BALL MILLING PROCESS OF HYDROXYAPATITE FROM SEA SHELLS BY SYNTHESIS METHOD WITH LOW TEMPERATURE HYDROTHERMAL

Rahmad Rasyidin[1], Ahmad Fadli[2], Silvia Reni Renti[3]

Materials and Corrosion Laboratory

Chemical Engineering Study Program

Faculty of Engineering The University of Riau

ABSTRACT

Ball milling of hydroxyapatite from sea shells has been successfully done by the low temperature hydrothermal method. The purpose of research is to determine the effect of time and number of ball mill in ball mill process to character of hydroxyapatite properties. Firstly,sea shells were calcined at 1000°C for 24 hours for producing CaO. And then 55.63 grams of $(NH_4)_2HPO_4$was dissolved in 600 mL of distilled water and then 45.91 grams of CaO added into the solution until formed a slurry. Subsequently, the slurry was dried in an oven at 120°C for 15 hours. The drued slurry was then milled trough a ball milling process with variations of time of 1, 2, and 4 hours and variations in number of 10, 20, and 30 grinding balls then calcined temperature 900°C holding time of 2 hours. The results showed that the smallest diameter of the crystal at the ball mill process for 2 hours using 20 grinding balls is 67 nm. While the surface area obtained will increase if the resulting smaller size of the crystal.

Keywords: *Ball mill, Hydroxyapatite, Hydrothermal, Sea Shells and Crystal Diameter*

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. Menurut Dahlan dkk., [2006]; Sedyono & Tontowi, [2008]. Upaya untuk memperbaiki kecacatan struktur tubuh dilakukan dengan penambahan atau penggantian jaringan [Ningsih dkk, 2014]. Jumlah kebutuhan tulang implan untuk pasien yang mengalami kerusakan tulang semakin meningkat. Kerusakan tulang tersebut dapat disebabkan oleh kecelakaan lalu lintas, kecelakaan kerja dan osteoporosis. Selain itu, bencana alam seperti tertimpa reruntuhan bangunan ketika terjadi gempa bumi dapat juga menjadi penyebab bertambahnya pasien yang memerlukan tulang implant. Dari hasil penelitian Ching Wu [2011] yang menggunakan *planetary ball milling* didapatkan hasil pengurangan ukuran serbuk yang didapat seiring meningkatnya waktu penggilingan. Ching Wu [2011]

menggunakan variasi waktu penggilingan yaitu 1, 5, dan 8 jam. Pada saat waktu penggilingan selama 1 jam didapatkan hasil ukuran HA yang tidak seragam dan tidak teratur bentuknya. Sedangkan dengan meningkatnya waktu penggilingan didapatkan hasil bubuk HA yang berukuran lebih kecil, seragam, dan teratur. Penelitian kali ini berfokus pada pengaruh waktu dan jumlah *ball mill* terhadap ukuran partikel HA yang dihasilkan pada peoses ball mill.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan

Kulit kerang darah, diperoleh dari salah satu rumah makan di Pekanbaru. Kulit kerang berukuran antara 2-3 cm yang tidak termanfaatkan untuk bahan olahan masakan. *Ammonium dihidrogen phosphate* $(NH_4)_2 HPO_4$ (Merck, Jerman), sebagai sumber fosfat. Akuades diperoleh dari Laboratorium Konversi Teknik Kimia Universitas Riau

Tahap Persiapan

Persiapan bahan baku diawali dengan pembersihan kulit kerang dari kotoran makro menggunakan sikat dan sabun, kemudian dikeringkan di udara terbuka. Kemudian kulit kerang dihancurkan untuk mendapatkan ukuran kulit kerang yang lebih kecil yang lolos dari ayakan santan. Kulit kerang halus kemudian dikalsinasi didalam *furnace* dengan suhu 1000˚C selama 24 jam. Kalsinasi ini bertujuan untuk mendekomposisi kalsium karbonat ($CaCO_3$) menjadi kalsium oksida (CaO) yang akan digunakan sebagai prekursor Ca. Hasilnya kemudian diuji menggunakan *Atomic Absorption Spectrometer* (AAS) untuk mengukur kadar kalsium yang terkandung dalam sampel. Data kadar kalsium hasil uji AAS tersebut digunakan untuk perhitungan stoikiometri untuk mencari massa CaO yang akan digunakan pada proses sintesis

Sintesis Hidroksiapatit

Prosedur sintesis hidroksiapatit yang dilakukan menggunakan metode hidrotermal suhu rendah yang merujuk pada penelitian Alqap dan Sopyan [2009]. Kulit kerang hasil kalsinasi sebanyak 45,91 gram dicampur dengan 55,63 gram *ammonium dihydrogen phosphate* dan 600 mL aquades. Campuran dimasukkan kedalam gelas kimia 1000 mL dan dipanaskan diatas *hot plate* pada suhu 90˚C sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 5 jam dengan kecepatan 300 rpm. Hasil sintesis berupa slurry selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 120˚C selama 15 jam. Pengeringan ini bertujuan untuk mengurangi kadar air yang terdapat pada slurry

Proses *Ball MIlling*

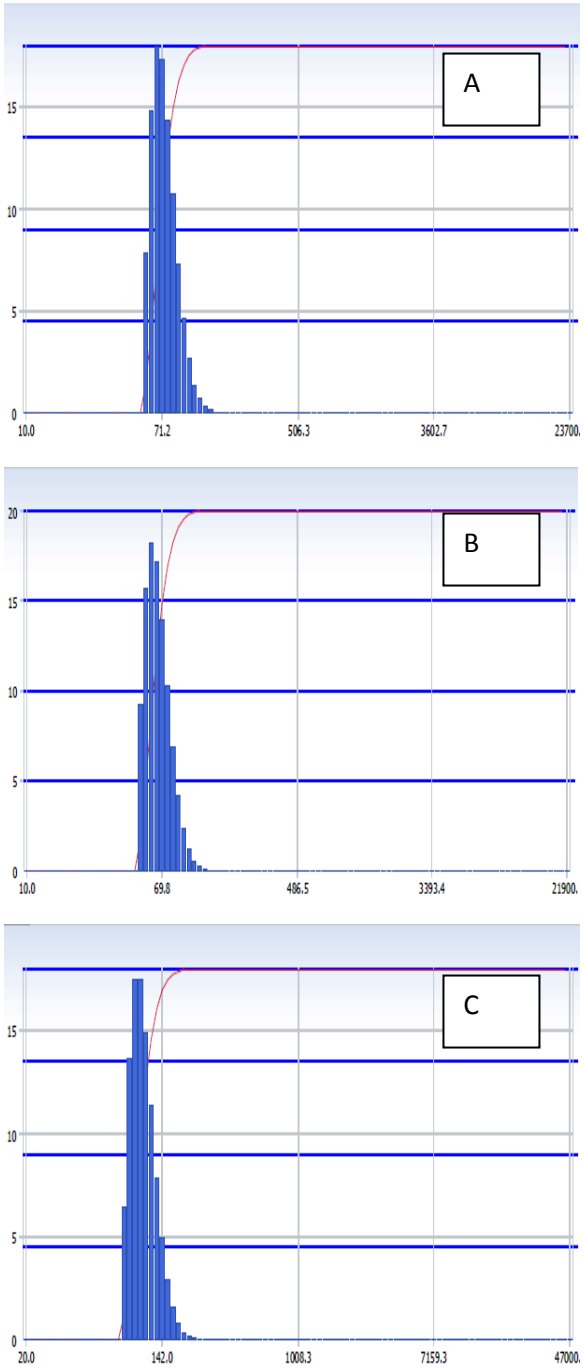
Sampel yang sudah kering (dibuktikan lewat penimbangan awal slurry hasil sintesis dikurangi dengan berat sampel hasil oven) sebanyak 12 gram kemudian dihaluskan untuk mendapatkan ukuran yang lebih kecil menggunakan alat *shaker ball mill* dengan variasi jumlah bola giling 10,20, dan 30 butir bola serta waktu penghancuran 1, 2, dan 4 jam. Sampel yang sudah halus kemudian dikalsinasi pada suhu 900˚C selama 2 jam dengan laju kenaikan suhu 10˚C/menit. Kalsinasi ini bertujuan untuk mengurangi zat impuritis yang masih terdapat di dalam bahan agar menghasilkan produk yang lebih murni**.**

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Waktu *Ball Mil*

Selama proses *ball milling*, partikel-partikel serbuk hidroksiapatit akan mengalami proses penghancuran secara berulang. Ketika bola-bola giling saling bertumbukan, sejumlah serbuk akan terperangkap diantaranya. Beban yang diberikan oleh bola-bola giling terhadap serbuk akan membuatnya terdeformasi secara plastik

sehingga mengalami pengerasan renggangan dan akhirnya hancur.



Gambar 4.4 Grafik PSA distribusi ukuran partikel Hidroksiapatit menggunakan variasi jumlah waktu *ball milling* (A) 1 jam 20 bola, (B) 2 jam 20 bola, dan (C) 4 jam 20 bola

Dari hasil yang didapatkan, dengan menggunakan jumlah bola giling yang sama pada waktu 1, 2, dan 4 jam terlihat bahwa pada waktu 2 jam ukuran partikel hidroksiapatit memiliki ukuran paling kecil. Sebagai contohnya, dengan menggunakan 20 butir bola giling pada waktu 1 jam didapatkan ukuran partikel hidroksiapatit 74,3 nm. Sedangkan pada waktu 2 jam menggunakan jumlah bola yang sama yaitu 20 butir, ukuran partikel hidroksiapatit yang didapatkan adalah 67 nm dan pada waktu penggilingan 4 jam didapatkan ukuran partikel hidroksiapatit 110,3 nm. Lamanya waktu penggilingan menyebabkan temperatur penggilingan juga ikut meningkat sehingga dapat terjadi kontaminasi pada serbuk hidroksiapatit. Pada tabel 4.1 dapat dilihat keseluruhan rataan ukuran partikel hidroksiapatit yang didapatkan dari analisa PSA

Tabel 4.1 Rataan ukuran Hidroksiapatit berdasarkan banyaknya jumlah distribusi partikel Hidroksiapatit pada analisa PSA

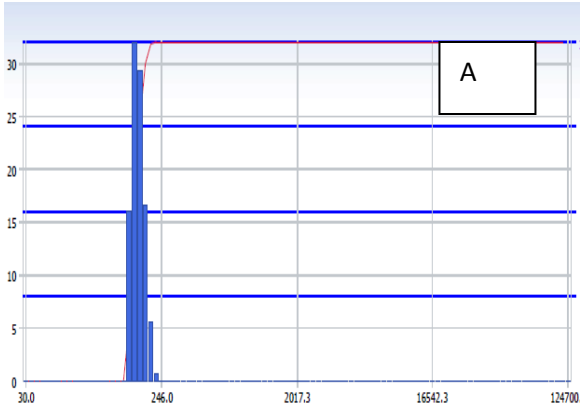
Waktu (jam)	**Jumlah bola (butir)**		
	10 Butir	**20 butir**	**30 Butir**
1 jam	187 nm	74,3 nm	117,4 nm
2 jam	166 nm	67 nm	83,4 nm
4 jam	438,9 nm	110,3 nm	217,1 nm

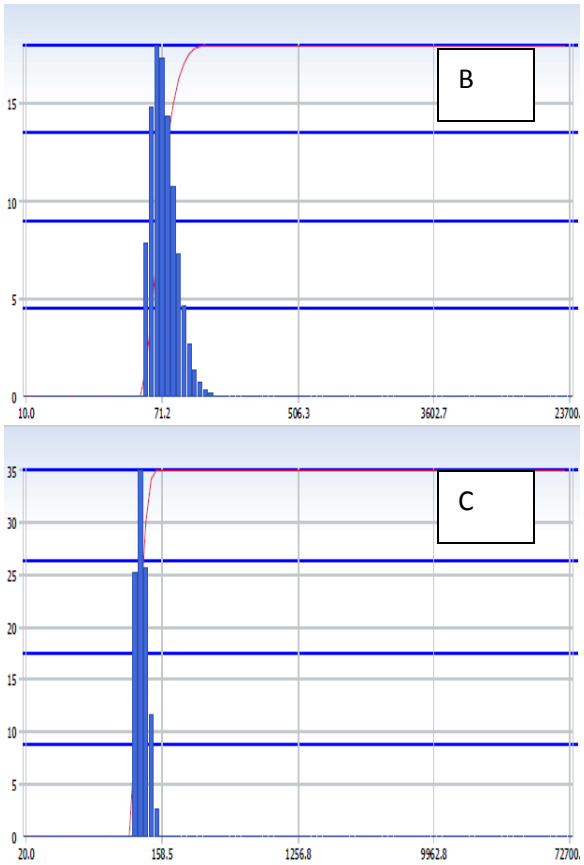
Pada Tabel 4.1, bahwa setelah waktu 2 jam terjadi pembesaran ukuran partikel. Ini bisa saja terjadi akibat dari laju pengelasan dingin lebih tinggi dibandingkan dengan laju penghancuran serbuk oleh bola-bola giling atau setelah waktu 2 jam,antara laju pengelasan dingin dan laju penghancuran serbuk sudah melewati batas

kesetimbangan. Menurut Suryanarayana [2001], untuk mengatasinya dapat ditambahkan sedikit *process control agent* kedalam wadah penggilingan danserbuk akan terselubungi sehingga akan mengurangi pengaruh tingginya laju pengelasan dingin yang mengakibatkan penggumpalan antar partikel serbuk

Pengaruh Jumlah Bola Giling

Pengaruh jumlah bola giling terhadap ukuran partikel yang didapat terlihat pada masing-masing waktu penggilingan. Rata-rata pada masing-masing waktu penggilingan didapatkan hasil ukuran partikel terkecil pada saat menggunakan jumlah bola giling 20 butir. Pengecilan ukuran partikel menggunakan *ball mill* akan maksimal ketika wadah penggilingan diisi dengan bola dan sampel yang akan digiling tidak lebih dari 50% volume wadah (Maulana, 2008). Pada penelitian ini, dengan jumlah bola giling 20 butir ditambah sampel maka akan memenuhi 50% dari volume wadah/jar penggilingan. Jadi pada data hasil analisa PSA didapatkan hasil pengukuran partikel hidroksiapatit terkecil pada waktu *ball milling* 2 jam menggunakan 20 butir bola giling yaitu 67 nm.





Gambar 4.5 Grafik PSA distribusi ukuran partikel Hidroksiapatit menggunakan variasi jumlah bola giling (A) 1 jam 10 bola, (B) 1 jam 20 bola, dan (C) 1 jam 30

Analisa BET juga digunakan pada penelitian ini. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui luas permukaan sampel. Hasil analisa dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 4.2 Pengaruh Waktu dan Jumlah Bola Giling Terhadap Luas Permukaan HAp

Waktu (jam)	**Jumlah Bola (butir)**	***Surface* Area (m^2/g)**
1	10	36,974
1	30	1,359
4	30	3,071

Berdasarkan tabel 4.2 hasil analisa BET, dengan waktu *ball milling* yang sama yaitu 1 jam menggunakan jumlah bola giling berbeda 10 dan 30 butir bola giling

didapatkan *surface* area yang lebih kecil pada jumlah bola giling yang lebih banyak. Sedangkan *ball milling* dengan menggunakan jumlah bola giling yang sama yaitu 30 butir bola pada waktu penggilingan 1 dan 4 jam didapatkan *surface* area yang meningkat seiring meningkatnya lama waktu.

KESIMPULAN

1. Hidroksiapatit dapat disintesis dari kulit kerang darah dengan metode hidrotermal suhu rendah.
2. *Ball milling* adalah salah satu metode yang sederhana dan efisien untuk dapat menghasilkan partikel serbuk berukuran mikro atau nano.
3. Waktu dan jumlah bola penggilingan *ball milling* yang menghasilkan ukuran partikel hidroksiapatit paling kecil adalah 2 jam dengan 20 butir bola giling yaitu 67 nm.
4. Semakin lama waktu ball dan semakin banyak jumlah bola giling maka semakin kecil ukuran HA yang dihasilkan. Jika semakin kecil ukuran HA maka semakin besar luas permukaannya. Namun, penggunaan lama waktu dan jumlah bola dalam *ball milling*harus disesuaikan dengan efisiensi alat ball mill yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

Bezzi G., Celotti G., Landi E., La Torretta TMG. (2002). *A Novel Sol-gel* Technique for Hydroxyapatite Preparation. Materials Chemistry and Physics 78: 816-824.

Ching W.S., Chuan H., Ning W., Fu H.W. (2011). *Hydroxyapatite synthesized from oyster shell powders by ball milling and heat treatment.* University of Science and Technology, Taiwan.

Dahlan K, Prasetyanti F, Sari YW. (2009). *Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Telur Menggunakan Dry Metode*. Jurnal Biofisika 5(2):71-78

Eugene G., Avvakumov., Lembit GK. (2004). *Mechanocemical synthesis as a method for the preparation of nanodisperse particles of oxide materials.* Chemistry for Sustainable Development 12: 287-291.

Groover P.K. (2007). *Fundamentals of modern manufacturing. Fourth Edition*. Lehigh University.

Indriyani, M., 2013, *Optimasi Parameter Proses Pada Pembuatan Serbuk* Bovine *Hidroksiapatit Dengan Menggunakan* Ball Milling, Tugas Akhir Jurusan Teknik Mesin dan Industri Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Maulana, A.(2008). *Proses Pelapisan Serbuk Fe-50at.%Al pada Baja Karbon dengan Penambahan Cr Melalui Metoda Pemaduan Mekanik*. Laporan penelitian. Universitas Indonesia.

Muhara, I. (2014). *Sintesis Hidroksiapatit dari Kulit Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah*. Laporan penelitian. Universitas Riau

Muntamah. (2011). *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Kulit Kerang Darah (Anadaragranosa,sp)*. Laporan penelitian. InstitutPertanian Bogor.

Syhthesis Control and Characterization of Hydroxyapatite Prepared by Wet Precipitation Process. Materials Research 7(4): 625-630.

Suchanek W., Yoshimura M., (1998). *Processing and Properties of Hydroxyapatite -based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement*

Implant, Journals of Materials Research P.94-117.

Suryadi. (2011). *Sintesis dan karakteristik biomaterial hidroksiapatit dengan proses pengendapan kimia basah*. Tesis Magister. Universitas Indonesia: Depok.

Suryanarayana, C.(2001)., "Mechanical Alloying and Milling," Progress in Materials Science, 46.

Sopyan I., Kaur J. (2009). *Preparation and Characterization of Porous Hydroxyapatite Through Polymeric Sponge Method*. Ceramics International 35: 3161-3168.

Wardhana W. (2012). *Faktor-faktor risiko osteoporosis pada pasien dengan usia di atas 50 tahun.* Laporan hasil karya ilmiah Universitas Diponegoro.

V'azquez, Guzm'an C, Barba C, Pi'na, Mungu'ia N. (2005). *Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes*. *Revista Mexiana De F'isica* 51(3): 284-239