

PENGARUH VARIASI WAKTU MILLING PADA SINTESIS BIOKERAMIK HIDROKSIAPATIT DENGAN METODE SOLID STATE REACTION

¹⁾Ninik Nihayatus Sa'adah, S.Si; ²⁾ Djoni Izak Rudyardjo, S.Si, M.Si; ³⁾ Drs. Siswanto, M.Si

Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga Surabaya

Kampus C Unair - Mulyorejo, Surabaya

Email : ¹⁾niniknihayatus.saadah@gmail.com; ²⁾ djony@fst.unair.ac.id ; ³⁾
siswanto@fst.unair.ac.id

ABSTRACT

The research has been about on the synthesis and characterization of hydroxyapatite bioceramics by solid state reaction method for the application of bone filler. Hydroxyapatite obtained by solid state reaction of materials CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Then performed with the variation of milling time synthesis of 2, 3, 4, and 5 hours. Furthermore, the best results were taken to be synthesized by treatment test XRD, SEM, density, porosity and compressive strength were carried out to determine the characteristics of hydroxyapatite. The results of this study showed that the increase in size and morphology, density, porosity and compressive strength occurs with increasing milling time. Hydroxyapatite was formed on 2, 3, 4, and 5 hour milling time, hydroxyapatite obtained from the XRD by 64%. The test results of samples obtained the highest value of 74.23% porosity, density of 1.636 g/cm^3 and compressive strength of 6,84 MPa. The best sample is shown on the 4-hour samples, but samples 4 hours can not be applied as a bone filler because of the size of the pore diameter, density, and porosity not qualify as a bone filler.

Keywords: *hydroxyapatite, milling, solid state reaction, bone filler, characterization.*

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis dan karakterisasi biokeramik hidroksiapatit dengan metode *solid state reaction* untuk aplikasi *bone filler*. Hidroksiapatit diperoleh melalui reaksi *solid state reaction* dari bahan CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Kemudian dilakukan sintesis dengan variasi waktu milling 2, 3, 4, dan 5 jam. Selanjutnya diambil hasil terbaik untuk disintesis dengan perlakuan Uji XRD, SEM, densitas, porositas dan kekuatan tekan yang dilakukan untuk menentukan karakteristik hidroksiapatit. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa peningkatan ukuran dan morfologi, densitas, porositas serta *compressive strength* terjadi seiring dengan peningkatan waktu milling. Hidroksiapatit terbentuk pada waktu milling 2, 3, 4, dan 5 jam, hidroksiapatit yang diperoleh dari hasil XRD sebesar 64%. Hasil pengujian sampel diperoleh nilai porositas tertinggi sebesar 74,23 %, nilai densitas sebesar $1,636 \text{ gr/cm}^3$ serta *compressive strength* sebesar 6,84 MPa. Sampel terbaik ditunjukkan pada sampel 4 jam, namun sampel 4 jam belum dapat diaplikasikan sebagai *bone filler* karena ukuran diameter pori, densitas, dan porositas belum memenuhi syarat sebagai *bone filler*.

Kata kunci : Hidroksiapatit, milling, *solid state reaction*, *bone filler*, karakterisasi

A. PENDAHULUAN

Setiap tahun, jutaan orang menderita cacat tulang yang timbul dari trauma, tumor atau penyakit tulang, dan pasti dalam kasus-kasus ekstrim mengakibatkan kematian. Akibatnya tulang pengganti cukup ideal untuk perbaikan tulang tersebut (Omar, 2007). Selain itu, kebutuhan akan bahan rehabilitasi yang cukup besar, sehingga didapatkan bahan alternatif rehabilitasi yang baik, terjangkau masyarakat serta dapat menggantikan struktur jaringan yang rusak tanpa menimbulkan efek yang negatif. Bahan biokeramik telah berhasil digunakan untuk memperbaiki, merekonstruksi dan mengganti bagian yang sakit atau bagian tubuh yang rusak terutama tulang. Bahan biokeramik memiliki kompatibilitas dan sifat regenerasi tulang yang baik (Miao dkk, 2004).

Biomaterial komposit yang banyak digunakan dalam bidang implantasi jaringan adalah biokeramik, yaitu hidroksiapatit yang memiliki unsur senyawa yaitu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Biokeramik hidroksiapatit merupakan jenis biomaterial keramik yang mampu menggantikan mineral jaringan tulang. Hal ini dikarenakan sifat kimia dan struktur hidroksiapatit yang memiliki kemiripan dengan komponen anorganik pada tulang, sehingga mampu untuk menggantikan kandungan Ca (kalsium) dan P (Fosfor) (Nabakumar dkk, 2009). Sebagai bahan implantasi jaringan tulang hidroksiapatit keramik telah banyak digunakan sebagai pengganti tulang buatan karena memiliki sifat biokompatibel, *bioaffinity*, dan osteokonduktivitas yang sangat bagus (Hench, 1998).

Penelitian sebelumnya tentang biokeramik hidroksiapatit telah dilakukan oleh Rahman (2011) dengan menggunakan metode *solid state reaction* untuk sintesis hidroksiapatit. Rahman menggunakan variasi waktu milling 5, 10, dan 15 jam dan suhu sintering 1100°C . Pada penelitian tersebut Rahman mendapatkan hasil mikrostruktur dan homogenitas yang kurang baik. Kelemahan dari penelitian ini Rahman tidak menghitung nilai porositas, ukuran pori serta kerapatan hidroksiapatit. Sehingga untuk mendapatkan pencampuran dengan homogenitas tinggi perlu dilakukan proses pencampuran yang menghasilkan homogenitas yang tinggi menggunakan HEM (*High Energy Milling*).

Penelitian ini dilakukan untuk mengoptimalkan penelitian sebelumnya dengan mengurangi variasi waktu *milling* yaitu menjadi 2, 3, 4, dan 5 jam dengan suhu sintering 1000°C untuk mendapatkan hasil hidroksiapatit dengan ukuran pori yang efektif untuk pertumbuhan tulang dan mengetahui nilai porositas, densitas serta nilai *compressive strength* yang sesuai dengan standart aplikasi medis. Selain itu, diperlukan pula penambahan karakterisasi secara fisis, serta perlu dilakukan uji aplikasi untuk efektifitas sebagai bahan implan dari segi medis.

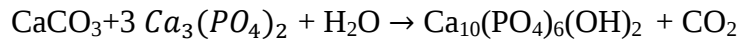
B. METODE PENELITIAN

a. Tahap Pembuatan sampel

Tahap awal dari penelitian ini adalah melakukan persiapan alat dan bahan. Alat yang digunakan gelas ukur, gelas *beaker*, pipet tetes, spatula, neraca digital, mortar porselin, mikrometer sekrup, *aluminium foil*, cetakan teflon, HEM, kertas saring, oven elektrik dan *furnace*. Bahan yang digunakan terdiri dari serbuk kalsium fosfat, serbuk kalsium karbonat, methanol dan aquades.

b. Tahap pembuatan sampel

Mula-mula serbuk serbuk CaCO_3 dicampur dengan serbuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Kemudian sampel dipreparasi dengan variasi lama waktu *milling* yaitu 2, 3, 4 dan 5 jam menggunakan HEM. Persamaan reaksi antar senyawa-senyawa tersebut adalah sebagai berikut.



Pada reaksi tersebut di percepat dengan reaksi pencampuran menggunakan HEM dengan variasi waktu *milling* 2, 3, 4, dan 5 jam. Pada proses HEM tidak menggunakan *ball milling*, hal ini di karenakan proses pencampuran pada HEM berfungsi untuk menghomogenkan campuran sampel bukan untuk memperkecil ukuran partikel.



Gambar 3.2. Proses Milling dengan HEM

Hasil campuran serbuk CaCO_3 dan serbuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ setelah di *milling*, kemudian dicampur dengan aquades menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah bahan tercampur selanjutnya campuran dimasukkan ke dalam oven listrik pada suhu 200°C selama 6 jam. Setelah itu sampel didinginkan pada suhu ruang. Setelah sampel mendingin kemudian dicampur dengan aquades, proses pembilasan berulang kali hingga sampel ber pH netral ($\text{pH} = 7$). Pembilasan terakhir dengan menggunakan methanol P.A.

Sampel yang telah dibilas disaring dengan menggunakan kertas saring. Sampel yang telah tersaring dikeringkan dalam *furnace* pada suhu 600°C selama 3 jam.. Kemudian sampel didinginkan. Selanjutnya melakukan proses peletisasi yaitu dicetak dalam bentuk silinder menggunakan cetakan sampel yang terbuat dari bahan alumunium dengan diameter 2 cm. Setelah ke empat sampel sudah dicetak selanjutnya sampel disintering pada suhu 1000°C selama 4 jam menggunakan *furnace*. Selanjutnya Sampel

hasil cetakan yang telah disintering siap dikarakterisasi setelah proses pengeringan pada suhu ruangan.

c. Karakterisasi Hidroksiapatit

• Karakterisasi Uji XRD

Uji XRD menggunakan alat seperangkat alat *X-Ray Diffraction*. Tujuan dari uji XRD untuk mengetahui komposisi bahan pembentuk sampel. Sampel diletakkan pada tempat sampel. Hasil dari karakterisasi tersaji dalam bentuk grafik spektrum dan tabel. Spektrum karakterisasi dilakukan *search match* untuk identifikasi fasa pada sampel. Proses *search match* dilakukan menggunakan program *highscore*. Hasil akhir dari *search match* berupa grafik dengan identifikasi fasa dari senyawa – senyawa pada puncak intensitasnya.

• Karakterisasi Uji SEM

Sampel yang akan dipotret disiapkan terlebih dahulu. Sampel direkatkan dengan karbon pada tempat (*slub*) yang terbuat dari logam dan dilapisi palladium kemudian dimasukkan ke dalam ruang spesimen dan disinari dengan pancaran elektron (20 kV). Elektron yang dipantulkan lalu dideteksi dengan detektor sintilator yang diperkuat dengan suatu rangkaian listrik yang dapat mengakibatkan timbulnya gambar layar CRT (*Cathode Ray Tube*), lalu dilakukan pemetretan setelah memilih bagian tertentu dari objek dengan pembesaran yang diinginkan sehingga diperoleh foto yang baik dan jelas.

• Karakterisasi Kerapatan (*Density*)

Uji kerapatan (densitas) suatu material bertujuan memperoleh rapat komposisi pada sampel. Nilai kerapatan dapat diperoleh dari perbandingan massa (*m*) dan volume (*v*) sampel. Massa di ukur dalam neraca digital. Selanjutnya volume sampel di ukur dengan rumus volume yang sesuai dengan spesimen benda uji.

• Uji Porositas

Porositas hidroksiapatit berpori dihitung dengan cara menghitung persen volume ruang kosong yang terdapat pada sampel. Sebelum ditimbang massanya sampel dihitung volumenya. Kemudian sampel dalam keadaan kering ditimbang massanya dan dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi air. Setelah sampel direndam dengan air kemudian ditimbang lagi untuk menghitung massanya.

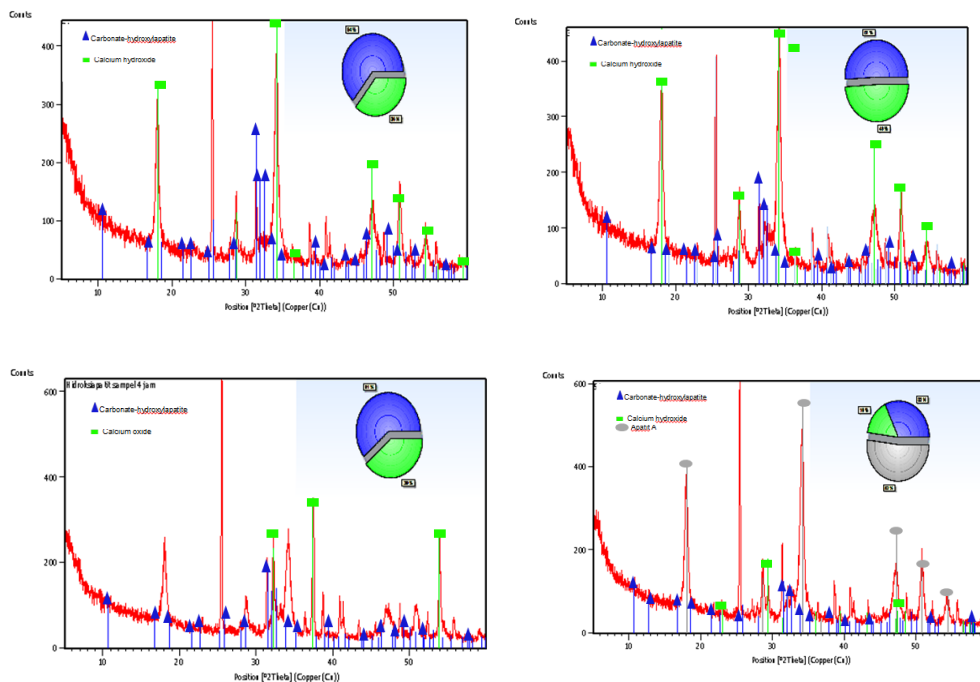
- **Uji *Compressive Strength***

Sisi sampel diukur dengan menggunakan jangka sorong (panjang p , lebar l). Sampel ditempatkan pada tempat spesimen alat uji tekan, kemudian sampel ditekan dengan alat penekan sehingga penekan dapat menekan permukaan sampel sampai hancur. Besarnya beban (F) yang digunakan untuk menekan sampel hingga hancur dapat dilihat pada alat. Dari data yang telah diperoleh kemudian dimasukkan dalam Persamaan 2.2 sehingga dapat diperoleh besarnya kuat tekan sampel.

C. HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Uji XRD

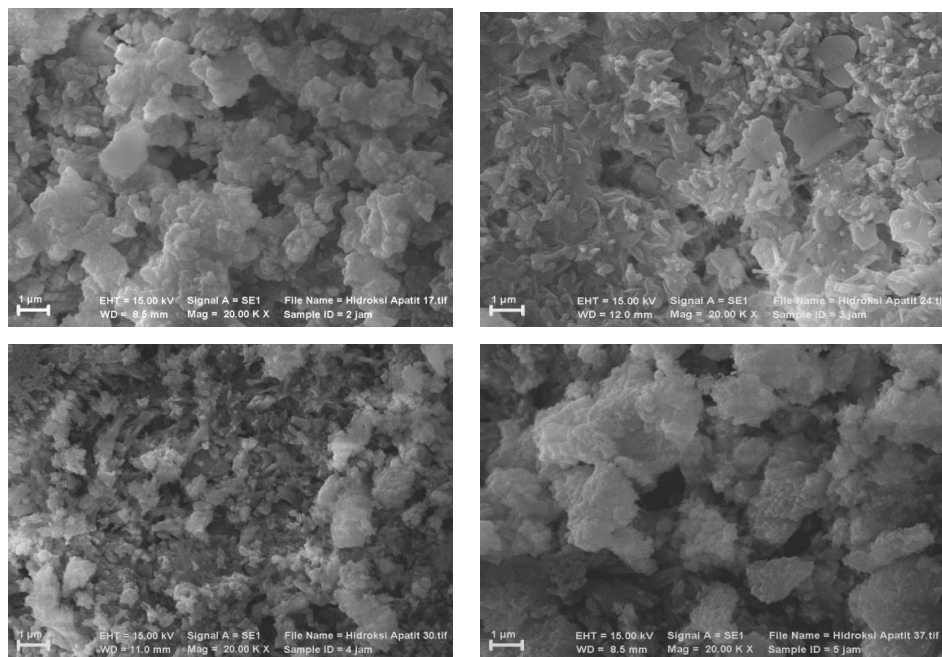
Hidroksiapatit yang disintesis melalui proses *solid state reaction* yang di milling dengan variasi waktu milling 2, 3, 4 dan 5 jam dikarakterisasi dengan uji XRD dengan sudut $2\theta = 18^\circ$ -59. Hasil uji XRD ke empat sampel berupa puncak-puncak intensitas terhadap 2θ dari identifikasi fasa dengan *high score plus* di tunjukkan pada gambar di bawah ini.



Hidroksiapatit terbentuk pada waktu milling 2, 3, 4, dan 5 jam. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi pada proses pembentukan hidroksiapatit terjadi salah satunya pada proses millingnya memiliki hasil optimal pada waktu milling 2, 3, 4 dan 5 jam. Hal ini dikarenakan karena waktu milling 2, 3, dan 4 jam merupakan waktu yang baik untuk pembentukan hidroksiapatit, karena semakin lama waktu milling maka akan menyebabkan disosiasi atau aglomerasi sehingga kandungan hidroksiapatit hilang. Hidroksiapatit terbentuk pada sampel 2, 3, 4, dan 5 jam.

b. Uji SEM

Pengujian SEM ini dilakukan untuk mengetahui struktur permukaan dan diameter pori dari sampel. Karakterisasi SEM pada sampel dengan variasi waktu milling 2, 3, 4 dan 5 jam masing-masing menggunakan perbesaran 20.000x. Hasil dari karakterisasi ini dapat dilihat pada Gambar di bawah ini.



Hasil SEM pada Gambar di atas menunjukkan morfologi permukaan sampel yang tidak teratur dengan bentuk partikel yang kasar. Pada perbesaran 20.000x, terlihat adanya pori yang ukurannya berbeda-beda dan distribusinya tidak homogen untuk keempat sampel tersebut. Peningkatan waktu milling tidak menunjukkan tren yang signifikan akan tetapi, terlihat bahwa terjadi peningkatan ukuran butir pada beberapa titik dimana bentuk dari butir semakin besar.

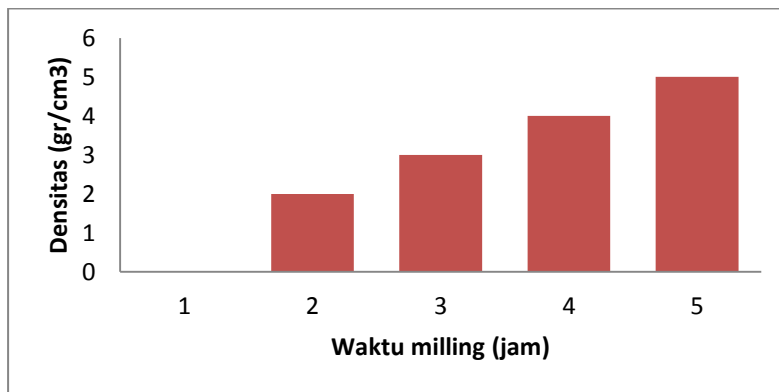
c. Uji Densitas

Densitas dari sampel hidroksiapatit dihitung dengan menggunakan perbandingan antara massa dengan volume sampel. Hasil perhitungan menggunakan Persamaan (2.4). Hasil pengujian densitas sampel hidroksiapatit dengan variasi lama waktu milling 2, 3, 4 dan 5 jam dapat dilihat pada Tabel

Tabel 1. Hasil pengujian densitas dari sampel hidroksiapatit dengan variasi lama waktu milling 2, 3, 4 dan 5 jam.

Variasi Waktu Milling (Jam)	Densitas (gr/cm ³)
2	1,30
3	1,38
4	1,47
5	1,63

Berdasarkan data dari Tabel di atas selanjutnya dapat dibuat grafik hubungan antara variasi waktu milling dengan densitas sampel disajikan pada Gambar 1.



Gambar Grafik hubungan antara variasi waktu milling dengan *densitas* hidroksiapatit

Grafik hasil pengukuran densitas pada Gambar di atas menunjukkan bahwa nilai densitas semakin besar seiring dengan pertambahan waktu milling. Hal ini dapat terjadi dikarenakan bahan-bahan tercampur secara homogen sehingga pori-pori semakin memadat. Besarnya nilai densitas ini juga dipengaruhi oleh proses kompaksi

(pencetakan), karena besarnya tekanan saat kompaksi sangat mempengaruhi distribusi butir penyusun hidroksiapatit.

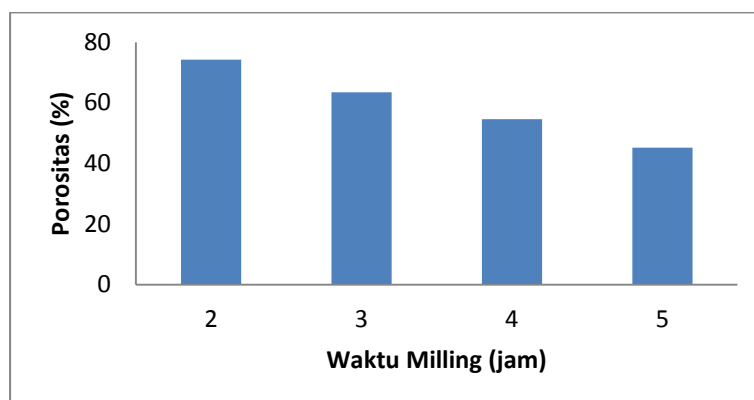
d. **Uji Porositas**

Hasil pengujian porositas sampel hidroksiapatit dengan variasi lama waktu milling 2, 3, 4 dan 5 jam dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengujian porositas dari sampel hidroksiapatit dengan variasi lama waktu milling 2 jam, 3 jam, 4 jam dan 5 jam.

Variasi Waktu Milling (Jam)	Porositas (%)
2	74,23
3	63,45
4	54,60
5	45,15

Setelah dilakukan pengukuran porositas, maka berdasarkan Tabel 4.4 diperoleh porositas yang berbeda-beda untuk keempat sampel dengan lama waktu milling yang berbeda. Pengaruh dari variasi lama waktu milling terhadap porositas sampel hidroksiapatit ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 4.



Gambar 4 Grafik hubungan antara variasi waktu milling dengan porositas hidroksiapatit

Grafik hasil pengukuran porositas pada gambar di atas menunjukkan bahwa nilai porositas semakin mengecil seiring dengan penambahan waktu milling. Hasil pengukuran porositas ini sejalan dengan hasil dari densitas. Hasil yang diperoleh dalam

penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Nabakumar (2009), dimana dengan meningkatnya waktu milling pada sintesis hidroksiapatit maka semakin menurunkan pori-pori yang nampak di permukaan sampel.

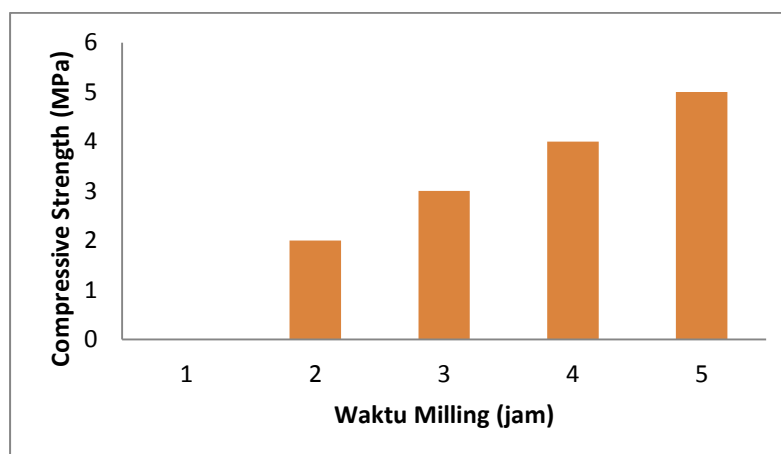
e. Uji *Compressive Strength*

Uji kekuatan tekan dilakukan untuk mengetahui tingkat kekuatan sampel terhadap tekanan dan pembebanan dari luar hingga sampel rusak atau patah. Hasil dari pengujian *compressive strength* sampel hidroksiapatit dengan variasi lama waktu milling 2, 3, 4, dan 5 jam ini dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil pengujian *compressive strength* dari sampel hidroksiapatit dengan variasi lama waktu milling 2, 3, 4, dan 5 jam

Variasi Waktu Milling (Jam)	Compressive Strength (MPa)
2	2,26
3	3,25
4	5,41
5	6,84

Pengaruh dari variasi lama waktu milling terhadap sifat mekanik *compressive strength* sampel hidroksiapatit ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 5.



Gambar 5 Grafik hubungan antara variasi waktu milling dengan *compressive strength* hidroksiapatit

Lama waktu milling mempengaruhi sifat mekanik sampel dimana nilai *compressive strength* sampel meningkat seiring dengan kenaikan lama waktu milling. Grafik pada Gambar 5 menunjukkan bahwa pada sampel hidroksiapatit, *compressive strength* meningkat sesuai dengan kenaikan lama waktu milling. Sampel yang dimilling selama 5 jam memiliki nilai *compressive strength* lebih besar jika dibandingkan dengan sampel 2, 3 dan 4 jam. Hal ini disebabkan karena selama proses milling, terjadi penggabungan partikel-partikel atau butir material sehingga terjadi ikatan yang kuat antara masing-masing butir. Peristiwa ini dapat terjadi karena adanya suatu mekanisme gerakan material diantara butir (proses difusi) dan sumber energi untuk mengaktifkan gerakan tersebut. Semakin lama waktu yang diberikan pada proses milling, semakin banyak partikel-partikel yang berikatan sehingga material menjadi lebih kuat. Dalam hal ini lama waktu milling akan berpengaruh pada sifat mekanik bahan termasuk *compressive strength*.

D. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa :

1. Proses pembentukan biokeramik hidroksiapatit dapat di sintesis dengan metode *solid state reaction*, namun pada metode ini masih belum bisa menghasilkan 100 % hidroksiapatit.
2. Variasi waktu milling berpengaruh terhadap ukuran pori, porositas, densitas dan *compressive strength* sampel hidroksiapatit. Semakin besar waktu milling maka ukuran pori dan porositas semakin kecil, sehingga nilai densitas dan *compressive strength* semakin besar. Keadaan mikrostruktur menunjukkan ukuran diameter pori menurun seiring dengan kenaikan lama waktu milling.

E. UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Bapak Djony Izak Rudyardjo,S,Si,M.Si dan Bapak Drs. Siwanto ,M.Si yang telah membantu dalam penelitian maupun penulisan jurnal ini sehingga dapat terselesaikan dengan baik. Terimakasih juga kepada keluarga dan sahabat yang sudah memberikan dorongan dan masukan pada penulisan jurnal ini dengan baik.

F. DAFTAR PUSTAKA

- Descamps, M., dkk., 2008, *Synthesis of Macroporous β – Tricalcium Phosphate with Controlled Porous Architectural*, Ceramics International, 34, 1131 – 1137.
- Kalita, S., dkk., 2006, *Fabrication of 3-D Porous Mg/Zn doped Tricalcium Phosphate Bone-Scaffolds via the Fused Deposition Modelling*, Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, University of Central Florida, Orlando, Florida.
- Design*, McGraw Hill.
- Kurniawan, S. B., 2012, *Sintesis dan Karakterisasi Sifat Mekanik Mortar Berbasis Material Komposit Silika Amorf dengan Variasi Penambahan Sekam Tebu*, Skripsi Jurusan Fisika, Universitas Airlangga, Surabaya.
- Liebschner, M. A. K., dkk., 2003, *Optimization of Bone Scaffold Engineering for Load Bearing Applications* Department of Bioengineering, Rice University, Texas, USA.
- Li, S., dkk., 2003, *Macroporous Biphasic Calcium Phosphate Scaffold with High Permeability / Porosity Ratio*, Tissue Engineering, Volume 9, Number 3.
- Lailatul. 2012, *Pembuatan Semen Gigi Kalsium Fosfat – ZnO (Zinc Oxide)*, Skripsi Universitas Airlangga.
- Miao, X., *et al.*, 2010, *Graded/Gradient Porous Biomaterials*, Institute of Health and Biomedical Innovation, Queensland University of Technology, 60 Musk Avenue, Kelvin Grove, QLD 4059, Australia.
- Nabakumar Pramanik, Mishra, Indranil, Tapas Kumar, Parag Bhargava. 2009. *Chemical Synthesis, Characterization, and Biocompatibility Study of Hydroxyapatite/Chitosan Phosphate Nanocomposite for Bone Tissue Engineering Applications*, International Journal of Biomaterials, Volume Article ID 512417, 8 pagesdoi:10.1155/2009/512417.
- Omar, Zarina. 2007. *Synthesis of Hydroxyapatite Powder VIA Mechanical Activation Technique*. Thesis Submitted in Fulfilment of Requirement For The Degree of Master of Science.

Park, J. 2008. *Bioceramics : Properties, Characterizations, and Applications*, Springer. New York.

Rahman, Khalifatur, 2011, Pengaruh Lama Milling Pada Sintesis Biokeramik Hydroxyapatite (HA) dengan Metode Solid State Reaction Terhadap Kekristalan, Mikrostruktur dan Kuat tekan, Jurnal Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Malang, Malang.

Syafrudin, H., 2011, Analisis Mikrostruktur, Sifat Fisis dan Sifat Mekanik Keramik Jenis Refraktori, Skripsi Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Surabaya.