

KINETIKA SINTESIS HIDROKSIAPATIT MENGGUNAKAN METODE HIDROTHERMAL SUHU RENDAH DENGAN PENDEKATAN SHRINKING CORE MODEL

Nurul Afifah¹, Ahmad Fadli², Edy Saputra²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
afifahnuruuul13@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is a ceramic that can be used as bone implants and teeth. Hydroxyapatite can be synthesized from Calcium Oxide (CaO) commercial reacted by ammonium dihydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄). The purpose of this research are to determine the effect of time and temperature on characteristic of HA synthesis by low temperature hydrothermal method as well as to determine the kinetics model of HA synthesis by using the approach of shrinking core models. There are 3 models are used, the diffusion through liquid film, diffusion through HA layer, and chemical reactions. The procedure was started with synthesized 36.9 gr NH₄H₂PO₄ was dissolved in 600 mL of water and then added 30 gr CaO with temperature of 70°C, 80°C, 90°C and reaction time of 10 minutes - 480 minutes. The mixture was stirred rate of 300 rpm until paste formed. Then the paste was dried in the oven at temperature 120°C for 12 hours and calcined at a temperature of 900°C for 1 hour. The results of this research showed that obtained products were containing 97% HA. The best of kinetic model that described HA synthesis was model of diffusion through HA layer, with formula:

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

Keywords: hydroxyapatite, hydrothermal, CaO, kinetics model, shrinking core

1. Pendahuluan

Tulang merupakan bagian penting dalam tubuh manusia sebagai alat gerak pasif. Kerusakan jaringan tulang oleh berbagai kelainan maupun penyakit dapat menyebabkan kecacatan struktur yang akan menimbulkan gangguan fungsi tubuh. Upaya untuk memperbaiki kecacatan struktur tubuh dapat dilakukan dengan penambahan atau penggantian jaringan (Sedyono & tontowi, 2008). Penambahan atau penggantian jaringan yang telah digunakan saat ini menggunakan hidroksiapatit berbasis kalsium fosfat yang diimplan pada tulang. Oleh karena itu, dibutuhkan suatu material implan tulang

buatan yang dapat mempercepat proses pembentukan jaringan tulang (Trianita, 2012).

Teknologi dalam pembuatan hidroksiapatit telah dikembangkan dalam berbagai teknik diantaranya adalah metode *solid state reaction* (Koonawot *et al*, 2012), presipitasi (Abidi dan Muertaza, 2013), *sol-gel* (Agrawal *et al*, 2011), hidrotermal (Alqap dan Sopyan, 2009), *mechanochemical* (Gergely *et al*, 2010). Adapun sifat fisika dari hidroksiapatit dapat dilihat pada Tabel 1.1.

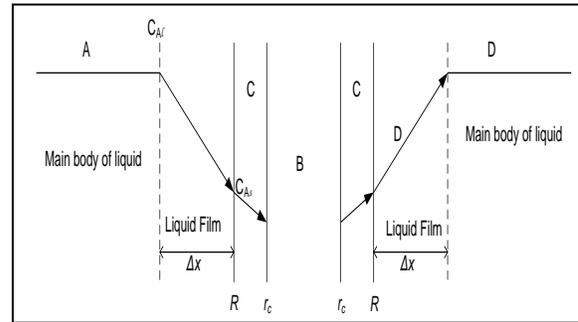
Hidrotermal merupakan metode dimana proses reaksi dilakukan dalam air dan menghasilkan hidroksiapatit dengan

kristal tunggal (Manafi *et al*, 2007). Metode hidrotermal juga metode yang paling tepat untuk mendapatkan sampel dengan kualitas baik, kemurnian tinggi, seragam, kristalinitas tinggi, dan reaktivitasnya sangat tinggi.

Desparesi (2015) telah melakukan penelitian pembuatan hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal suhu rendah untuk menentukan model kinetika reaksi dengan pendekatan model *unreacted core model* pada peristiwa sintesis hidroksiapatit. Penelitian tersebut menggunakan kalsium oksida (CaO) yang diperoleh dari hasil pemanasan CaCO₃ dari kerang darah (*Anadara granosa*) pada suhu kalsinasi 500°C- 600°C sebagai sumber kalsium yang kemudian direaksikan dengan ammonium dihidrogen phosphate (NH₄H₂PO₄) dengan variasi suhu reaksi 70°C-90°C. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini menunjukkan pendekatan model 2 yaitu difusi melalui lapisan hasil (HA).

Dalam proses pembuatan hidroksiapatit akan melibatkan reaksi heterogen. Pada reaksi heterogen cair-padat, dipilih model “*Unreacted Core Model*”, karena *liquid* NH₄H₂PO₄ (A) berdifusi ke permukaan luar CaO (B) dan reaksi terjadi dari lapisan luar (R), makin lama makin masuk ke lapisan makin dalam (r_c), dan akhirnya zat padat akan habis bereaksi sempurna. Dimana (R) merupakan jari-jari CaO, sedangkan (r_c) adalah jari-jari *unreacted* CaO.

Dari fenomena perpindahan massa yang terjadi dalam reaksi pembentukan hidroksiapatit (HA), dapat dibuat ke dalam 3 model. Fenomena perpindahan massa yang terjadi pada reaksi ini dapat dilihat dari Gambar 1, yaitu:



Gambar 1 Fenomena Perpindahan Massa

1.1. Model 1 : Difusi Melalui *Liquid Film* Mengontrol

Ketika tahanan *liquid film* mengontrol, profil konsentrasi NH₄H₂PO₄ dapat dilihat pada Gambar 2.18. Pada permukaan padatan CaO tidak terjadi reaksi, sehingga *driving force* C_{Al} - C_{As} menjadi C_{Al} dan konstan selama melewati *liquid film*. Karena dianggap tidak terjadi perubahan diameter partikel padatan selama reaksi, maka luas partikel padatan tetap (S_{ex}). Pada reaksi pembentukan hidroksiapatit berlaku hukum *equimolar counter diffusion*, dimana setiap mol A yang berdifusi ke permukaan maka pada saat yang bersamaan 1 mol B akan berdifusi ke arah yang berlawanan (Fogler, 2006). Dengan memasukkan waktu (t) yang dibutuhkan pada saat reaksi dengan waktu padatan telah habis bereaksi diperoleh persamaan,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \dots \dots \dots (1.1)$$

1.2. Model 2: Difusi Melalui Lapisan Hasil (HA)

Difusi melalui lapisan hasil merupakan langkah yang menentukan. Difusi melalui lapisan film berlangsung cepat, maka C_{Al} = C_{As}. Reaksi permukaan berlangsung cepat, C_{Ac} = 0. Mengingat pengkerutan zat B sangat lambat dibandingkan difusi *liquid* A, maka dipandang dari *gradient* konsentrasi A, padatan yang belum bereaksi dianggap tetap.

Untuk memudahkan perhitungan, fluks A di lapisan hidroksiapatit dapat diekspresikan dengan hukum Fick's untuk *equimolar counter diffusion*. Dengan memasukkan waktu (t) yang dibutuhkan pada saat reaksi dengan waktu padatan telah habis bereaksi diperoleh persamaan,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \dots\dots\dots(1.2)$$

1.3 Model 3: Reaksi Kimia Mengontrol

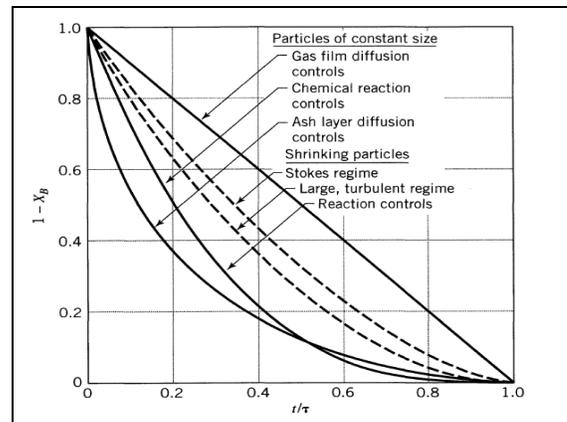
Kecepatan difusi melalui lapisan film berlangsung cepat, sehingga $C_{Al} = C_{As} = C_{Ac}$. Karena progres reaksi tidak dipengaruhi oleh adanya lapisan Hidroksiapatit, maka jumlah padatan B yang bereaksi berbanding lurus dengan luas padatan B yang belum bereaksi. Dengan memasukkan waktu (t) yang dibutuhkan pada saat reaksi dengan waktu padatan telah habis bereaksi diperoleh persamaan,

$$\begin{aligned} \frac{t}{\tau} &= \left(\frac{R}{R} - \frac{r_c}{R}\right) = 1 - \frac{r_c}{R} \\ &= 1 - (1 - X_B)^{1/3} \dots\dots\dots(2.3) \end{aligned}$$

Dari keseluruhan peristiwa yang terjadi selama pembentukan Hidroksiapatit yang diwakili oleh persamaan (1.1), (1.2) dan (1.3), maka pada variabel yang mempengaruhi penelitian ini adalah waktu reaksi. Persamaan yang diperoleh dapat diselesaikan secara analitis dengan mencari nilai konversi reaktan (X_B) secara perhitungan dan eksperimen yang dilakukan. Kemudian akan diplotkan grafik yang di dalamnya akan terdapat model 1,2 dan 3 (perhitungan) serta model 1,2, dan 3 (percobaan). Model yang memiliki nilai SSE (*Sum of Square for Error*) terkecil merupakan model yang dipilih untuk mendeskripsikan peristiwa yang terjadi. Untuk mencari langkah yang menentukan pada reaksi sintesis hidroksiapatit maka

dilakukan percobaan dengan variabel suhu dan waktu.

Dari variabel waktu dapat diketahui 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 2.



Gambar 2 Hubungan antara konversi terhadap waktu pada partikel yang berbentuk *spherical* (Levenspiel, 1999)

2. Metode Penelitian Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Kalsium Oksida (CaO) (Merck, Germany). Reaktan yang digunakan adalah *Ammonium Dihydrogen Phosphate* ($NH_4H_2PO_4$) (Merck, Germany) dan Aquades.

Alat yang dipakai

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini sebagai berikut: neraca analitik, cawan porselen, gelas kimia, *hotplate*, mortar, mekanik *stirrer*, termometer, statif, oven, *furnace*, SEM (*Scanning Electron Mikroskopis*) dan XRD (*X-Ray Diffraction*).

Prosedur Penelitian

Sebelum persiapan bahan baku, alat-alat yang diperlukan sudah tersedia dan

dirangkai seperti pada gambar 3.1. Tahapan prosedur pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.2. Pada penelitian ini, bahan baku yang digunakan sebagai sumber kalsium adalah Kalsium Oksida (CaO). Bahan baku lainnya adalah *ammonium hydrogen phosphate* ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) dan aquades. *Ammonium hydrogen phosphate* ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) sebanyak 36,9 gram di larutkan dengan aquades sebanyak 600 ml kedalam gelas piala, setelah itu tambahkan sebanyak 30 gram kalsium oksida (CaO) kedalam gelas piala. Reaksi sintesis ini dilakukan pada variasi suhu reaksi 70°C - 90°C

Setelah semua bahan baku tercampur maka proses sintesis akan dapat berjalan dimana sesuai dengan kondisi operasi dan variabel yang diinginkan. Hasil sintesis hidroksiapatit menggunakan metode ini adalah berbentuk pasta pada, selanjutnya hidroksiapatit yang sudah terbentuk di oven terlebih dahulu selama 12 jam, setelah itu disintering selama 1 jam. Hasil hidroksiapatit setelah pemansan ini akan berbentuk padatan, dimana padatan itu akan dihancurkan terlebih dahulu, kemudian setelah dihancurkan hidroksiapatit tersebut dapat dianalisa XRD (*X-Ray Defractometer*) untuk mengetahui struktur kristal dan senyawa apa saja terdapat dalam HA dan dilakukan analisa SEM (*Scanning Electron Mikroskopis*) untuk melihat morfologi atau struktur permukaan dari HA. Dari hasil analisa tersebut diperoleh data untuk menghitung kinetika reaksi untuk menentukan model pada hasil HA.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Analisis XRD 70, 80, dan 90°C dan SEM

Pada penelitian ini dilakukan pengujian HA menggunakan XRD dengan melakukan pengujian sampel di waktu (30, 120, 240, 360 dan 480) menit dengan suhu

sintesis 70°C terhadap waktu reaksi menggunakan kecepatan 300rpm. Analisa yang sama juga dilakukan pada variasi suhu sintesis 80°C dan 90°C dengan pengambilan sampel di waktu (10, 90, 180, 240, 300 dan 5, 30, 90, 150, 210) menit.

Sintesis yang dilakukan pada suhu 70°C dengan kecepatan pengaduk 300 rpm dan dikalsinasi pada suhu 900°C diberbagai waktu reaksi menunjukkan mayoritas produk yang dihasilkan adalah HA. Puncak HA dari Gambar 4.1 memiliki nilai hkl yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dengan No. 09-432 yakni (002), (211), (112) dan (300) dengan sudut 2θ 25,879°; 31,773°; 32,196° dan 32,902°. Pada Gambar 4.1, HA sudah terbentuk pada waktu reaksi berjalan 30 menit dan reaksi sintesis berakhir pada waktu 480 menit. Saat reaksi berlangsung selama 30, 120, 240, 360 dan 480 menit terlihat fasa yang paling dominan adalah HA dengan tinggi puncak masing-masing 3268, 3353, 3764, 3802, dan 35543 *counts*, dengan kandungan HA yang diperoleh sebesar 92,9%

Sintesis yang dilakukan pada suhu 80°C dengan kecepatan pengadukan 300 rpm dan kalsinasi 900°C menunjukkan pola difraksi sinar-X hidroksiapatit. Puncak tertinggi dengan hkl (002), (211), (112) dan (300) yakni sudut 2θ 25,853°; 31,719°; 32,154°; dan 32,847° untuk masing-masing sampel. Waktu reaksi maksimal pada suhu sintesis 80°C adalah 300 menit, hal tersebut ditandai dengan telah terbentuknya pasta HA. Adapun puncak lain yang terdeteksi adalah puncak CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan TCP, dengan kandungan produk 90,9%.

Sintesis yang dilakukan pada suhu 90°C, kecepatan pengadukan 300 rpm dan kalsinasi produk 900°C, memiliki puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada variasi waktu 210 menit dengan sudut 2θ yaitu 31,7675°; 32,1755°; dan 32,8971°

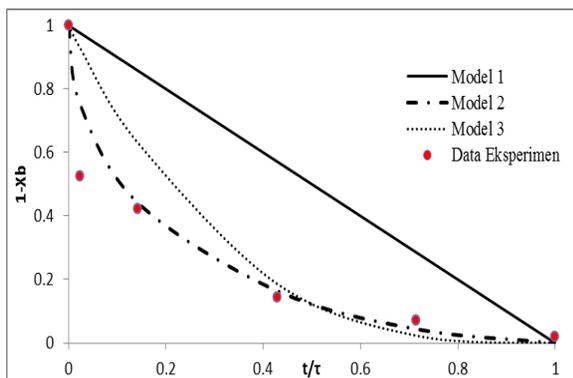
dengan masing-masing tinggi puncak 3761,43; 1943,55; dan 2347,15 *counts*. Dengan memiliki kandungan produk HA yang paling tinggi sebesar 97%. Untuk hasil observasi sampel menggunakan SEM pada suhu 90°C dapat dilihat butiran yang terbentuk menyerupai gumpalan kecil yang teraglomerasi dengan butiran lainnya, dimana bentuk butiran HA hamper berbentuk bulat yang teraglomerasi dengan butiran lainnya.

3.2 Model Kinetika Reaksi Sintesis HA

Kurva model pada reaksi sintesis HA dapat diperoleh dengan memplotkan hubungan konversi CaO (1-X_B) terhadap waktu, X_B diperoleh dari hasil data analisa XRD dapat dihitung dengan persamaan:

$$X_B = \frac{\%CaO\ awal - \%CaO\ hasil\ XRD}{\%CaO\ awal}$$

Dari fraksi massa reaktan dan produk setelah dianalisa dengan XRD pada suhu 90°C diperoleh fraksi massa akhir pada pengambilan sampel (5, 30, 90, 150, 210) menit sebesar (51, 41, 1, 7, 2)%. Jika dihubungkan dengan model, grafik dapat kita lihat pada Gambar 3,



Gambar 3 Hubungan Konversi CaO (1-X_B) terhadap Waktu (t) pada Suhu Sintesis 90°C

Dari gambar 3.1 dapat dilihat dapat dilihat bahwa grafik model yang paling mendekati dengan grafik data adalah grafik model 2 yaitu difusi melalui lapisan hasil (HA). Hal tersebut karena persentase kesalahan model 2 paling kecil yaitu (33,41%), dimana persentase kesalahan model 1 dan 3 sebesar 146,72% dan 53,8%.

4. Kesimpulan

Hidroksiapatit dapat dihasilkan dari kalsium oksida (CaO) sebagai bahan baku dengan menggunakan metode hidrotermal suhu rendah. Semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan, maka produk HA yang diperoleh semakin meningkat yaitu pada suhu sintesis 70°C sebesar 92,9%, pada suhu sintesis 80°C HA yang terbentuk sebesar 90,9%. Produk terbaik diperoleh yaitu pada suhu sintesis 90°C dengan kandungan HA tertinggi mencapai 97%. Semakin lama Semakin lama waktu reaksi yang terjadi maka semakin meningkat konversi CaO (X_B). Untuk suhu 70°C dengan waktu reaksi 30-480 menit diperoleh X_B 0,6598 – 0,9897. Untuk suhu 80°C dengan waktu reaksi 10-300 menit diperoleh X_B 0,7938 – 0,9897 dan untuk suhu 90°C dengan waktu reaksi 10-210 menit diperoleh X_B 0,4742 – 0,9795. Hasil dari Model kinetika yang menggambarkan peristiwa pada sintesis HA adalah model 2 yaitu difusi melalui lapisan hasil (HA) dengan nilai persentase eror terkecil 33,41%, yang dapat dihitung menggunakan persamaan (1.2)

Daftar Pustaka

- Abidi, S., & Muertaza, Q. 2013. *Synthesis And Characterization of Nanohydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction* 75: 1454-2331.
- Adzila, S., Sopyan, I., & Hamdi, M. (2012). Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite Nanopowder: Effects Of Rotation Speed And Milling Time on Powder Properties. *Journal of Chemistry* : 110-116.

- Agra, S. (1984). *Kinetika & Katalis*. Universitas Gajah Mada: Yogyakarta.
- 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 and Materials Characterization & Engineering* 10(8): 727-734.
- Alqap, A., & Sopyan, I. (2009). Low Temperature hydrothermal Synthesis of Calcium Phosphate Ceramics: Effect of excess Ca Precursor on phase behavior, *Indian Journal of Chemistry* 48: 1492-1500.
- Desparesi, A., Y.A. (2015). Model Kinetika Reaksi Sintesis Hidroksiapatit dari Limbah Kulit Kerang dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah. Universitas Riau: Pekanbaru.
- Fogler, H.S. (2006). *Element of Chemical Reaction Engineering Fourth Edition*. The University of Michigan: Ann Arbor.
- Geankoplis, C.J., (1997), *Transport Process and Unit Operation*, Allyn and Bacon, Inc., London
- Gergely, G., Weber, F., Lukacz, I., Illes, L., Toth, A., Horvath, Z., Mihaly, J., & Balazsi, C. (2010). Nano-Hydroxyapatite Preparation from Biogenic Raw Materials. *Central European Journal of Chemistry* 8(2): 375-381.
- Grenoble, D. E. J. L., Katz, K. L., Dunn, R. S., Gilmore, K. L., & Murty. (1972). The elastic properties of hard tissues and apatites. *Journal of Biomedical Material* 6: 221-223.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering Third Edition*, John Wiley & Sons Inc, USA. 569-576.
- Science Lab Chemical & Laboratory Equipment. 2013. *Material Safety Data Sheet Calcium Oxide*. Houston : Texas
- Sopyan, I., Fadli, A., & Mel, M. (2011). Porous Alumina-Hydroxyapatite Composite Through Protein Foaming-Consolidation Method. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Material* (8): 86-89.
- Sopyan, I., Mel M., Ramesh, S., & Khalid, K. (2007). Porous Hydroxyapatite for Artificial Bone Applications. *Science and Technology of Advanced Materials* (8):116–123.
- Trianita, V. (2012). Sintesis Hidroksiapatit Berpori dengan Porogen Polivinil Alkohol & Pati. Skripsi Sarjana. Institut Pertanian Bogor : Bogor.