

Pengaruh Temperatur Terhadap Kinetika Reaksi Pembentukan Hidroksiapatit (HAp) dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Cangkang Telur Itik Melalui Proses Presipitasi

Hadrian Yonas Sebastian Napitupulu¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Komalasari²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Material & Korosi dan Laboratorium Dasar Teknik Kimia
Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5 Simpang Baru, Panam,
Pekanbaru 28293

Email: hadrianyonas02@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) is a calcium phosphate compound that has been widely used as a bone implant material due to its chemical composition is identical with natural bone. The aim of this research is to synthesized, characterized and studied the kinetics of hydroxyapatite synthesis reaction using PCC (Precipitated Calcium Carbonate) of duck egg shell by precipitation method. In this research the samples were taken every 10 minutes as much as 10 mL for 1 hour to determined the reaction kinetic. Then stirred for 24 hours with temperature variation ($30^{\circ}C$; $40^{\circ}C$; $50^{\circ}C$; $60^{\circ}C$) and aged for 24 hours. The analysis of Ca concentration in filtrate was detected by using complexometri method. The synthesized hydroxyapatite was characterized by XRD and obtained a hexagonal crystalline structure with crystal size between 20 - 37 nm. The reactions kinetics of synthesized hydroxyapatite follows the pseudo first order equation with the value of reaction rate constant (k) is $0,0543 \text{ min}^{-1}$; $0.0759 \text{ minutes}^{-1}$; $0.1146 \text{ minutes}^{-1}$; and $0.1597 \text{ minutes}^{-1}$.

Keywords: *hydroxyapatite, reaction kinetics, PCC, duck egg shell, precipitation*

1. PENDAHULUAN

Semakin meningkatnya kasus kerusakan tulang di Indonesia dipicu oleh usia maupun faktor pola makan yang tidak sehat, selain itu juga karena maraknya kasus kecelakaan dan bencana alam. Tingginya kasus kerusakan tulang tersebut menyebabkan meningkatnya kebutuhan akan bahan pengganti tulang atau biomaterial, salah satunya yaitu hidroksiapatit.

Hidroksiapatit (HAp) merupakan komponen utama mineral tulang dan gigi dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. HAp adalah salah satu senyawa kalsium fosfat dan digunakan sebagai biomaterial karena merupakan material keramik yang

memiliki sifat stabil secara kimia jika dibandingkan dengan material logam dan polimer (Nascimento dkk, 2007). Senyawa kalsium fosfat dalam bentuk nano-HAp banyak terkandung dalam jaringan keras pada tubuh manusia. Oleh karena itu, hidroksiapatit dapat digunakan sebagai implan bagi tulang dan gigi di dalam tubuh manusia dan tidak menyebabkan kerusakan pada jaringan tubuh sehat lainnya (Dahlan, dkk., 2009). HAp dapat berikatan kuat dengan tulang membentuk lapisan pada permukaan jaringan tulang dan mempercepat pembentukan tulang pada permukaan

yang diimplantasi (Pang & Zhitomirsky 2005).

Sintesis senyawa hidroksiapatit dapat dilakukan dengan menggunakan bahan alam yang memiliki kandungan kalsium tinggi. Bahan alam atau bentukan alam seperti batu gamping, kerang-kerangan (Hien dkk, 2010; Muntamah, 2011; Azis dkk, 2015), koral dan pasir koral (Bingol dkk, 2012) dan cangkang telur (Gergely dkk, 2010) telah banyak digunakan sebagai sumber kalsium pada sintesis HAp.

Cangkang telur itik merupakan bahan baku yang cukup menjanjikan sebagai prekursor Ca pada sintesis HAp. Berdasarkan data dari Direktorat Jenderal Peternakan, sampai pada tahun 2016 produksi telur itik di Indonesia mencapai 290.110 ton. Demikian pula Provinsi Riau, pada tahun 2015 menghasilkan telur itik sebanyak 1.594,15 ton. Berat cangkang telur itik berkisar 11 % dari berat total telur. Bila dikalkulasikan, limbah cangkang telur itik yang berada di provinsi Riau adalah berkisar 175,357 ton pada tahun tersebut.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku berupa limbah cangkang telur itik sebagai sumber kalsium, HNO₃ 65%, NH₄OH 25%, gas CO₂, larutan EDTA 0,1 M, indikator EBT, buffer pH 10, aquades dan (NH₄)₂HPO₄ 99%.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah buret, statif, erlenmeyer, gelas piala, gelas ukur, labu ukur, corong, cawan penguap, pipet volum, *stirrer*, *furnace*, oven, ayakan 100-120 *mesh*, lumpang, timbangan analitik, dan peralatan XRD.

2.2 Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah cangkang telur itik yang telah dihaluskan ukuran 100-120 *mesh*, rasio Ca/P 1,67, waktu reaksi 24 jam, waktu

aging 24 jam, dan kecepatan pengadukan 350 rpm. Sedangkan variabel berubah pada penelitian ini adalah temperatur reaksi yaitu 30⁰C, 40⁰C, 50⁰C, dan 60⁰C.

2.3 Pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC)

Pembuatan PCC dilakukan dengan metode karbonasi yang telah dimodifikasi oleh Jamarun dkk (2007). Telur itik (CaCO₃) dikalsinasi pada suhu 900⁰C selama 3 jam lalu menjadi CaO. CaO dilarutkan dengan larutan HNO₃ 2 M dengan perbandingan 51 gr CaO/ 900 ml HNO₃ 2M, kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 350 rpm selama 30 menit. Hasil reaksi kemudian disaring. Filtrat hasil penyaringan kemudian dipanaskan hingga suhu 60⁰C sambil ditambahkan larutan NH₄OH hingga mencapai pH 11. Campuran kemudian disaring kembali. Filtratnya ditampung dan kemudian dikontakkan dengan aliran gas CO₂ yang rendah hingga mencapai pH 8. Setelah pengontakkan selesai akan terdapat endapan putih. Endapan putih tersebut disaring. Endapan kemudian dicuci dengan aquades hingga mencapai pH 7. Selanjutnya endapan dioven dengan suhu 105⁰C hingga berat konstan. Endapan yang didapat adalah PCC.

2.4 Sintesis Hidroksiapatit

Metode pembuatan hidroksiapatit pada penelitian ini menggunakan metode presipitasi. Sebanyak 5 gram PCC dilarutkan dalam HNO₃ 0,5 M sebanyak 200 ml. Rasio perbandingan (NH₄)₂HPO₄ dan PCC yang digunakan dihitung sesuai variabel rasio mol Ca/P. (NH₄)₂HPO₄ yang diperoleh dari perhitungan dilarutkan ke dalam 360 ml aquades. Larutan PCC direaksikan dengan (NH₄)₂HPO₄ dengan waktu reaksi 24 jam pada kecepatan pengadukan 350 rpm dengan variasi temperatur 30⁰C, 40⁰C, 50⁰C dan 60⁰C. Reaksi dilakukan di

dalam gelas kimia 1 L. Untuk mendapatkan pH 11, larutan PCC ditambahkan larutan NH_4OH 25%. Setelah waktu reaksi selesai, campuran hidroksiapatit diendapkan selama 24 jam pada suhu yang sesuai dengan variabel temperatur reaksi.

Hasil hidroksiapatit yang didapat dimurnikan dengan cara menyaring endapan hidroksiapatit. Kemudian dicuci dengan aquades hingga mencapai pH 7. Hasil hidroksiapatit dikeringkan di dalam *furnace* dengan suhu 110°C lalu disintering selama 1 jam pada suhu 500°C .

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

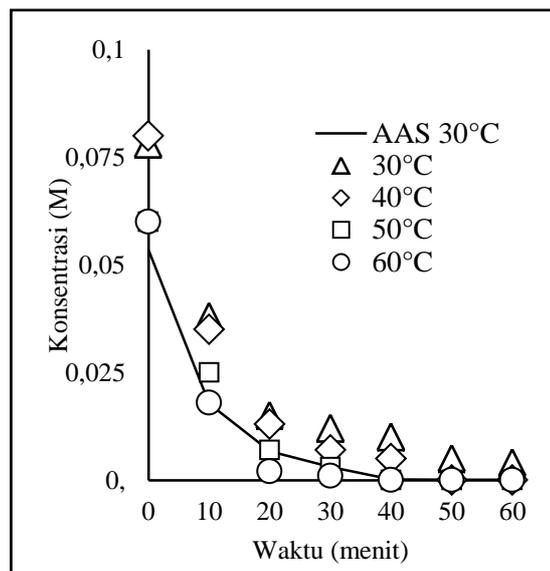
3.1 Karakterisasi Hidroksiapatit (HAp)

Difraktogram hidroksiapatit pada temperatur reaksi 30°C , puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,836^\circ$, $31,649^\circ$, $34,100^\circ$, $46,708^\circ$, $49,482^\circ$. Difraktogram hidroksiapatit pada temperatur reaksi 40°C , puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,826^\circ$, $31,894^\circ$, $32,962^\circ$, $46,694^\circ$, $49,334^\circ$. Difraktogram hidroksiapatit pada temperatur reaksi 50°C , puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,930^\circ$, $32,104^\circ$, $32,989^\circ$, $46,566^\circ$, $49,490^\circ$. Difraktogram hidroksiapatit pada temperatur reaksi 60°C , puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,783^\circ$, $32,164^\circ$, $32,994^\circ$, $33,997^\circ$, $49,465^\circ$. Berdasarkan puncak-puncak yang muncul dari XRD tersebut dapat dilihat bahwa yang paling mirip dengan standar JCPDS adalah pada temperatur 60°C .

3.2 Perubahan Konsentrasi Ion Kalsium

Untuk melihat proses pembentukan hidroksiapatit dapat dilihat dari laju pengurangan konsentrasi ion kalsium dalam bentuk senyawa kalsium nitrat pada Gambar 1. Data tersebut

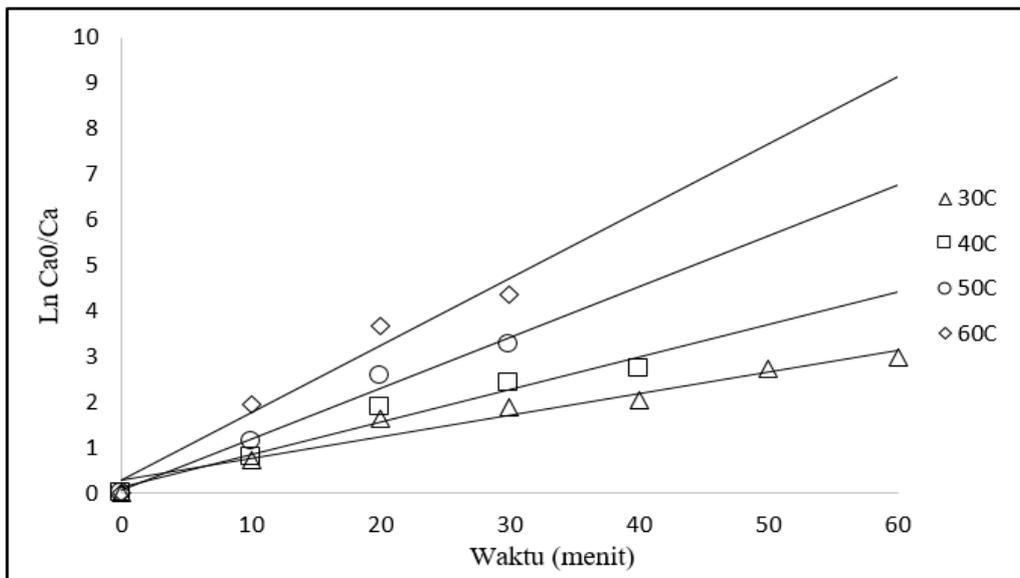
diambil setiap 10 menit selama proses presipitasi berlangsung. Dapat dilihat bahwa konsentrasi kalsium nitrat cenderung menurun. Setiap kenaikan temperatur terjadi penurunan konsentrasi kalsium. Hal ini disebabkan karena temperatur yang tinggi memberi energi terhadap kalsium nitrat dan senyawa fosfat untuk bereaksi membentuk senyawa apatit, sehingga pembentukan senyawa apatit lebih cepat.



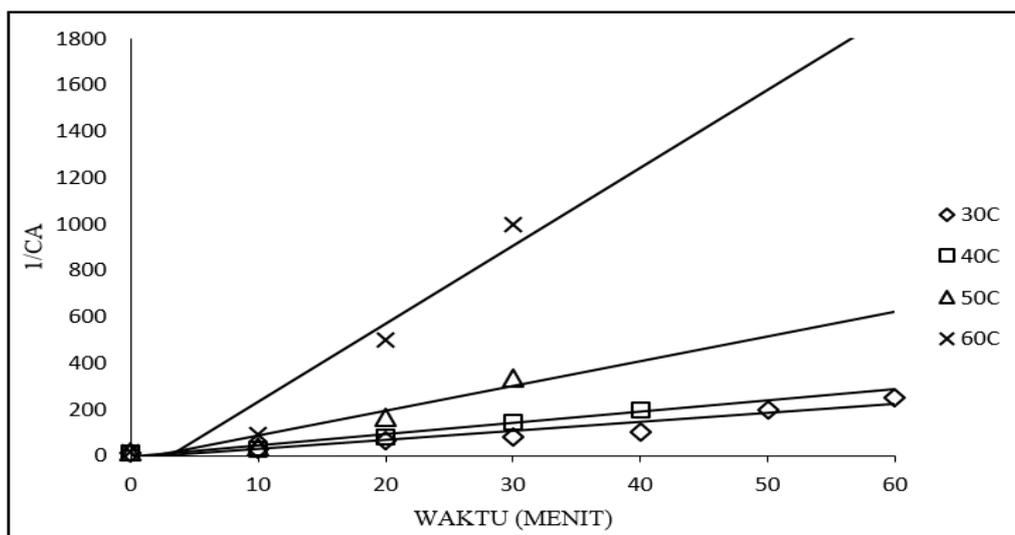
Gambar 1 Perubahan konsentrasi kalsium nitrat terhadap waktu pada variasi temperatur

3.3 Pengaruh Temperatur Terhadap Orde Reaksi

Pendekatan yang digunakan untuk menentukan orde reaksi adalah pendekatan linier orde satu (Gambar 2) dan orde dua (Gambar 3). Diketahui bahwa harga R^2 pada pendekatan orde satu secara linier menunjukkan harga R^2 yang lebih besar dibanding dengan harga R^2 untuk orde dua. Untuk orde satu pada temperatur 30°C , 40°C , 50°C , dan 60°C nilai R^2 berturut-turut adalah 0,9506; 0,9632 0,984; dan 0,9622. Sedangkan untuk orde dua adalah 0,9124 0,9709; 0,9157; dan 0,9212. Dapat disimpulkan pendekatan yang paling cocok yaitu



Gambar 2 Hasil integrasi untuk variasi temperatur pada pendekatan orde satu



Gambar 3 Hasil integrasi untuk variasi temperatur pada pendekatan orde dua

pendekatan orde satu. Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa perbedaan regresi (R^2) antara orde satu dan dua adalah 4,00%. Nilai *error* antara orde satu dan orde dua lebih kecil dari 5%, maka orde reaksi nya adalah orde satu semu. Kinetika reaksi pembentukan hidroksiapatit pada penelitian ini lebih tepat dengan menggunakan pendekatan *pseudo first order*.

Reaksi orde satu semu dapat didefinisikan sebagai reaksi orde dua yang dibuat berkelakuan seperti orde satu. Keadaan itu berlaku bila salah satu zat yang bereaksi ada dalam jumlah yang sangat berlebihan atau tetap pada kadar tertentu dibandingkan zat lainnya.

Dengan demikian laju reaksi ditentukan oleh satu reaktan meskipun ada dua reaktan karena tidak mengalami

perubahan kadar yang berarti (Lachman dkk, 1994).

Tabel 1 Perbandingan regresi orde satu dan orde dua

Temperatur Reaksi (°C)	Orde Satu	Orde Dua	Error (%)
	R ²	R ²	
30	0,9506	0,9124	4,0185
40	0,9632	0,9709	0,7994
50	0,984	0,9157	6,9411
60	0,9622	0,9212	4,2611
Rata - rata	0,9650	0,9300	4,0050

Hal tersebut sesuai dengan reaksi pembuatan hidroksiapatit dengan metode presipitasi. Dimana secara stoikiometri Ca(NO₃)₂ dibuat berlebih dan direaksikan dengan (NH₄)₂H₃PO₄. Pada saat mereaksikan, prekursor fosfat secara perlahan dialirkan melalui buret dengan kecepatan 6 ml/detik untuk menentukan perubahan konsentrasi kalsium yang berkurang karena sudah bereaksi membentuk HAp.

3.4 Pengaruh Temperatur Terhadap Nilai Konstanta Kecepatan Reaksi

Untuk menentukan nilai konstanta kecepatan reaksi (k) dan energi aktivasi menggunakan persamaan *Arrhenius*. Persamaan yang digunakan untuk reaksi orde satu sesuai persamaan (2.6). Nilai k diperoleh dari plot grafik hubungan antara ln (Ca/C_{a0}) terhadap waktu. Secara teoritis akan didapatkan kurva linear dengan nilai gradien/*slope* persamaan garisnya sama dengan nilai k.

Data k yang diperoleh untuk setiap variasi temperatur pada orde satu berturut-turut adalah 0,0478 menit⁻¹; 0,0710 menit⁻¹ ; 0,1120 menit⁻¹; dan 0,1477 menit⁻¹ dengan ralat sebesar 7,74%. Dan data k yang didapatkan untuk setiap variasi temperatur pada orde dua

berturut-turut adalah 3,9009 M⁻¹.menit⁻¹; 4,8929 M⁻¹.menit⁻¹ ; 10,7670 M⁻¹.menit⁻¹; dan 33,5910 M⁻¹.menit⁻¹ dengan ralat sebesar 8,795%.

Tabel 2 Perbandingan konstanta laju reaksi (k) percobaan dengan model

Suhu Reaksi (°C)	Orde Satu		Orde Dua	
	k (menit ⁻¹)	Ralat (%)	k (M ⁻¹ .menit ⁻¹)	Ralat (%)
30	0,0543	13,60	4,0794	4,38
40	0,0759	6,90	5,0345	2,89
50	0,1146	2,32	12,5860	14,45
60	0,1597	8,12	29,6060	13,46
Rata - rata	0,1011	7,74	12,82647	8,79

3.5 Yield

Dari Tabel 3 dapat dilihat semakin besar temperatur semakin tinggi *yield* yang didapatkan. Semakin meningkatnya temperatur menyebabkan semakin banyak hidroksiapatit yang terbentuk karena semakin tinggi temperatur akan menyebabkan susunan atom dalam sampel semakin teratur sehingga semakin banyak kristal hidroksiapatit yang terbentuk (Purnama dkk, 2006).

Tabel 3 *Yield* hidroksiapatit

Temperatur (°C)	Berat PCC (g)	Berat Senyawa Apatit yang Diperoleh (g)	<i>Yield</i>
30	2	1,59	0,795
40	2	1,67	0,835
50	2	1,72	0,86
60	2	1,80	0,9

4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian yaitu pada variabel temperatur di penelitian ini, semakin tinggi temperatur reaksi maka semakin meningkat intensitas pada analisa XRD. Penentuan kinetika reaksi sintesis hidroksiapatit dengan secara integral menghasilkan pendekatan *pseudo first order*. Berdasarkan pengaruh variasi suhu maka hasil minimum diperoleh pada suhu 30⁰C dengan nilai konstanta laju reaksi sebesar 0,0543 menit⁻¹ dan hasil maksimum diperoleh pada suhu 60⁰C dengan nilai konstanta laju reaksi sebesar 0,1597 menit⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

- Azis, Y., N. Jamarun, S. Arief dan H. Nur, 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particels from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Oriental Journal of Chemistry* 31(2) : 1099-1105
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal Biomedical Sciences* 4(1): 50-59.
- Dahlan. K., 2013. Potensi kerang rangka sebagai sumber kalsium dalam sintesis biomaterial substitusi tulang. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*. 2012; 12: 01.
- Gergely, G., F. Weber, I. Lukacs, A. L. Toth, Z. E. Horvath, J. Mihaly dan C. Balazsi. 2010. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite from Eggshell. *Ceramics International* (36) : 803-806
- Hien, V. D., D. Q. Huong, dan P. T. N. Bich, 2010. Study of the Formation of Porous Hydroxyapatite Ceramics from Corals via Hydrothermal Process. *Journal of Chemistry* 48(5): 591 - 596.
- Jamarun, N., Yulfitri, dan S. Arief. 2007. Pembuatan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari Batu Kapur dengan Metoda Kaustik Soda. *Jurnal Riset Kimia*. 1 (1): 20-24.
- Lachman, L., Lieberman, H.A., and Kanig, J.L., 1994, *Teori dan Praktik Industri Farmasi*, 643-705, diterjemahkan oleh Suyatmi, S., Jakarta, UI Press.
- Muntamah. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (*Anadara granosa*, sp). *Tesis*. Institut Pertanian Bogor (IPB). Bogor.
- Nascimento, C. D. dkk. (2007). Biomaterials Applied to the Bone Healing Process. *International Journal of Morphology*, 25(4), 839-846.
- Pang X, Zhitormisky I. 2005. Electrodeposition of Composite Hydroxyapatite-Chitosan Films.
- Purnama, E. F., S. Nikmatin, dan R. Langenati. 2006. Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Derajat Kristanilitas dan Komposisi Hidroksiapatit Dibuat dengan Media Air dan Cairan Tubuh Buatan (Synthetic Body Fluid). *Tesis*. IPB. Bogor.