

SINTESIS BIOKERAMIK HIDROKSIAPATIT (HAp) DARI KERABANG TELUR AYAM KAMPUNG, AYAM BROILER, DAN BEBEK MENGUNAKAN METODE PENGENDAPAN BASA DAN HIDROLISIS BRUSHIT

Agung Rimayanto Gintu¹⁾, Marchelia Welma Salenus¹⁾, Imelda Wadu¹⁾, Sri Hartini¹⁾

¹ Prodi Kimia, Fakultas Sains dan Matematika
Universitas Kristen Satya Wacana, Salatiga
Jln. Diponegoro No. 52-60 Salatiga 50711 Jawa Tengah – Indonesia
652011010@student.uksw.edu

SYNTHESIS BIOCHERAMIC OF HYDROXIAPATITE (HAp) FROM LOCAL CHICKEN EGGSHELL, BROILER EGGSHELL AND DUCK EGGSHELL USING METHODS OF BASE PRECIPITATION AND BRUSHITE HYDROLYSIS

ABSTRACT

Bioceramics was a synthetic compound used in medical to patching up fracture bone. Bioceramics generally was synthetic calcium hydroxyapatite (HAp) but it's form like a calcium structure in real bone. In this study threated the synthesis of calcium hydroxyapatite (HAp) from local chicken eggshell, broiler eggshell and duck eggshell using base precipitation method and hydrolysis of brushite method. Before synthesis process, threated characterization to the samples and the characterization result of local chicken eggshell showed that water contains $1.49 \pm 0.00\%$; calcium contains 0.0188 ± 0.0007 g/g and phosphate contains 0.001349 g/g. Characterization result of broiler eggshell showed that water contains $1.49 \pm 0.00\%$; calcium contains 0.0195 ± 0.00 g/g and phosphate contains 0.001355 g/g. Characterization result of duck eggshell showed that water contains $1.49 \pm 0.00\%$; calcium contains 0.0195 ± 0.00 g/g and phosphate contains 0.001294 g/g. Process of synthesis using base precipitation method obtained HAp 0.18786 ± 0.0179405 g/g from local chicken eggshell; 0.35546 ± 0.0198763 g/g from broiler eggshell; and 0.36145 ± 0.0289693 g/g from duck eggshell. Process of synthesis using hydrolysis of brushite method obtained HAp 0.0559 g/g from local chicken eggshell; 0.0950 g/g from broiler eggshell; and 0.3315 g/g from duck eggshell.

Keywords: Bioceramics, Calcium Hydroxyapatite (HAp), Fracture

ABSTRAK

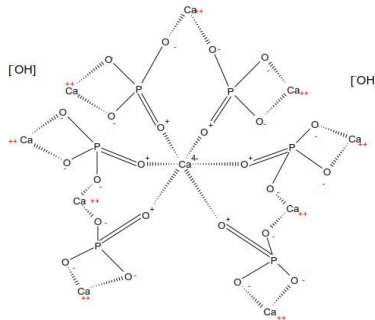
Biokeramik merupakan suatu komponen sintetik yang dimanfaatkan dalam dunia medis untuk menambal tulang yang mengalami fraktur. Biokeramik umumnya merupakan kalsium hidroksiapatit (HAp) sintetik namun menyerupai struktur kalsium pada tulang sesungguhnya. Pada penelitian ini dilakukan sintesis kalsium hidroksiapatit (HAp) dari kerabang telur ayam

kampung, ayam broiler, dan bebek menggunakan metode pengendapan basa dan metode hidrolisis brushit. Sebelum dilakukan sintesis, ketiga sampel dikarakterisasi dan dari hasil karakterisasi kerabang telur ayam kampung diperoleh kadar air $1,49 \pm 0,00\%$; kadar kalsium $0,0188 \pm 0,0007$ g/g; dan kadar fosfat $0,001349$ g/g. Hasil karakterisasi kerabang telur ayam broiler diperoleh kadar air $1,49 \pm 0,00\%$; kadar kalsium $0,0195 \pm 0,00$ g/g; dan kadar fosfat $0,001355$ g/g. Hasil karakterisasi kerabang telur bebek diperoleh kadar air $1,49 \pm 0,00\%$; kadar kalsium $0,0195 \pm 0,00$ g/g; dan kadar fosfat $0,001294$ g/g. Dari proses sintesis HAp menggunakan metode pengendapan basa diperoleh HAp sebesar $0,18786 \pm 0,0179405$ g/g dari kerabang telur ayam kampung; $0,35546 \pm 0,0198763$ g/g dari cangkang ayam broiler; dan $0,36145 \pm 0,0289693$ g/g dari kerabang telur bebek. Dari proses sintesis HAp menggunakan metode hidrolisis brushit diperoleh kadar HAp sebesar $0,0559$ g/g dari kerabang telur ayam kampung; $0,0950$ g/g dari kerabang telur ayam broiler; dan $0,3315$ g/g dari kerabang telur bebek.

Kata kunci: Biokeramik, Kalsium Hidroksiapatit (HAp), Fraktura

PENDAHULUAN

Limbah kerabang telur ayam tidak memiliki nilai ekonomis karena belum dikelola dan dimanfaatkan secara maksimal. Potensi limbah kerabang telur di Indonesia adalah sebesar 178.599,33 ton per tahun, besarnya massa limbah ini merupakan potensi untuk menghasilkan biokeramik HAp (Toana *et al.*, 2012). Limbah kerabang telur dapat dimanfaatkan dalam pembuatan biokeramik karena kaya akan kalsium. Biokeramik adalah suatu komponen yang dibuat bertujuan untuk menggantikan jaringan keras dalam tubuh manusia (misalnya tulang) yang mengalami kerusakan (Gagne, 1993; Mittal *et al.*, 2011a). Hidroksiapatit atau juga disebut kalsium hidroksi fosfat dengan rumus struktur $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Mittal *et al.*, 2011a) adalah suatu senyawa yang dapat digunakan dalam menggantikan bagian tulang yang rusak. Senyawa ini dapat disintesis dari kerabang telur unggas atau cangkang hewan yang mengandung kalsium seperti kerang laut (Ramli *et al.*, 2011). Gambar struktur kimia HAp ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Kimia HAp (Agrawal *et al.*, 2011; Elkayar *et al.*, 2009)

Kerabang telur kaya akan senyawa kalsium yang juga pembentuk tulang. Potensi kandungan kalsium inilah yang dimanfaatkan untuk disintesis menjadi turunannya yaitu hidroksiapatit yang akan digunakan sebagai komponen biokeramik. Komponen HAp dipilih sebagai penyusun biokeramik karena senyawa HAp merupakan senyawa yang kaya kalsium dan terbukti sukses sebagai implant biologis tulang (Mittal *et al.*, 2011). Dalam pembentukan tulang kalsium merupakan komponen utama yang sangat penting terutama untuk merekonstruksi bagian tulang yang rusak dan merangsang pertumbuhan tulang baru (Rahmawati *et al.*, 2012).

Bahan biokeramik telah berhasil digunakan untuk memperbaiki, merekonstruksi, dan mengganti bagian yang sakit atau bagian tubuh yang rusak terutama tulang. Karakter yang dibutuhkan untuk bahan biokeramik adalah memiliki biokompatibilitas dan ikatan tulang atau sifat regenerasi tulang yang baik, tanpa adanya penolakan dari tubuh karena adanya sifat *biocompatibility*, *chemical stability*, *low density*, ketahanan aus yang tinggi, dan memiliki komposisi yang sama dengan mineral phase dari jaringan keras dalam tubuh manusia (tulang dan gigi), tanpa efek samping yang bersifat negatif bagi tubuh penggunaannya (Mavis and Tas, 2000; Ramli *et al.*, 2011). Terbatasnya jumlah donor transplantasi tulang memicu penggunaan polimer alam yang direkayasa untuk menggantikan bagian tulang yang rusak, dan produk akhir dari rekayasa tersebut adalah biokeramik (Halim *et al.*, 2013).

Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan biokeramik HAp dari limbah kerabang telur ayam kampung, ayam broiler, dan bebek, serta membandingkan metode

sintesis HAp yang lebih optimal digunakan untuk masing-masing kerabang telur tersebut.

MATERIAL DAN METODE

Subjek Penelitian

Limbah kerabang (cangkang) telur

Alat dan Bahan

Pereaksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah Asam Klorida (HCl 12 M), Asam Sitrat 1 M, larutan Amonia, larutan K_2PO_4 1 M, indikator EBT, EDTA, dan akuades. Alat yang digunakan adalah pH meter, pipet, kaca arloji, beaker glass, Erlenmeyer, buret, labu ukur, spatula, penangas air dan tanur. Sampel yang digunakan berupa cangkang telur unggas yang diperoleh dari penjual-penjual makanan.

Prosedur Penelitian

Sintesis HAp dengan Metode Pengendapan (Mittal *et al.*, 2011; Ramli *et al.*, 2011):

Sintesis HAp dilakukan dengan mengupas selaput bagian dalam kerabang telur lalu dilanjutkan dengan perebusan selama 30 menit untuk proses demineralisasi kerabang telur kemudian dioven selama 60 menit pada suhu $100^{\circ}C$ dan dihaluskan. Serbuk kerabang telur dilarutkan dalam HCl 1:10 (w/v), disaring kemudian digenapkan dalam volume tertentu. Kemudian diukur kadar kalsium dalam kulit telur dengan titrasi EDTA. Selanjutnya dilakukan pengendapan dengan menambahkan 25 ml asam sitrat 1 M hingga mengendap dan NH_3 sampai pH 9,5. Larutan ditambah dengan K_2PO_4 1 M sebanyak 1 ml per menit hingga terbentuk endapan putih lalu didekantasi menggunakan sentrifius. Endapan dilarutkan lagi dengan HCl 12 M sampai pH 1, lalu dipanaskan selama 2 jam dalam suhu $70^{\circ}C$ sambil diaduk sampai terbentuk endapan brushit. Kemudian dilakukan pemijaran brushit pada suhu $250^{\circ}C$ selama 2 jam dan suhu $900^{\circ}C$ selama 2 jam, lalu ditimbang massa HAp.

Sintesis HAp dengan Metode Hidrolisis Brushit (Mittal *et al.*, 2011; Ramli *et al.*, 2011):

Sintesis HAp dilakukan dengan melarutkan serbuk kerabang telur dalam asam klorida hingga larut seluruhnya. Setelah larut ditambahkan asam sitrat kemudian diatur suhu larutan 40 – 80°C dan pH larutan berkisar antara 6 – 13 menggunakan NH₃. Proses dilanjutkan dengan menambahkan K₂HPO₄ 0,24 M dan Ca(OH)₂ 0,40 M lalu dialirkan gelembung gas N₂, dijaga suhu larutan 40°C hingga membentuk endapan HA. Endapan kemudian didekantasi dan dikeringkan pada suhu 80 – 100°C.

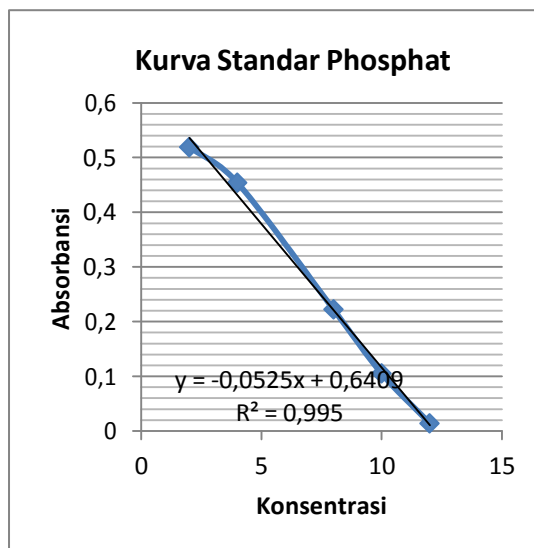
Pengukuran Kadar Kalsium Kerabang Telur dengan Metode Titration EDTA (Denesya *et al.*, 2013):

Larutan EDTA 0,01 M dibuat dengan menimbang 0,93 g EDTA dan dilarutkan dalam 500 ml akuades. Sampel diencerkan sebanyak 1 kali (10 ml dalam 250 ml akuades) lalu diambil sebanyak 10 ml sampel yang sudah diencerkan kemudian ditambah 1 ml *buffer* pH 10 dan 2 tetes indikator EBT lalu dititrasi triplo dengan EDTA 0,01 M (TAT: biru). Larutan *buffer* pH 10 dibuat dengan menambahkan 10,1g NH₄Cl dalam 50 ml NH₃ kemudian diukur pH larutan hingga mencapai 10.

Pengukuran Kadar Fosfat Kerabang Telur Secara Spektrofotometrik (Bolz and Howel, 1978):

- Pembuatan Reagen PB:
Reagen PB dibuat dengan melarutkan 3,8 g amonium molibdat dalam 300 ml akuades dan 50 g asam borat dalam 300 ml akuades panas kemudian ditambah 75 ml HCl pekat dan digenapkan 1 liter dengan akuades dalam labu ukur 1000 mL.
- Pembuatan Reagen PC
Reagen PC dibuat dengan melarutkan 0,1 gram vitamin C/ asam askorbat dalam 100 mL akuades.
- Pembuatan Kurva standar Fosfat
Kurva standar fosfat dibuat dengan melarutkan 1,50 g K₂HPO₄ dalam 100 mL akuades kemudian dari larutan diambil 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 mL lalu ditambah 5 mL reagen PB dan 5 tetes reagen PC lalu dihomogenkan. Selanjutnya diinkubasi selama 15 menit dalam suhu ruang kemudian diukur absorbansinya dengan

spektrofotometer UV-Vis pada λ 660 nm. Diperoleh kurva standar fosfat yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2, Kurva Standar Fosfat

- Pengukuran Kadar Fosfat pada Kerabang Telur:

Pengukuran kadar fosfat dilakukan dengan melarutkan 50 g sampel (kerabang telur) dalam larutan campuran HNO_3 dan H_2O_2 (70:30) kemudian dari larutan diambil 20 ml dan dipijar pada suhu 250°C selama 2 jam hingga terbentuk padatan. Padatan yang dihasilkan dilarutkan dalam 100 ml akuades disebut larutan sampel. Kemudian diambil 10 mL larutan sampel ditambahkan 5 ml reagen PB dan 5 tetes reagen PC lalu dihomogenkan dan diinkubasi selama 15 menit. Setelah diinkubasi sampel diukur absorbansinya pada λ 660 nm. Diplotkan absorbansi dalam kurva standar.

Pengukuran Kadar Air Kerabang Telur:

Pengukuran kadar air dilakukan dengan menimbang sebanyak 1,00 g sampel kemudian dipanaskan dalam *moisture balance* selama 15 menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi kerabang telur ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rata-Rata Hasil Karakterisasi Kadar Air, Kalsium, dan Fosfat Kerabang Telur

Jenis Kerabang Telur	$\bar{x} \pm SE$		
	Kadar Air (%)	Kadar Kalsium (g/g)	Kadar Fosfat (g/g)
Ayam Kampung	1,49±0,00	0,0188±0,0007	0,001349
Ayam Broiler	1,49±0,00	0,0195±0,00	0,001355
Bebek	1,49±0,00	0,0195±0,00	0,001294
Standar*	1,00±0,00	0,0150±0,00	-

Standar* = Kalsium Karbonat (CaCO_3) PA

Perhitungan kadar kalsium dan fosfat bertujuan untuk mengetahui kandungan mineral – mineral tersebut didalam sampel kerabang telur. Kuantitas kalsium dan fosfat dalam masing – masing kerabang telur dipengaruhi makanan yang dikonsumsi oleh unggas. Unggas yang setiap hari mengkonsumsi makanan konsentrat, kerabang telurnya akan mengandung kalsium dan fosfor yang lebih tinggi dibandingkan dengan yang makanannya masih alami. Kandungan kalsium dan fosfat pada kerabang telur ayam akan mempengaruhi hasil sintesis HAp baik secara kualitas dan kuantitas. Jika kuantitas mineral–mineral tersebut diketahui, maka metode sintesis HAp yang digunakan bisa disesuaikan dan hasil sintesisnya dapat diprediksi (untuk optimalisasi). Hasil sintesis HAp masing–masing kerabang telur ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Rata-Rata Hasil Sintesis HAp dari Masing–Masing Kerabang Telur Menggunakan Metode Pengendapan Basa dan Metode Hidrolisis Brushit

Jenis Kerabang Telur	$\bar{x} \pm SE$	
	Metode 1** (g/g)	Metode 2** (g/g)
Ayam Kampung	0,18786±0,0179405	0,0559
Ayam Broiler	0,35346±0,0198763	0,0950
Bebek	0,36145±0,0289693	0,3315
Standar*	0,54503±0,2110797	0,4865

Standar* = Kalsium Karbonat (CaCO_3) PA
 Metode 1** = Metode Pengendapan Basa
 Metode 2** = Metode Hidrolisis Brushit

Hasil yang ditampilkan pada Tabel 2 menunjukkan bahwa secara umum metode pengendapan basa lebih optimal daripada metode hidrolisis brushit. Hal ini diakibatkan oleh waktu penambahan/penetesan senyawa fosfat pada metode pengendapan basa lebih lama (1 ml per menit) dibandingkan pada metode hidrolisis brushit (penambahan langsung). Rentang waktu pereaksian yang panjang memberi kesempatan bereaksi/berinteraksi lebih besar sehingga menghasilkan massa HAp yang lebih besar. Secara visual, HAp hasil pengendapan basa ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. HAp dari Metode Pengendapan Basa

HAp hasil pengendapan basa memiliki tekstur yang lebih lembut dan ringan, ukuran butiran lebih kecil dan warna putih bersih. HAp ini secara fisik sudah sama seperti literatur (Mittal *et al*, 2011). HAp hasil hidrolisis brushit ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. HAp dari Metode Hidrolisis Brushit

HAp hasil hidrolisis brushit memiliki tekstur kasar, keras dan lebih berat, ukuran butiran lebih besar serta warna sedikit kekuningan. Secara fisik, HAp ini lebih mirip serpihan tulang daripada bubuk.

Perbedaan fisik HAp hasil dari kedua metode ini disebabkan suhu pemijaran. Metode pengendapan basa menggunakan suhu yang 9 kali lebih tinggi daripada metode hidrolisis brushit. Suhu yang tinggi hingga 900°C memungkinkan pemisahan antar partikel lebih renggang sehingga menghasilkan HAp yang lebih ringan dan halus. HAp yang teksturnya lebih halus dan ringan akan lebih dipilih untuk rekonstruksi jaringan keras tubuh manusia karena lebih mudah membentuk pori dan daya kembangnya lebih kecil.

Pada hasil Tabel 2 juga dapat dilihat bahwa massa HAp yang dihasilkan dari standar (CaCO_3) pada kedua metode selalu lebih besar daripada sampel kerabang telur, hal ini disebabkan standar yang digunakan berkategori PA (Pro Analisis) dengan tingkat kemurnian kalsiumnya jauh lebih tinggi daripada sampel sehingga semakin murni kalsium suatu sampel maka semakin baik HAp yang dihasilkan baik secara kualitas maupun kuantitas. Sampel kerabang telur yang digunakan kalsiumnya tidak semurni standar karena masih berikatan dengan komponen-komponen organik lainnya yang juga menyusun kerabang telur. Komponen-komponen organik tersebut antara lain bilirubin pada kerabang telur bebek (pemberi warna kehijauan), eritrosin pada kerabang telur ayam broiler (pemberi warna merah kecokelatan) dan kalsium asetat pada kerabang telur ayam kampung.

KESIMPULAN

Metode pengendapan basa lebih optimal digunakan untuk sintesis HAp dari kerabang telur ayam kampung, ayam broiler, dan bebek dibandingkan metode hidrolisis brushit. Semakin tinggi tingkat kemurnian kalsium suatu sampel semakin baik HAp yang dihasilkan baik secara kualitas maupun kuantitas.

DAFTAR PUSTAKA

- Agrawal, K; Singh, G; Puri, D and Prakash, S. 2011. "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application". *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*.
- Bolz, D.F and Howel, J.A. 1978. *Colorimetric Determination of Nonmetals*. Edisi II. New York: John Wiley & Sons.
- Denesya, N.P; Ramang, M and Maming. 2013. " Studi EDTA dan Asam p-t Butilkaliks [4] Arena Tetrakarboksilat pada Analisis Kalsium yang Mengandung Fosfat dengan Metode AAS ". *Indonesia: Chimica Acta*.
- Elkayar, A; Elshazly, Y and Assaad, M. 2009. Properties of Hydroxyapatite from Bovine Teeth. *Libertas Academica*.
- Gagne, N. 1993. *Production of chitin and chitosan from crustacean waste and their use as food processing aid*. Department of Food Science and Agricultural Chemistry: McGill University.
- Halim, D Abdul; Sunendar, P.B; Rifqi, A; Muhammad and Decky . 2013. *Media Porus Berbasis Polimer Alam dan Biokeramik untuk Pertumbuhan Tulang*. Sumatra Utara: Institut Agama Islam Negeri
- Mavis, B and Tas, C. A. 2000. *Dip Coating of Calcium Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V Substrates*. Department of Metallurgical and Materials Engineering: Middle East Technical University.
- Mittal, M; Prakash, S; Nath, K.S; and Sapra, K.P. 2011a. *Preparation Methodology of Hydroxyapatite Powder*. Department of Metallurgical and Materials: Indian Institute of Technology.
- Rahmawati, A; Ilmi, I.N; Setyawan, H and Samsudin, A. 2012. "Sintesis Hydroxyapatite Berukuran Nano dengan Metode Elektrokimia Menggunakan Pulse Direct Current (PDC) sebagai Bioimplan Tulang dan Gigi ". *Jurnal Teknik Pomits*.
- Ramli, R.A; Rohana, A; Mohamad, Abu B, and Sam'an, M.M. 2011. "Synthesis and Characterization of Pure Nanoporous Hydroxyapatite". *Journal of Physical Science*. University Sains Malaysia.
- Toana, C. F. M.; Elda, R; dan Sukmawati. 2012. "Identifikasi Pengaruh Variasi Ukuran Butiran terhadap Unsur dan Struktur Kristal Cangkang Telur Ayam Ras dengan Menggunakan X-Ray Fluorescence dan X-Ray Diffraction". *Prosiding SNaPP 2012: Sains, Teknologi, dan Kesehatan, ISSN: 2089-3582*.