

APLIKASI *SHRINKING CORE MODEL* PADA SINTESIS HIDROKSIAPATIT DARI KULIT KERANG DARAH (*Anadara granosa*) DENGAN MENGGUNAKAN METODE HIDROTERMAL SUHU RENDAH

Ervina¹, Ahmad Fadli², Idral Amri²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
ervina.hunafa@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is a ceramic material that can be used as bone and dental implants. Hydroxyapatite can be synthesized from the cockle shell (Anadara granosa). The purpose of this study was to determine the effect of time and stirring rate on the characteristics of HA using a low temperature hydrothermal method as well as decide of the kinetics model with the approach of shrinking core models. There are 3 models that are used, namely diffusion through the liquid film control, diffusion through the layer results (HA) control, and chemical reaction control. Research procedures initiated by the reaction of 36.9 g NH₄H₂PO₄ dissolved in 600 mL of water were then added as much as 39.37 g CaO at stirring rate of 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm and reaction time of 5 minutes to 150 minutes. The mixture was reacted at a temperature of 90°C to form a paste. The paste was dried in an oven at 120°C for 12 hours and calcined at a temperature of 900°C for 1 hour. The results showed that the product formed is 95% fraction massa of HA. Kinetics model that describes the events of the synthesis of HA for belong to model 2, i.e diffusion through the layer results (HA) control with the smallest error percentage of 16.15 % with the formula:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

Keywords: cockle shell, hydrothermal, hydroxiapatite, kinetics model, shrinking core model

1. Pendahuluan

Hidroksiapatit (HA) dapat dibuat dengan cara alami dan sintetik. Senyawa alami tersebut diperoleh dari cangkang telur, kulit kerang, karang, dan lainnya. Harga hidroksiapatit sintetik yang dibuat dari bahan kimia sangat mahal. Hidroksiapatit dapat disintesis dengan berbagai metode, yaitu metode presipitasi, metode *mechanochemical*, metode *solid state reaction*, metode *sol gel*, dan metode

hidrotermal suhu rendah. Metode hidrotermal merupakan metode yang paling tepat untuk memperoleh hidroksiapatit dengan kualitas bagus, kemurnian tinggi, bentuk ukuran seragam, kristalinitas tinggi, dan reaktivitas sangat tinggi (Yoshimura dan Byrappa, 2008).

Beberapa literatur melaporkan pembentukan hidroksiapatit dari kulit kerang dalam media posfat dengan menggunakan metode hidrotermal. Komposisi mineral

cangkang kerang dari Pantai Barat adalah 98,7% CAC, 0,05% Mg, 0,9% Na, 0,02% P dan 0,2% lainnya. Jika dibandingkan dengan kulit telur yang memiliki komposisi kalsium karbonat 94%, kalsium posfat 1%, magnesium karbonat 1% dan bahan lainnya 4%. Kulit kerang memiliki komposisi kalsium karbonat yang lebih tinggi daripada kulit telur. Kalsium karbonat tersebut digunakan sebagai *precursor* dalam pembuatan hidroksiapatit (Awang, 2007).

Kerang darah (*Anadara granosa*) merupakan salah satu jenis kerang yang berpotensi dan bernilai ekonomis tinggi untuk dikembangkan sebagai sumber protein dan mineral untuk memenuhi kebutuhan pangan masyarakat Indonesia.



Gambar 1. Kulit kerang darah

Pada penelitian ini menggunakan metode hidrotermal suhu rendah memakai bahan baku dari kulit kerang darah (*Anadara granosa*) yang memiliki CaCO_3 sebagai komposisi terbesarnya. Sehingga perlu dilakukan kalsinasi terlebih dahulu pada suhu kalsinasi kulit kerang darah pada suhu 1000°C selama 6 jam untuk mendapatkan CaO hasil dari reaksi dekomposisi yang terjadi selama kalsinasi kulit kerang darah. CaO di analisa menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi CaO yang diperoleh dari kalsinasi kulit kerang darah. CaO direaksikan dengan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ pada

kecepatan pengadukan 300 rpm dan suhu reaksi 90°C menghasilkan hidroksiapatit dengan konsentrasi 95%. Hasil analisa SEM menunjukkan ukuran kristal hidroksiapatit skala $100\ \mu\text{m}$ dengan pengecekan manual diketahui ukuran kristal berkisar antara $10\text{-}50\ \mu\text{m}$.

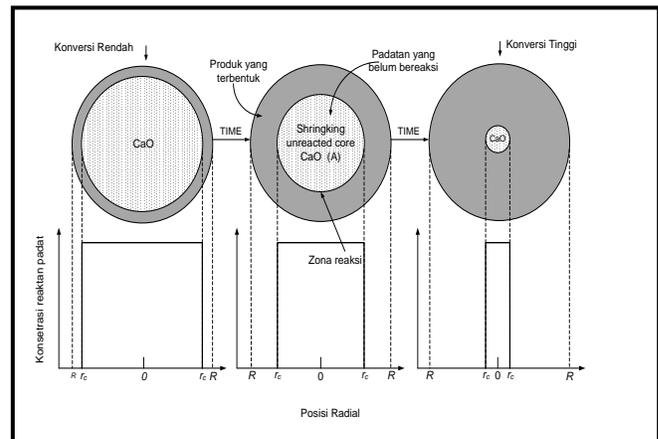
Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan model kinetika reaksi pada sintesis hidroksiapatit pada variasi kecepatan pengadukan dan waktu pengadukan dengan pendekatan *shrinking core model* (SCM).

Penelitian ini akan meninjau model kinetika reaksi pembentukan hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal suhu rendah dengan reaksi heterogen (padat-cair). Pendekatan model kinetika reaksi berdasarkan *shrinking core model* (SCM).

Pada reaksi heterogen cair-padat, dipilih model “*Shrinking Core Model*”. Untuk mendukung pemilihan *shrinking core model* (model *unreacted core*), maka asumsi-asumsi yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

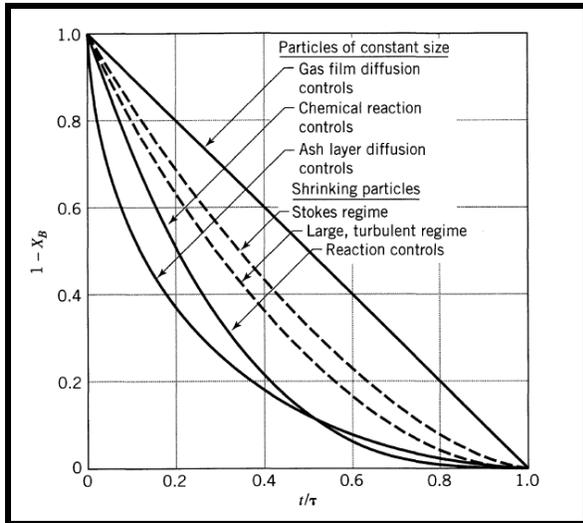
- CaO berupa butiran berbentuk bola.
- Selama proses reaksi tidak terjadi perubahan diameter butiran HA.
- Produk yang terbentuk berada dalam butiran CaO.

Ilustrasi asumsi-asumsi yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Model *unreacted core* pada pembentukan hidroksiapatit (Levenspiel, 1999)

Untuk mencari langkah yang menentukan pada reaksi sintesis hidroksiapatit, maka dilakukan percobaan dengan variabel kecepatan pengadukan dan waktu. Pada variabel kecepatan pengadukan dapat diamati jika kecepatan pengadukan semakin tinggi, maka kecepatan reaksi maupun koefisien transfer massa semakin besar.



Gambar 3. Hubungan antara konversi terhadap waktu pada partikel yang berbentuk *spherical* (Levenspiel, 1999)

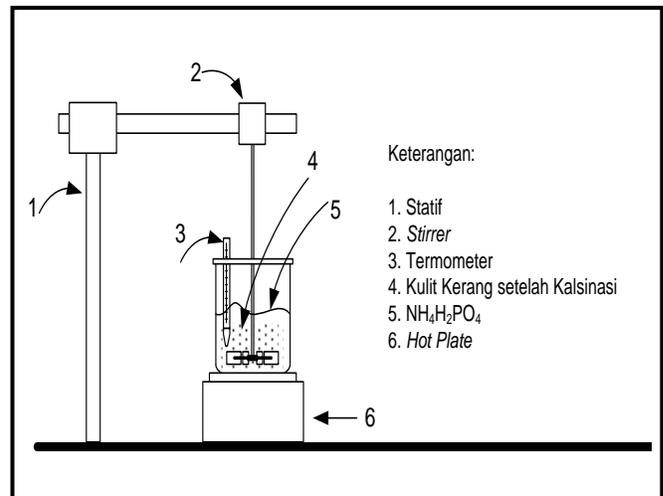
Variabel waktu dapat diketahui sebagai langkah yang menentukan dengan membandingkan kurva $\left(\frac{r_c}{R}\right)$ atau $(1-X_B)$ terhadap $\left(\frac{t}{\tau}\right)$ dari hasil percobaan seperti pada Gambar 3.

2. Metodologi

2.1 Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit kerang darah (*Anadara granosa*) yang telah dikalsinasi yang berasal dari limbah pasar Terapung, Tembilahan, Kabupaten Indragiri Hilir. Bahan kimia yang digunakan adalah ammonium dihidrogen posfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Merck, Germany) dan *aquadest*.

Peralatan yang digunakan yaitu satu rangkaian alat sintesis hidroksiapatit yaitu, gelas piala (1000 ml), gelas ukur (10 ml), cawan porselen, pipet tetes, neraca analitik, oven, dan *furnace*.



Gambar 4. Rangkaian alat penelitian sintesis hidroksiapatit

2.2 Variabel Penelitian

Variabel proses yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari variabel bebas dan variabel tetap. Variabel tetap terdiri dari: ukuran kulit kerang (100/+200 mesh), massa kulit kerang setelah kalsinasi (39,37 gram), kalsinasi hidroksiapatit (900°C , 1 jam), akuades (600 ml), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (36,9 gram), dan suhu hidrotermal (90°C).

Sedangkan variabel bebasnya adalah kecepatan pengadukan (100, 200, 300 rpm) dan waktu pengadukan (0, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 150 menit).

2.3 Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian yang harus dikerjakan antara lain:

1. Reaksi hidrotermal terjadi setelah CaO dari kulit kerang dicampurkan dengan campuran $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dan air. Reaksi berlangsung selama 2 jam.
2. Hidroksiapatit yang telah disintesis kemudian di oven selama 12 jam pada

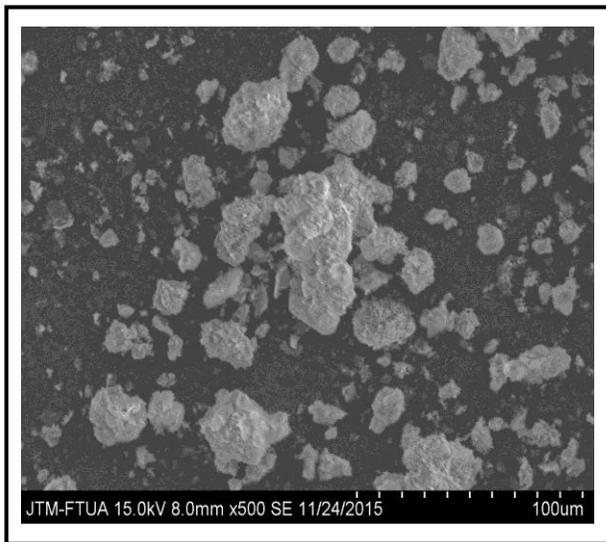
suhu 120°C, kemudian hidroksiapatit di kalsinasi selama 1 jam pada suhu 900°C.

3. Hidroksiapatit yang telah di kalsinasi kemudian di analisa menggunakan SEM dan XRD.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Karakterisasi Hidroksiapatit (HA) dari Analisa SEM

Hasil observasi sampel menggunakan SEM pada Gambar 5 dengan perbesaran 500x dapat dilihat partikel yang ditemukan dalam bentuk di aglomerasi (Adzila dkk., 2012). Hal ini menunjukkan partikel tunggal dari HA terbuat dari aglomerasi mikro berukuran butiran. Butiran ini mungkin di aglomerasi karena pembentukan HA selama proses sintesis (Agrawal dkk., 2011). Namun, ukuran butiran belum bisa diobservasi secara detail.

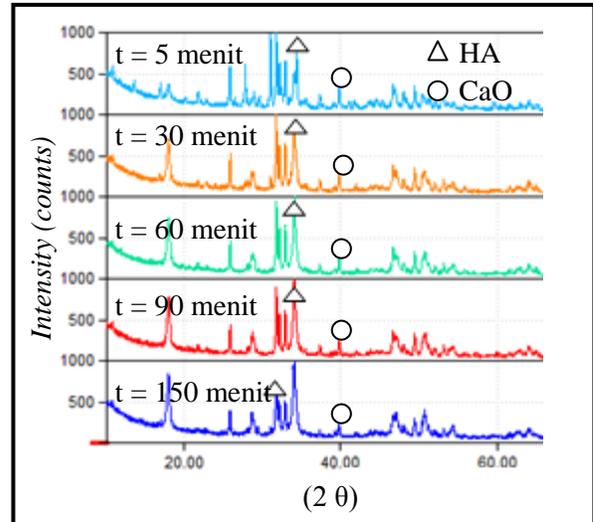


Gambar 5. Mikrograp SEM HA dengan metode hidrotermal suhu rendah kecepatan pengadukan 300 rpm pada waktu reaksi

3.2 Karakterisasi Hidroksiapatit (HA) dari Analisa XRD

Gambar 6 menampilkan difraktogram HA mulai dari waktu reaksi 5 menit sampai waktu maksimal reaksi yaitu 150 menit yang disintesis pada suhu 90°C, kecepatan pengadukan 300 rpm dan kalsinasi produk

900°C. Puncak dengan intensitas tertinggi dengan hkl (300) terdapat pada variasi waktu 150 menit dengan sudut 2θ , yaitu 32,899° dengan tinggi puncak 1548 counts.



Gambar 6. Difraktogram HA pada kecepatan pengadukan 300 rpm di berbagai variasi waktu reaksi dengan suhu sintesis 90°C

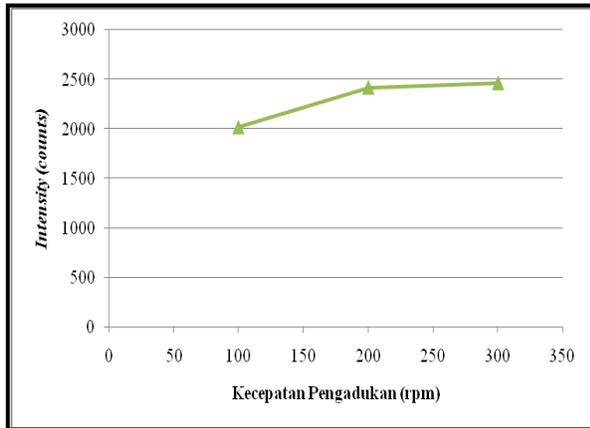
Diameter kristal atau kristalit dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer's.

Tabel 1. Diameter Kristal dan HA berdasarkan variasi kecepatan pengadukan pada suhu sintesis 90°C

Kecepatan Pengadukan (rpm)	D ₍₃₀₀₎ (nm)
100	55,490
200	65,897
300	69,394

Hasil perhitungan pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin meningkatnya kecepatan pengadukan, ukuran diameter kristal pada *peak* dengan hkl (300) yang diperoleh lumayan besar. Diameter kristal tersebut merupakan diameter rata-rata dari

masing-masing kecepatan pengadukan pada keseluruhan waktu pengadukan. Hasil diatas memperlihatkan bahwa semakin tinggi kecepatan pengadukan, maka semakin banyak kristal yang terbentuk karena susunan atom dalam bahan semakin teratur.



Gambar 7. Kurva intensitas puncak HA terhadap kecepatan pengadukan HA pada hkl 300

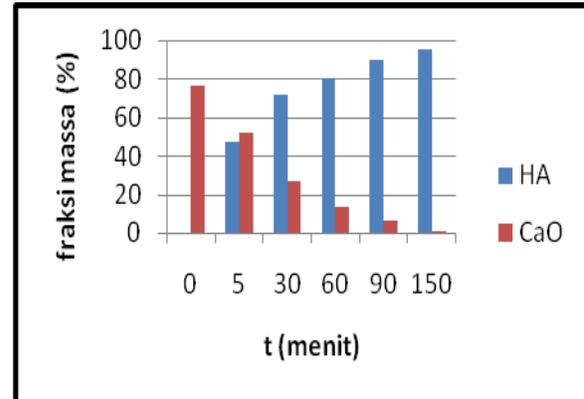
Kenaikan diameter kristalit HA dari kecepatan pengadukan 100 rpm sampai 300 rpm berbanding lurus dengan kenaikan intensitas pada puncak tertinggi HA yaitu pada hkl 300 dengan kecepatan pengadukan 300 rpm. Pada waktu reaksi 150 menit nilai intensitas tertinggi untuk masing-masing kecepatan pengadukan adalah 2016, 2419, dan 2463 *counts*. Intensitas tertinggi terdapat pada kecepatan pengadukan 300 rpm *peak* hampir mencapai 2500 *counts* yang dapat dilihat pada Gambar 7.

3.3 Penentuan Model Kinetika Reaksi

Pada Gambar 8 dapat dilihat bahwa reaksi sintesis HA pada waktu 30 menit menunjukkan nilai fraksi massa pembentukan HA yang signifikan yaitu 72%.

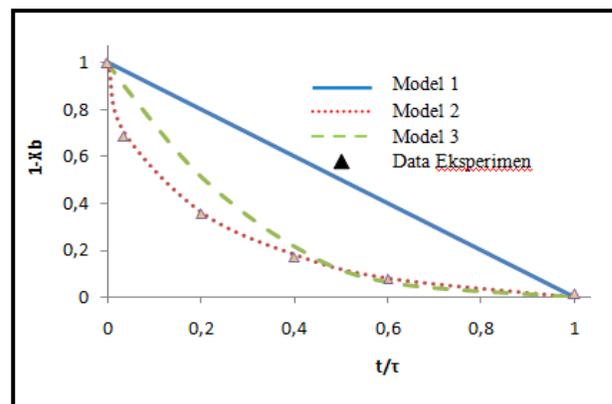
Hal tersebut diduga pada saat pencampuran diawal dan reaksi menjelang pencapaian suhu 90°C sudah terjadi sintesis HA. Untuk variasi waktu yang lainnya peningkatan nilai fraksi massa tidak begitu

tinggi. Kandungan HA pada akhir reaksi dengan waktu 150 menit adalah 95%.



Gambar 8. Kurva fraksi massa pengurangan CaO dan pembentukan HA pada kecepatan pengadukan 300 rpm terhadap waktu reaksi

Dari Gambar 9 dapat disimpulkan bahwa model yang paling baik untuk menggambarkan peristiwa sintesis hidroksiapatit adalah model 2, yaitu proses difusi melalui lapisan hasil (HA) karena memiliki persentase kesalahan terkecil. Hal ini dapat menyatakan bahwa data perhitungan eksperimen yang dilakukan sesuai dengan persamaan-persamaan untuk memperoleh nilai konversi (X_B) model 1, 2, dan 3 pada *shrinking core model*.



Gambar 9. Hubungan konversi CaO ($1-X_B$) terhadap waktu (t) pada kecepatan pengadukan 300 rpm

3.4 Penentuan Langkah yang Mengontrol Keseluruhan Proses

Dari 3 model yang ditentukan dimana langkah yang menentukan adalah model 2 dengan kondisi: kecepatan pengadukan 300 rpm, nilai $X_B=0,293$, pada $t=5$ menit, dan % $error=19,19\%$.

Hal ini berarti telah banyak CaO yang terkonversi menjadi HA sehingga lapisan hasil (HA) menebal mengakibatkan difusi akan berlangsung lambat atau membutuhkan waktu lebih lama untuk proses difusi antara *liquid film* dan lapisan permukaan CaO agar terbentuk produk berupa HA.

4. Kesimpulan

Hidroksiapatit (HA) dapat dihasilkan dari kulit derang darah (*Anadara granosa*) dengan konsentrasi 76,2%. Produk (HA) terbaik diperoleh pada kecepatan pengadukan 300 rpm dan suhu sintesis 90°C dengan konsentrasi HA tertinggi mencapai 95%. Model kinetika yang menggambarkan peristiwa pada sintesis HA adalah model 2, yaitu difusi melalui lapisan hasil (HA) dengan nilai persentase eror terkecil 19,19%. Persamaan untuk memperoleh nilai X_B pada model 2 adalah sebagai berikut:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

Notasi

t	waktu pengambilan sampel (menit)
τ	waktu batas akhir terbentuk pasta (menit)
X_B	konversi CaO

Daftar Pustaka

- Adzila, S., Sopyan, I., & Hamdi, M. 2012. "Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite Nanopowder: Effects Of Rotation Speed And Milling Time on Powder Properties". Trans Tech Publications 110-116: 3639-3644.
- Agrawal, K., Singh, G, Puri, D., & Prakash, S. 2011. "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite

Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application". Journal of Minerals Materials Characterization Engineering 10(8) : 727-734.

- Alqap, A. dan Sopyan, I. 2009. "Low Temperature hydrothermal Syntesis of Calcium Phosphate Ceramics: Effect of excess Ca Precursor on phase behavior". Indian Journal of Chemistry 48 : 1492-1500.
- Awang, A., Zuki, A., Noordin, M., Jalila, A., & Norimah, Y. 2007. Mineral Composition of the Cokle (Anadara granosa) Shells of West Coast of Peninsular Malaysia and It's Potential as Biomaterial for Use in Bone Repair. J Animal and Veterinary Advances 6(5):591-594.
- Fogler, H.S. 2006. "Element of Chemical Reaction Engineering Fourth Edition". The University of Michigan : Ann Arbor.
- Levenspiel, O. 1999. "Chemical Reaction Engineering Third Edition". John wiley & Sons Inc. USA. P : 566-586.
- Yoshimura, M., & Byrappa, K. 2008. "Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future". Handbook of Hydrothermal Technology.