

KINETIKA REAKSI SINTESIS BIOMATERIAL HIDROXYAPATITE DENGAN PREKURSOR NITRAT DAN ASETAT

Adhi Setiawan^{1,*}, Widiyastuti²), Sugeng Winardi²), dan Agung Nugroho¹)

¹)Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya

Jl. Teknik Kimia Kampus ITS Sukolilo 60111- Indonesia

²)Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Kampus Keputih ITS Sukolilo 60111-Indonesia

^{*})Penulis korespondensi: adhistw23@gmail.com

Abstract

KINETIC STUDY OF THE BIOMATERIALS HIDROXYAPATITE SYNTHESIS WITH PRECURSOR NITRATE AND ACETATE. *Hidroxyapatite (HAp) is one of the biomaterials widely applied in the medical world to make implant tissues of the body, especially bones and teeth so that the purity of the HAp plays a fairly important. In order to obtain high purity HAp, reaction kinetics should be known clearly. TG-DTA is method used to obtain the reaction kinetics of HAp. TG-DTA analyzes were conducted on precursors acetate and nitrate. TG-DTA method is carried out by heating HAp precursor with variation heating rate 10, 15, 17, and 20°C/min respectively. The results of TG-DTA showed decomposition precursor acetate and nitrate formed HAp occurs on temperature 659°C and 560°C respectively. The results of the fitting kinetic showed activation energy of the HAp formation on acetate precursors about 161.56 kJ/mol with Normal Grain Growth kinetic model whereas the nitrate precursor about 374 kJ/mol with Johnson-Mehl-Avrami kinetic model.*

Keywords : *activation energy; biomaterial; decomposition; hidroxyapatite*

Abstrak

Hidroxyapatite (HAp) merupakan salah satu biomaterial yang banyak diaplikasikan dalam dunia medis untuk membuat implant jaringan tubuh terutama tulang dan gigi sehingga kemurnian produk HAp memegang peranan yang cukup penting. Agar diperoleh HAp dengan kemurnian tinggi, kinetika reaksi pembentukan HAp harus diketahui secara jelas. Metode yang digunakan untuk memperoleh kinetika reaksi HAp adalah dengan analisis TG-DTA yang dilakukan pada dua jenis prekursor HAp yaitu asetat dan nitrat. Metode TG-DTA tersebut dilakukan dengan memanaskan prekursor HAp dengan variasi laju pemanasan 10, 15, 17, dan 20°C/menit. Hasil analisis TG-DTA menunjukkan bahwa reaksi dekomposisi prekursor asetat dan nitrat membentuk HAp masing-masing terjadi pada suhu 659°C dan 560°C. Hasil fitting parameter kinetika menunjukkan bahwa energi aktivasi pembentukan HAp pada prekursor asetat sebesar 161,56 kJ/mol dengan model kinetika Normal Grain Growth sedangkan pada prekursor nitrat sebesar 374 kJ/mol dengan model kinetika Johnson-Mehl-Avrami.

Kata kunci : *energi aktivasi; biomaterial; dekomposisi; hidroxyapatite*

How to Cite This Article: Setiawan, A., Widiyastuti, W., Winardi, S., dan Nugroho, A., (2014), Kinetika Reaksi Sintesis Biomaterial Hidroxyapatite dengan Prekursor Nitrat dan Asetat, Reaktor, 15(2), 104-110, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.15.2.104-110>

PENDAHULUAN

Hidroxyapatite (HAp) dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, merupakan biomaterial yang banyak dipelajari serta diaplikasikan di dalam dunia medis sebagai bahan dasar pembuatan implan tubuh manusia terutama organ gigi serta tulang (Trommer dkk., 2009). Penggunaan dari HAp disebabkan karena sifatnya yang biokompatibel serta osteokonduktivitas

(Descamps dkk., 2008). Dengan sifat tersebut memungkinkan terbentuknya ikatan secara biologi antara implan dengan sel tubuh (Fathi dkk., 2008). Pada umumnya material HAp diproduksi dalam bentuk serbuk berwarna putih dengan berat molekul 502,31 gram/mol serta memiliki kristal berbentuk simetri hexagonal dengan *lattice parameter* ($a=0,95$ nm dan $c=0,68$ nm). Sifat biokompatibel serta

osteokonduktivitas material HAp dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain kemurnian, struktur kristal, dan morfologi partikelnya (Regi dan Calbet, 2004).

Sifat biocompatibel dan osteokonduktivitas dari HAp dipengaruhi oleh komposisi prekursor. Oleh karena itu, HAp harus disintesis menggunakan prekursor yang terdiri dari campuran garam kalsium dan fosfat dengan perbandingan mol Ca/P sebesar 1,67 yang sesuai dengan stoikiometri $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Cho dkk., 2009). Beberapa sumber kalsium yang banyak diaplikasikan sebagai prekursor HAp antara lain $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Trommer dkk., 2009) dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cho dkk., 2009). Selain itu, morfologi, kristalinitas, serta kemurnian dari produk HAp ditentukan oleh metode sintesisnya. Metode yang umumnya digunakan untuk mensintesis material HAp antara lain metode *liquid phase* meliputi precipitasi, sol-gel, reaksi hidrotermal yang dilakukan pada temperatur rendah sedangkan metode reaksi *solid state* yang menggunakan temperatur tinggi seperti pada *spray pyrolysis* dan *flame spray pyrolysis*. (Bogdanovicene dkk., 2006; Purwanto dkk., 2007). Selain itu, material HAp yang terbentuk melalui reaksi *solid state* yang berlangsung pada temperatur tinggi menghasilkan HAp dengan kemurnian dan kristalinitas yang tinggi (Cho dan Kang, 2008).

Sintesis HAp dengan menggunakan metode precipitasi, sol-gel dan hidrotermal memiliki beberapa kelebihan antara lain kontrol morfologi partikel yang mudah serta *energy cost* yang relatif rendah karena dilakukan pada temperatur rendah namun produk yang dihasilkan tidak murni sehingga memerlukan pemanasan ulang untuk menghilangkan pengotor berupa sisa pelarut (Purwanto dkk., 2007). Selain itu, pada proses *spray pyrolysis* dan *flame spray pyrolysis* kontrol temperatur memegang peranan yang cukup penting agar dihasilkan produk dengan kristalinitas serta kemurnian yang tinggi (An dkk., 2007; Itani dkk., 2004). Oleh karena itu, penggunaan temperatur operasi yang terlalu tinggi selama proses *spray pyrolysis* dan *flame spray pyrolysis* (pemanasan pada 1400°C selama 10 menit) cenderung menyebabkan produk HAp yang terbentuk akan terdekomposisi menjadi $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan hal tersebut harus dihindari. Dari permasalahan tersebut maka perlu dikembangkan kinetika reaksi pembentukan HAp melalui reaksi *solid state* untuk mengetahui pengaruh temperatur reaktor serta waktu reaksi terhadap kemurnian HAp sehingga dapat memaksimalkan produk HAp yang terbentuk selama reaksi.

Pada umumnya penelitian tentang sintesis HAp terutama dengan reaksi *solid state* seperti yang terjadi pada proses *flame spray pyrolysis* dan *spray pyrolysis* banyak dilakukan secara eksperimen untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi terhadap morfologi serta kristalinitas partikel HAp. Oleh karena itu, informasi tentang kinetika reaksi pembentukan HAp masih belum diketahui secara jelas. Padahal untuk memproduksi HAp dengan kemurnian yang tinggi diperlukan parameter kinetika reaksi.

Beberapa model kinetika reaksi *solid state* telah dikembangkan untuk menjelaskan mekanisme dekomposisi/kristalisasi seperti pada persamaan (1), (2), dan (3) diantaranya model *normal grain growth* (NGG), model Johnson-Mehl-Avrami (JMA), serta model *Three-dimensional diffusion* (3D-D). Model tersebut sesuai dengan kinetika reaksi kimia yang menggambarkan proses nukleasi serta pertumbuhan kristal (Yuan dkk., 2006; Rahaman, 2003). Ketiga model tersebut masing-masing dipengaruhi oleh orde reaksi, nukleasi, serta difusi dalam mengontrol reaksi. Ketiga model kinetika tersebut seperti pada persamaan (1), (2), dan (3) dapat ditulis sebagai berikut:

$$f(x_R) = (1 - x_R)^{n+1} (\text{Normal Grain Growth}) \quad (1)$$

$$f(x_R) = n(1 - x_R)[- \ln(1 - x_R)]^{n+1/n} \quad (2)$$

(Johnson-Mehl-Avrami)

$$f(x_R) = [(1 - x_R)^{-1/3} - 1]^{-1} (\text{3D diffusion}) \quad (3)$$

Selain itu penggunaan jenis prekursor kalsium baik berupa $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ atau $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berpengaruh terhadap morfologi serta kemurnian dari produk HAp. Hal ini disebabkan kedua sumber kalsium tersebut memiliki sifat berbeda terutama dalam temperatur dekomposisinya.

Beberapa peneliti sebelumnya telah menganalisis aspek kinetika dalam pembentukan HAp. Brown dan Fulmer (1991) meneliti pengaruh temperatur terhadap kinetika pembentukan HAp dengan proses presipitasi. Dalam proses presipitasi tersebut, pembentukan HAp dikontrol oleh proses interfacial. Yoshimura dkk. (2004) menjelaskan bahwa mekanisme presipitasi pada pembentukan HAp diikuti oleh nukleasi dan pertumbuhan HAp pada kristal *calcite*. Huang dkk. (2000) mempelajari kinetika pembentukan HAp melalui elektrodeposisi dan post-hidrotermal dari *brushite*. Dalam penelitian tersebut diemukan hubungan antara laju pembentukan dan temperatur dari persamaan Arrhenius serta energi aktivasi sebesar $94,4 \text{ kJ/mol}$. Lopatin dkk. (2001) meneliti kinetika kristalisasi HAp pada proses sol-gel dan menemukan bahwa energi aktivasi dipengaruhi oleh proses *pre-treatment*. Ivankovic dkk. (2010) menemukan kinetika proses pembentukan HAp pada *cuttlefish bones* dengan proses hidrotermal. Dari penelitian tersebut terdapat hubungan antara temperatur dan waktu terhadap kinetika pembentukan HAp pada proses hidrotermal. Hampir sebagian besar dari model kinetika yang telah dikembangkan untuk menjelaskan kinetika pembentukan HAp masih terbatas pada proses dengan metode *liquid phase* yang reaksinya berlangsung pada temperatur rendah sehingga model tersebut tidak dapat digunakan pada metode reaksi *solid state* yang berlangsung pada temperatur yang cukup tinggi seperti dalam proses *pyrolysis*.

Perkembangan teknik analisa menggunakan *differential scanning calorimeter* (DSC) atau *thermal gravimetric analysis-differential thermal analysis* (TG-DTA) memungkinkan analisis kinetika *solid state*

menjadi lebih mudah dan sederhana. Beberapa metode teoritis dan eksperimen telah dikembangkan dalam penelitian sebelumnya untuk mengembangkan kinetika transformasi fase baik dalam analisis isothermal maupun non-isothermal. Penggunaan model kinetika reaksi *solid state* tersebut telah banyak diaplikasikan dalam beberapa penelitian sebelumnya diantaranya analisis kinetika kristalisasi isothermal $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ menggunakan *differential scanning calorimeter* dengan model JMA (Inoue dkk., 2004), analisis kinetika non-isothermal untuk menentukan energi aktivasi pada pembentukan $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ serta pengaruh laju pemanasan pada mekanisme kristalisasi $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ (Yuan dkk., 2006). Widiyastuti dkk. (2010) mempelajari kinetika dekomposisi kristal ZrCl_2 membentuk ZnO dalam reaktor *spray pyrolysis* dengan pendekatan model NGG (Widiyastuti dkk., 2010). Oleh karena itu, pada penelitian ini lebih difokuskan untuk menentukan kinetika reaksi pembentukan HAp melalui pendekatan reaksi *solid state* yang belum banyak dilakukan pada peneliti sebelumnya yang terbatas pada proses *liquid phase*. Pendekatan model kinetika NGG, JMA, dan 3D-D akan digunakan pada penelitian ini. Selain itu, dalam penelitian ini akan diteliti pengaruh prekursor asetat maupun nitrat yang terhadap parameter energi aktivasi dalam sintesis HAp. Dengan adanya data kinetika reaksi dari kedua prekursor tersebut dapat memberikan manfaat terutama dalam sintesis HAp agar dihasilkan produk dengan kemurnian tinggi.

METODE PENELITIAN

Prekursor yang digunakan dalam sintesis HAp terdiri dari campuran garam kalsium dan kristal $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99,99% berat Merck KGaA, Germany). Jenis garam kalsium yang digunakan dalam percobaan yaitu kristal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99,99% berat Merck KGaA, Germany) dan kristal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,99% berat Merck KGaA, Germany). Prekursor asetat terdiri dari campuran kristal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sedangkan Prekursor nitrat terdiri dari campuran kristal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Perbandingan mol Ca/P untuk kedua jenis prekursor tersebut 1,67.

Prekursor A (asetat) dibuat dengan mencampurkan 3,687 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dan 1,237 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kemudian dihaluskan dengan menggunakan mortar sehingga diperoleh bubuk prekursor yang berukuran halus serta seragam. Dengan cara yang sama, prekursor B (nitrat) dibuat dengan mencampurkan 8,703 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 2,107 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Sebanyak 4 mg sampel prekursor A (asetat) dan prekursor B (nitrat) yang telah terbentuk dianalisis sifat termalnya dengan menggunakan metode TG-DTA (DTG-60 H, Shimadzu). Pada prinsipnya analisis TG-DTA dapat mencatat perubahan massa material selama proses pemanasan sehingga dapat diketahui temperatur dekomposisi material tersebut. Variasi laju pemanasan pada analisis TG-DTA tersebut sebesar $10^\circ\text{C}/\text{menit}$,

$15^\circ\text{C}/\text{menit}$, $17^\circ\text{C}/\text{menit}$, dan $20^\circ\text{C}/\text{menit}$. Selain itu untuk mengetahui sifat termal dari prekursor murni $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ maka dilakukan analisis TG-DTA dengan laju pemanasan sebesar $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Setiap analisis TG-DTA dilakukan pada temperatur $25-1000^\circ\text{C}$ dengan atmosfer nitrogen pada laju alir 50 ml/min serta menggunakan pan alumina sebagai tempat sampelnya.

Hasil TG-DTA untuk prekursor nitrat dan asetat pada laju pemanasan yang berbeda selanjutnya dianalisis dengan persamaan Arrhenius untuk menentukan energi aktivasi reaksi pembentukan HAp. Energi aktivasi pada proses dekomposisi prekursor membentuk HAp dapat dihitung dengan persamaan (4) yang merupakan persamaan Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{\theta}{T_R^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_R} + \ln\left(\frac{AR}{E_A}\right) \quad (4)$$

Dimana θ adalah *heating rate* ($^\circ\text{C}/\text{min}$), T_R adalah temperatur dekomposisi (K), E_A adalah energi aktivasi (J/kmol), A faktor pre-exponensial dan R adalah konstanta gas (8134 J/kmol.K). Dengan membuat plot antara $-\ln(\theta/T_R^2)$ vs $1/T_R$ serta metode *least square* maka dapat diperoleh harga energi aktivasi serta faktor pre-eksponensial.

Energi aktivasi yang diperoleh selanjutnya akan digunakan untuk menghitung orde reaksi. Dimana n merupakan orde reaksi yang diperoleh dengan menyelesaikan persamaan non-linear (Kissinger, 1956). Persamaan non-linear (5), (6), (7), dan (8) untuk menyelesaikan orde reaksi:

$$n = 1,26 S^{1/2} \quad (5)$$

$$S = \frac{(3-\alpha)[\beta-(3-\alpha)]}{(3+\alpha)[\beta-(3+\alpha)]} \quad (6)$$

$$\alpha = \sqrt{9 - 4\left(2 - \frac{1}{n}\right)\left(1 - \frac{2RT_R}{E_A}\right)} \quad (7)$$

$$\beta = 2\left(2 - \frac{1}{n}\right) \quad (8)$$

Dengan S, α , β adalah parameter yang merupakan fungsi dari orde reaksi. Dengan menyelesaikan persamaan non-linear tersebut, diperoleh harga orde reaksi pada prekursor A dan prekursor B. Harga ini tidak berubah secara signifikan terhadap laju pemanasan. Model kinetika reaksi dekomposisi pada pembentukan HAp dikembangkan dengan melakukan fitting data eksperimen TG-DTA terhadap ketiga model kinetika sebagaimana yang telah dijelaskan di atas. Untuk menguji model dengan eksperimen maka dilakukan plot antara $\ln[k(T)f(x_R)]$ vs $-\ln(1-x_R)$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

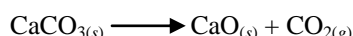
Analisis Sifat Termal Prekursor

Pada Gambar 1 menunjukkan penurunan massa $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ selama proses pemanasan pada laju $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Pada suhu 180°C terjadi pelepasan melekul H_2O yang terikat pada melekul kalsium asetat yang bersifat higroskopis sehingga sampel mengalami penurunan berat sebesar 3,4%. Selanjutnya pemanasan $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pada suhu sekitar 400°C menyebabkan kristal terdekomposisi dengan melepaskan komponen

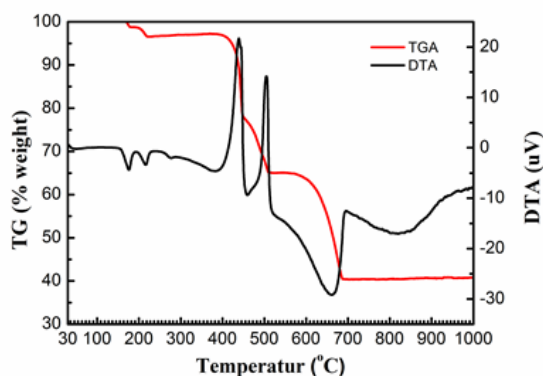
volatil berupa senyawa aseton di atmosfer, proses dekomposisi $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ini menghasilkan material padat CaCO_3 dengan reaksi sebagai berikut:



Proses dekomposisi tersebut menyebabkan penurunan berat sampel sekitar 35% dari berat awal. Hasil eksperimen ini mendekati perhitungan secara teoritis yang menghasilkan penurunan berat sekitar 36,7% pada proses dekomposisi kalsium asetat. Pada pemanasan sekitar suhu 620°C , kalsium karbonat mulai terdekomposisi menghasilkan padatan CaO serta gas CO_2 dengan mekanisme reaksi sebagai berikut:

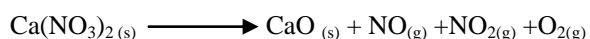


Proses dekomposisi ini akan berlangsung secara keseluruhan hingga temperatur 660°C . Dekomposisi kalsium karbonat ini menyebabkan sampel kehilangan berat sekitar 60% dari berat awal sampel. Hasil ini cukup mendekati dengan perhitungan teoritis sebesar 64,5%.

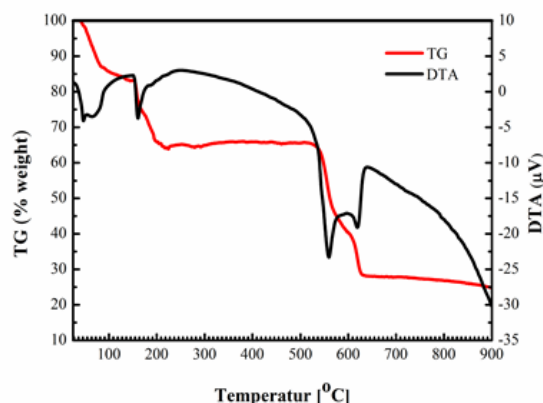


Gambar 1. TG-DTA dari $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Hasil TG-DTA untuk $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pada Gambar 2 menunjukkan penurunan sampel sampai 33% pada pemanasan awal sampai dengan suhu 180°C dengan menggunakan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Fenomena yang terjadi adalah lepasnya molekul H_2O dari kristal. Hal ini sesuai dengan perhitungan stoikiometri dimana perbandingan massa H_2O dalam molekul $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebesar 30,5%. Selanjutnya pemanasan hingga suhu 560°C terjadi penurunan massa sampel 75% dari massa awal. Penurunan massa sampel tersebut disebabkan oleh dekomposisi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ yang menghasilkan padatan CaO dengan reaksi:

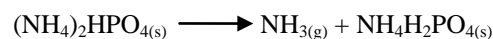


Massa yang hilang akibat terbentuknya gas NO , NO_2 dan O_2 yang lepas dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Dari informasi ini dapat diperkirakan bahwa suhu operasi yang dibutuhkan oleh prekursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ agar terdekomposisi dengan baik menghasilkan CaO sebagai sumber Ca dalam partikel HAp adalah pada suhu sekitar 560°C .

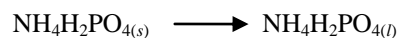


Gambar 2. TG-DTA dari $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Pada Gambar 3 menunjukkan TG-DTA untuk sampel diammonium hidrogen fosfat pada laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Pemanasan pada temperatur sekitar 155°C menyebabkan sampel diammonium hidrogen fosfat mengalami penurunan berat sebesar 10,1% dari berat awal. Dekomposisi sampel ini menghasilkan gas NH_3 serta monoammonium hidrogen fosfat dengan reaksi:



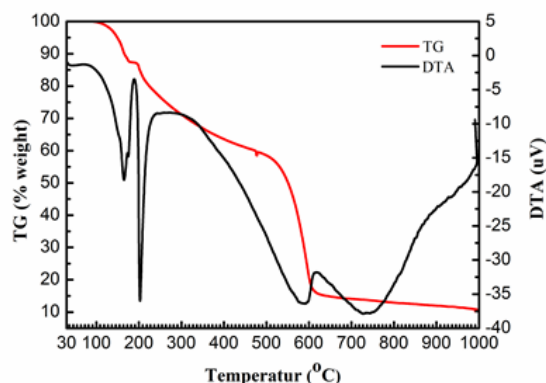
Selanjutnya pada suhu sekitar 190°C monoammonium hidrogen fosfat akan mengalami peleburan:



Selanjutnya pada range temperatur $500\text{-}700^\circ\text{C}$, monoammonium hidrogen fosfat terdekomposisi dengan reaksi:



Dengan kenaikan temperatur, P_2O_5 yang terbentuk mengalami penguapan sehingga penurunan berat sebesar 89,7%.

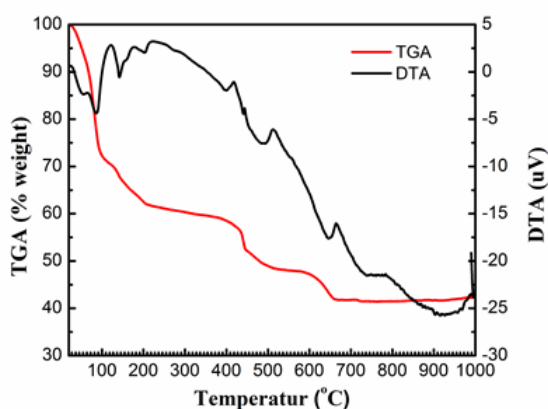


Gambar 3. TG-DTA dari $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Gambar 4 menunjukkan penurunan massa prekursor A akibat proses dekomposisi termal pada laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Pada prekursor A yang terdiri dari campuran kalsium asetat dan diammonium hidrogen fosfat memiliki karakteristik grafik TG-DTA yang merupakan perpaduan dari kedua material

tersebut. Dapat diamati pada suhu 180°C terlihat adanya pelepasan melekul H₂O dari kalsium asetat yang bersifat higroskopis sedangkan pada suhu 155°C menunjukkan puncak endotermik akibat peleburan serta dekomposisi dari diammonium hidrogen fosfat.

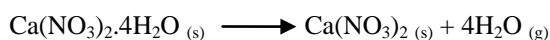
Selanjutnya pada suhu 190°C menunjukkan adanya puncak endotermik pada proses peleburan monoammonium dihidrogen fosfat sebagai hasil dekomposisi dari diammonium hidrogen fosfat. Ketika pemanasan berlanjut hingga suhu 400°C terjadi dekomposisi Ca(CH₃COO)₂ menghasilkan CaCO₃ dan CH₃COCH₃ yang dibuktikan dengan puncak endotermik grafik DTA pada suhu sekitar 400°C. selanjutnya ketika suhu mencapai 650°C terjadi dekarboksilasi CaCO₃ menghasilkan padatan CaO dan gas CO₂.



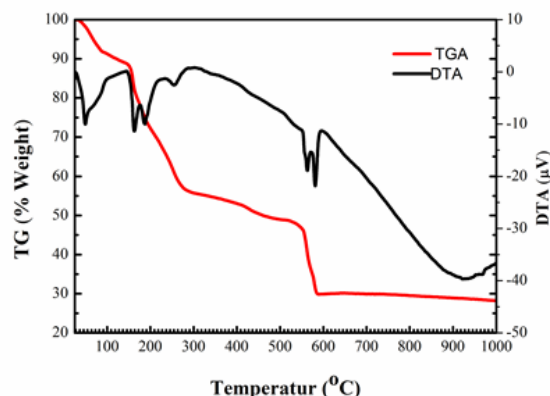
Gambar 4. TG-DTA dari prekursor A

Berdasarkan dari hasil TG-DTA prekursor A pada Gambar 4 menunjukkan bahwa tahapan reaksi pembentukan HAp dimulai dengan proses peleburan dari (NH₄)₂HPO₄. Hasil peleburan tersebut akan membungkus kristal Ca(CH₃COO)₂. Proses tersebut dilanjutkan dengan dekomposisi Ca(CH₃COO)₂ dan (NH₄)₂HPO₄ membentuk CaCO₃ dan NH₄H₂PO₄. Pada suhu 600-700°C terjadi pengurangan secara signifikan komponen CaCO₃ dalam campuran precursor sebagai akibat terkonversi membentuk HAp (Jalota dkk., 2005). Hasil TG-DTA prekursor A menunjukkan temperatur dekomposisi precursor membentuk HAp diperkirakan terjadi pada temperatur sekitar 659°C yang diamati pada puncak grafik DTA precursor yang ditandai dengan adanya proses dekomposisi precursor membentuk HAp.

Hasil TG-DTA prekursor B pada Gambar 5 pada laju pemanasan 10°C/menit menunjukkan adanya puncak yang hampir sama sebagaimana pada prekursor murni Ca(NO₃)₂·4H₂O dan (NH₄)₂HPO₄. Puncak endotermik pada suhu 180°C menunjukkan terjadinya pelepasan melekul H₂O pada Ca(NO₃)₂·4H₂O menghasilkan Ca(NO₃)₂ dengan reaksi:



Sedangkan puncak endotermik pada suhu 190°C karena terjadi peleburan dari monoammonium hidrogen fosfat.



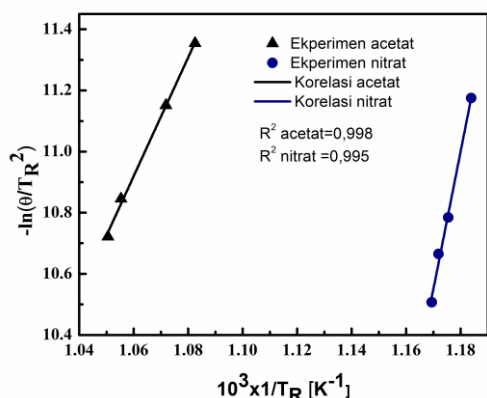
Gambar 5. TG-DTA dari prekursor B

Selanjutnya puncak endotermis pada suhu mendekati 580°C karena terjadi dekomposisi dari Ca(NO₃)₂ menghasilkan senyawa CaO dan kemungkinan terjadi dekomposisi dari leburan monoammonium hidrogen fosfat, hal ini juga ditandai dengan penurunan massa sampel campuran hingga 75% dari mula-mula. Dari hasil TG-DTA prekursor baik murni maupun campuran maka dapat diperkirakan bahwa proses pembentukan HAp mulai terjadi pada suhu 560°C dimana saat Ca(NO₃)₂ mulai terdekomposisi menghasilkan CaO yang selanjutnya bereaksi dengan melekul phosphat. Berdasarkan informasi ini, maka pengontrolan suhu pada proses sintesis material khususnya HAp dari prekursor Ca(NO₃)₂·4H₂O dan (NH₄)₂HPO₄ menjadi sangat penting karena pada suhu 500-700°C ada kemungkinan terjadi dekomposisi pada leburan monoammonium hidrogen fosfat (NH₄HPO₄) dimana hal ini dapat mempengaruhi jumlah dan kemurnian partikel HAp yang dihasilkan.

Kinetika Dekomposisi Prekursor

Untuk menentukan kinetika dekomposisi pada pembentukan HAp pada prekursor A dan B telah dilakukan uji TG-DTA dengan variasi laju pemanasan. Selain itu suhu dekomposisi prekursor dipengaruhi oleh laju pemanasan dan waktu reaksi. Sehingga dari data temperatur dekomposisi prekursor yang dianalisis pada variasi laju pemanasan dapat diperoleh parameter kinetika reaksi. Dari Gambar 6 dapat diperoleh energi aktivasi prekursor A dan B masing-masing sebesar 161,56 kJ/mol dan 374 kJ/mol dengan faktor pre-exponensial prekursor A dan B masing-masing 2,88x10⁸ menit⁻¹ dan 8,74 x 10²² menit⁻¹. Selain itu dengan menyelesaikan persamaan non-linear (5), (6), (7), dan (8) diperoleh orde reaksi prekursor A dan B masing masing 1,25 dan 1.

Pada Gambar 7 menunjukkan bahwa model NGG sesuai dengan data eksperimen untuk prekursor A (asetat) sedangkan model JMA sesuai untuk prekursor B (nitrat). Model NGG didasarkan pada



Gambar 6. Energi aktivasi dari dekomposisi precursor A dan precursor B

kinetika reaksi untuk nukleasi serta pertumbuhan Kristal yang disebabkan pergerakan batas bulir kristal (*grain boundary*) dengan *driving force* berasal dari *curvature* batas pertumbuhan kristal (Kim dkk., 2003) sedangkan pada model kinetika JMA proses kristalisasi disebabkan oleh perbedaan potensial kimia antara bagian fase amorf dan fase kristalnya (Heiroth dkk., 2011). Persamaan umum kinetika (9) pembentukan HAp dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{dx_R}{dt} = k(T)f(x_R) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(x_R) \quad (9)$$

Dengan dx_R/dt merupakan laju reaksi, x_R fraksi prekursor yang bereaksi membentuk HAp, $k(T)$ konstanta Arrhenius serta $f(x_R)$ fungsi dari fraksi yang bereaksi. Persamaan reaksi bila ditulis secara detail berdasarkan data yang diperoleh akan diperoleh persamaan 10 dan 11.

Prekursor A :

$$\frac{dx_R}{dt} = k(T)f(x_R) = 2,88 \times 10^8 \exp\left(-\frac{161,56}{RT}\right) (1 - x_R)^{1,25} \quad (10)$$

Prekursor B :

$$\frac{dx_R}{dt} = k(T)f(x_R) = 8,73 \times 10^{22} \exp\left(-\frac{374,13}{RT}\right) (1 - x_R) [-\ln(1 - x_R)]^2 \quad (11)$$

Dari persamaan kinetika pembentukan hydroxyapatit untuk prekursor A maupun B menunjukkan bahwa dengan meningkatkan temperatur akan meningkatkan laju reaksi sehingga fraksi dari

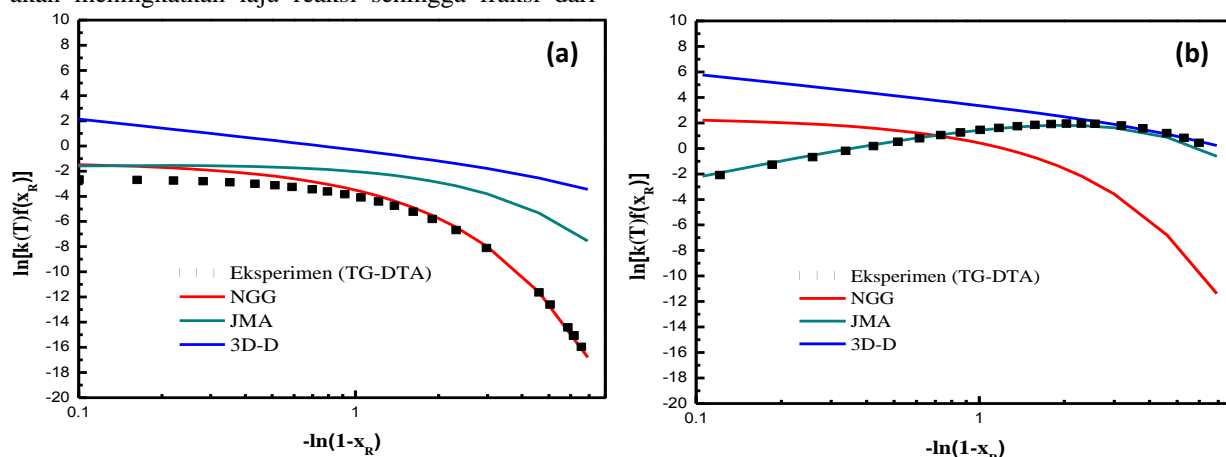
produk HAp yang terbentuk akan meningkat. Selain itu fraksi produk HAp yang terbentuk tidak hanya dipengaruhi oleh faktor temperatur namun dipengaruhi oleh waktu tinggal prekursor di dalam reaktor. Oleh karena itu untuk temperatur dan waktu reaksi prekursor harus dikontrol sehingga dapat diperoleh produk HAp dengan kemurnian yang tinggi baik untuk prekursor asetat maupun nitrat.

KESIMPULAN

Dari analisis TG-DTA dapat diperoleh kinetika reaksi pembentukan HAp dari prekursor asetat dan nitrat dengan perbandingan mol Ca/P sebesar 1,67. Pada prekursor A (asetat) reaksi dekomposisi prekursor membentuk produk HAp terjadi pada suhu 659°C sedangkan pada prekursor B (nitrat) pembentukan HAp terjadi pada suhu 560°C. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika reaksi pembentukan HAp pada prekursor A (asetat) mengikuti model Normal Grain Growth dan pada prekursor B (nitrat) mengikuti model kinetika Johnson-Mehl-Avrami dengan persamaan kinetik (10) dan (11), energi aktivasi pembentukan HAp pada prekursor A sebesar 161,56 kJ/mol sedangkan pada prekursor B 374 kJ/mol. Selain itu meningkatkan temperature reaksi akan meningkatkan laju pembentukan HAp. Dengan adanya persamaan kinetika dan parameter energi aktivasi maka laju reaksi pembentukan HAp dapat dikontrol sehingga dapat menghasilkan produk dengan kemurnian yang tinggi.

Daftar Notasi

- A = faktor pre-ekponensial, menit^{-1}
- E_A = energi aktivasi, kJ.mol^{-1}
- k = konstanta Arrhenius, menit^{-1}
- n = orde reaksi, *dimensionless*
- R = konstanta gas, $8314 \text{ J.K}^{-1}.\text{kmol}^{-1}$
- S = parameter analitik Kissinger, *dimensionless*
- T = temperatur, K
- NGG = normal grain growth
- JMA = Johnson-Mehl-Avrami
- 3D-D = 3D-Difusion
- t = waktu, detik
- X_R = fraksi mol yang bereaksi, *dimensionless*



Gambar 7. Model kinetika pembentukan HAp pada (a) prekursor A dan (b) prekursor B

Daftar Singkatan

Simbol Greek

- α = parameter pertama Kissinger
 β = parameter kedua Kissinger
 θ = laju pemanasan, °C/menit

DAFTAR PUSTAKA

An, G.H., Wang, H.J., Kim, B.H., Jeong, Y.G., and Choa, Y.H., (2007), Fabrication and Characterization of a Hydroxyapatite Nanopowder by Ultrasonic Spray Pyrolysis with Salt-Assisted Decomposition, *J. Materials Science and Engineering A*, 449-451, pp. 821-824.

Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Toñsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H. J., and Kareiva, A., (2006), Calcium Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Ceramics Prepared by Aqueous Sol-Gel Processing, *Material Research Bulletin*, 41, pp. 1754-1762.

Brown, P.W. and Fulmer, M., (1991), Kinetics of Hydroxyapatite Formation at Low Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, pp. 934-940.

Cho, J.S. and Kang, Y.C., (2008), Nano-Sized Hydroxyapatite Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis, *J. of Alloys and Compounds*, 464, pp. 282-287.

Cho, J.s., Jung, D.S., Han, M.H., and Kang, Y.C., (2009), Nano-sized α and β -TCP Powders Prepared by High Temperature Flame Spray Pyrolysis, *J. Materials Science and Engineering C*, 29, pp. 1288-1292.

Descamps, M., Hornez, J.C., and Leriche, A., (2008), Manufacture of Hydroxyapatite Beads for Medical Applications, *J. of the European Ceramic Society*, 29, pp. 369-375.

Fathi, M.H., Hanifi, A., and Mortazavi, V., (2008), Preparation and Bioactivity Evaluation of Bone-Like Hydroxyapatite Nanopowder, *J. of Materials Processing Technology*, 202, pp. 536-542.

Heiroth, S., Frison, R., Rupp, J.L.M., Lippert, T., Meier, E.J.B., Gubler, E.M., Dobeli, M., Conder, K., Wokaun, A., and Gauckler, L.J., (2011), Crystallization and Grain Growth Characteristics of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, *J. Solid State Ionics*, 191, pp. 12-23.

Huang, L.Y., Xu, K.W., and Lu, J., (2000), A Study of the Process and Kinetics of Electrochemical Deposition and the Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Coatings, *J. Mater. Sci. Mater.*, 11, pp. 667-673.

Inoue, A., Shen, B.L., Koshihara, H., Kato, H., and Yavari, A.R., (2004), Cobalt-Based Bulk Glassy Alloy with Ultrahigh Strength and Soft Magnetic Properties, *Acta Mater*, 52, pp. 1631-1637.

Itatani, K., Abe, M., Umeda, T., Davies, I.J., and Koda, S., (2004), Morphological and Microstructural Change During The Heating of Spherical Calcium Orthophosphate Agglomerates Prepared by Spray Pyrolysis, *China Particuology*, 2, pp. 200-206.

Ivankovic, H., Tkalcec, E., Orlic, S., Ferrer, G.G., and Schauerl, Z., (2010), Hydroxyapatite Formation from Cuttlefish Bones: Kinetics, *J. Mater Sci: Mater Med*, 21, pp. 2711-2722.

Jalota, S., Tas, A.C., and Bhaduri, S.B., (2005), Synthesis of HA-Seeded TTCP ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) Powder at 1230°C from $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, *J. American Ceramic Society*, 88, pp. 3353-3360.

Kim, B.N., Hiraga, K., and Morita, K., (2003), Kinetics of Normal Grain Growth Depending on the Size Distribution of Small Grains, *J. Materials Transactions*, 44, pp. 2239-2244.

Kissinger, H.E., (1956), Reaction Kinetic in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, 29, pp. 1702-1706.

Lopatin, C.M., Pizziconi, V.B., and Alford, T.L., (2001), Crystallization Kinetics of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Thin Films, *J. Mater Sci: Mater Med*, 12, pp.767-773.

Purwanto, A., Wang, W.N., Lenggono, I.W., and Okuyama, K., (2007), Formation of BaTiO₃ Nanoparticles from an Aqueous Precursor by Flame-Assisted Spray Pyrolysis, *J. of the European Ceramic Society*, 27, pp. 4489-4497.

Rahaman, M.N., (2003), *Ceramic Processing and Sintering*, edisi 2, Mar-cel Dekker, New York, p. 68

Regi-M.V., and Calbet-J. M.G., (2004), Calcium Phosphates as Substitution of Bone Tissues, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, pp. 1-31.

Trommer, R.M., Bergmann, C.P., and Santos, L.A., (2009), Nanostructured Hydroxyapatite Powder Produced by a Flame-Based Technique. *J. Material Science and Engineering C*, 29, pp. 1770-1775.

Widiyastuti, Balqis, R., Iskandar, F., and Okuyama, K., (2010), Nanoparticle Formation in Spray Pyrolysis Under Low-Pressure Condition, *J. Chemical Engineering Science*, 65, 1846-1854.

Yoshimura, M., Sujaridworakun, P., Koh, F., Fujiwara, F., Pongkau, D., and Ahniyaz, A., (2004), Hydrothermal Conversion of Calcite Crystals to Hydroxyapatite, *J. Mater Sci Eng C*, 24, pp. 521-525.

Yuan, Z.Z., Chen, X.D., Wang, B.X., and Wang, Y.J., (2006), Kinetic Study on Non-isothermal Crystallization of the Metallic $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ glass, *J. of Alloys and Compounds*, pp. 163-169.