

# Sintesis Hidroksiapatit Menggunakan Metode *Wet Mechanochemical* dengan Variasi Waktu Reaksi dan Rasio Bola Penggiling

Rawdatul Fadila<sup>1</sup>, Ahmad Fadli<sup>2</sup>, Syelvia Renni Yenti<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, <sup>2</sup>Dosen Jurusan Teknik Kimia,  
Laboratorium Material dan Korosi

Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau  
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5 Simpang Baru, Panam,  
Pekanbaru 28293

Email : rawdatulfadila@gmail.com

## ABSTRACT

*Hydroxyapatite (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) is used in various biomedical applications because it has excellent biocompatibility and bioactive properties. The purpose of this study was to synthesize hydroxyapatite powder using the wet mechanochemical method and determine the effect of reaction time and the ratio of the grinding ball to the results of hydroxyapatite synthesis. At first mix CaO with a weight of 0.5 gr and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> as much 0.615 gr with a Ca/P ratio of 1.67 then added with 10 ml of distilled water, and milling for 2, 4 and 6 hours with a time interval every 15 minutes stopping 5 minutes, using milled balls with the ratio of grinding balls between small milled balls (diameter of 0.3 cm) with large milled balls (diameter of 0.6 cm) are 1: 1, 1: 3, and 3: 1, with a total of 20 ball points. The results of the slurry formed were dried in an oven at 120°C and calcined at 900°C for 1 hour. The hydroxyapatite powder produced was characterized by XRD, SEM-EDX, BET and PSA. The longer reaction time of 2, 4 and 6 hours in hydroxyapatite synthesis increased the crystallinity of the samples is 86.3%, 91.5% and 95.9%. The form of hydroxyapatite is an agglomerate. The size of the hydroxyapatite powder particles produced at 6 hours with a ratio of small balls and large balls 3: 1 analyzed by PSA is 320.6 nm. The surface area of hydroxyapatite powder at 6 hours with the ratio of milled balls between small balls (diameter of 0.3 cm) and large balls (diameter of 0.6 cm) 1: 1 and 3: 1 are 18,818 m<sup>2</sup> / gr and 5,517 m<sup>2</sup> / gr. The morphology of HA formed is granular with a Ca/P 1.61 ratio*

**Keywords** : ball mill, hydroxyapatite, mechanochemical,

## 1. PENDAHULUAN

Hidroksiapatit (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) banyak digunakan dalam berbagai aplikasi biomedis karena memiliki sifat biokompatibilitas yang sangat baik dan bioaktif. Hidroksiapatit memiliki sifat kimia yang penting yaitu *biocompatible*, *bioactive*, dan *bioresorbable*. *Biocompatible* maksudnya adalah material tersebut tidak menyebabkan reaksi penolakan dari sistem kekebalan tubuh manusia ketika diimplankan. *Bioactive* berarti material akan membantu pembentukan sebuah lapisan

permukaan apatit biologis yang mengakibatkan pembentukan sebuah ikatan kimia langsung ke tulang. *Bioresorbable* adalah material yang berperan dalam proses pembentukan dan reabsorpsi yang terjadi dalam jaringan tulang.

Sintesis serbuk hidroksiapatit telah dilakukan dengan berbagai sumber Ca dan P, diantaranya kalsium nitrat (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dengan amonium hidrogen fosfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) dan kalsium hidroksida dengan asam fosfat (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan beberapa metode diantaranya,

*mechanochemical*, sol gel, presipitasi, dan hidrotermal.

Metode *Mechanochemical* baru-baru ini digunakan dan dipelajari sebagai metode alternatif. Reaksi kimia dalam sistem proses dapat diaktifkan oleh proses penggilingan mekanik. Keuntungan dari metode ini mirip dengan sintesis presipitasi; memperoleh hasil yang tinggi dan menjadi sederhana untuk menghasilkan bubuk HA nanokristalin karena hanya penggilingan seperti *ball mill*, *vibratory mill*, atau *planary mill* yang diperlukan dalam proses penggilingan. Ini membuat metode *mekanochemical* lebih menguntungkan daripada metode lain yang ditinjau (Koshacan *et al.*, 2015).

Metode *mechanochemical* dapat dibagi dalam 2 metode berdasarkan perlakuannya yaitu *dry mechanochemical* dan *wet mechanochemical*, pada *dry mechanochemical* bubuk reagen langsung digiling tanpa pelarut, sedangkan untuk metode *wet mechanochemical* penggilingan dilakukan dengan suspensi berair dari bahan awal. Proses *mechanochemical* ditandai oleh pengelasan berulang, deformasi dan fraktur campuran reaktan. Reaksi kimia terjadi pada antar permukaan butir berukuran nanometer yang secara terus-menerus dihasilkan kembali selama penggilingan. Sebagai akibatnya, reaksi kimia, yang biasanya membutuhkan suhu tinggi untuk terjadi karena pemisahan fase reaksi oleh fase produk, dapat terjadi pada suhu rendah di *ball mill* tanpa memerlukan pemanasan eksternal.

Metode mekanis yang sering digunakan untuk mengecilkan ukuran serbuk partikel adalah dengan proses *ball milling*. *Ball milling* adalah salah satu metode yang sederhana dan efisien untuk dapat menghasilkan partikel serbuk berukuran mikro atau nano (Zhang *et al.*, 2007). Proses itu biasa digunakan pada industri kimia, industri mineral dan

tambang, industri material, industri bangunan dan lain sebagainya.

Ada beberapa alat penggilingan bola yang dapat digunakan untuk melakukan proses pemaduan mekanik, antara lain: *attritor mill*, *planetary ball mill*, and *shaker ball mill*. Yang paling umum digunakan adalah *planetary ball mill*. Sebagai suatu alat proses tentu mengalami perkembangan demi meningkatkan efektifitas dan keefisienan dalam proses.

Penelitian yang dilakukan adalah sintesis hidroksiapatit dari CaO dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  menggunakan metode *wet mechanochemical* dengan *Shaker mill* PPF UG dengan kecepatan pengadukan 850 rpm, yang mana CaO dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dicampur rasio 1.67

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Bahan baku

Bahan yang digunakan dalam sintesis hidroksiapatit menggunakan metode *wet mechanochemical* ini adalah Kalsium Oksida (CaO), Amonium Dihidrogen Posfat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) dan *aquadest*.

### 2.2 Peralatan yang digunakan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini berupa *Shaker mill* PPF UG, jar mill, bola penggiling, timbangan analitik, *beaker glass*, gelas ukur 10 ml, oven, *furnace*, cawan porselin, batang pengaduk, *aluminum foil*. Peralatan atau instrumen untuk karakterisasi antara lain XRD (*X-Ray Diffraction*), *Scanning Electron Microscopy-EDX* (SEM-EDX), *Brunauer-Ecmet-Teller* (BET) dan *Particle Size Analyzer* (PSA).

### 2.3 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini yaitu kecepatan putar pada *shaker mill* PPF UG 850 rpm, rasio molar Ca/P yang digunakan 1.67, suhu *drying* 120°C sampai beratnya konstan dan suhu *sintering* 900°C selama 1 jam, Sedangkan variabel berubah pada penelitian

ini adalah waktu reaksi penggilingan 2, 4 dan 6 jam serta rasio bola penggilingan antara bola giling kecil (diameter 0.3 cm) dengan bola giling besar (diameter 0.6 cm) adalah 1:1, 1:3, dan 3:1, dengan total bola giling sebanyak 20 butir

## 2.4 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

### 1. Persiapan Bahan Baku

Persiapan bahan baku diawali dengan penimbangan masing-masing bahan yang akan digunakan CaO 0.5 gr dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  0.615 gr terlebih dahulu di timbang dengan rasio Ca/P 1.67. Kemudian siapkan juga akuades sebanyak 10 ml.

### 2. Sintesis Hidroksiapatit

Prosedur sintesis hidroksiapatit menggunakan metode *mechanochemical* ini dilakukan pencampuran CaO dengan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  yang telah disiapkan sebelumnya, lalu dilarutkan dengan akuades. Kemudian larutan yang terbentuk dilakukan penggilingan selama 2, 4 dan 6 jam dengan waktu interval waktu setiap 15 menit berhenti 5 menit, menggunakan bola giling dengan rasio bola penggilingan antara bola giling kecil (diameter 0.3 cm) dengan bola giling besar (diameter 0.6 cm) adalah 1:1, 1:3, dan 3:1, dengan total bola gilingn sebanyak 20 butir. Hasil slurry yang terbentuk pada masing-masing penggilingan dikeringkan dengan cara dioven pada  $120^\circ\text{C}$  selama sampai beratnya konstan dan disinterring dengan laju pemanasan  $10^\circ\text{C}/\text{menit}$  pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 1 jam.

### 3. Pengujian Hasil Sintesis Hidroksiapatit

Setelah didapatkan hasil berupa bubuk hidroksiapatit, dilakukan pengujian antara lain XRD, SEM-EDX, BET dan PSA. Pengujian berupa Difraksi Sinar-X (XRD) bertujuan untuk melihat struktur kimia, bentuk dan ukuran kristalin yang terdapat didalam sampel, XRD diuji di Universitas Negeri Padang,

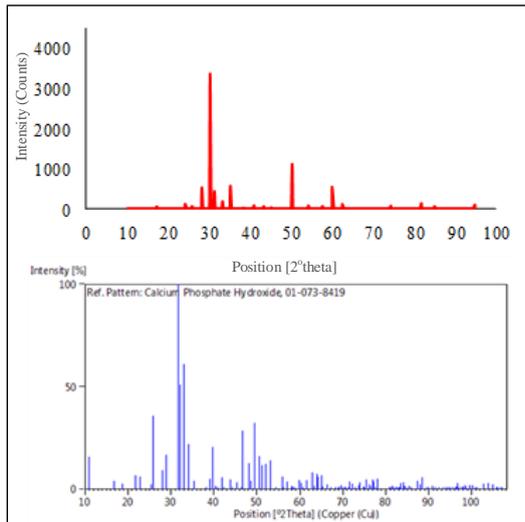
Padang. Analisa SEM berfungsi untuk mengetahui morfologi sampel, SEM-EDX diuji di Universitas Diponegoro, Semarang. Analisis BET ini berfungsi untuk mengetahui dan mengevaluasi spesifik luas permukaan sampel, volume pori dan ukuran pori pada sampel hidroksiapatit, BET diuji di Institut Teknologi Bandung, Bandung dan Analisa PSA ini berfungsi untuk mengetahui distribusi ukuran partikel sampel, PSA diuji di PT Nanotech Herbal Indonesia, Bogor.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode yang digunakan dalam sintesis hidroksiapatit pada penelitian ini adalah *mechanochemical* dengan tipe *ball mill* berupa *shaker mill* PPF UG. Hidroksiapatit dihasilkan dari reaksi antara CaO dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dengan rasio molar Ca/P 1.67 yang ditambah dengan akuades. Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah waktu reaksi yaitu 2, 4 dan 6 jam serta rasio bola giling antara bola giling ukuran kecil (diameter 0.3 cm) dan bola giling ukuran besar (diameter 0.6 cm) adalah 1:1, 1:3 dan 3:1. Bubuk hidroksiapatit dianalisa menggunakan XRD, SEM-EDX, PSA, dan BET.

### 3.1 Analisa X-Ray Diffraction (XRD)

Untuk mengetahui jenis, ukuran dan struktur kristal senyawa apatit yang diperoleh, maka dilakukan analisis selanjutnya menggunakan difraksi sinar-X. Untuk menentukan fasa hidroksiapatit dari sampel dilakukan perbandingan terhadap setiap puncak hidroksiapatit sampel dengan puncak dari hidroksiapatit standar dari data ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) 01-073-8419 yang memiliki sudut  $2\theta$ :  $31,6708^\circ$ ;  $25,8269^\circ$ ;  $49,4182^\circ$ ;  $39,7783^\circ$ ;  $46,6755^\circ$



**Gambar 1.** Difraktogram Hasil Sintesis Hidroksiapatit dan ICDDnya.

Difraktogram hasil sintesis hidroksiapatit dengan rasio bola penggiling ukuran kecil dan bola penggiling ukuran besar 1 : 3 pada waktu reaksi 4 jam yang ditunjukkan Gambar 1, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut  $2\theta$  :  $30.2^\circ$ ,  $50.28^\circ$ ,  $35.16^\circ$ ,  $60.04^\circ$ ,  $28.17^\circ$ . Hidroksiapatit yang dihasilkan dengan kristalinitas yang cukup besar 92.6%.

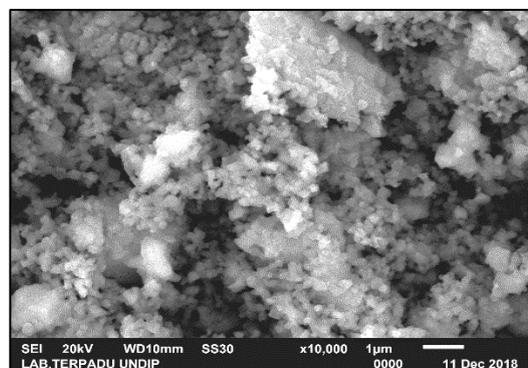
Difraktogram hasil analisa sampel hidroksiapatit jika dibandingkan dengan ICDD terjadi pergeseran sudut  $2\theta$  kekiri, yang mana intensitas tertinggi pada difraktogram analisa sampel hidroksiapatit puncak terdapat pada sudut  $2\theta$  rata-rata  $30^\circ$  sedangkan intensitas tertinggi pada ICDD terdapat pada sudut  $2\theta$  yaitu  $31.756^\circ$ , Pergeseran ini terjadi akibat adanya regangan kisi kristal hidroksiapatit sehingga jarak antar kisi semakin membesar. Regangan kisi dapat disebabkan karena pemanasan yang membentuk pori sehingga jarak kisi membesar (meregang) (Cullity, 1956).

Peningkatan waktu penggilingan menyebabkan intensitas dari puncak-puncak hidroksiapatit yang muncul semakin tinggi, karena semakin lama

waktu penggilingan membuat jumlah tumbukan didalam jar lebih tinggi dan menghasilkan energi yang tinggi sehingga menyebabkan kenaikan suhu pada alat *shaker mill* yang membuat suhu reaksi naik dan menghasilkan peningkatan kristalinitas serbuk HA yang disintesis. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan oleh Pang & Bao (2003) yang menyatakan bahwa peningkatan suhu sintesis menyebabkan difraksi menjadi tajam, sehingga terjadi peningkatan kristalinitas serbuk HA yang disintesis. Derajat kristalinitas yang tinggi menyatakan susunan atom penyusun hidroksiapatit yang semakin teratur.

### 3.2 Analisa SEM-EDX

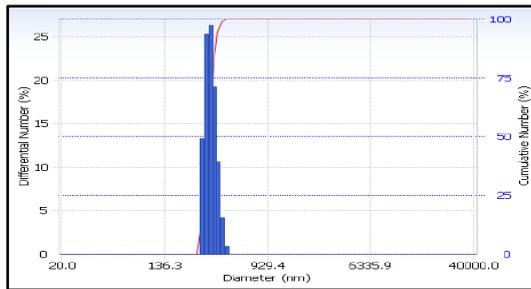
Pada Gambar 2 dapat dilihat bentuk morfologi bubuk hidroksiapatit, terlihat bahwa bentuk partikel hidroksiapatit yang dihasilkan berupa granular.



**Gambar 2.** Hasil analisa SEM pada sampel Hidroksiapatit

### 3.3 Analisa Particle Size Analyzer (PSA)

Gambar 3 menunjukkan distribusi ukuran partikel hidroksiapatit yang dianalisa menggunakan PSA



**Gambar 4.** Grafik PSA distribusi ukuran partikel Hidroksiapatit

Berdasarkan analisa PSA (*Particle Size Analyzis*) pada sintesis hidroksiapatit menggunakan metode *mechanochemical* dengan variasi waktu 6 jam dan rasio bola giling antara bola giling ukuran kecil dengan bola giling ukuran besar 3:1 didapatkan ukuran partikel 320.6 nm.

### 3.4 Analisa *Brunauer-Ecmett-Teller* (BET)

Luas permukaan hidroksiapatit pada waktu 6 jam dengan rasio bola giling 1:1 yaitu 18.818 m<sup>2</sup>/gr lebih besar dari pada luas permukaan pada waktu yang sama dengan rasio bola giling 3:1 yaitu 5.517 m<sup>2</sup>/gr. Hal ini berarti penggunaan rasio bola giling dengan perbandingan yang sama menghasilkan luas permukaan partikel yang lebih besar.

Sampel dengan variabel waktu 6 jam dan rasio bola giling 3:1 memiliki diameter pori sebesar 4.52 µm, Ukuran tersebut masih belum mencukupi *range* ukuran pori yang dibutuhkan untuk pertumbuhan tulang 100-1000 µm tetapi sudah cukup digunakan sebagai pengembangan dan pertumbuhan sel (Emadi *et al.*, 2010)

## 4. KESIMPULAN

Sintesis hidroksiapatit menggunakan metode *wet mechanochemical* dengan alat *Shaker Mill* PPF UG berhasil dilakukan, semakin

lama waktu penggilingan maka ukuran kristal semakin kecil yaitu pada waktu 6 jam ukuran kristal 19.52 nm. Rasio bola giling antara bola giling ukuran kecil (0.3 cm) dan bola giling ukuran besar (0.6 cm) pada rasio 1:1 ukuran kristal menunjukkan lebih kecil, yaitu 19.52 nm. Penggunaan rasio bola giling antara bola giling ukuran kecil dengan bola giling ukuran besar dengan perbandingan yang sama 1:1 menghasilkan luas permukaan yang lebih besar yaitu 18.818 m<sup>2</sup>/gr. Morfologi HA yang terbentuk berupa granular dengan rasio Ca/P 1.61

## 5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kemenriset DIKTI atas pembiayaan seluruh penelitian pada tahun 2018

## DAFTAR PUSTAKA

- Adzila, S. Sopyan, I. Hamdi, M. 2011. *Synthesis of Hydroxyapatite through Dry Mechanochemical Method and Its Conversion to Dense Bodies: Preliminary Result*. Department of Engineering Design and Manufacture. 35 : 1 – 5.
- Cullity, B, D. 1956. *Element of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA.
- Emadi, R, F. Tavangarian, S, I, R. Esfahani, A. Sheikhhosseini, and M, Khawaziha. 2010. *Nanostructured Forsterite Coating Strengthens Porous Hydroxyapatite for Bone Tissue Engineering*. Journal of the American Ceramic Society. 93(90) : 2679 – 2683.
- Khan, U, S. N,S, Khattak. A, Rahman. F, Khan. 2011. *Optimal Method for Preparation of Magnetite Nanoparticles*. Journal of Chemical Society. 33(5): 628 – 633.
- Kosachan, N. Jaroenworarluck, A. Jiemsirilers, S. Jinawath, S. Stevens, R. 2015. *Hydroxyapatite*

- Nanoparticles Formed Under a Wet Mechanochemical Method.* Research Unit for Advanced Ceramics, Science Faculty, Material Science Department, Chulalongkorn University. Bangkok, Thailand.
- Pang, Y, X dan Bao, X. 2003. *Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles.* Journal of the European Ceramic Society. 23: 1697 – 1704.
- Rachmania, A. 2012. *Preparasi Hidroksiapatit dari Tulang Sapi dengan Metode Kombinasi Ultrasonik dan Spray Drying.* Tesis. Universitas Indonesia. Depok.
- Rhee, S-H. 2002. *Synthesis of Hydroxyapatite via Mechanochemical Treatment.* Korea Research Institute of Chemical Technology. South Korea.
- Zhang L.F, Zhu M. 2007. *Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder.* International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 : 329–333.