

KARAKTERISTIK MINERALOGI MATERIAL BIOKERAMIK JENIS KALSIUM FOSFAT DARI CANGKANG KERANG SIMPING

(*Amusium pleuronectes*)

*Mineralogy Characteristics of Calcium Phosphate Bioceramics from
Asian Moon Scallop (*Amusium pleuronectes*) EggShell*

Abdul Rachman, Naili Sofiyarningsih, Kristanto Wahyudi

Balai Besar Keramik

Jl. Jend. Ahmad Yani 392 Bandung, Indonesia

Naskah masuk: 5 Juni 2018, Revisi 1: 2 Agustus 2018, Revisi 2: 25 Januari 2019 Diterima: 30 Januari 2019

ABSTRAK

Cangkang kerang simping (*Amusium pleuronectes*) di kab. Brebes telah dimanfaatkan sebagai bahan baku kerajinan hiasan dinding. Untuk memberi nilai tambah yang lebih tinggi, cangkang kerang simping bisa digunakan sebagai prekursor kapur untuk membentuk material biokeramik jenis kalsium fosfat dengan metode presipitasi. Proses sintesis dilakukan dengan metode presipitasi basah dengan pengaturan pH 6-7, 7-8 dan 8-9 serta kalsinasi pada suhu 800°C-900°C. Hasil mineralogi dengan menggunakan XRD menunjukkan bahwa suhu kalsinasi tidak memberikan perbedaan bentuk kristal yang signifikan, baik pada suhu 800°C maupun 900°C, namun pengaturan pH sangat berpengaruh terhadap pembentukan fasa mineral. Fasa mineral β -trikalsiumfosfat cenderung terbentuk pada pH 6-7 dan pH 7-8 sedangkan mineral hidroksiapatit (HAp) akan terbentuk pada pengaturan pH 8-9. Hasil analisis gugus fungsi (FTIR) pada pH 7-8 menunjukkan bahwa pita serapan vibrasi gugus OH pada panjang gelombang 3650-3000 cm^{-1} tidak terjadi sehingga fasa mineral yang terbentuk merupakan β -trikalsiumfosfat sedangkan pada pH 8-9 dan suhu kalsinasi 900°C menunjukkan adanya spektrum dengan pita serapan yang khas pada bilangan gelombang 555,50 dan 609,51 cm^{-1} serta vibrasi gugus OH pada panjang gelombang 3650-3000 cm^{-1} yang menandakan terjadinya pembentukan fasa mineral hidroksiapatit (HAp).

Kata kunci :biokeramik, kerang simping, presipitasi basah, hidroksiapatit, β -trikalsiumfosfat

ABSTRACT

Asian Moon Scallop (*Amusium pleuronectes*) shell from Brebes have been utilized for wall decoration. To increase its added value, scallop shell can be used as a calcium precursor formed calcium phosphate

bioceramics material via wet precipitation method. The bioceramics material synthesis was carried out in variation pH 6 to 7, 7 to 8, 8 to 9 and calcination temperature at 800°C-900°C. The mineralogy and functional groups characteristic were investigated using X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). The analysis showed that the calcination temperature didn't give a significant differences in crystal form but affected in mineral phase formation. β -tricalciumphosphate formed at pH 6 to 7 and pH 7 to 8 while hidroxyapatite formed at pH 8 to 9. FTIR analysis showed that vibration band absorption of OH groups at 3650-3000 cm^{-1} didn't appear at pH 7 to 8, the formed mineral phase is β -tricalciumphosphate. Whereas at pH 8-9 and the calcination temperature of 900°C showed the presence of a spectrum with a specific absorption band at wave numbers 555.50 and 609.51 cm^{-1} and vibrations of OH groups at wavelengths of 3650-3000 cm^{-1} which indicates the occurrence of hydroxyapatite (HAp).

Keywords: *bioceramic, Amusium pleuronectes, wet precipitation, hydroxiapatite, β -tricalciumphosphate*

I. PENDAHULUAN

Sumber daya laut yang diekspor Indonesia selain ikan adalah kerang, terutama jenis kerang simping (*Amusium pleuronectes*). Daerah penghasil terbesar kerang simping adalah wilayah pantai utara Jawa utamanya Kabupaten Brebes dengan rata-rata 52,82 ton per tahun[1]. Pemanfaatan kerang simping dengan massa per satuan berkisar 250 gr – 670 gr adalah daging atau otot aduktornya saja sedangkan cangkangnya massa 53% - 65% [2] dengan kandungan kapur (CaO) lebih dari 50%[3] akan dibuang dan menjadi limbah padat. Tercatat jumlah limbah

cangkang kerang simping telah mencapai 2.752 ton dan akan terus bertambah setiap tahunnya[4]. Jumlah limbah padat yang sangat besar ini akan menimbulkan efek negatif bagi manusia dan lingkungannya. Oleh karena itu, perlu dilakukan suatu upaya untuk menanganinya diantaranya adalah sebagai bahan baku kerajinan hiasan dinding atau disain interior, campuran pakan ternak, *cookies* kaya kalsium[4], tepung kalsium[5] dan biskuit[6].

Upaya lain yang bisa dilakukan untuk menambah nilai dari limbah cangkang kerang adalah memanfaatkannya sebagai material

biokeramik jenis kalsium fosfat. Material biokeramik jenis kalsium fosfat secara mineralogi bisa berbentuk hidroksiapatit (HAp)[7], β -tricalcium phosphate (β -TCP)[7,8], dan *biphasic calcium phosphate* (BCP) [9]. Material biokeramik terbentuk dari prekursor kapur dan asam fosfat. Tulang hewan mamalia telah dimanfaatkan sebagai prekursor kapur untuk membentuk material biokeramik. Prekursor kapur lainnya bisa didapatkan dari cangkang kepiting darah dan siput laut [7], cangkang telur [10,11,14,16,26,27], cangkang keong[12], cangkang kerang hijau[13], cangkang tutut[15], cangkang tiram[17][19], kerang kowok (*tiger cowrie*)[18], cangkang kepiting[20], limbah kerang[21], cangkang kerang darah[22], cangkang keong remis[23], dan cangkang tiram mutiara[24].

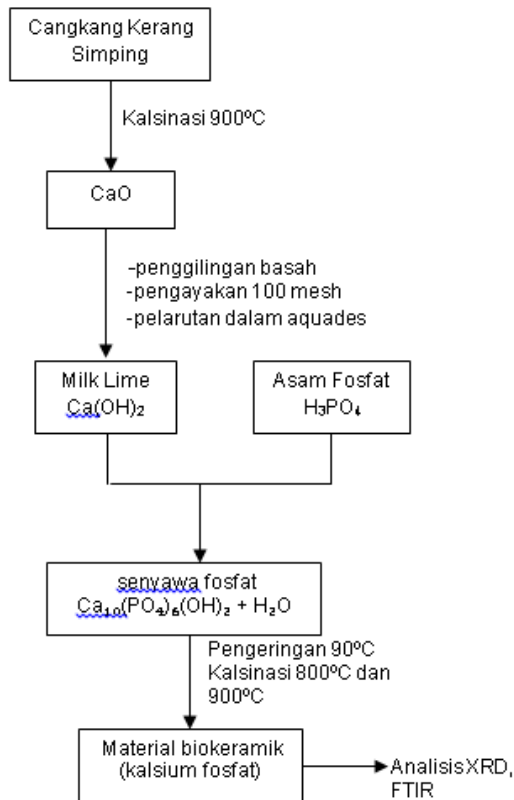
Metode sintesis yang telah dikembangkan adalah metode hidrotermal [15,21], mekanokimia[10,11,14] dan presipitasi basah[7,9,12,13,15-20,22,25]. Metode presipitasi basah pertama kali diinisiasi oleh Rathje[9][12][13] dan memiliki kelebihan dibanding metode lainnya antara lain proses sederhana, hasil yang besar (87%) [9], cocok untuk produksi skala industri, bahan baku

mudah dan menghasilkan produk Ca/P dalam berbagai komposisi fasa [8][9]. Oleh karena itu, penelitian ini menggunakan metode presipitasi basah untuk membuat material biokeramik dari cangkang kerang simping sebagai prekursor kapur. Pengaturan pH dilakukan pada saat titrasi karena menurut H. R. Le [28] pada pH 7 material yang terbentuk adalah *calcium hydrophosphate*(CHP) dan pada pH 9 material yang terbentuk adalah HAp [17]. Hasil sintesis akan dikalsinasi pada suhu 800°C dan 900°C, dimana suhu kalsinasi cukup berpengaruh terhadap pembentukan material biokeramik. HAp mulai terbentuk pada suhu 900°C [10,11,17,21].

Karakterisasi hasil penelitian dilakukan dengan *Xray-Diffraction* [9-22] untuk mengetahui jenis kristal yang terbentuk dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mengetahui absorpsi gugus fungsi dalam pembentukan mineral diantaranya ikatan PO_4^{3-} , gugus OH dan gugus karbonat CO_3^{2-} [17,22].

II. METODOLOGI PENELITIAN

Diagram alir pembuatan material biokeramik jenis kalsium fosfat dari cangkang kerang simping ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram Alir pembuatan material biokeramik jenis kalsium fosfat dari cangkang kerang simping

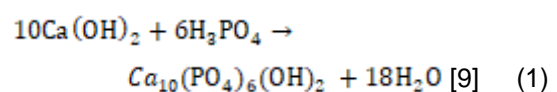
Material biokeramik dari cangkang kerang simping disintesis dengan bahan baku utama adalah limbah cangkang kerang simping dari Kabupaten Brebes Jawa Tengah sebagai prekursor kapur dan asam fosfat teknis *food grade* dari Sun Plan Development Ltd, konsentrasi 85% No

batch DL 201702065A. Sintesis dilakukan dengan metode presipitasi basah sedangkan variabel yang digunakan adalah pH pembentukan dan suhu kalsinasi seperti tercantum pada Tabel 1.

Tabel 1. Kode sampel penelitian

Kode Sampel	pH pembentukan	Suhu Kalsinasi
I	6-7	800
II	6-7	900
III	7-8	800
IV	7-8	900
V	8-9	800
VI	8-9	900

Tahap pertama yang dilakukan adalah kalsinasi cangkang kerang simping pada suhu 900°C untuk menghasilkan prekursor kapur berupa CaO amorf [12,13,16]. Hasil kalsinasi selanjutnya digiling basah dalam *potmill* porselen dan disaring dengan ayakan ± 100 mesh. Selanjutnya dilarutkan dalam aquades sampai membentuk Ca(OH)₂ (*milk lime*) dan diaduk dengan kecepatan 700 rpm. Larutan Ca(OH)₂ dititrasi dengan asam fosfat sedikit demi sedikit dengan metode presipitasi basah [9][12][13] menurut persamaan reaksi sebagai berikut :



Kontrol pH dilakukan pada pH 6-7, 7-8 dan 8-9. Hasil reaksi selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 90°C dan dikalsinasi pada suhu 800°C dan 900°C. Hasil kalsinasi yang terbentuk selanjutnya dianalisis dengan XRD PANalytical - X'Pert HighScore radiasi Cu-K α ($\lambda=0.154$ nm) dan FT-IRBuck M500 Scientific untuk mengidentifikasi gugus fungsi terutama gugus OH yang spesifik untuk hidroksiapatit (HAp).

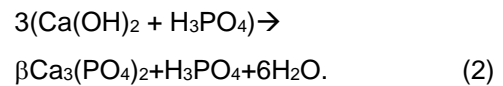
III.HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis kimia terhadap cangkang kerang simping menunjukkan bahwa komposisi utama adalah CaO dengan kadar 52,34 %. Berdasarkan perhitungan stokiometri, maka 1 kg cangkang kerang simping dapat menghasilkan sekitar 467 gram HAp.

3.1. Karakteristik Mineralogi

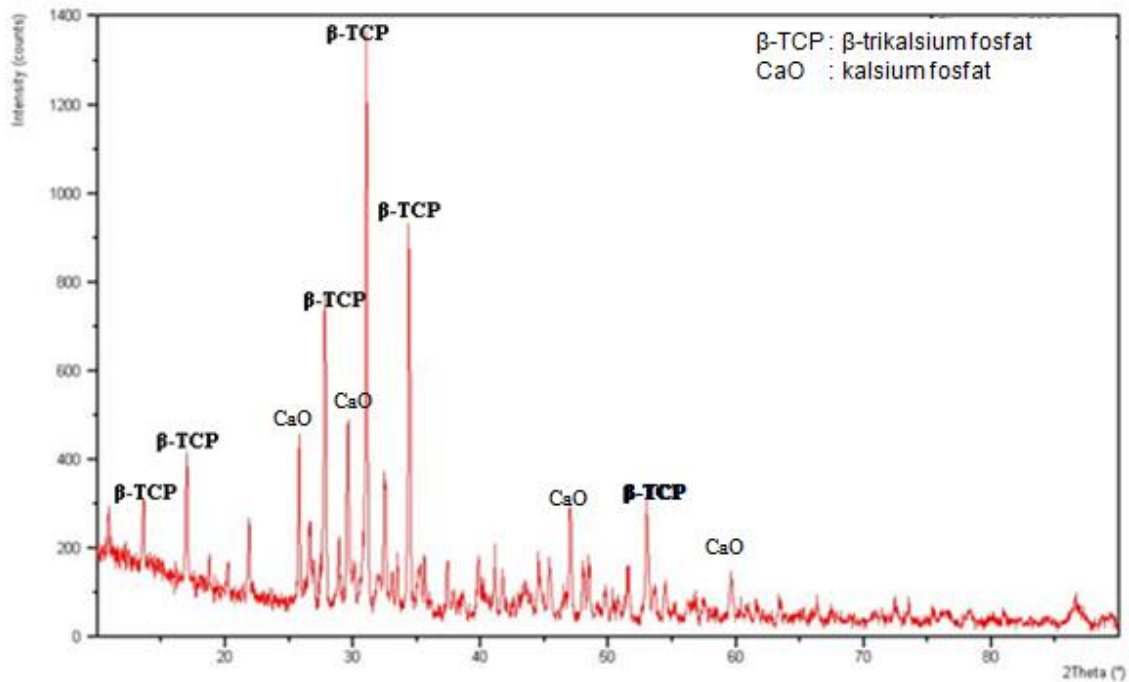
Karakterisasi mineralogi dilakukan terhadap 6 (enam) sampel sesuai dengan kode pada Tabel 1. Gambar 2 menunjukkan karakteristik mineral sampel yang disintesis dari Ca(OH) $_2$

dan H $_3$ PO $_4$ pada perbandingan mol 1:1, pH pembentukan 6-7 dan suhu kalsinasi 800°C. Reaksi yang terjadi cenderung bersifat asam dan terbentuk bebasan H $_3$ PO $_4$ sesuai mekanisme reaksi sebagai berikut :

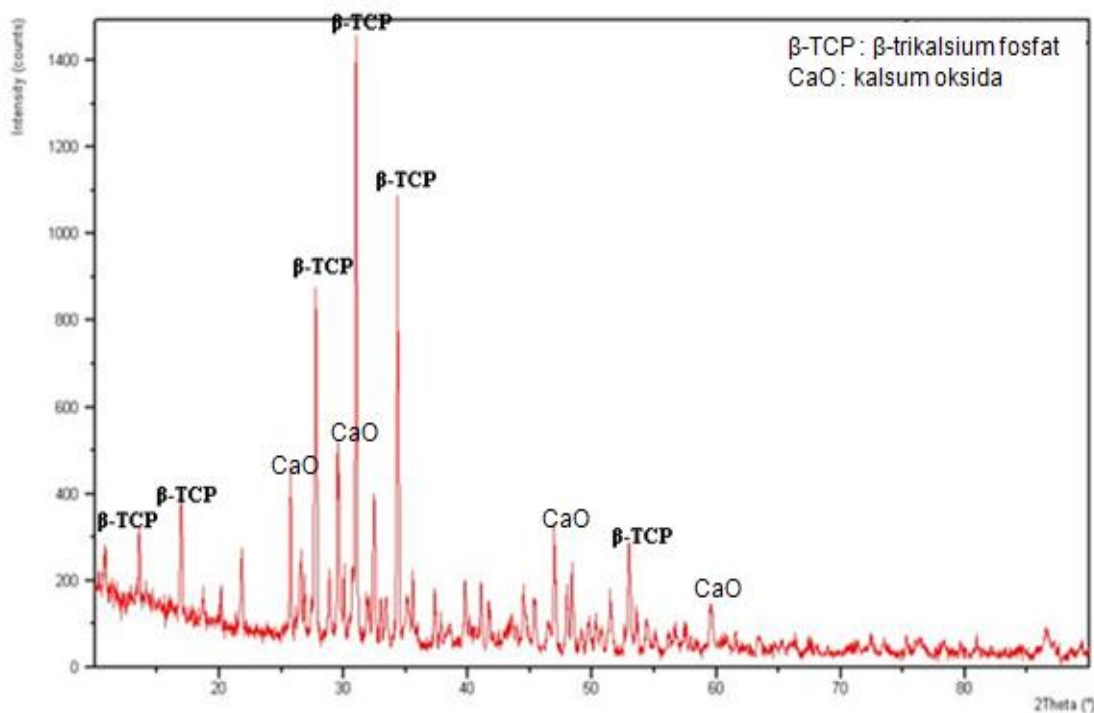


Dengan kondisi reaksi demikian, fasa mineral yang terbentuk mengarah kepada β -TCP dan praktis tidak terbentuk mineral fosfat lainnya. Hal ini diperkuat dengan adanya puncak-puncak utama pada sudut difraksi 2θ 30,96°; 34,27°; 27,73°; dan 52,87° yang memperlihatkan terbentuknya mineral β -TCP (β -trikalsium fosfat).

Gambar 3 menunjukkan sampel yang dikalsinasi pada suhu 900°C memperlihatkan pola difraktogram yang sama dengan sampel yang dikalsinasi pada suhu 800°C. Namun demikian, intensitas puncak-puncak utamanya meningkat seiring dengan kenaikan suhu kalsinasi. Hal ini menunjukkan adanya peningkatan derajat kristalinitas mineral kalsium fosfat yang dihasilkan.



Gambar 2. Difraktogram sampel pH pembentukan 6-7 dan suhu kalsinasi 800°C



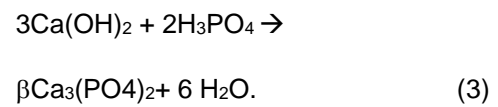
Gambar 3. Difraktogram sampel pH pembentukan 6-7 dan suhu kalsinasi 900°C

Gambar 4 dan Gambar 5 merupakan hasil analisis XRD yang

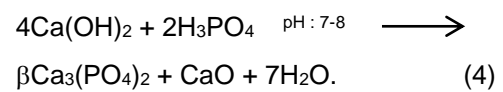
dilakukan terhadap sampel yang diperoleh dari reaksi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan

H_3PO_4 dengan perbandingan mol 2:1. pH pembentukan dalam reaksi tersebut ditetapkan 7-8, suhu kalsinasi $800^\circ C$ dan $900^\circ C$. Hasil menunjukkan bahwa material biokeramik yang dihasilkan adalah murni kristal (β -TCP) sesuai dengan database PDF 2. No. 090169. Hal ini ditandai dengan adanya puncak-puncak utama β -trikalsium fosfat (β -TCP) yang ditunjukkan pada sudut difraksi 2θ yaitu $27,73^\circ$; $30,96^\circ$; $34,27^\circ$ $52,87^\circ$. Secara teoritis perbandingan mol $Ca(OH)_2$ terhadap H_3PO_4 , tepatnya (1,5 : 1) dapat menghasilkan mineral

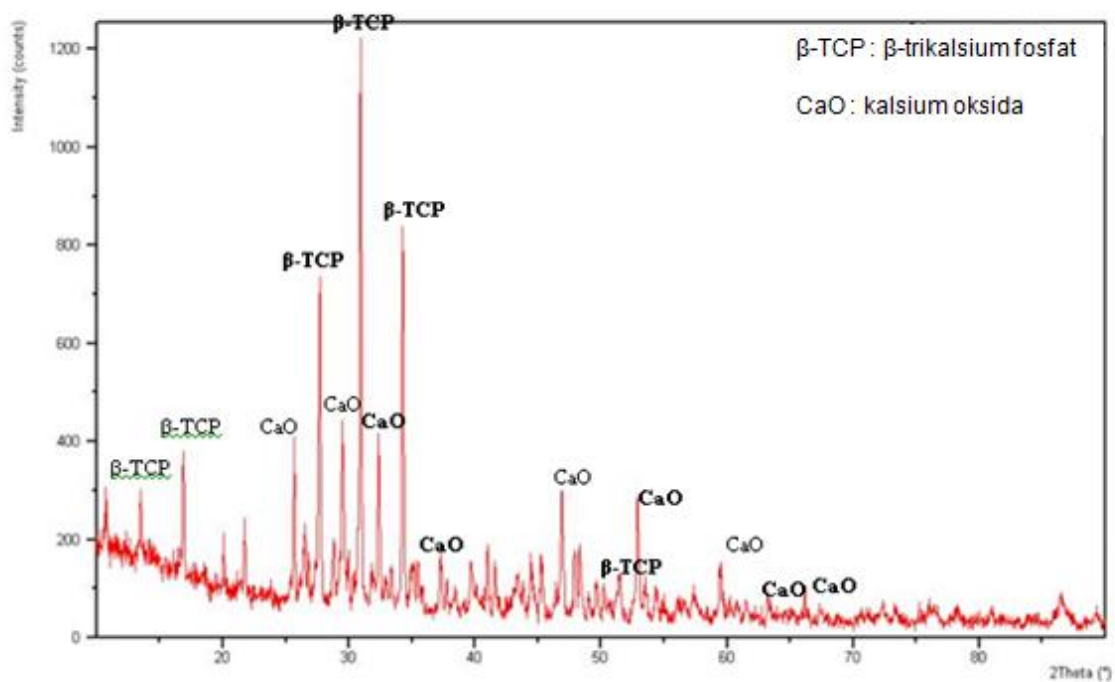
utama β -TCP, sesuai dengan mekanisme reaksi :



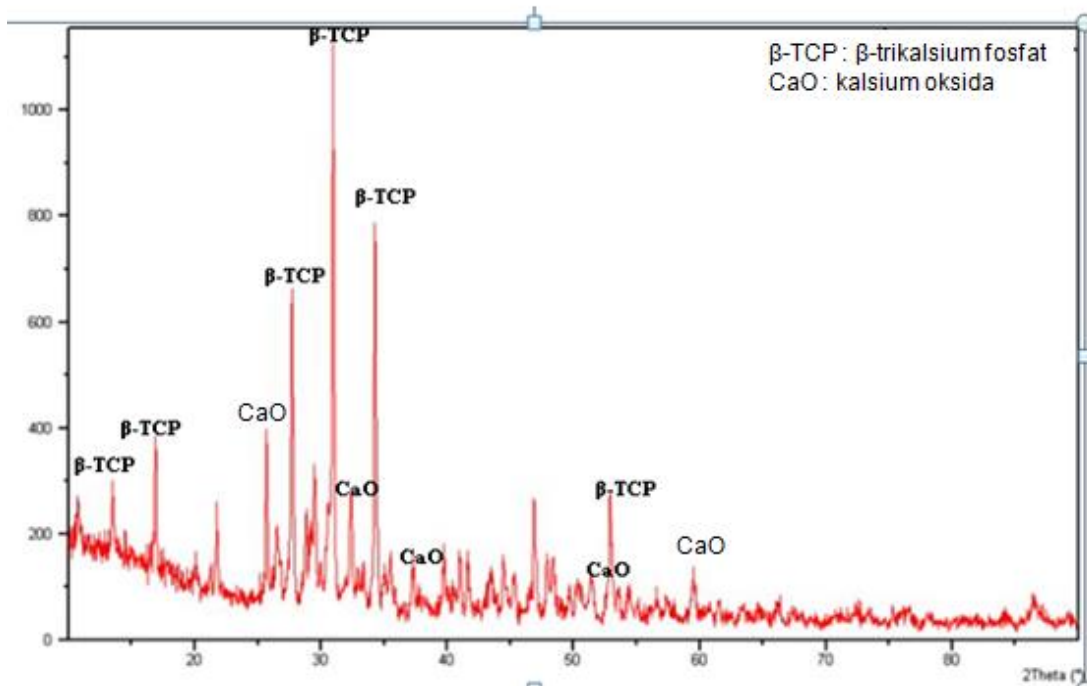
Dengan kondisi pembentukan pH 7-8 atau bersifat basa, masih terdapat fasa mineral kapur (CaO) bebas. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Puncak-puncak utama pada sudut difraksi 2θ $32,21^\circ$, $37,32^\circ$; dan $53,93^\circ$ merupakan puncak khas dari fasa mineral kapur .



Gambar 4. Difraktogram sampel pH pembentukan 7-8 dan suhu kalsinasi $800^\circ C$

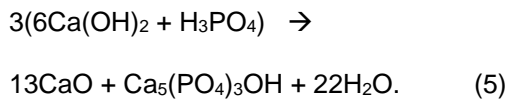


Gambar 5. Difraktogram sampel pH pembentukan 7-8 dan suhu kalsinasi 900°C

Gambar 6 menunjukkan hasil analisis XRD dari sampel yang disintesis melalui reaksi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan H_3PO_4 pada perbandingan mol 6:1, pH pembentukan 8-9 dan suhu kalsinasi 800°C. Pola difraktogram tersebut menunjukkan terbentuknya fasa mineral HAp sesuai dengan database XRD, PDF 2. 841998 dan fasa mineral kalsium oksida (CaO) sesuai dengan database, PDF 2.821690 sebagai fasa mineral yang dominan. Keberadaan mineral HAp ditandai dengan adanya puncak-puncak utama pada sudut difraksi 2θ 31,78°; 32,21°; 32,89°; dan 34,08°. Selain itu, adanya puncak utama pada

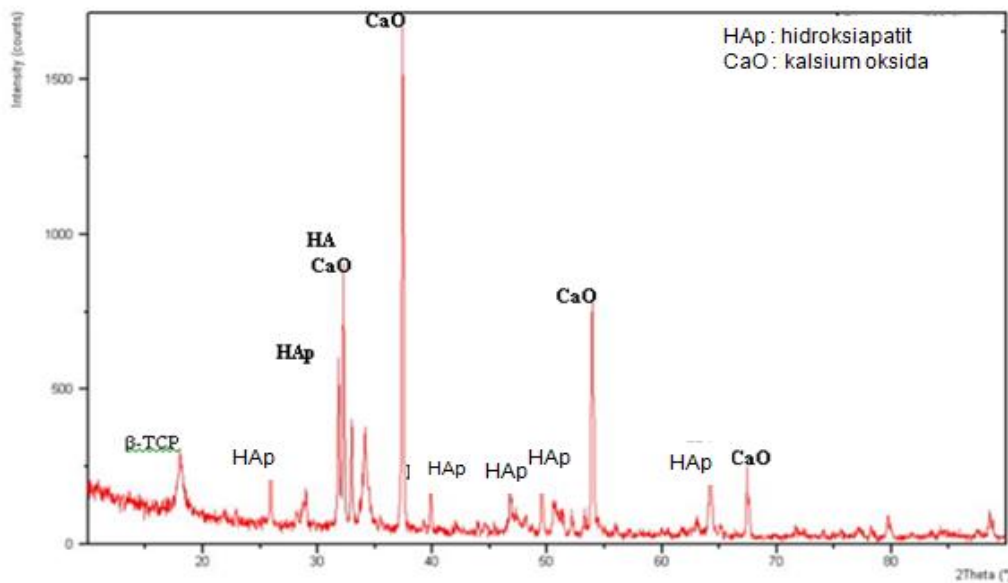
sudut difraksi 2θ 32,21°; 37,32°; 53,93°; 64,26° dan 67,49° merupakan puncak-puncak khas dari fasa mineral CaO yang terbentuk sebagai kelebihan dari $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dalam awal proses sintesis. Dengan peningkatan suhu kalsinasi menjadi 900°C, maka derajat kristalinitas mineral HAp juga semakin meningkat. Hal ini ditandai dengan intensitas puncak-puncak utama mineral hidroksiapatit (HAp) dalam pola difraktogram menjadi lebih tinggi seperti terlihat pada Gambar 6. Kondisi pH pembentukan sebesar 8-9 merupakan kondisi yang terlalu basa untuk pembentukan HAp sehingga fasa mineral cenderung didominasi

oleh bebasan kapur (CaO) seperti yang terlihat pada reaksi berikut :



Walaupun secara umum kondisi pembentukan HAp ini ditetapkan pada pH=8-9, yang perlu disubstitusi oleh 1 mol H₃PO₄ lagi menjadi pH = 7-8,

sehingga HAp yang terbentuk termasuk tipe Ca₅(PO₄)₃HPO₄) atau (Ca₁₀(PO₄)₆HPO₄). Fasa mineral yang terbentuk pada berbagai variasi pH pembentukan dan suhu kalsinasi ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 6. Difraktogram sampel pH pembentukan 8-9 dan suhu kalsinasi 800°C

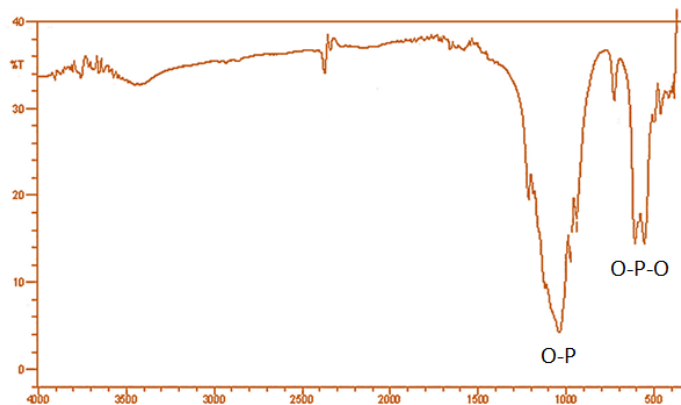
Tabel 2. Fasa Mineral berdasarkan pH pembentukan dan suhu pembakaran

Kode Sampel	pH pembentukan	Suhu Kalsinasi	Jenis Mineral
I	6-7	800	β-trikalsiumfosfat kalsium oksida
II	6-7	900	β-trikalsiumfosfat kalsium oksida
III	7-8	800	β-trikalsiumfosfat kalsium oksida
IV	7-8	900	β-trikalsiumfosfat kalsium Oksida
V	8-9	800	HAp kalsium oksida
VI	8-9	900	HAp kalsium oksida

3.2. Karakteristik FTIR

Untuk mengidentifikasi gugus fungsi fasa mineral yang terbentuk dan memperkuat hasil analisis XRD maka dilakukan uji FTIR. Uji FTIR dilakukan pada sampel IV dan sampel VI yang masing-masing mewakili senyawa β -trikalsiumfosfat dan HAp. Hasil analisis FTIR sampel IV, pH pembentukan 7-8 dan suhu kalsinasi 900°C ditunjukkan pada Gambar 7. Hasil analisis tersebut memperlihatkan spektrum dengan pita serapan pada bilangan gelombang 300-4000 cm^{-1} . Pita serapan pada bilangan gelombang 462,92 cm^{-1} menunjukkan mode vibrasi lenturan ν_2 dari ikatan O-P-O. Sedangkan pita serapan kembar pada bilangan gelombang

555,50 dan 609,51 cm^{-1} merupakan dua pita serapan khas HAp untuk mode vibrasi lenturan ν_4 dari ikatan O-P-O yang menunjukkan terjadinya kristal HAp[21]. Pita serapan pada bilangan gelombang 941,26 cm^{-1} merupakan mode vibrasi regangan simetris ν_1 dari ikatan P-O. Pita serapan yang lebar pada bilangan gelombang 1041,56 cm^{-1} merupakan mode vibrasi ν_3 dari ikatan O-P. Pita serapan pada bilangan gelombang 1445,44 cm^{-1} merupakan adanya mode vibrasi dari ikatan CO_3^{2-} . Mode vibrasi lenturan dari gugus -OH dari molekul H₂O tidak muncul pada pita serapan bilangan gelombang 3650-3000 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa material masih dalam bentuk β -TCP.



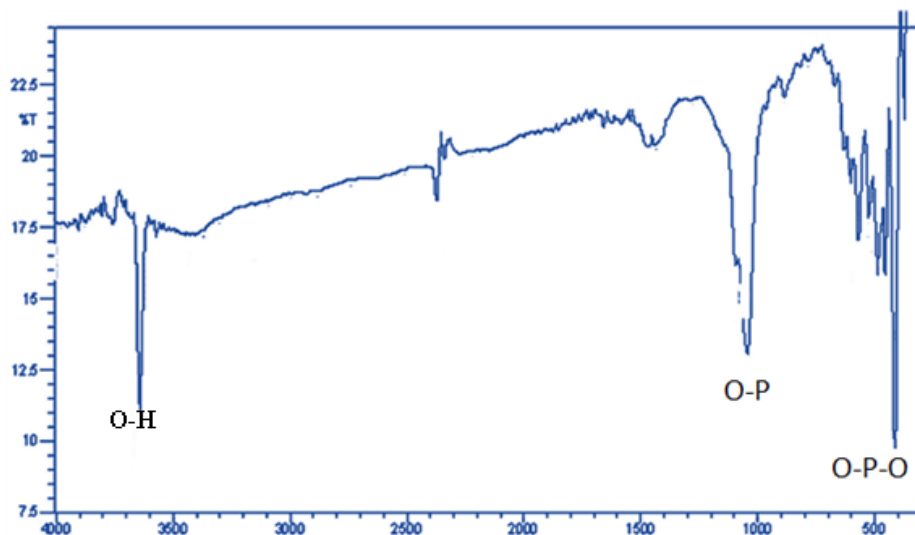
Gambar 7. Hasil analisis FT-IR terhadap sampel pH=7-8, suhu kalsinasi 900 °C

Hasil analisis FTIR terhadap sampel pembentukan pada pH=8-9, suhu kalsinasi 900°C ditunjukkan pada Gambar 8, menunjukkan

spektrum CaO yang khas dengan pita serapan pada bilangan gelombang 408,91; 887,26; 1435,04; dan 3641,60 cm^{-1} [40,41,42]. Pita serapan dengan

intensitas tajam dan kuat pada bilangan gelombang $408,91 \text{ cm}^{-1}$ kemungkinan dihasilkan dari vibrasi regangan ikatan logam oksigen Ca-O. Pita serapan pada bilangan gelombang $887,26 \text{ cm}^{-1}$ merupakan mode vibrasi khas dari CaO [42]. Sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang $3641,60 \text{ cm}^{-1}$ terdeteksi dari sisa basa -OH yang terikat pada atom Ca [40,41]. Adapun bilangan gelombang sekitar $455,17 \text{ cm}^{-1}$ dan $486,21 \text{ cm}^{-1}$ merupakan mode lenturan ν_2 dari ikatan O-P-O dari mineral HAp. Sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar $524,64$, $570,93$ dan 600 cm^{-1} teridentifikasi sebagai mode vibrasi lenturan ν_4 dari ikatan O-P-O pada

mineral HAp. Pita serapan pada bilangan gelombang $964,41 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan mode vibrasi regangan simetris ν_1 dari ikatan P-O pada mineral HAp. Pita serapan yang lebar pada bilangan gelombang $1041,58$ dan $1095,57 \text{ cm}^{-1}$ merupakan mode vibrasi ν_3 dari ikatan O-P pada mineral HAp [29,30,35]. Mode vibrasi lenturan dari gugus -OH dari molekul H_2O muncul pada pita serapan bilangan gelombang $3650\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan bahwa material tersebut adalah HAp. Perbandingan antara bilangan gelombang serapan antara teoritis dan hasil sintesis pada masing-masing senyawa β -trikalsium fosfat dan HAp ditunjukkan pada Tabel 3.



Gambar 8. Hasil analisis FT-IR terhadap sampel pH 8-9 suhu kalsinasi $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabel 3. Perbandingan panjang gelombang pita serapan β -TCP dan HAp hasil sintesis dan teoritis

Gugus	Panjang Gelombang (cm^{-1})			
	Hasil Sintesis (β -TCP)	Hasil Sintesis (HAp)	Teoritis HAp[22]	
PO_4^{3-}	V1	941,26	964,41	970-962
	V2	462,92	486,21	472-466
	V3	1041,56	1041,58; 1095,57	1093-1041
	V4	555,50 ; 609,51	524,64 ; 570,93, 600	603 ; 570
OH ⁻	-	3641,60	3650-3000	
CO_3^{2-}	1445,44	1435,04	1440-1456	

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan karakteristik mineralogi dan ikatan gugus fungsi maka dapat diperoleh kesimpulan bahwa pembentukan material biokeramik dari kerang simping (*Amusium pleuronectes*) dengan metoda presipitasi basah tergantung pada kontrol pH. Pada pH 6-7 fasa mineral yang terbentuk mengarah pada β -TCP, pada pH 7-8 cenderung terbentuk β -TCP, dan pada pH basa 8-9 cenderung terbentuk fasa mineral HAp dan CaO sebagai fasa mineral yang dominan. Kedua fasa mineral tersebut dapat diperoleh pada suhu kalsinasi 800°C-900°C. Hasil analisis gugus fungsi (FTIR) pada pH 7-8 menunjukkan bahwa pita serapan vibrasi gugus OH tidak terjadi sehingga fasa mineral yang terbentuk merupakan β -trikalsiumfosfat

sedangkan pada pH 8-9 dan suhu kalsinasi 900°C menunjukkan adanya spektrum dengan pita serapan yang khas pembentukan fasa mineral HAp.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini, penulis tidak lupa menyampaikan rasa terima kasih kepada Peneliti Utama Balai Besar Keramik Bapak Suhandi yang telah berkenan menjadi narasumber di dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Johan Danu Prasetya, Jusup Suprijanto dan Johannes Hutabarat, "Potensi Kerang Simpang (*Amusium pleuronectes*) Di Kabupaten Brebes Jawa Tengah", Conference paper: Seminar Nasional Tahunan VII Hasil Penelitian Perikanan dan

- Kelautan, Universitas Gadjah Mada, At Jogjakarta Indonesia, 2010.
2. Tri W, Agustini, "Utilization of Asian Moon Scallop (*Amusim pleurinctes*) Shell for Calcium Resource Formulation (In vivo) and its Application on Fish-based Product". OMICS Publishing Group, 2014.
 3. Habibah Abidin , Y.S. Darmanto, Romadhon," Fortifikasi Berbagai Jenis Tepung Cangkang Kerang Pada Proses Pembuatan Roti Tawar", Jurnal Pengolahan Dan Bioteknologi Hasil Perikanan, Vol. 5 No. 2 (2016).
 4. Tri Winarni Agustini, A.Suhaeli Fahmi, Ita Widowati, Agus Sarwono, "Pemanfaatan Limbah Cangkang Kerang Simpson (*Amusium pleuronectes*) Dalam Pembuatan Cookies Kaya Kalsium", Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia, Volume XIV Nomor 81, Hal 8-13,2011
 5. Susana E. Ratnawati, Tri W. Agustini, Johannes Hutabarat, "Penilaian Hedonik dan Perilaku Konsumen Terhadap Snack Yang Difortifikasi Tepung Cangkang Kerang Simpson (*Amusim sp*)", Jurnal Perikanan (J. Fish. Sci.) XV (2): 88-103 ISSN: 0853-6384.
 6. R. Marwita Sari Putri, Hermiza Madesci, "Uji Hedonik Biskuit Cangkang Kerang Simpson Dari Perairan Indragiri Hilir", Jurnal Teknologi Pertanian, Vol. 7, No. 2 Tahun 2018.
 7. Anchana devi.C & Priya Perumal, "Synthesis & Application of Hydroxyapatite Bioceramics from Different Marine Sources", Journal of Research in Environmental and Earth Science, Volume 2, Issue 11 pp: 07-15(2016)
 8. Ola Saleh Mahdi, "Preparation of Hydroxyapatite from Natural Resources", Journal Material Science, Vol 5, Issue 2, October 2018.
 9. Kristine Salma, Liga Berzina-Cimdina, Natalija Borodajenko, "Calcium phosphate bioceramics prepared from wet chemically precipitated powders", Processing and Application of Ceramics 4 [1] 45–51(2010).
 10. Gre'ta Gergely, Ferenc We'ber, Istva'n Luka'cs, Attila L. To'th, Zsolt E. Horva'th, Judit Mihap'ly, Csaba Bala'zsi, Preparation and characterization of hydroxyapatite

- from eggshell, *Ceramics International* 36, 803–806, (2010)
11. Gre'ta Gergely, et al, "Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell and seashell", *Materials Science Forum*, 2010.
 12. M. Dasgupta Adak, and K. M. Purohit, "Synthesis of Nano-crystalline Hydroxyapatite from Dead Snail Shells for Biological Implantation", *Trends Biomater. Artif. Organs*, 25(3), 101-106 (2011).
 13. S. Santosh and S. Balasivanandha Parbu, "Characterization Of Nano-Hydroxyapatite Synthesized From Sea Shells Through Wet Chemical Method", *International Journal of Nanoscience*, Vol. 11, No. 5 (2012).
 14. Sang-Woon Lee, et al, "Comparative Study of Hydroxyapatite Prepared from Seashells and Egg shells as a Bone Graft Material", *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Vol. 11, No. 2, pp 113-120 (2014).
 15. Lenita Herawaty, "Sintesis Nano Hidroksiapatit dari cangkang Tutut (*Bellamyia javanica*) dengan Metode Presipitasi dan Hidrotermal", Tesis, Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor, 2014.
 16. P. Kamalanathana, et al, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor", *Ceramics International* 40 pp 16349–16359 (2014).
 17. Sawitree Rujitanapanich, Pitoon Kumpapan, Panthong Wanjanoi, "Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation", *Energy Procedia* 56 pp 112 – 117 (2014).
 18. Y. M. "Sahin, et al, "Nano-Bioceramic Synthesis from Tropical Sea Snail Shells (*Tiger Cowrie - Cypraea Tigris*) with Simple Chemical Treatment", *Acta Physica Polonica*, No 4 Vol. 127 (2015)
 19. Sota Terasaka, Masanobu Kamitakahara, Taishi Yokoi and Hideaki Matsubara, "Ability of Hydroxyapatite Synthesized from Waste Oyster Shells to Remove Fluoride Ions, " *Materials Transactions*, Vol. 56, No. 9 pp. 1509 to 1512 (2015)
 20. Indah Raya, dkk, "Synthesis and Characterizations of Calcium Hydroxyapatite Derived from Crabs Shells (*Portunus pelagicus*) and Its Potency in Safeguard against to

- Dental Demineralizations”, International Journal of Biomaterials, 2015
21. Ahmad Fadli, Silvia Reni Yenti, Zultiniar Zultiniar, Rahma Fifiyana, “Hydroxyapatite from Sea Shells Synthesized by Low Temperature Hydrothermal Method”, International Conference on Technology, Innovation, and Society (ICTIS 2015)
22. Bulkis Musa, Indah Raya and Hasnah Natsir, “Synthesis and Characterizations of Hydroxyapatite Derived from Blood Clam Shells (*Anadara granosa*) and Its Potency to Dental Remineralizations”, International Journal of Applied Chemistry. ISSN 0973-1792 Volume 12, Number 4 pp. 527-538(2016)
23. Florin Miculescu, et al, “Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite particles for high value nanocomposites and biomaterials”, *J. Vacuum*, Volume 146, December 2017.
24. Ravi Krishna Brundavanam, Derek Fawcett, G errard Eddy Jai Poinern, “Synthesis of a bone like composite material derived from waste pearl oyster shells for potential bone tissue bioengineering applications”, International Journal of Research in Medical Sciences, Jun;5(6):2454-2461 (2017)
25. S. E Cahyaningrum, N. Herdyastuty, B. Devina and D. Supangat, “Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Wet Precipitation Method”, International Conference on Chemistry and Material Science (IC2MS) 2017.
26. Sandra S anchez-Salcedo et al, “Synthesis of bioceramic foams from natural products”, *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2016.
27. S.M. Naga, H.F. El-Maghraby, M.Sayed, E.A. Saad, “Highly Porous Scaffolds Made of Nanosized Hydroxyapatite Powder Synthesized from Eggshells”, *J. Ceramic Science and Technology*, 06[03]237-244 (2015)
28. H. R. Lea, K. Y. Chen, C. A. Wang, “Effect of pH and Temperature on the Morphology and Phases of Coprecipitated Hydroxyapatite”, *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 2012.
29. C. Qi, Y-J. Zhu, F. Chen, dan J. Wu, “Porous microspheres of magnesium whitlockite and amorphous calcium magnesium

- phosphate: microwave-assisted rapid synthesis using creatine phosphate, and application in drug delivery”, *J. Mater. Chem. B*, Vol. [3], 7775-7786, (2015).
30. M. Hafezia, M. Abbasi-shahnib, A. Zamaniana dan S. Hesarakia, “Preparation and characterization of whitlockite-merwinite nanocomposite”, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. [14], No. 1, 96~99 (2013).
31. F. Tamimi, Z. Sheikh, dan J. Barralet, “Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite”, *Acta Biomaterialia*, Vol. [8], 2, 474-487, (2012).
32. R. G. Carrodeguas dan S. De Aza, “ α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications”, *Acta Biomaterialia*, Vol. [7], 10, 3536-3546, (2011).
33. C. Moseke dan U. Gbureck, “Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications”, *Acta Biomaterialia*, Vol. [6], 10, 3815-3823, (2010).
34. J. Liao, X. Duan, Y. Li, C. Zheng, Z. Yang, A. Zhou, dan D. Zou, “Synthesis and Mechanism of Tetracalcium Phosphate from Nanocrystalline Precursor”, *Journal of Nanomaterials*, (2014) <http://dx.doi.org/10.1155/2014/840102>.
35. A. Paz, D. Guadarrama, M. López, J.E. González, N. Brizuela, dan J. Aragón, “A comparative study of hydroxyapatite nanoparticles synthesized by different routes”, *Quim. Nova*, Vol. [35], 9, 1724-1727, (2012).
36. Y. Azis, N. Jamarun, S. Arief, dan H. Nur, “Facile synthesis of hydroxyapatite particles from cockle shells (*Anadara granosa*) by hydrothermal method”, *Oriental Journal of Chemistry*, Vol. [31], 2, 1099-1105, (2015).
37. D. Zhou, C. Qi, Y-X. Chen, Y-J. Zhu, T-W. Sun, F. Chen, and C-Q. Zhang, “Comparative study of porous hydroxyapatite/chitosan and whitlockite/chitosan scaffolds for bone regeneration in calvarial defects”, *International Journal of Nanomedicine*, Vol. [12], 2673–2687, (2017).
38. M. E. Fleeta dan X. Liua, “Local structure of channel ions in carbonate apatite”, *Biomaterials*, Vol. [26], 7548–7554, (2005).
39. J. da Silva Rabelo Neto, T. B. Knopf, M. C. Fredel, S. Olate, dan P. H. de Moraes, “Synthesis and Characterization of Calcium

- Phosphate Compounds with Strontium and Magnesium Ionic Substitutions”, *Int. J. Morphol.*, Vol. [33], 3, 1189-1193, (2015).
40. Y. Y. Margaretha, H. S. Prastyo, A. Ayucitra, dan S. Ismadji, “Calcium oxide from Pomacea sp. shell as a catalyst for biodiesel production”, *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Vol. [3], 33, 1-9, (2012).
41. M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, dan M. E. Rodríguez-García, “Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction”, *J. Mater. Civ. Eng.*, Vol. [21], 694-698, (2009).
42. A. Lesbani, S. O. C. Sitompul, R. Mohadi, dan Nurlisa Hidayati, “Characterization and Utilization of Calcium Oxide (CaO) Thermally Decomposed from Fish Bones as a Catalyst in the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil”, *Makara J. Technol.*, Vol. [20], 3, 121-126, (2016)