltration,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 33107–33118, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09068.
- [15] E. Hartati, D. Setiawan, and Y. B. Yuliyati, “Sintesis Dan Karakterisasi Hidroksiapatit (Hap) Untuk Bahan Pengikat Tungstat Dalam Sistem Generator 188w/188re,” *J. Sains dan Teknol. Nukl. Terap.*, vol. 15, no. 2, pp. 55–68, 2014.
- [16] Bambang Sunendar P and R. S. Gultom, “SINTESIS DAN KARAKTERISASI SERBUK HIDROKSIAPATIT SKALA SUB-MIKRON MENGGUNAKAN METODE PRESIPITASI,” *J. Bionatura*, vol. 10, no. 2, pp. 155–167, 2008.
- [17] S. A. Manafi, B. Yazdani, M. R. Rahimiopour, S. K. Sadrnezhaad, M. H. Amin, and M. Razavi, “Synthesis of nano-hydroxyapatite under a sonochemical/hydrothermal condition,” *Biomed. Mater.*, vol. 3, no. 2, 2008, doi: 10.1088/1748-6041/3/2/025002.
- [18] B. Pourmollaabbassi, S. Karbasi, and B. Hashemibeni, “Evaluate the growth and adhesion of osteoblast cells on nanocomposite scaffold of hydroxyapatite/titania coated with poly hydroxybutyrate,” *Adv. Biomed. Res.*, vol. 5, no. 1, p. 156, 2016, doi: 10.4103/2277-9175.188486.
- [19] A. B. Hanura, W. Trilaksani, and P. Suptijah, “KARAKTERISASI NANO HIDROKSIAPATIT TULANG TUNA *Thunnus sp* SEBAGAI SEDIAAN BIOMATERIAL,” *J. Ilmu dan Teknol. Kelaut. Trop.*, vol. 9, no. 2, pp. 619–629, 2017.
- [20] R. N. Sari, D. Fransiska, F. R. Dewi, and E. Sinurat, “Karakteristik Sediaan Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Simpson (*Amusium pleuronectes*) dengan Perlakuan Suhu dan Waktu Sintesis,” *J. Pascapanen dan Bioteknol. Kelaut. dan Perikan.*, vol. 17, no. 1, p. 31, 2022, doi: 10.15578/jpbkp.v17i1.797.
- [21] L. Berzina-Cimdina and N. Borodajenko, “Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, 2012, doi: 10.5772/36942.
- [22] Hartatiek *et al.*, “Nanostructure, porosity and tensile strength of PVA/Hydroxyapatite composite nanofiber for bone tissue engineering,” *Mater. Today Proc.*, vol. 44, pp. 3203–

- 3206, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.438.
- [23] A. Kumar and S. S. Han, "PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 66, no. 4, pp. 159–182, 2017, doi: 10.1080/00914037.2016.1190930.
- [24] T. O. C. Rahayu, I. P. Handayani, and H. S. Kuncoro, "Characterization Of Mechanical And Magnetic Properties On Hybrid Magnet BaFe/Ndfeb with Polyvinyl Alcohol And Carboxymethyl Selulose Matrix Tita," *e-proceeding Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 5686–5693, 2018.
- [25] J. S. Jeong, J. S. Moon, S. Y. Jeon, J. H. Park, P. S. Alegaonkar, and J. B. Yoo, "Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 12, pp. 5136–5141, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.10.058.
- [26] X. Xu, A. J. Uddin, K. Aoki, Y. Gotoh, T. Saito, and M. Yumura, "Fabrication of high strength PVA/SWCNT composite fibers by gel spinning," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 7, pp. 1977–1984, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.02.004.
- [27] Z. Lu, A. Hanif, C. Lu, G. Sun, Y. Cheng, and Z. Li, "Thermal, mechanical, and surface properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) polymer modified cementitious composites for sustainable development," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 15, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/app.46177.
- [28] Y. Ono, J. M. Woodmass, A. A. Nelson, R. S. Boorman, G. M. Thornton, and I. K. Y. Lo, "Knotless anchors with sutures external to the anchor body may be at risk for suture cutting through osteopenic bone," *Bone Jt. Res.*, vol. 5, no. 6, pp. 269–275, 2016, doi: 10.1302/2046-3758.56.2000535.
- [29] N. S. Nagra, N. Zargar, R. D. J. Smith, and A. J. Carr, "Mechanical properties of all-suture anchors for rotator cuff repair," *Bone Jt. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 82–89, 2017, doi: 10.1302/2046-3758.62.BJR-2016-0225.R1.