Hidroksiapatit sintetik Balai Besar Keramik (BBK) sebagai material baru filter tabir surya

Hydroxyapatite synthetic of Center for Ceramic as a novel sunscreen filter material

Rizky Berliana Wijayanti*, Imas Panca Wardhani, dan Kristanto Wahyudi

Balai Besar Keramik

Jalan Ahmad Yani No 392, Bandung, Indonesia

* e-mail: rizkyberliana@gmail.com

INFO ARTIKEL

Sejarah artikel:

Diterima :
04 Januari 2021
Direvisi :
04 Juni 2021
Diterbitkan :
30 Juni 2021

Kata kunci:

hidroksiapatit;
BBK;
tabir surya;
SPF;
Mansur

ABSTRAK

Balai Besar Keramik (BBK) telah berhasil mensintesis hidroksiapatit (HA) dari sumber daya alam Indonesia yaitu batu kapur Padalarang dan Cirebon dengan metode presipitasi basah. Berbagai aplikasi yang dapat menggunakan hidroksiapatit sintetik ini antara lain: *bone china*, kandidat *bone grafting*, tulang cacat *femoralis cavia cobaya*, implan tulang berbahan komposit Al-HA dan material karbonat hidroksiapatit. HA merupakan bahan yang non fotokatalitik oleh karena itu tidak akan menimbulkan munculnya radikal bebas. Studi ini meneliti aplikasi dan sifat hidroksiapatit BBK sintesis sebagai bahan filter tabir surya baru. Kristalinitas, ukuran kristal dan mineralogi HA sintetik dikarakterisasi dengan XRD. Kemampuan dalam menyerap radiasi sinar UV dianalisis dengan UV-Vis kemudian nilai faktor SPF dihitung secara *in vitro* menggunakan persamaan Mansur. Dari hasil analisis UV-Vis menunjukkan bahwa hidroksiapatit sintesis BBK memiliki absorpsi pada panjang gelombang 280-410 nm. Dari perhitungan didapatkan nilai SPF sebesar 8,82.

ABSTRACT

Keywords:

hydroxyapatite;
BBK;
sunscreen;
SPF;
Mansur

Center for Ceramic (BBK) had successfully to synthesized hydroxyapatite (HA) from natural resources of Indonesia, which was Padalarang and Cirebon limestones by wet precipitation method. There were various applications of synthetic hydroxyapatites such as : bone china body, bone grafting candidate, cavia cobaya femoral defect bone, bone implant based on composite Al-HA and carbonated hydroxyapatite material. Hydroxyapatite is not a photocatalytic material therefore it would not induce to a evocation of free radicals. This study investigated the application and properties of synthetic hydroxyapatite BBK as a novel sunscreen filter material. Crystallinity, crystallite size and mineralogy of synthetic HA were characterized by XRD. The ability to absorb UV radiation was analyzed by UV-Vis then SPF factor value calculated based on Mansur equation. This material showed good absorption in the wavelength of 280-410 nm. The SPF value measurement was 8,82.

© 2021 Penulis. Dipublikasikan oleh Baristand Industri Padang. Akses terbuka dibawah lisensi CC BY-NC-SA

1. Pendahuluan

Radiasi sinar ultra violet (UV) menimbulkan masalah bagi kesehatan kulit manusia, diantaranya: kulit terbakar, penuaan dan kanker kulit. UV yang dipancarkan sinar matahari terdiri atas 3 jenis yaitu UVA (315–400 nm), UVB (280–315 nm) dan UVC (200–280 nm) (Egambaram et al., 2020). Sinar UVC diserap oleh

lapisan ozon sehingga tidak teremisikan ke permukaan bumi, sedangkan UVB hanya sebagian yang diemisikan dan UVA seluruhnya diemisikan ke bumi. Penetrasi UVB hanya sampai lapisan kulit epidermis, menyebabkan iritasi pada kulit, kulit terbakar dan kanker kulit. Sedangkan penetrasi UVA sampai lapisan kulit dermis menyebabkan kerusakan sel kulit,

mengurangi elastisitas kulit dan penuaan (Isfardiyana and Safitri, 2014).

Sejak dua dekade yang lalu material anorganik dalam ukuran nano telah diperkenalkan sebagai material tabir surya (Rigano and Lionetti, 2016). Material anorganik memiliki beberapa keunggulan, yaitu kecilnya potensi alergi, photostabilitas tinggi, dan spektrum yang lebar sehingga seringkali disebut sebagai material sunblock (Geoffrey et al., 2019). Material yang masih favorit sampai saat ini dan telah diproduksi secara komersial adalah TiO_2 dan ZnO sebab material tersebut telah diterima oleh berbagai lembaga regulator, biaya yang murah dan secara alamiah tidak menyebabkan iritasi (Egambaram et al., 2020). Tetapi terdapat kelemahan pada penggunaan TiO_2 dan ZnO , yaitu kedua material tersebut bisa mengkatalis pembentukan radikal superoksida dan hidroksil, membangkitkan radikal bebas dan menginisiasi oksidasi yang beresiko terhadap kesehatan manusia (De Araujo et al., 2010).

Oleh karena itu perlu diteliti material anorganik lainnya yang bisa menjadi material UV filter / tabir surya. Pada saat ini dua mineral dari keluarga kalsium fosfat yaitu trikalsium fosfat dan hidroksiapatit (HA) sedang mendapat perhatian dari para peneliti untuk disintesis sebagai material tabir surya. Material kalsium fosfat yang paling menjanjikan di dunia kosmetik dan aplikasi peremajaan kulit adalah hidroksiapatit (Pal et al., 2020). Keunggulan hidroksiapatit adalah rendahnya efek pemutih, toleransi dermal yang tinggi, non toksik, tidak membentuk radikal bebas (Pal et al., 2020) menjadi *booster* SPF yang bisa mengurangi konsentrasi bahan kimia pada produk tabir surya (Hoang and Popa, 2014) dan memulihkan elastisitas serta kelembaban kulit (Sliem et al., 2017).

Material hidroksiapatit untuk material kosmetik tabir surya disintesis dengan berbagai metoda diantaranya : presipitasi basah kalsium hidroksida dengan asam fosfat (Amin et al., 2016; Sliem et al., 2017) presipitasi basah kalsium nitrat dengan ammonium fosfat (De Araujo et al., 2010) dan ekstraksi kering hidroksiapatit dari tulang ikan (Rozaini et al., 2018a; C. Teixeira et al., 2016; Piccirillo et al., 2012).

Balai Besar Keramik telah meneliti dan mengembangkan hidroksiapatit sintetik dengan metoda presipitasi basah kapur alam Padalarang dengan asam fosfat untuk kepentingan medik (Wahyudi et al., 2016). Hasil sintesis tersebut digunakan sebagai bahan prekursor untuk Carbonate Hydroxyapatite (CHA) yang merupakan bahan utama untuk periodental dan tulang buatan, komposit alumina-HA untuk tulang buatan dan dental blok, perbaikan tulang femoral (Rianti et al., 2020). HA yang dikembangkan BBK memiliki beberapa keunggulan diantaranya, kristal HA yang stabil pada kenaikan suhu kalsinasi, nilai brightness 83-92%, whiteness berkisar antara 83-91% (Damayanti et al., 2018), dan non toksik (Pridanti, 2020). Karakteristik fisis material UV filter secara umum meliputi ukuran partikel nano dan index refractive index $<2,9$ (Cole et al., 2016). Sedangkan untuk memenuhi standar FDA ada empat hal yang harus dipenuhi yaitu aktif pada range 290-400nm, tidak berbahaya bagi manusia dan lingkungan, terdaftar secara global, dan bahan tersebut bebas paten (Buescher, 1993).

Pada penelitian ini, akan dikaji material HA BBK dari hasil sintesis presipitasi basah sebagai material tabir surya, membandingkan sifat absorbansinya pada sinar UVA dan UVB dengan produk tabir surya yang lain dan memeriksa respon terhadap pemakaiannya pada kulit.

2. Metode

2.1. Preparasi Hidroksiapatit BBK

Hidroksiapatit yang digunakan merupakan hasil sintesis di Balai Besar Keramik. Tahapan sintesis hidroksiapatit adalah sebagai berikut : kapur alam Padalarang disaring ukuran 5 mm, hasil saringan dipadatkan dengan aquadest, rasio 1:1, diperam selama 48 jam sampai terbentuk milk lime. Milk lime digiling basah selama 24 jam sampai lolos 100 mesh. Larutan milk lime halus dialirkan ke dalam reaktor presipitasi dan ditambahkan asam fosfat dengan aliran 0,02 liter per detik. Rasio milk lime (Ca(OH)_2) dengan asam fosfat (H_3PO_4) sesuai dengan rasio stoikiometri Ca/P : 1,67. Suhu reaktor dijaga 40°C selama proses presipitasi dengan selimut pendingin air. Mixer reaktor dijalankan dengan kecepatan 100 rpm dari proses awal presipitasi dan selama 24 jam setelah proses presipitasi untuk mencegah pengendapan. Larutan hidroksiapatit dikeringkan untuk mendapatkan HA BBK dalam bentuk serbuk.

2.2. Preparasi material tabir surya

HA BBK dikalsinasi pada suhu 1200°C , hasil kalsinasi digiling hingga 300 mesh. Sebanyak 0,1 gram dari masing-masing sampel dilarutkan dalam etanol pada beaker glass dan dimasukkan dalam sonikator selama 5 menit. Larutan HA dipindahkan ke dalam labu ukur 100 ml dan ditambahkan etanol hingga batas. Sebanyak 2,5 ml dari larutan tersebut kemudian diambil dan diencerkan pada labu ukur 100 ml. Larutan dipindahkan pada kuvet dan disimpan dalam kotak hitam. Sebagai pembanding digunakan *sunscreen* komersil dengan merk “B” dan “S”, TiO_2 , serta ZnO .

2.3. Pengukuran absorbansi

Pengukuran absorbansi dilakukan dengan menggunakan PG Instruments UV/VIS spektrofotometer T80+. Grafik panjang gelombang maksimum diatur dari 270-400 nm. Absorbansi masing-masing sampel diukur pada panjang gelombang 290-320 nm dengan interval 5 nm.

2.4. Perhitungan SPF

Analisis untuk mengetahui kemampuan suatu bahan sebagai UV filter dilakukan secara *in vitro* dengan perhitungan menggunakan persamaan Mansur sebagai berikut :

$$SPF(spectrometry) = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times abs(\lambda) \quad (1)$$

CF adalah faktor koreksi, $EE(\lambda)$ adalah efek eritemal

spektrum λ , $I(\lambda)$ adalah intensitas sinar spektrum dan $Abs(\lambda)$ adalah nilai absorbansi. Nilai $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ berupa nilai konstan yang telah ditemukan oleh Sayre dkk (1979) dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1

Nilai konstanta $EE(\lambda) \times I(\lambda)$ pada persamaan Mansur (Donglikar, M.M dan Deore, S. L., 2016)

Panjang Gelombang (nm)	EE X I
290	0,015
295	0,0812
300	0,2874
305	0,3278
310	0,1864
315	0,0837
320	0,0180

Nilai SPF 8,82 menyatakan kemampuan HA-BBK untuk mengabsorbansi sinar UVB sebesar 87,5% (Tahiliani and Shirolkar, 2018) berarti hanya 12,5 % dari sinar UVB yang diloloskan ke permukaan kulit.

Gambar 1. Karakterisasi XRD HA-BBK

3. Hasil dan pembahasan

Gambar 1 menunjukkan hasil karakterisasi XRD HA-BBK. Sudut 2θ puncak difraksi pada 25.9, 31.9, 32.9, 33.9 dan 39.80 di 2θ sesuai dengan bidang hkl (002), (211), (112), (300) dan (311) untuk hidroksiapatit menurut ICDD - PDF2 card 00-009-0432.

Nilai absorbansi hidroksiapatit pada panjang gelombang 290-320 nm tertera pada Tabel 2. Dengan menggunakan persamaan Mansur dan faktor koreksi sebesar 59,325 didapatkan nilai SPF hidroksiapatit adalah 8,82. Nilai SPF HA-BBK ini lebih tinggi dibandingkan dengan nilai SPF HA dari tulang ikan (C. Teixeira et al., 2016) yaitu sebesar 3,49 dan 4,08. Nilai SPF HA-BBK ini telah memenuhi syarat minimum SPF yang berlaku pada beberapa negara dengan nilai minimum SPF 2 dan maksimum SPF 50 (Pirota, 2020).

Tabel 2

Data Absorbansi Hidroksiapatit

(λ)	$EE(\lambda) \times I(\lambda)$	$Abs(\lambda)$	$EE \times I \times Abs$
290	0,015	0,0381	0,0006
295	0,082	0,0651	0,0053
300	0,287	0,1722	0,0495
305	0,328	0,1530	0,0502
310	0,186	0,1509	0,0281
315	0,084	0,1490	0,0125
320	0,018	0,1416	0,0025

Gambar 2. Grafik spektrum serapan dari material tabir surya

Pada Gambar 2 terlihat perbedaan spektrum serapan dari beberapa material, yaitu produk *sunscreen* “B”, *sunscreen* “S”, TiO₂, ZnO dan HA-BBK dan absorbansi maksimum untuk masing-masing berada pada panjang gelombang (λ) : 300nm, 300nm, 385nm, 385nm dan 380 nm secara berurutan. Absorbansi HA-BBK berada pada spektrum gelombang yang lebar yaitu dari 280nm-410nm. Hal ini berbeda dengan hasil dari T S de Araujo, yaitu 200nm-340nm (De Araujo et al., 2010). Absorbansi terkuat HA-BBK terjadi pada panjang gelombang (λ) lebih dari 370 nm. Kedua hal tersebut menunjukkan bahwa material HA-BBK berpotensi menjadi material tabir surya pada semua spektrum UV (Rozaini et al., 2018b). Meskipun daya absorbansi HA-BBK masih inferior dibandingkan dengan semua material tabir surya yang ada pada Gambar 2., rentang spektrum HA-BBK telah memenuhi persyaratan FDA tahun 1993 yang menyatakan bahwa material tabir surya bisa dinyatakan sebagai anti-UVA bila mampu menahan UVA pada panjang gelombang 360 nm dan menunjukkan daya absorbansi di wilayah spektrum ini (De Araujo et al., 2010). Hal ini menunjukkan bahwa material HA-BBK memiliki potensi sebagai material tabir surya.

TiO₂ dan ZnO merupakan bahan semikonduktor yang memiliki kemampuan sebagai fotokatalik. Hal ini menjelaskan mengapa TiO₂ dan ZnO lebih baik dalam menyerap sinar UV dibanding hidroksiapatit. Sedangkan pada *sunscreen* komersial, komposisi didalamnya merupakan gabungan dari beberapa material UV filter sehingga menghasilkan absorbansi yang sangat baik.

HA-BBK sebagai booster tabir surya pada material *sunscreen* “S”

HA-BBK didopingkan pada *sunscreen* “S” dengan konsentrasi yang berbeda yaitu 10%, 25% dan 50% berat. Hasil doping HA-BBK ditunjukkan pada Gambar 3. Penambahan 10% HA menaikkan absorbansi *sunscreen* “S” pada panjang gelombang 300 nm. Penambahan 25% HA nilainya hampir sama dengan 10% HA sedangkan penambahan 50% menurunkan absorbansi *sunscreen* “S”. Doping HA-BBK pada *sunscreen* “S” memberikan dampak yang positif terutama untuk penambahan 10 % dan 25 %. Daya absorbansi *sunscreen* “S” meningkat baik di spektrum UVA maupun UVB.

Sunscreen “S” memiliki bahan aktif UV filter yang berjenis *chemical sunsreen* (Ethylhexyl Triazone, Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate, dll) yang konsentrasinya tidak diketahui. Penambahan hidroksiapatit bertujuan untuk meningkatkan nilai absorbansi. Penambahan hidroksiapatit yang berlebihan akan membuat bahan aktif dalam campuran tersebut didominasi oleh hidroksiapatit sehingga nilai absorbansi menjadi turun. Pada penelitian ini, dari ketiga variasi konsentrasi yang dilakukan menunjukkan bahwa penambahan 10% hidroksiapatit memberikan hasil yang paling optimum. Namun hasil akan berbeda tergantung pada komposisi bahan yang dicampurkan.

Gambar 3. Grafik panjang gelombang maksimum setelah penambahan hidroksiapatit pada *sunsreen* “S”

Hasil doping HA-BBK pada *sunsreen* “S” diujicoba responnya terhadap empat responden wanita dengan usia minimal 14 tahun. Pada tabel. 3. Terlihat bahwa hampir semua responden tidak mengalami keluhan gatal, kulit menjadi kemerahan, tidak berefek panas dan efek

pemutihan tidak berlangsung lama, hanya terjadi 5-10 menit. Hal tersebut mengindikasikan bahwa HA-BBK tidak menyebabkan iritasi pada kulit dan permukaan kulit menerima dengan baik pelapisan material tabir surya.

Tabel 3

Respon kulit terhadap pemakaian material *sunscreen* "S" dan doping HA-BBK

No	Responden	Gatal	Kemerahan	Panas	Bercak putih / <i>white cast</i>
1	A	Tidak	Tidak	Tidak	Bercak putih cukup jelas pada awal dioleskan, hilang dalam 5-10 menit
2	B	Tidak	Tidak	Tidak	Tidak
3	C	Tidak	Tidak	Tidak	Terlihat samar pada awal dioleskan, hilang dalam 5-10 menit
4	D	Tidak	Tidak	Tidak	Terlihat samar, hilang dalam 5-10 menit

Pada Gambar 4.a. menunjukkan efek warna putih sesaat setelah pemakaian *sunscreen* "S" yang didoping HA dan setelah 3 jam pemakaian, efek putih menghilang

dan warna kulit tidak berubah. Hal ini menguatkan hasil pada Tabel. 3 bahwa HA-BBK tidak memberikan efek pemutih pada permukaan kulit.

Gambar 4. Sesaat setelah krim tabir surya dioleskan pada punggung tangan (A) dan krim tabir surya dioleskan selama 3 jam (B)

4. Kesimpulan

Hasil XRD menunjukkan bahwa HA-BBK telah berhasil disintesis dengan metoda presipitasi basah menggunakan bahan baku kapur Padalarang serta asam fosfat *food grade* dan dikalsinasi pada suhu 1200°C. HA-BBK sebagai material tabir surya memiliki angka SPF 8,82 yang artinya bisa menahan UVB sebesar 87,5%. HA-BBK memiliki spektrum tabir surya yang lebar dari 280nm-400nm. Hasil doping HA-BBK pada krim *sunscreen* "S" mampu meningkatkan daya absorbansi UVA dan UVB. Respon pemakaian pada kulit tidak menunjukkan efek yang negatif, tidak menyebabkan gatal, kemerahan dan rasa panas. Pada beberapa kulit muncul bercak putih pada awal pemakaian, hal ini masih wajar ditemui pada beberapa produk tabir surya. Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa HA-BBK berpotensi menjadi material tabir surya untuk kepentingan kosmetik. Penelitian lanjutan perlu dilakukan untuk meningkatkan angka SPF dan daya absorbansinya pada spektrum UVB dan UVA dan material emulsi atau krim yang sesuai dengan sifat HA-BBK.

Ucapan terima kasih

Penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada Balai Besar Keramik, terutama personil Laboratorium Pengujian Kimia atas segala bantuan dan fasilitas yang diberikan dalam mendukung penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Amin, R.M., Elfeky, S.A., Verwanger, T., Krammer, B., 2016. A new biocompatible nanocomposite as a promising constituent of sunscreens. *Mater. Sci. Eng. C* 63, 46–51.
- Buescher, L.S., 1993. Sunscreens and photoprotection, *Otolaryngologic Clinics of North America*. [https://doi.org/10.1016/s0030-6665\(20\)30863-x](https://doi.org/10.1016/s0030-6665(20)30863-x)
- C. Teixeira, M.A., Piccirillo, C., Tobaldi, D.M., Pullar, R.C., Labrincha, J.A., Ferreira, M.O., L. Castro, P.M., E. Pintado, M.M., 2016. Effect of preparation and processing conditions on UV absorbing properties of hydroxyapatite-Fe₂O₃ sunscreen. *Mater. Sci. Eng. C* 71, 141–149.
- Cole, C., Shyr, T., Ou-Yang, H., 2016. Metal oxide

- sunscreens protect skin by absorption, not by reflection or scattering. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* 32, 5–10. <https://doi.org/10.1111/phpp.12214>
- Damayanti, H., Ratnasari, A., Wahyudi, K., 2018. Karakteristik kromatik bone ash sintetik berdasarkan suhu kalsinasi. *J. Keramik dan Gelas Indones.* 27, 66–76.
- De Araujo, T.S., De Souza, S.O., De Sousa, E.M.B., 2010. Effect of Zn²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ addition to hydroxyapatite for its application as an active constituent of sunscreens. *J. Phys. Conf. Ser.* 249.
- Egambaram, O.P., Kesavan Pillai, S., Ray, S.S., 2020. Materials science challenges in skin UV protection: A review. *Photochem. Photobiol.* 96, 779–797.
- Geoffrey, K., Mwangi, A.N., Maru, S.M., 2019. Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations. *Saudi Pharm. J.* 27, 1009–1018.
- Hoang, B.T.X., Popa, I., 2014. Innovation in inorganic UV filters in sunscreen. *Househ. Pers. Care Today* 9, 35–39.
- Isfardiyana, S.H., Safitri, S.R., 2014. Pentingnya melindungi kulit dari sinar ultraviolet dan cara melindungi kulit dengan sunblock buatan sendiri. *J. Inov. dan Kewirausahaan* 3, 126–133.
- Pal, A., Hadagalli, K., Bhat, P., Goel, V., Mandal, S., 2020. Hydroxyapatite—a promising sunscreen filter. *J. Aust. Ceram. Soc.* 56, 345–351.
- Piccirillo, C., Rocha, C., Tobaldi, D.M., Pullar, R.C., Labrincha, J.A., Ferreira, M.O., Castro, P.M.L., Pintado, M.M.E., 2012. A hydroxyapatite-Fe₂O₃ based material of natural origin as an active sunscreen filter. *J. Mater. Chem. B* 2, 5999–6009.
- Pirotta, G., 2020. Sunscreen regulation in the world. *Handb. Environ. Chem.* 94, 15–35.
- Pridanti, K.A., 2020. Characteristic and cytotoxicity of hydroxyapatite from Padalarang-Cirebon limestone as bone grafting candidate. *Biochem. Cell. Arch.* 20.
- Rianti, D., Yulianti, A., Wahyudi, K., Damayanti, H., 2020. Limestone-based hydroxyapatite use for cavia cobaya femoral bone defects. *Biochem. Cell. Arch.* 2.
- Rigano, L., Lionetti, N., 2016. Nanobiomaterials in galenic formulations and cosmetics, Nanobiomaterials in Galenic Formulations and Cosmetics: Applications of Nanobiomaterials. Elsevier Inc.
- Rozaini, M.Z.H., Hamzah, H., Mohtar, N.F., Razali, M.H., Ibrahim, N.H., 2018a. Characterization of photoprotective hydroxyapatite from fringescale sardinella (Valenciennes, 1847) bones as natural sunscreen for cosmeceutical treatments. *Key Eng. Mater.* 792, 67–73.
- Rozaini, M.Z.H., Hamzah, H., Poh Wai, C., Razali, M.H., M. Osman, U., Tuan Anuar, S., Che Soh, S.K., Binti Ghazali, S.R., Ibrahim, N.H., Fei, low C., Rahmah, S., 2018b. Calcium hydroxyapatite-based marine origin: Novel sunscreen materials for cosmeceutical treatments. *Orient. J. Chem.* 34, 2770–2776.
- Sliem, M.A., Karas, R.A., Harith, M.A., 2017. A promising protected ascorbic acid-hydroxyapatite nanocomposite as a skin anti-ager: A detailed photo- and thermal stability study. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 173, 661–671.
- Tahiliani, S., Shirolkar, M., 2018. Viva voce on sunscreens. *Indian J. Drugs Dermatology* 4, 92.
- Wahyudi, K., Edwin, F., Sofyaningsih, N., 2016. Sintetis dan karakterisasi bone ash sintetik dari bahan alam. *J. Keramik dan Gelas Indones.* 2.