

KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN HIDROKSIAPATIT DARI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) TERUMBU KARANG MELALUI PROSES PRESIPITASI

Dedeng Hermoyo¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Amun Amri²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru, 28293

E-mail: dedeng.hermoyo12@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) is a calcium phosphate compound that has been widely used as bone implant material due to its chemical composition which is identical with the natural bone. The aims of this study are to synthesize, characterize and determine the kinetic reactions of the synthesized hydroxyapatite from Precipitated Calcium Carbonate (PCC) coral reefs through the precipitation method. Synthesis of hydroxyapatite used the variation temperatures of 30°C; 40°C; 50°C; 60°C with the calcium to phosphate (Ca/P) ratio of 1,67 at pH 9 and 11. The reactants were stirred for 24 hours, where the samples were taken every 10 minutes at first hour to determine the rate of kinetic and aged for 24 hours. Concentration of Ca in filtrate was analysed by using AAS method. The synthesized hydroxyapatite was characterized by XRD and obtained a hexagonal crystalline structure with size in range of 20 - 25 nm. The kinetic of the synthesized hydroxyapatite followed the pseudo second order equation with the values of reaction rate constants (k) at pH 9 were 0,003 min⁻¹; 0,0055 min⁻¹; 0,0044 min⁻¹; 0,0057 min⁻¹; while for pH 11 were 0,0033 min⁻¹; 0,0069 min⁻¹; 0,0079 min⁻¹; 0,0087 min⁻¹.

Keywords: coral reefs, hydroxyapatite, PCC, precipitation, reaction kinetics

1. Pendahuluan

Terganggunya kesehatan dan fungsi organ dapat mengakibatkan penurunan kualitas hidup manusia. Kerusakan tulang merupakan masalah kesehatan yang serius karena tulang merupakan penyokong fungsi tubuh. Dengan demikian, penggunaan material yang tepat untuk penanganan kerusakan tulang merupakan faktor keberhasilan implantasi tulang.

Hidroksiapatit sintetik $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ merupakan salah satu bahan yang sering digunakan dalam aplikasi biomedis dikarenakan hidroksiapatit ini memiliki gambaran yang identik dengan tulang serta memiliki sifat biokompatibel, osteokonduktif dan dapat menyatu baik dengan tulang. Hidroksiapatit merupakan senyawa yang tersusun dari kalsium, fosfat, oksigen dan

hydrogen (Yusron, 2015). Hidroksiapatit sintesis adalah hidroksiapatit yang dibuat secara sintesa kimia. Hidroksiapatit sintesis tidak hanya diperoleh melalui reaksi senyawa-senyawa sintesis, tetapi dapat juga diperoleh dengan mereaksikan senyawa sintesis dengan senyawa alami. Hidroksiapatit sintesis dikenal sebagai salah satu bahan implant yang penting karena mempunyai sifat yang bioaktif, biokompatibel, dan osteokonduktif yang sama dengan mineral tulang alami, sehingga bisa digunakan sebagai pengganti jaringan tulang manusia (Atirah, 2017).

Terumbu karang tersusun atas senyawa kalsium karbonat ($CaCO_3$) yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC), karbonat apatit

dan hidroksiapatit, suatu mineral penting yang ditemukan dalam tulang dan gigi.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah terumbu karang yang telah rusak yang didapat dari Pantai Padang, HNO_3 2N (Merck), NH_4OH 33% (Merck), Aquades, Gas CO_2 dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck), kertas saring, kertas indikator pH universal.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah lumpang, gelas kimia, erlenmeyer, gelas ukur, pipet tetes, *magnetic stirrer*, pompa vakum, corong buchner, *furnace*, *oven*, pipet volume, labu ukur, timbangan analitik, cawan penguap, ayakan *mesh* dan thermometer.

2.2 Variabel Penelitian

Variabel penelitian terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran terumbu karang yang telah dihaluskan kemudian diayak dengan ayakan 100-140 *mesh*, rasio reaktan Ca/P 1,67. Sedangkan variabel berubah adalah suhu reaksi yaitu pada suhu kamar, 40, 50, dan 60°C dan pH yaitu pH 9 & pH 11.

2.3 Pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate (PCC)*

Terumbu karang yang telah dikalsinasi berbentuk CaO. CaO yang didapat dilarutkan dalam HNO_3 2 M dengan rasio 300 ml HNO_3 /17 gram CaO dan diaduk menggunakan *stirrer* pada kecepatan putar 350 rpm selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat hasil penyaringan ditambahkan NH_4OH pekat suhu 60°C sampai pH 12, saring campuran. Filtrat yang di peroleh dialirkan CO_2 secara perlahan hingga pH 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang selanjutnya disebut *Precipitated Calcium Carbonate (PCC)*. Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam *oven* pada suhu 110 °C sampai berat hasil

timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pencucian.

2.3 Sintesis Hidroksiapatit

Metode pembuatan hidroksiapatit pada penelitian ini menggunakan presipitasi. Sebanyak 5 gram PCC dilarutkan dalam 200 ml HNO_3 0,3 M. Rasio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dan PCC yang akan digunakan 1,67. Perhitungan jumlah $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang akan digunakan dilampirkan pada lampiran perhitungan. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yang diperoleh dari hasil perhitungan dilarutkan ke dalam 360 ml aquades. Larutan PCC dalam HNO_3 dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ menggunakan metode presipitasi, diaduk selama 24 jam dengan variasi suhu 30, 40, 50, dan 60°C pada pH 9 dan 11.

Untuk data kinetika reaksi, selama proses presipitasi berjalan selama 1 jam pertama, sampel diambil 10 ml setiap 10 menit di mulai dari menit ke-0 sampai menit ke-60 menggunakan pipet volume dan langsung dimasukkan ke dalam *water-ice*, lalu sampel diuji dengan peralatan AAS.

Setelah proses Aging selama 24 jam, hidroksiapatit yang didapat dipisahkan dengan penyaringan, kemudian endapan dicuci dengan *aquadest* hingga pH air pencuci menjadi (pH 7). Hasil hidroksiapatit disentering di dalam *furnace* dengan suhu 500 °C selama 2 jam.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Penentuan Orde Reaksi Terhadap Sintesis Hidroksiapatit

Suhu merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi kecepatan reaksi. Suhu yang tinggi akan mempercepat pergerakan molekul. Semakin banyak molekul yang bergerak dengan kecepatan rata-rata yang tinggi maka akan memperbesar peluang terjadinya tumbukan efektif. Sehingga laju reaksi akan meningkat.

Menentukan kinetika reaksi pada sintesis hidroksiapatit dari terumbu karang

dilakukan dengan menggunakan metode integral. Pada metode integral, ada dua pendekatan yang dilakukan yaitu pendekatan orde satu dan pendekatan orde dua. Untuk pendekatan orde satu, model yang digunakan mengikuti persamaan di bawah ini ;

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = kt$$

Sedangkan untuk pendekatan orde dua mengikuti persamaan berikut ini,

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2$$

3.1.1 Kinetika Reaksi Sintesis Hidroksiapatit pada Orde Satu (n=1) dan orde dua (n=2)

Hasil perolehan nilai konsentrasi kalsium nitrat yang terdapat didalam filtrat terhadap waktu dengan variasi pH dan suhu untuk persamaan reaksi orde satu dan orde dua.

Nilai R^2 pada pembentukan hidroksiapatit menggunakan terumbu karang dapat dilihat pada table 4.1 menggunakan pendekatan orde satu dan orde dua secara linier dengan variasi pH 9 dan 11 serta variasi suhu 30°C, 40°C, 50°C, dan 60°C. Sedangkan Gambar hasil slope untuk setiap variasi dapat dilihat pada Lampiran F

Tabel 4.2 Nilai R^2 pada setiap variasi

No	pH	Suhu	R^2 (orde 1)	R^2 (orde 2)
1	9	30	0.9538	0.9201
2		40	0.9742	0.9356
3		50	0.9072	0.8558
4		60	0.9412	0.8495
5	11	30	0.9781	0.9432
6		40	0.9679	0.9365
7		50	0.9682	0.8974
8		60	0.9849	0.8999

Berdasarkan perbandingan yang telah dilakukan diketahui bahwa harga R^2 pada pendekatan orde dua secara linier menunjukkan harga R^2 yang lebih besar dibandingkan dengan harga R^2 pada

pendekatan orde satu. Dapat disimpulkan bahwa kinetika reaksi sintesis hidroksiapatit dari PCC Terumbu karang mengikat pada persamaan orde 2. Perbedaan R^2 antara orde satu dengan orde dua sebesar 5,8% pada pH 9 dan 5,7% pada pH 11, dapat disimpulkan bahwa kinetika reaksi sintesis hidroksiapatit dari PCC terumbu karang adalah *pseudo second order* karena perbedaan diantara dua pendekatan tersebut yang terlalu jauh atau melebihi 5%. Nilai k untuk penelitian ini pada pH 9 adalah $k = 1,007 e^{(-14,4622/RT)}$ dan nilai k pada pH 11 $k = 112,55 e^{(-25,8574/RT)}$.

3.3 Karakterisasi Hidroksiapatit Menggunakan XRD

Difraktogram hasil karakterisasi sampel yang disintesis dengan variasi pH 9 dan 11 serta variasi suhu 30°C, 40°C, 50°C, dan 60°C diperlihatkan pada Gambar 4.4. Dari Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa difraktogram hidroksiapatit hasil sintesis memiliki nilai 2θ yang hampir sama dengan difraktogram HAp standar dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) No. 01-073-8417 dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,6294°, 25,7629°, 46,5787°

Difraktogram hidroksiapatit pada pH 9 suhu 30°C, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,8906°, 31,6556°, 25,82°. Difraktogram hidroksiapatit pada pH 9 suhu 50°C, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,629°, 25,8166°, 32,9932°. Difraktogram hidroksiapatit pada pH 11 suhu 40°C, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 32,0933°, 25,779°, 33,8441°. Difraktogram hidroksiapatit pada pH 11 suhu 60°C, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,6294°, 25,7629°, 46,5787°. Berdasarkan puncak-puncak yang muncul dari XRD tersebut dapat disimpulkan bahwa difraktogram hidroksiapatit yang paling sesuai adalah pada pH 11 suhu 60°C. Dari hasil analisis XRD juga diketahui bahwa

hidroksiapatit hasil sintesis adalah hidroksiapatit dengan bentuk kristal heksagonal.

Ukuran kristal partikel ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer (persamaan 4.1) yang dimodifikasi. Menurut Monshi dkk [2012], pada aplikasi persamaan Scherrer terdapat kesalahan sistematis. Kesalahan ini dapat diminimumkan dengan memodifikasi persamaan Scherrer yaitu dengan merubah bentuk persamaan Scherrer ke dalam bentuk Logaritmik sebagaimana yang di tampilkan pada persamaan 4.2.

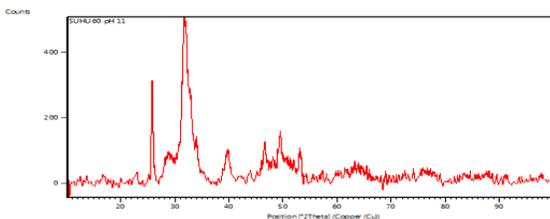
$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \dots \dots \dots (4.1)g$$

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} = \ln \frac{K\lambda}{D} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \dots \dots \dots (4.2)$$

Jika diplotkan hasil dari $\ln \beta$ terhadap $\ln(1/\cos \theta)$ kemudian dari persamaan akan diperoleh intersep $\ln(K\lambda/D)$. Dari eksponen intersep tersebut, dikarenakan nilai K dan λ sudah diketahui yaitu $K = 0,9$ (karena kristal berbentuk kubus) dan $\lambda = 0,15406$ nm. Hubungan kecepatan pengadukan terhadap diameter kristal hidroksiapatit diperlihatkan pada Tabel 4.3.

Tabel 3.3 Nilai diameter kristal hidroksiapatit pada variasi

Berdasarkan Tabel 4.3, diameter kristal yang dihasilkan pada pH 9 suhu 30°C sebesar 22,02445 nm dan mengalami peningkatan ukuran yang cukup besar pada pH 11 suhu 40°C yaitu 24,0855 nm dan pH 9 suhu 50°C yaitu sebesar 24,5722 nm dan pada pH 11 suhu 60°C 25,9308 nm.



Gambar 3.1 pada suhu 60 °C pH 11

4.1 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian kinetika pembentukan hidroksiapatit berbahan baku PCC terumbu karang dapat disimpulkan bahwa :

1. Hidroksiapatit dapat dihasilkan dari terumbu karang yang digunakan sebagai sumber kalsium dengan menggunakan metode presipitasi.
2. Semakin besar pH dan suhu maka intensitas pada analisa XRD mengalami peningkatan.
3. Penentuan orde reaksi sintesis hidroksiapatit dengan secara integral menghasilkan pendekatan *pseudo second order*.
4. Berdasarkan pengaruh variasi pH 9 dan 11 dan suhu 30°C, 40°C, 50°C, dan 60°C nilai kinetika ditentukan dengan reaksi orde 2 yaitu : $k = 1,007 e^{(-14,4622/RT)}$ dan $k = 112,55 e^{(-25,8574/RT)}$.

4.2 SARAN

Untuk penelitian selanjutnya, disarankan untuk dilakukan dengan rentang waktu pengambilan sampel lebih cepat dan banyak serta kinerja lebih teliti sehingga data lebih akurat.

No	Suhu	pH	Diameter Kristal
1	30	9	22,0245
2	40	11	24,0855
3	50	9	24,5722
4	60	11	25,9308

DAFTAR PUSTAKA

Atirah .2017 Produksi dan Karakteristik Hidroksiapatit (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) Tulang Broiler Pada Suhu Pembakaran Berbeda. *Skripsi*. Fakultas Peternakan Universitas Hasanuddin. Makassar.

Azis, Y., N. Jamarun dan S. Arif. 2014. Sintesis Hidrotermal Bio-Keramik Hidroksiapatit dari Terumbu Karang Sumatera Barat. *Prosiding Semirata*

- 2014 Bidang MIPA BKS-PTN Barat: 222.
- Azis, Y., N. Jamarun, S. Arif, dan A. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Oriental Journal Of Chemistry* 31(2): 1099-1105.
- Azis, Y., N. Jamarun. 2016. Proses Sintesis Hidroksiapatit Dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Kulit Kerang Darah. Patent No. P00201607653. No. Publikasi 2017/11959.
- Bintoro, 2018. Kinetika Reaksi Pada Sintesis Hidroksiapatit Dengan Metode Presipitasi. *Skripsi*. Universitas Riau.
- Fogler, H., S., 1999 *Element of Chemical Reaction Engineering*, Biology and Prentice-Hall, New Dehli.
- Giyanto, Abrar, Hadi, Budiyo, Hafizt, Abdullah, dan Iswari. 2017. Status Terumbu Karang Indonesia. Jakarta. *& Engineering* 9(8): 683-692.
- Istifarah, Aminatun, Widiyanti, P. 2013, Sintesis dan karakterisasi komposit hidroksiapatit dari tulang sotong (*sepia sp.*)-kitosan untuk kandidat aplikasi bone filler. *Jurnal Fisika dan Terapannya*, 1(2): 82-96.