

## KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN TRIKALSIUM PHOSPHATE ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) DARI KALSIUM KARBONAT BERBAHAN BAKU CANGKANG KUPANG PUTIH

Caecilia Pujiastuti\*, Luluk Nofitasari, dan Rif'atul Firda Erfani  
Teknik Kimia, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur  
\*e-mail: caeciliapujiastuti@gmail.com

### Abstract

The development of the health sector to search alternative material bone's repair is increasing. Bone is a natural composite containing 60% minerals, 30% matrix, and 10% water. The component of bone mineral is calcium phosphate. Tricalcium phosphate is the type of calcium phosphate that used because it has chemical component's as like bone's component. In this study, white mussel shell was chosen as a source of calcium and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as a solvent. The aim of this research was determining reaction kinetics of tricalcium phosphate synthesis from white mussel shells. The research was started by dissolving 50 grams of white mussel shell in 1 L of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3% at reaction time with variation 2, 4, 6, 8, 10 minutes and reaction temperature with variation 40, 50, 60, 70, 80°C and then filtered. The filtrate was analyzed for the content of phosphoric acid while the residue was calcined at 900°C for 5 hours to remove the water. The reaction rate increased with increasing time and temperature. The highest phosphate acid conversion was obtained at a temperature of 80 ° C, with a reaction time of 10 minutes is 90.92%. The controlling step that controlled tricalcium phosphate synthesis from white mussel shell followed pseudo first-order equation with the Arrhenius equation. The results of XRD analysis found that 89% of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  was formed.

**Keywords:** White Mussel Shell, Tricalcium Phosphate, Controlling Step, Reaction Orde.

### Abstrak

Perkembangan bidang kesehatan terhadap pencarian bahan alternatif perbaikan tulang semakin meningkat. Tulang merupakan komposit alami yang mengandung 60% mineral, 30% matriks, dan 10% air. Komponen mineral tulang adalah kalsium phosphate. Jenis kalsium phosphate yang digunakan adalah tricalcium phosphate karena memiliki komposisi kimia yang mendekati komponen yang terdapat di dalam tulang. Dalam penelitian ini dipilih cangkang kupang putih sebagai sumber kalsium mengingat ketersediaannya yang melimpah dengan menggunakan pelarut  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kinetika reaksi pembentukan trikalsium fosfat dari cangkang kupang putih. 50 gram cangkang kupang putih direaksikan dengan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  3% 1 L dengan memvariabelkan suhu reaksi 40, 50, 60, 70, 80°C dan waktu reaksi 2, 4, 6, 8, 10 menit kemudian difiltrasi. Filtrat dianalisis kandungan asam phosphate, sedangkan residu difurnace 900°C selama 5 jam untuk menghilangkan kadar airnya. Semakin lama waktu dan suhu, maka asam phosphate yang bereaksi semakin besar. Konversi asam phosphate tertinggi didapat pada kondisi suhu 80° C, dengan waktu reaksi 10 menit yakni 90,92 %. Langkah pengendali yang mengontrol proses pembentukan dari cangkang kupang putih ini adalah reaksi kimia orde 1 semu dengan Persamaan Arrhenius. Dari hasil Analisis XRD didapatkan bahwa  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  yang terbentuk sebesar 89%.

**Kata kunci:** Cangkang Kupang Putih, Trikalsium Phosphate, Langkah Pengendali, Orde Reaksi.

## 1. PENDAHULUAN

Perkembangan bidang kesehatan terhadap kebutuhan perbaikan tulang semakin meningkat. Berbagai upaya dilakukan untuk mengembangkan pencarian bahan alternatif. Tulang merupakan komposit alami yang mengandung 60% mineral, 30% matriks, dan 10% air. Komponen mineral tulang adalah kalsium phosphate. Jenis kalsium fosfat yang digunakan adalah tricalcium phosphate karena memiliki komposisi kimia yang mendekati komponen yang terdapat di dalam tulang (Chow, 2009)

Bahan-bahan yang banyak mengandung kalsium, dari cangkang keong (Haekal, 2009), dari cangkang kulit telur ayam (Siregar, 2013) dan masih banyak berasal dari limbah biologi lainnya (Laonapakul, 2015). Dalam penelitian ini dipilih kulit kupang putih sebagai sumber kalsium mengingat ketersediaannya yang melimpah. Pemerintah Provinsi Jawa Timur (Dinfokom-Jatim) mengatakan bahwa Kabupaten Sidoarjo mampu memproduksi kupang 10 ton per hari. Kupang putih mengandung 98% kalsium dan 2% zat organik lainnya (Prayitno dan Tri, 2001) Pelarut yang digunakan adalah  $H_3PO_4$ , digunakannya pelarut ini karena anionnya yang mudah terurai sehingga P mudah berikatan dengan Ca.

Selvia, dkk (2012) meneliti sintesis dan karakterisasi  $\beta$ -tricalcium phosphate berbasis cangkang kerang dengan variasi suhu sintering mengatakan bahwa  $\beta$ -tricalcium phosphate maksimum terbentuk pada sampel dengan suhu sintering  $1200^\circ C$  selama 7 jam yaitu

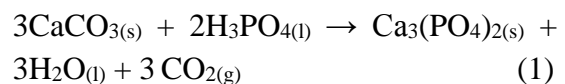
sebesar 81,98% dan derajat kristalinitasnya 87,11%.

Siregar, dkk (2016) meneliti aplikasi *shrinking core* model pada sintesis hidroxyapatit menggunakan Metode Hidrotermal suhu rendah mengatakan bahwa semakin lama waktu reaksi, maka semakin tinggi konsentrasi hidroxyapatit dengan batasan waktu 150 menit untuk suhu sintesis  $90^\circ C$  dan kecepatan pengadukan 300 rpm dan model kinetika yang menggambarkan peristiwa pada sintesis hidroxyapatit adalah model 2 yaitu difusi melalui lapisan dengan nilai presentasi kesalahan terkecil yaitu 4,3%.

Penelitian ini bertujuan untuk meneliti kinetika reaksi pembentukan kalsium fosfat dari kalsium karbonat berbahan baku serbuk cangkang kupang putih dengan penambahan pelarut  $H_3PO_4$ . Penentuan reaksi pengendali ini ditinjau dari segi konversi terhadap waktu pada berbagai waktu reaksi yang berlangsung selama penelitian.

## 2. METODE PENELITIAN

Reaksi antara kalsium karbonat dan asam fosfat merupakan reaksi heterogen padat-cair non katalitik. Reaksi antara asam fosfat dengan kalsium karbonat mengikuti persamaan:



Pada reaksi heterogen padat-cair dipilih model "*Shrinking Core Model*", karena liquid  $H_3PO_4$  berdifusi ke permukaan luar  $CaCO_3$  dan reaksi terjadi dari lapisan luar (R), maka semakin lama semakin masuk ke lapisan dalam ( $r_c$ ), dan

akhirnya zat padat akan habis bereaksi sempurna. Dimana (R) merupakan jari-jari  $\text{CaCO}_3$ , sedangkan ( $r_c$ ) adalah jari-jari unreacted  $\text{CaCO}_3$ . Oleh karena itu, asumsi yang dipakai dalam menyusun persamaan kinetika adalah (Levenspiel, 1999):

1. Reaksi heterogen padat-cair.
2. Reaksi yang terjadi:  $A + B \rightarrow \text{produk}$
3. Padatan  $\text{CaCO}_3$  berbentuk bola pejal.

Untuk menentukan langkah pengendali, maka mengikuti langkah-langkah sebagai berikut:

**Langkah 1.** Perpindahan massa zat pereaksi dari badan cairan melalui lapisan film cairan ke permukaan butir padatan. Karena dianggap tidak terjadi perubahan pada diameter partikel padatan selama reaksi, maka luas partikel padatan dianggap tetap. Sehingga diperoleh jari-jari *unreacted core* dalam fraksi waktu:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (2)$$

**Langkah 2.** Perpindahan massa hasil reaksi dari permukaan butir padatan melalui lapisan film badan cairan. Pada model ini baik zat pereaksi A maupun bidang reaksi bersama-sama bergerak dari luar ke dalam ke arah pusat butir B. Zat padat yang tidak bereaksi dianggap makin mengkerut/berkurang jika waktu reaksi semakin lama. Pada keadaan jari-jari zat pereaksi padat yang belum bereaksi ( $r_c$ ). Jika ( $r_c$ ) makin kecil, berarti lapisan hasil makin tebal, maka kecepatan difusi zat pereaksi A makin kecil. Sehingga diperoleh jari-jari *unreacted core* dalam fraksi waktu:

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

Koefisien perpindahan massa didefinisikan sebagai laju perpindahan

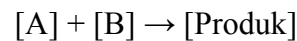
massa per satuan luas per satuan beda. Jika reaksi pengendali adalah perpindahan massa (langkah 1 atau 2), maka untuk membuat persamaan harga kecepatan perpindahan massa menggunakan rumus (Treybal, 1981):

$$r_A = K_s a_s C_A \quad (4)$$

**Langkah 3.** Reaksi kimia (gas A dengan padatan) pada permukaan butir padatan. Karena progres reaksi tidak dipengaruhi oleh adanya lapisan, maka jumlah padatan B yang bereaksi berbanding lurus dengan luas padatan B yang belum bereaksi, sehingga diperoleh jari-jari *unreacted core* dalam fraksi waktu:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right) = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (5)$$

Jika pengendali adalah reaksi kimia, maka ditentukan orde reaksi. Orde reaksi merupakan jumlah pangkat konsentrasi-konsentrasi yang menghasilkan suatu garis lurus. Mekanisme reaksi:



Keterangan:

A : Kalsium Karbonat ( $\text{Ca CO}_3$ )

B : Asam phospat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Produk :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Kecepatan reaksinya dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$-r_A = k C_A^n C_B^n \quad (6)$$

Karena penggunaan  $\text{CaCO}_3$  secara berlebihan, maka besarnya konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  yang larut bisa dianggap konstan sehingga persamaan menjadi:

$$-r_A = k' C_B^n \quad (7)$$

Dimana  $k' = k C_A$

Persamaan (7) dapat dituliskan:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k' C_B^n \quad (8)$$

Apabila orde 0, maka  $n=0$  sehingga Persamaan 7 menjadi:

$$-C_{Bt} = k' t + C_{A0} \quad (9)$$

Apabila orde 1 maka  $n=1$  sehingga Persamaan 7 menjadi:

$$-\ln(1 - X_B) = k' t \quad (10)$$

Apabila orde 2 maka  $n=2$  sehingga Persamaan 7 menjadi:

$$-\frac{1}{C_{Bt}} = k' t + \frac{1}{C_{B0}} \quad (11)$$

Untuk menentukan energi aktivasi menggunakan rumus Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (12)$$

**Langkah 4.** Difusi produk gas melalui abu kembali ke permukaan luar padatan.

**Langkah 5.** Difusi produk gas melalui film gas kembali ke *main body liquid*.

Dalam beberapa kondisi, beberapa langkah ini tidak terjadi. Sebagai contoh, langkah 4 dan 5 yang tidak terjadi apabila tidak terdapat produk gas yang terbentuk atau reaksi yang terjadi merupakan reaksi *irreversible*. Reaksi pembentukan trikalsium phosphate merupakan reaksi *irreversible*, sehingga langkah 4 dan 5 tidak terjadi dan dapat diabaikan.

### Bahan dan Alat

Dalam penelitian ini, bahan baku yang digunakan yaitu limbah cangkang kupang putih di Sedati, Sidoarjo yang akan diambil kalsium karbonatnya, asam phosphate ( $H_3PO_4$ ) dengan kandungan 85%, dan *aquadest*. Alat-alat yang digunakan antara lain *magnetic stirer* dan *beaker glass*.

### Cara Penelitian

Cangkang kupang putih dicuci, dikeringkan, digiling, dan diayak dengan

ayakan 80 mesh. 50 gram serbuk cangkang kupang yang mengandung kalsium karbonat ini dilarutkan dengan menambahkan larutan asam fosfat 3 % sebanyak 1 L. Melalui proses pengadukan, kedua bahan dicampur dengan suhu 40, 50, 60, 70, dan 80°C serta waktu reaksi 2, 4, 6, 8, dan 10 menit kemudian difiltrasi. Filtrat dianalisis (titrimetri) kandungan asam fosfatnya, dihitung % konversi, reaksi pengendali, dan konstanta reaksi. Endapan *difurnace* pada suhu 900°C, waktu *sintering* selama 5 jam (Dahlan dan Setia, 2013).

### Prosedur Analisa Titrimetri

Analisa kadar asam fosfat dilakukan menggunakan indikator phenophtalein (P.P) dan metil orange (M.O). Larutan induk setelah dingin diambil 5 ml dan penambahan *aquadest* sampai 100 ml. Mengambil 10 ml larutan encer, kemudian sampel ditambah *aquadest* 25 ml dan indikator P.P lalu dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N. Mengambil 10 ml larutan encer, kemudian sampel ditambah *aquadest* 25 ml dan indikator MO lalu dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N.

$$H_3PO_4(\text{gram}) = \frac{V_1}{V_s} \times \frac{V_{LE}}{V_{SE}} \times (V_1 - V_2) \times C \times 1000$$

### 3. HASIL DAN DISKUSI

Hasil penelitian dimana variabel yang dijalankan meliputi suhu (T) dan waktu (t) reaksi dengan mol  $H_3PO_4$  mula-mula 0,321 mol, diperoleh data sebagai berikut:

**Tabel 1.** Pengaruh Suhu dan Waktu Reaksi terhadap Asam Phosphate yang Tidak Bereaksi

t (min)	Asam Phosphate yang Tidak Bereaksi (mol)				
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
2	0.2085	0.2114	0.2070	0.2012	0.1968
4	0.1574	0.1516	0.1458	0.1399	0.1341

t (min)	Asam Phosphate yang Tidak Bereaksi (mol)				
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
6	0.1006	0.1020	0.0977	0.0918	0.0889
8	0.0714	0.0700	0.0671	0.0612	0.0569
10	0.0525	0.0525	0.0452	0.0408	0.0292

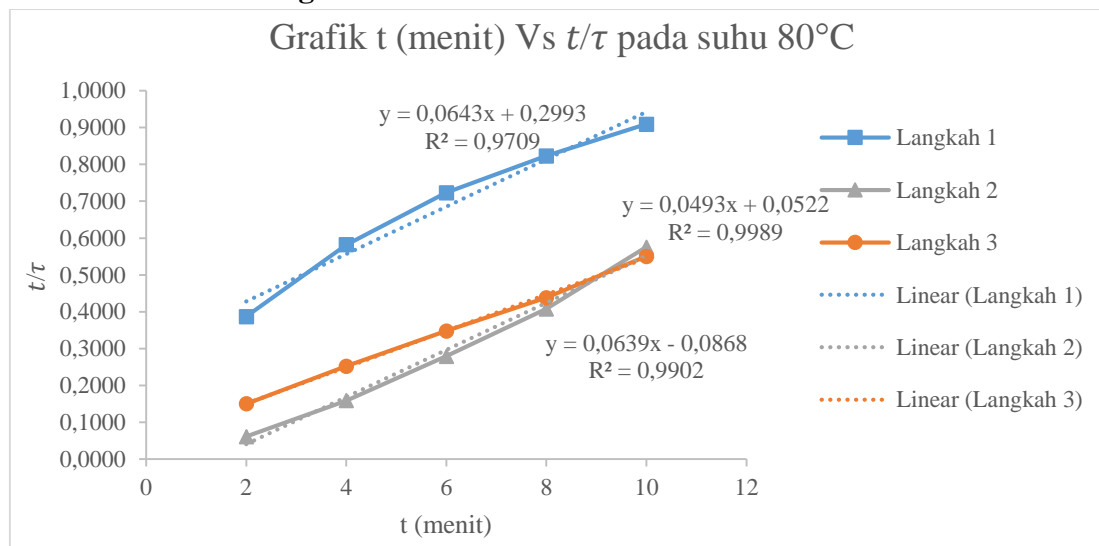
**Tabel 2.** Pengaruh Suhu dan Waktu Reaksi terhadap Konversi Asam Phosphate ( $X_B$ )

t (min)	Konversi ( $X_B$ ), Bagian				
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
2	0.3506	0.3415	0.3551	0.3733	0.3869
4	0.5096	0.5277	0.5459	0.5640	0.5822
6	0.6867	0.6821	0.6957	0.7139	0.7230
8	0.7775	0.7820	0.7911	0.8093	0.8229
10	0.8365	0.8365	0.8592	0.8728	0.9092

Data pada Tabel 2 terlihat semakin lama waktu proses konversi yang didapatkan makin besar, hal ini disebabkan kontak antar reaktan semakin baik sehingga trikalsium phosphate yang dihasilkan juga semakin banyak.

Demikian juga semakin besar suhu proses konversinya juga semakin besar. Makin besar suhu, energi kinetik partikel zat-zat semakin besar sehingga memungkinkan semakin banyaknya tumbukan efektif yang menghasilkan trikalsium phosphate. Pada waktu 10 menit dan suhu 80°C didapatkan konversi sebesar 0,9092 bagian.

### Penentuan Reaksi Pengendali



**Gambar 1.** Grafik Hubungan antara  $t/\tau$  dan Waktu,  $t$  (menit) pada Suhu 80°C

Menurut Levenspiel (1999), reaksi pengendali dapat ditentukan dengan garis perbandingan antara  $t/\tau$  dan waktu yang paling mendekati garis diagonal (intersep mendekati 0). Gambar 1 menunjukkan garis linier yang paling mendekati garis diagonal (intersep mendekati 0) yaitu menunjukkan langkah 3 (reaksi kimia). Sehingga langkah pengendali pembentukan trikalsium phosphate ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) dari kalsium karbonat

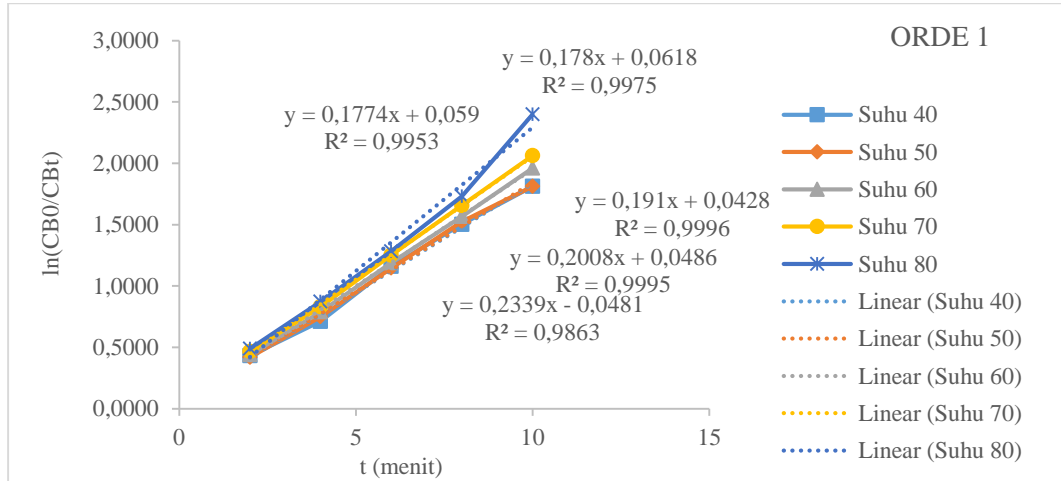
berbahan baku cangkang kupang putih yaitu reaksi kimia.

Penentuan orde reaksi dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Penentuan Orde Reaksi

t (min)	$-\ln(1-X_B)$ (mol/liter)				
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
2	0.4317	0.4178	0.4387	0.4673	0.4893
4	0.7124	0.7502	0.7894	0.8302	0.8728

(t) (min)	-ln (1-X <sub>B</sub> ) (mol/liter)					(t) (min)	-ln (1-X <sub>B</sub> ) (mol/liter)				
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C		40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
6	1.1605	1.1461	1.1899	1.2514	1.2837	10	1.8110	1.8110	1.9606	2.0624	2.3988
8	1.5027	1.5234	1.5659	1.6569	1.7310						



**Gambar 2.** Hubungan antara -ln (1-X<sub>B</sub>) (mol/liter) dan t (menit)

Menurut Levenspiel (1999), orde reaksi dapat ditentukan dengan garis perbandingan antara waktu dan  $C_{B_t}$  (Orde 0), waktu dan  $-\ln (1-X_B)$  (orde 1), waktu dan  $\frac{1}{C_{B_t}}$  (orde 2) yang mempunyai koefisien korelasi ( $R^2$ ) mendekati 1.

Gambar 2 menunjukkan garis perbandingan yang mempunyai koefisien korelasi ( $R^2$ ) mendekati 1 yaitu reaksi orde 1 semu. Penentuan frekuensi tumbukan ( $k_0$ ) dan energi aktivasi ( $E$ ) ditunjukkan pada Tabel 4.

**Tabel 4.** Penentuan Frekuensi Tumbukan ( $k_0$ ) dan Energi Aktivasi ( $E$ )

Suhu (°C)	Suhu (K)	k'	k	ln k	1/T
40	313.15	0.1744	0.35811	-1.0269	0.00319
50	323.15	0.178	0.3655	-1.0065	0.00309
60	333.15	0.191	0.3922	-0.936	0.003
70	343.15	0.2008	0.41232	-0.886	0.00291
80	353.15	0.2339	0.48029	-0.7334	0.00283

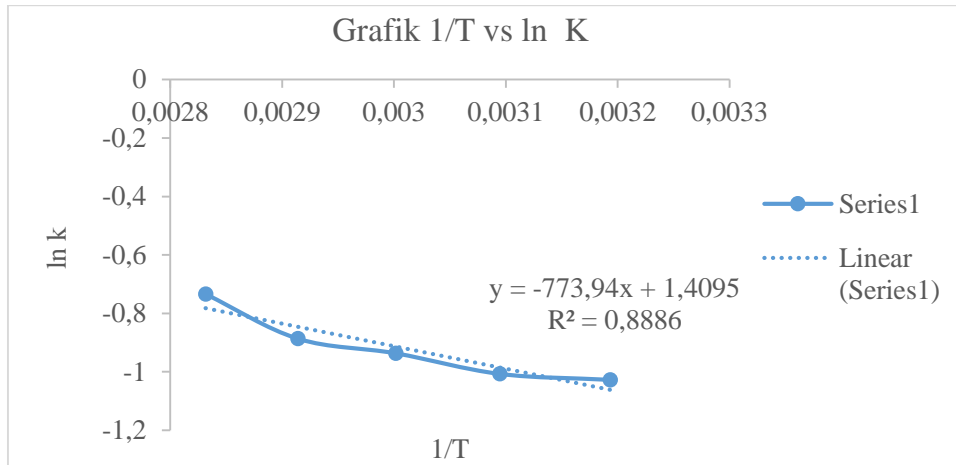
Pada Gambar 3 dijelaskan tentang hubungan antara  $1/T$  dengan  $\ln k$ , dimana diperoleh persamaan garis lurus yaitu:

$$Y = -773,94x + 1,4095$$

$$\ln k = -773,94 \frac{1}{T} + 1,4095$$

Berdasarkan persamaan garis lurus  $y = mx + c$ , maka *slope* adalah  $m = -773,94$  Sedangkan intersep yang dihasilkan adalah:

$$c = 1,4095.$$



**Gambar 3.** Hubungan antara 1/T dan ln k

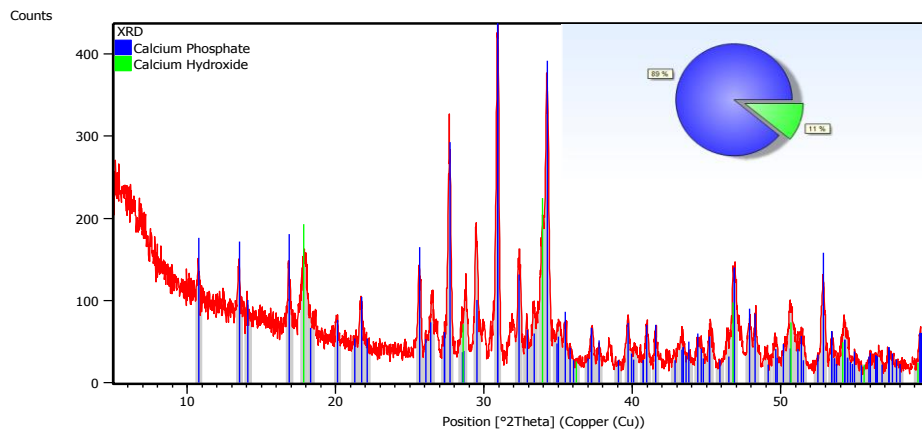
Menurut persamaan Arrhenius (Levenspiel. 1999), slope =  $-E/R$ , dengan nilai 8,314 J/mol K, sehingga energi aktivasi (E) yang diperoleh sebesar 6434,537, sedangkan untuk intersep =  $\ln k_0$ , dimana  $k_0$  adalah frekuensi tumbukan sehingga frekuensi tumbukan ( $k_0$ ) diperoleh sebesar 4,0939 sehingga

mengikuti persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$k = 4,0939 e^{-\frac{-773,94}{T}}$$

#### Hasil Analisis XRD (X-Ray Diffraction)

Pada Gambar 4 ditampilkan hasil Analisis XRD dalam keadaan optimum yakni pada suhu 80°C dan waktu 10 menit.



**Gambar 4.** Hasil Analisis dengan Metode XRD

Pada Gambar 4 dapat dijelaskan bahwa trikalsium phosphate telah terbentuk yang dibuktikan dengan adanya puncak grafik. Berdasarkan hasil Analisis XRD telah disebutkan bahwa trikalsium phosphate yang terbentuk sebesar 89%.

#### 4. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian bisa diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Semakin tinggi suhu (T) dan waktu (t) reaksi, maka konversi asam phosphate semakin besar.

2. Konversi asam phosphate tertinggi didapat pada suhu 80°C, dengan waktu reaksi 10 menit yakni sebesar 90,92 %.
3. Kinetika reaksi pembentukan trikalsium phosphate berbahan baku cangkang kupang putih dikendalikan oleh reaksi kimia yang mengikuti orde reaksi satu semu dengan persamaan Arrhenius yaitu  $k = 4,0939 e^{\frac{-773,94}{T}}$ .

#### DAFTAR PUSTAKA

- Chow, L. C. 2009. Next Generation Calcium Phosphate-based Biomaterials. *Journal Dent Mater. J Nat Institute of Health USA*, Vol 28, No 1, hal 1–10.
- Dahlan, K. dan Setia, U. D. 2013. Pengaruh Sintering dan Penambahan Senyawa Karbonat pada Sintesis Senyawa Kalsium Fosfat. *Jurnal Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*.
- Haekal, M, H. 2009. Pemanfaatan Tulang Keong untuk Produksi Asam Phospat: Optimasi Menggunakan Response Surface Methodology. *Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro Semarang*.
- Laonapakul, T. 2015. Synthesis of Hydroxyapatite from Biogenic Wastes, *KKU Engineering Journal*, 2015, 42(3), 269-275.
- Levenspiel O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.2-4.
- Prayitno, S dan Tri, S. 2001. *Kupang dan Produk Olahannya*. Yogyakarta: Kanisius.
- Selvia, N., Dahlan, K., dan Dewi, S. U. 2012. Sintesis dan Karakterisasi  $\beta$ -Trikalsium Phosphate Berbasis Cangkang Kerang Ranga pada Variasi Suhu Sintering. *Jurnal Biofisika* Vol. 8, No 1, hal 42-53.
- Siregar, N, Ahmad, F, dan Edy, S. 2016. Aplikasi Shrinking Core Model pada Sintesis Hidroksiapatit Menggunakan Metode Hidrotermal Suhu Rendah. *Jurnal JOM FTEKNIK* Vol. 3, No 2.
- Siregar, U. O. 2013. Sintesis Biphasic Calcium Phosphate dari Cangkang Telur Ayam. Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor.
- Treybal, Robert. 1981. *Mass Transfer Operation Third Edition*. Singapore: Mc Graw-Hill Book Company.