

Karakterisasi Fisikokimia Biokeramik Campuran Hidroksiapatit (HAp) – Kitosan

¹Agung Rimayanto Gintu, ²Marchelia Welma Salenus, ³ Imelda Wadu, ⁴Sri Hartini

^{1,2,3}Mahasiswa Prodi Kimia, Fakultas Sains dan Matematika

⁴Dosen Fakultas Sains dan Matematika

Universitas Kristen Satya Wacana, Salatiga

Jln. Diponegoro No. 52-60 Salatiga 50711 Jawa Tengah – Indonesia

652011010@student.uksw.edu

652011008@student.uksw.edu

652012028@student.uksw.edu

decIarantius@yahoo.com

Abstrak-Biokeramik merupakan komponen sintesis yang umumnya digunakan untuk remineralisasi atau substitusi bagian tulang manusia yang rusak. Biokeramik umumnya terbuat dari kalsium hidroksiapatit (HAp), Kitosan dan/atau campuran HAp-Kitosan. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi fisikokimia terhadap biokeramik yang dihasilkan dari campuran HAp-Kitosan dengan presentase perbandingan 70:30% (w/w). Dari hasil karakterisasi diperoleh daya rekat $0,2429 \pm 0,0079 \text{ g cm s}^{-1}$; daya kembang $109,9833 \pm 7,36003\%$; biodegradasi $27,8833 \pm 0,46448\%$; densitas $0,206920 \pm 0,15133$; porositas $63,7467 \pm 5,79145 \text{ g/24h}$ pada suhu 37°C dan $259,3800 \pm 70,30713 \text{ g/24h}$ pada suhu -5°C .

PENDAHULUAN

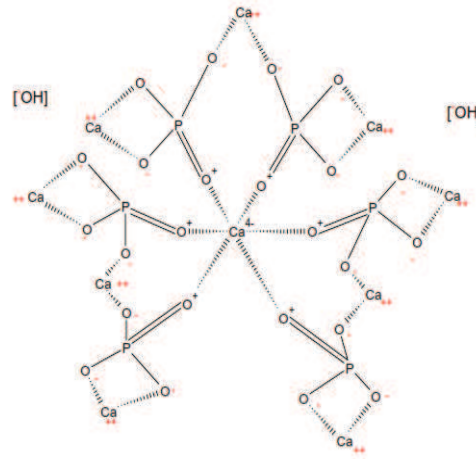
Kerabang telur dan kulit udang merupakan limbah industri makanan yang umum ditemukan. Di Indonesia, produksi limbah kerabang telur sebesar 170.599,33 ton per tahun (Toana dkk, 2012) sedangkan produksi limbah kulit udang (limbah yang mengandung kitin) sebesar 56.200 ton per tahun (Departemen Kelautan dan Perikanan, 2000; Rochima, 2007). Kedua limbah ini tidak dimanfaatkan secara maksimal

sehingga hanya menumpuk dan menyebabkan pencemaran terutama bau (Manurung, 2011; Toana dkk, 2012). Kedua limbah ini berpotensi untuk menghasilkan komponen biokeramik karena limbah kerabang telur dapat menghasilkan hidroksiapatit (HAp) (Toana dkk, 2012) dan kulit udang dapat menghasilkan kitosan (Kurniasih dan Dwi, 2011). Perpaduan dari kedua komponen ini (HAp dan Kitosan) akan menghasilkan biokeramik (Fadhilah dkk,

2012; Wattanutchariya and Whattanapong, 2014).

Hidroksiapatit (HAp) 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 turunan kalsium yang dapat digunakan

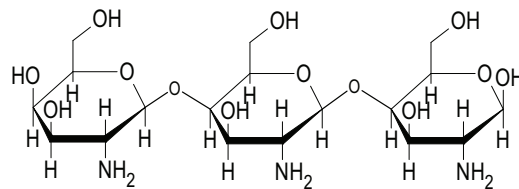
dalam menggantikan bagian tulang yang rusak. Senyawa ini dapat disintesa dari kerabang telur unggas atau cangkang hewan yang mengandung kalsium seperti kerang laut (Ramli *et al*, 2011). Gambar struktur kimia HAp ditunjukkan pada Gambar 1.



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

Kitosan merupakan polimer karbon polikationik dengan nama kimia *2-amino-2-deoxy-β-D-Glucopyranosa*, dengan berat molekul 165.394 gram/mol, derajat deasetilasi 75%, dan kapasitas mengikat air 502%. Kitosan dapat disintesa dari kulit udang dengan menghilangkan mineral dan protein yang terikat pada polimer tersebut.

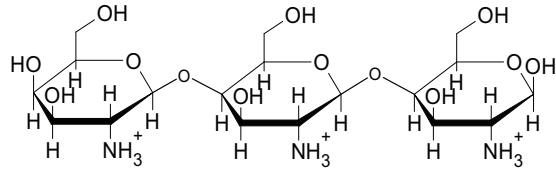
Apabila mineral dan proteinnya direduksi akan menghasilkan polimer kitin. Selanjutnya proses deasetilasi terhadap kitin menggunakan basa NaOH akan menghasilkan kitosan (Gagne, 1993). Struktur Kitosan yang diperoleh dari proses deasetilasi kulit udang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Kimia Padatan Kitosan Setelah Deasetilasi (Manurung, 2011).

Agar lebih mudah membentuk ikatan dengan komponen HAp, kitosan dilarutkan dalam asam asetat hingga

membentuk gel. Struktur kimia gel kitosan ditampilkan pada Gambar 3.



.Gambar 3. Struktur Kimia Gel Kitosan yang Mengandung Gugus Polikationik (NH_3^+) Setelah Bereaksi Dengan Asam Asetat (Abdulkarim *et al*, 2013; Manurung, 2011)

Dalam bentuk gel, kitosan akan lebih mudah membentuk ikatan dengan komponen lain karena gugus polikationik kitosan telah aktif (Maharani dkk, 2015).

Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan biokeramik dari campuran HAp dan Kitosan serta melakukan karakterisasi fisikokimia terhadap biokeramik hasil campuran tersebut.

METODE

1. Alat dan Bahan

Pereaksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Etanol dan aquades. Alat yang digunakan adalah pH meter, pipet, kaca arloji, beaker glass, Erlenmeyer, labu ukur, spatula, dan penangas air.

2. Sintesa HAp dari Kerabang Telur (Mittal *et al*, 2011a; Ramli *et al*, 2011).

Sintesa Hidroksiapatit (HAp) dilakukan dengan melarutkan serbuk kerabang telur dalam HCl 12M dengan perbandingan 1:10 (w/v),

disaring kemudian digenapkan dalam volume tertentu.. Selanjutnya dilakukan pengendapan dengan menambahkan 25 ml asam sitrat 1 M hingga mengendap dan NH_3 sampai pH 9,5. Larutan ditambah dengan K_2HPO_4 1 M sebanyak 1 ml per menit hingga terbentuk endapan putih lalu didekantasi menggunakan sentrifius. Endapan dilarutkan lagi dengan HCl 12M sampai pH 1, lalu dipanaskan selama 2 jam dalam suhu 70°C sambil diaduk sampai terbentuk endapan HAp. Kemudian dilakukan pemijaran endapan HAp dengan suhu 250°C selama 2 jam dan suhu 900°C selama 2 jam, lalu ditimbang massa HAp.

3. Sintesa Kitosan dari Kulit Udang (Islam *et al*, 2011; Kurniasih dan Dwi, 2011; Manurung, 2011).

Preparasi sampel dilakukan dengan mengeringkan kulit udang selama 2 hari, dilanjutkan dengan proses demineralisasi dengan maserasi kulit udang dalam HCl 4% (v/v) dengan rasio meserasi 1:28 (w/v) selama 24 jam dan dibilas dengan air untuk menghilangkan asam dan

kalsium klorida. Deproteinasi dilakukan dengan maserasi kulit udang dalam NaOH 5% (w/v) dengan rasio maserasi 1:12 (w/v) selama 24 jam, dan dibilas dengan air untuk menetralsir pH pada kitin. Kitin kemudian dikeringkan dan dihaluskan. Selanjutnya dilakukan preparasi kitosan dengan memaserasi kitin dalam larutan NaOH 70% (w/v) dengan rasio meserasi 1:14 (w/v) dan dipanaskan pada suhu 130°C selama 90 menit dan dihomogenkan beberapa kali. Hasil kitosan dicuci dengan air untuk menetralsir pH basa dan menghilangkan sisa NaOH, kemudian disaring dan dikeringkan.

4. Pembuatan Biokeramik Campuran HAp-Kitosan (Fadhilah dkk, 2012; Wattanutchariya and Whattanapong, 2014).

Pembuatan biokeramik dilakukan dengan mencampurkan HAp dan Kitosan dengan perbandingan tertentu. Pada langkah pertama kitosan dilarutkan dalam asam acetat 5% dan ditambah Gelatin kemudian diinkubasi pada suhu 35°C selama 24 jam. Setelah itu dilanjutkan dengan menambahkan HAp dengan massa bervariasi sambil diaduk menggunakan *magnetic stirer* kemudian campuran HA-Kitosan disonikasi selama 3 jam dan dilanjutkan dengan dishaker selama 24 jam agar membentuk

biokeramik, kemudian dikeringkan.

5. Pengukuran Porositas Biokeramik HAp-Kitosan (Wahl and Czernuszka, 2006; Wattanutchariya and Whattanapong, 2014).

Pengukuran porositas dilakukan dengan menyimpan biokeramik yang telah dicetak pada suhu berbeda (37°C dan 1°C). setelah penyimpanan 24 jam diukur porositas biokeramik dengan menimbang massa keringnya kemudian dimaserasi dalam etanol 95% selama 5 menit. Setelah dimaserasi biokeramik dikering anginkan kemudian dicatat massa biokeramik setelah dimaserasi 5 menit dan massa basah biokeramik. Pembentukan pori biokeramik dihitung menggunakan persamaan 1:

$$\text{Porositas (g/24h)} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_l} \times 100$$

Dimana:

Wd : Massa Biokeramik Kering (g)

Ww : Massa Biokeramik Basah (g)

Wl : Massa Biokeramik Setelah Dimaserasi Etanol selama 5 menit (g)

6. Pengukuran Daya Kembang Biokeramik HAp-Kitosan (Wahl and Czernuszka, 2006; Wattanutchariya and Whattanapong, 2014).

6.1 Pembuatan Larutan Buffer PBS pH 7,4

Pembuatan buffer pH 7,4 dilakukan dengan mencampurkan larutan KH_2PO_4 0,5M dan larutan K_2HPO_4 1M dengan perbandingan volume 1:1 v/v.

6.2 Pengukuran Daya Kembang Biokeramik

Pengukuran daya kembang dilakukan dengan menaserasi biokeramik yang telah dicetak dan ditimbang massa keringnya dalam campuran etanol 95% (v/v) dan larutan buffer PBS pH 7,4 selama 24 jam pada suhu 35°C. Larutan campuran etanol dan buffer PBS dibuat dalam perbandingan 1;1 (v/v). Setelah 24 jam larutan disaring dan ditimbang massa basah padatan biokeramik. Presentase daya kembang biokeramik dihitung menggunakan persamaan 2:

$$\text{Daya Kembang (\%)} = \frac{W_w - W_o}{W_o} \times 100$$

Dimana:

W_o : Massa awal Biokeramik (g)

W_w : Massa Biokeramik Setelah Maserasi 24 jam (g)

7. Pengukuran Biodegradabilitas Biokeramik (Wahl and Czernuszka, 2006; Wattanutchariya and Whattanapong, 2014)

Pengukuran biodegradabilitas biokeramik dilakukan dengan menimbang massa keringn biokeramik kemudian dimaserasi dalam larutan buffer PBS pH 7,4 selama 7 hari dalam suhu 37°C. setelah 7 hari campuran disaring lalu ditimbang massa padatan yang tersisa. Presentase biodegradabilitas biokeramik dihitung menggunakan persamaan 3:

$$\text{Biodegradabilitas (\%)} = \frac{W_t - W_o}{W_t} \times 100$$

Dimana:

W_o : Massa awal Biokeramik (g)

W_t : Massa Biokeramik Setelah Maserasi 7 hari (g)

8. Pengukuran Densitas Biokeramik (Wahl and Czernuszka, 2006;

Wattanuchariya and Whattanapong, 2014).

Pengukuran densitas biokeramik dilakukan dengan memotong biokeramik dengan ukuran 1cm (panjang) x 1cm (lebar) x 1mm (tinggi) kemudian ditimbang massa biokeramik ukuran tersebut. Potongan biokeramik dimasukan dalam botol yang berisi 15ml aquades (yang massanya sudah diketahui) lalu biokeramik dibiarkan melayang dalam air dengan waktu kontak 15 menit. Dihitung massa botol ditambah massa aquades dan ditambah massa biokeramik untuk mengetahui massa jenis.

8.1 Pengukuran Gravitasi Spesifik

Gravitasi spesifik (SPG) dihitung menggunakan persamaan 4 :

$$SPG (g) = \frac{a}{a+w+b}$$

Dimana:

- a : Massa Biokeramik (g)
- b : Massa Biokeramik + wadah + aquades (g)
- w : Massa wadah + aquades (g)

8.2 Pengukuran Densitas

Densitas biokeramik dihitung menggunakan persamaan 5:

$$D (Kg m^{-3}) = \frac{SPG}{997,5}$$

9. Daya Rekat Biokeramik (Wahl and Czernuszka, 2006; Wattanuchariya and Whattanapong, 2014).

Pengukuran daya rekat dilakukan dengan memotong gel biokeramik HAp-Kitosan dengan ukuran 2,5cm (panjang) x 2,0cm (lebar) x 1,0cm (tinggi) kemudian diletakkan diantara 2 plat kaca simetris dan ditindih menggunakan beban batu timbang standar 100g. Diukur waktu yang diperlukan untuk memecah gel biokeramik dan diukur diameter sebaran gel diatas plat kaca. Daya rekat gel biokeramik dihitung menggunakan persamaan 6:

$$\text{Daya Rekat (g cm s}^{-1}\text{)} = M \frac{L}{t}$$

Dimana:

- M : Massa batu timbang standar (g)
- L : Diameter sebaran gel (cm)
- t : Waktu yang diperlukan untuk memecah gel biokeramik (detik)

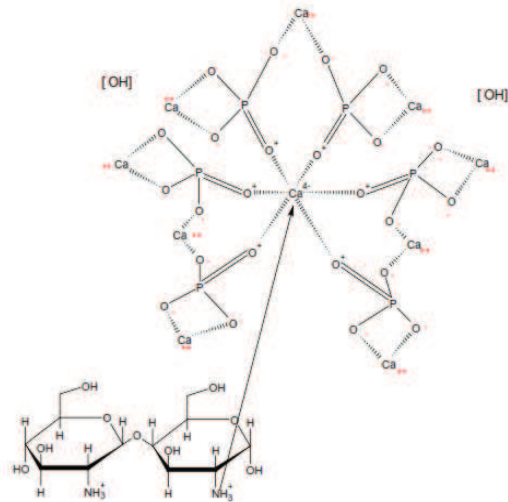
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pembuatan biokeramik HAp-Kitosan ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pembuatan Biokeramik

Presentase Perbandingan Massa		Hasil Pembentukan	
HAp (%)	Kitosan (%)		
10	90	-	+++ : Terbentuk dan Keras
20	80	-	
30	70	-	
40	60	-	
50	50	+	
60	40	++	
70	30	+++	
80	20	-	
90	10	-	
Kode	-		: Tidak terbentuk

Jika digunakan sendiri HAp tidak memiliki kekuatan mekanik dan tidak tahan terhadap tekanan (Hutchens *et al*, 2004 dalam Widarti dan Yayuk, 2006) sehingga dibutuhkan kitosan sebagai komposit dan membrane matriks (Windarti dan Yayuk, 2006). Hasil pencampuran yang membentuk biokeramik namun tidak keras diakibatkan belum terbentuknya ikatan yang sempurna antara hidroksiapatit dan kitosan. Interaksi antara komponen HAp dan kitosan pada proses pembuention biokeramik HAp-Kitosan ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Interaksi Antara Komponen Hidroksiapatit dan Kitosan dalam Pembentukan Biokeramik.

Hanya bikeramik yang terbentuk keras yang dikarakterisasi dan rata – rata

hasil karakterisasi fisikokimia meliputi porositas, daya kembang dan

biodegradabilitas biokeramik dengan komposisi campuran 70:30 (w/w) ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Rata – Rata Porositas, Daya kembang dan Biodegradabilitas Biokeramik

Rata – rata ± Error ($\bar{X} \pm SE$) Karakterisasi Fisikokimia Biokeramik			
Porositas (g/24h)		Daya Kembang (%)	Biodegradabilitas (%)
37°C	-5°C		
63,7476 ± 5,79145	259,38 ± 70,30713	109,9833 ± 7,36003	27,8833 ± 0,46448

Hasil karakterisasi fisikokimia meliputi daya rekat dan densitas biokeramik ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Rata – Rata Densitas dan Daya Rekat Biokeramik.

Rata – rata ± Error ($\bar{X} \pm SE$) Karakterisasi Fisikokimia Biokeramik	
Densitas (Kgm ⁻³)	Daya Rekat (Gcm s ⁻¹)
0,206920 ± 0,15133	0,2429 ± 0,0079

Pengukuran porositas dilakukan untuk mengukur kemampuan biokeramik menghasilkan pori – pori yang nantinya berfungsi sebagai jalur keluar masuknya nutrisi ketika diaplikasikan untuk mengganti bagian tulang yang rusak. Porositas tidak boleh

terlalu tinggi atau terlalu rendah. Jika porositas terlalu tinggi maka biokeramik akan mudah keropos karena banyak terbentuk rongga pori yang mengurangi tingkat kepejalan biokeramik. Jika porositas terlalu rendah, biokeramik akan menghambat asupan nutrisi dari pembuluh darah ke tulang yang digrafting dengan biokeramik.

Pengukuran daya kembang biokeramik bertujuan untuk mengukur kemampuan massa biokeramik untuk mengembang. Pada pengukuran ini digunakan etanol sebagai campuran pelarut karena massa biokeramik tidak akan mengembang dalam methanol dan etanol sehingga cukup ideal untuk perlakuan uji.

Pengukuran biodegradabilitas bertujuan untuk mengetahui apakah massa biokeramik yang dihasilkan dapat terurai. Sama halnya dengan porositas, biodegradabilitas biokeramik juga tidak boleh terlalu besar atau terlalu kecil. Jika biodegradabilitas terlalu besar maka struktur biokeramik akan keropos dan akan sering diganti, sedangkan jika biodegradabilitas terlalu kecil maka biokeramik dapat meracuni tubuh karena tidak dapat diurai.

Pengukuran daya rekat dilakukan untuk mengukur kuatnya interaksi Tarik menarik antara HAp dan Kitosan penyusun biokeramik. dengan mengetahui kemampuan rekatnya maka kemampuan untuk menempel saat diaplikasikan pada tulang dapat diperkirakan.

Pengukuran densitas bertujuan untuk mengetahui rapat massa

biokeramik dalam setiap volume penggunaan.

Umum semua uji dalam karakterisasi digunakan suhu normal tubuh dan pH netral. Suhu yang umumnya digunakan pada proses karakterisasi adalah 35-37°C karena kisaran suhu tersebut adalah suhu didalam tubuh manusia sehingga proses ini menjadi simulasi apabila digunakan pada objek hidup. Suhu ekstrim 1°C digunakan untuk mengetahui batas pembentukan pori pada suhu rendah. Sedangkan pH yang digunakan adalah 7,4 untuk mencegah kerusakan biokeramik. biokeramik sangat rentan bereaksi terhadap pH asam atau basa sehingga dalam karakterisasi diusahakan pH senetral mungkin.

SIMPULAN

1. Dari hasil sintesa, diperoleh biokeramik yang terbentuk dengan baik pada campuran HAP:Kitosan 70:30 (w/w).
2. Dari hasil karakterisasi biokeramik diperoleh Daya Kembang sebesar $109,9833 \pm 7,36003\%$; Biodegradabilitas sebesar $27,8833 \pm 0,46448\%$; Densitas sebesar $0,206920 \pm 0,15133 \text{ Kgm}^{-3}$; Daya Rekat sebesar $0,2429 \pm 0,0079 \text{ Gcm s}^{-1}$; Porositas sebesar $63,7476 \pm 5,79145 \text{ g/24h}$ pada suhu 37°C dan $259,38 \pm 70,30713 \text{ g/24h}$ pada suhu -5°C

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih ditujukan pada pihak Dirjen DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui program

SIMLITABMAS pada periode pendanaan 2014/2015.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdulkarim, A; Muhammedd, T Isa; Surajudeen, A; Abubakar, Jaju M and Alewo, Opuanda A. 2013. Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from Mussel Shell. *Civil and Enviromental Research*, ISSN 2222-1719 (Paper) ISSN 2222-2863 (Online), IISTE Vol.3 No.2, 2013. pp: 108-114.
- Agrawal K, Sigh 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*.
- Departemen Kelautan Dan Perikanan. 2000. *Statistik Data Perikanan*. Jakarta. Departemen Kelautan Dan Perikanan.
- Elkayar A, Elshazly Y and Assaad M. 2009. Properties Of Hydroxyapatite from Bovine Teeth. *Libertas Academica*.
- Fadhallah, E G; Elka, F; Nur, A H; Santoso, D A; dan Bayu, I. 2012. Prototype Teknologi Siluman (*Sealth*) Material Organik Penyerap Gelombang Radar dari Komposit Polimer *Chitosan-Hidroksiapatit* untuk Aplikasi Peralatan Militer Wilayah Perbatasan. Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor. pp:1-8.
- 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.
- Islam, M.M; Masum, M.S; Rahman, M.M; Molla, M.I; Saikh, A.A and S.K Roy. 2011. Preparation of Chitosan from Shrimp Shell and Investigation of Its Properties. *Internatoinal Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* Vol: 11 No: 01. pp: 77-80.
- Kurniasih, M and Dwi, K. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Fisika Kimia Chitosan. *Jurnal Inovasi* Vol.5 No.1 42-48. UNSOED Purwokerto. pp: 42-48.
- Maharani, D K; Sari, Edi C; Amaria; dan Rusmini. 2015. "Uji Aktivitas Komposit Kitosan-Silika Titania Terhadap Bakteri *Staphylococcus aureus*". *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, ISBN : 978-602-0951-05-8. pp: 167-171.
- Manurung, M. 2011. Potensi Khitin/Khitosan dri Kulit Udang sebagai Biokoagulan Penjernih Air. Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Udayana. (Thesis). pp: 182-188.
- Mittal M, Prakash S, Nath KS, and Sapra KP. 2011a. Preparation Methodology of Hydroksiapatite Powder . Department of Metallurgical and Materials, Indian Institute of Technology.
- Rochima, Ema. 2007. "Karakterisasi Kitin dan Kitosan Asal Limbah Ranjungan Cirebon Jawa Barat. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*, Vol. X Nomor 1, Tahun 2007. pp: 9-22.
- Ramli RA, Rohana A, Mohamad Abu B, and Sam'an MM. 2011. Syntesis and Characterisation of Pure Nanoporous Hydroxyapatite. *Journan of Physical Science*. Universiti Sains Malaysia.
- Toana, C. F. M., Elda R., dan Sukmawati. 2012. Indentifikasi Pengaruh Variasi Ukuran Butiran Terhadap Unsur dan Struktur Kristal Cangkang Telur Ayam Ras dengan Menggunakan X-Ray Flouriscen dan X-Ray Difrraction. *Prosiding SNaPP 2012: Sains, Teknologi, dan Kesehatan*, ISSN: 2089-3582.
- Wahl DA and Czernuszka JT. 2006. " Collagen-Hydroxyapatite Composites For Hard Tissues Repair ". *European Cels and Materials*.
- Wattanutchariya W and Whattanapong C. 2014. Characterization of Porous Scaffold from Chitosan-Gelatin/Hidroksiapatite for Bone Grafting. *IMECS*. Hongkong.
- Windarti, T dan Yayuk, A. 2006. Pengaruh Konsentrasi Ca^{2+} dan $(PO_4)^{2-}$ Pada Pembentukan Hidroksiapatit Di Dalam Matrix Selulosa Bakterial. *JSKA* Vol. IX No.3 Tahun 2006.