

SINTESIS HIDROKSIAPATIT DARI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) CANGKANG TELUR ITIK MELALUI PROSES HIDROTERMAL DENGAN VARIASI PH DAN WAKTU REAKSI

Miftah Anugrah¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Ahmad Fadli³⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia, ³⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Laboratorium Material dan Korosi Universitas Riau.

Prgram Studi Tekik Kimia S1 Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru Paam Pekanbaru, 28293

E-mail: miftahanugrah1996@gmail.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) is one of the calcium phosphate compounds, which is the main inorganic component of human's hard tissue such as bones and teeth. Hydroxyapatite (HAp) is a material used as an implant, adsorbent, and catalyst. The purpose of this study were to obtained product of hydroxyapatite from duck egg shell, studied the effect of variations in pH and reaction time on diameter of crystals and degree crystallinity of hydroxyapatite, and obtained the optimum conditions based on variations given. In this study, duck egg shell PCC and (NH₄)₂HPO₄ were reacted using hydrothermal vessels with variations in pH of reactants at 8, 9, 10, 11, and 12, reaction time 15 and 16 hours, ratio of Ca/P 1,77 and HAp being synthesized at 140°C. The results were analyzed using X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX), and Brunauer-Emmet-Teller (BET). The result shows, the best hydroxyapatite were obtained at 15 hours of reaction time and pH 12 with diameter of crystals 26,91 nm, crystallinity 74,28%, ratio of Ca/P 1,60, and surface area 30,017 m²/g.

Keywords: *Hydroxyapatite, Hydrothermal, Crystallinity, PCC*

1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan Negara keempat didunia dengan estimasi jumlah penduduk terbanyak, yaitu 262 juta jiwa (BPS, 2017). Salah satu dampak padatnya penduduk yaitu adanya permasalahan serius yang disebabkan oleh kecelakaan dan penyakit. Tercatat kecelakaan lalulintas (lakalantas) di Indonesia mengalami peningkatan sepanjang tahun. kasus kecelakaan kerap mengakibatkan korban menderita luka berat, yaitu cacat tubuh seperti patang tulang. Sejumlah 3.232 korban kecelakaan mengalami luka berat (patah tulang) pada 2010 (Tabah, 2010). Kerusakan tulang selain akibat kecelakaan adalah penyakit osteoporosis. Studi di dunia menyatakan bahwa satu diantara tiga wanita dan satu diantara lima pria diatas usia 50 tahun menderita osteoporosis (Harapan, 2006).

Usaha untuk memperbaiki jaringan tulang pun semakin berkembang, sehingga muncul bahan-bahan biomaterial. Biomaterial merupakan bahan yang dapat digunakan dalam tubuh manusia dengan tujuan untuk implan dalam tubuh. Pemilihan biomaterial yang tepat sangat diperlukan dalam proses pengganti tulang, antara lain mudah diperoleh, biokompatibel, efektif, dan tidak toksik (Riyani, 2005). Material pengganti tulang yang umum digunakan adalah *autograf* (penggantian satu bagian tubuh dengan bagian tubuh lainnya dalam satu individu), *allograf* (penggantian tulang manusia dengan tulang yang berasal dari manusia lain), *xenograf* (penggantian tulang manusia dengan tulang yang berasal dari hewan). Namun, material pengganti tulang ini biasanya tersedia dalam jumlah terbatas (Riyani, 2005).

Hidroksiapatit merupakan biomaterial ataupun sejenis biokeramik yang banyak digunakan sebagai bahan pengganti tulang karena komposisi kimianya mirip dengan fase mineral tulang manusia (Herliansyah dkk, 2010). Material hidroksiapatit merupakan keramik bioaktif yang memiliki sifat biokompabilitas dan bioaktivitas yang baik sehingga baik digunakan sebagai implan biomedik maupun membantu proses regenerasi tulang (Yuson dkk, 2007).

Bahan pengganti tulang seperti hidroksiapatit sintetis diimpor dengan harga mahal yaitu Rp 1,5 juta per 5 *centimeter-cubic* (5 cc) (BPPT, 2016). Pemanfaatan bahan alam untuk sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan untuk mengurangi import bahan pengganti tulang tersebut. Sintesis hidroksiapatit telah dikembangkan dengan sumber kalsium dari bahan alam atau biomaterial diantaranya dari kerang-kerangan (Azis dkk, 2015; Muntamah, 2011), *coral* dan pasir *coral* (Hien dkk, 2010) dan cangkang telur ayam (Yahya, 2016; Gergely dkk, 2010).

Cangkang telur itik adalah salah satu bahan alam sintesis hidroksiapatit yang belum dimanfaatkan dan dikembangkan. Kadar kalsium dalam cangkang telur itik lebih banyak dari pada kadar kalsium pada cangkang telur ayam negeri dan ayam ras (Yahya, 2016). Produksi telur itik di Indonesia pada tahun 2015 sekitar 278.535 Ton, pada 2016 meningkat mencapai 290.110 Ton. Di Provinsi Riau, produksi telur itik pada tahun 2015 sebanyak 1.594 Ton dan terjadi peningkatan pada tahun 2016 yaitu menjadi 1.658 Ton (Direktorat Jendral Peternakan, 2016). Menurut Wu dkk (2016) berat cangkang telur itik berkisar 11 % dari berat total telur. Bila dikalkulasikan, limbah cangkang telur itik yang berada di provinsi Riau adalah berkisar 182,38 ton pada tahun 2016.

Buasri dkk (2013) melaporkan bahwa kandungan kalsium dalam bentuk CaO dalam cangkang telur itik sekitar 98,925 %. Tingginya kadar kalsium dalam limbah

cangkang telur itik, sangat potensial untuk dijadikan sebagai bahan baku pembuatan hidroksiapatit (HAp). Pada penelitian ini, penulis akan mensintesis hidroksiapatit melalui pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dari kulit telur itik. Keistimewaan PCC adalah tingkat kemurniannya yang sangat tinggi. Diharapkan metode sintesis melalui pembentukan PCC memberikan hasil yang lebih murni, karena dalam pembentukan hidroksiapatit hampir selalu ditemukan senyawa apatit lain seperti *dicalcium phosphate*, *dibasic phosphate*, *tricalcium phosphate* dan beberapa fase *amorph* dari *calcium phosphate* (Hien dkk, 2010).

Metode sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dalam beberapa cara diantaranya adalah dengan metode presipitasi (Prabakaran dkk, 2005; Toni, 2017), *mechanochemical* (Gergely dkk, 2010), hidrotermal (Hien dkk, 2010; Hui dkk, 2010; Azis dkk, 2015) dan *sol gel* (Agrawal, 2011; Alpina, 2017; Melisa, 2017). Pada penelitian ini dilakukan pembuatan hidroksiapatit dari limbah cangkang telur itik dengan menggunakan metode Hidrotermal. Kelebihan dari metode ini adalah prosesnya sederhana, murah dan memberikan hasil yield yang tinggi (>90%). Proses hidrotermal juga memiliki kelebihan lain yaitu menghasilkan partikel dengan kristalinitas tinggi, kemurnian tinggi dan distribusi partikel yang homogen (Agustinus, 2009).

2. BAHAN DAN METODOLOGI

2.1 Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku cangkang telur itik sebagai sumber kalsium, HNO₃ 65% (Merck), NH₄OH 33 % (Merck), CO₂ (PT. Aneka Gas Industri), Aquades dan (NH₄)₂HPO₄ 99 % (Merck).

2.2 Peralatan yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer, corong, kertas saring, gelas piala, cawan penguap,

vessel hidrotermal, *furnace*, oven, *stirrer*, ayakan 100-120 mesh, lumpang, timbangan analitik, *hot plate*, pipet tetes, labu ukur, gelas ukur, pipet volum, peralatan untuk analisis XRD.

2.3 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini merupakan variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran cangkang telur itik yang telah dihaluskan 100-120 *mesh*, rasio Ca/P 1.77, dan suhu reaksi 140°C. Sedangkan variabel bebas pada penelitian ini adalah pH pada waktu pencampuran reaktan pada (8, 9, 10, 11 dan 12) dan waktu reaksi (15 dan 16 jam).

2.4 Prosedur Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan melalui beberapa tahapan yaitu:

1. Persiapan Bahan Baku

Cangkang telur itik dibersihkan terlebih dahulu dan dijemur satu hari untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Cangkang telur itik yang telah kering selanjutnya dihaluskan menggunakan lumpang dan diayak menggunakan ayakan 100-120 *mesh* untuk mendapatkan ukuran partikel cangkang telur itik rata-rata 100 *mesh*.

2. Tahap Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (Azis *dkk*, 2015)

Cangkang telur itik yang sudah dihaluskan hingga berukuran 100 *mesh* selanjutnya dikalsinasi didalam *furnace* dengan suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO yang didapatkan kemudian dilarutkan dengan HNO₃ 2M dengan rasio 17 gram CaO/ 300 ml HNO₃ 2M dan diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat pada proses penyaringan dipanaskan pada suhu 60°C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH₄OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan menambahkan gas CO₂ secara perlahan hingga pH filtrat menjadi 8 dan terlihat

endapan berwarna putih susu yang selanjutnya disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan.

3. Tahap Sintesis Hidroksiapatit (Hien *dkk*, 2010; Azis *dkk*, 2015)

Tahap sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ dengan suhu reaksi 140°C dan pH 8, 9, 10, 11 dan 12 menggunakan NH₄OH 33%. Proses pencampuran ini dilakukan didalam *vessel* hidrotermal dengan waktu reaksi 15 dan 16 jam.

4. Tahap Pemurnian Hidroksiapatit

Tahap pemurnian dilakukan untuk memisahkan hidroksiapatit dari sisa reaktan dan dicuci dengan aquades sehingga hasil yang didapat lebih murni dan dapat dikarakterisasi lebih lanjut. Proses pemurnian ini dilakukan dengan menyaring campuran hidroksiapatit dari sisa reaktan menggunakan kertas saring. Endapan yang didapat dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C dan ditimbang hingga beratnya konstan.

2.5 Karakterisasi Hidroksiapatit Hasil Sintesis

1. X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) berfungsi untuk mengidentifikasi struktur, ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalisasi suatu material melalui puncak-puncak intensitas yang muncul.

2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) digunakan untuk mengamati morfologi suatu sampel. Prinsip kerja SEM mirip dengan mikroskop optik, namun memiliki perangkat yang berbeda. Prinsipnya adalah difraksi pada sudut yang sangat kecil.

3. Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Metode BET (*Brunaur, Emmett and Teller*) merupakan metode yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu

padatan berpori, serta ukuran dan volume pori-porinya dengan menggunakan alat autosorb . Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas N₂ pada permukaan padatan berpori.

3. Hasil dan Pembahasan

Hidroksiapatit (HAp) disintesis dari PCC cangkang telur itik dan (NH₄)₂HPO₄ melalui metode hidrotermal dengan variabel waktu reaksi (15 dan 16 jam) dan pH reaksi (8; 9; 10; 11 dan 12). Hidroksiapatit hasil sintesis dianalisis menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM-EDX) dan *Brunaur, Emmett and Teller* (BET). Analisis XRD digunakan untuk mengidentifikasi struktur, ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalisasi hidroksiapatit. Analisis SEM-EDX untuk melihat bentuk atau keadaan permukaan dan rasio Ca/P hidroksiapatit. Analisa BET digunakan untuk menentukan luas permukaan dan volume pori-pori dari hidroksiapatit.

3.1 Perlakuan Sampel Cangkang Telur Itik

Tahap awal perlakuan cangkang telur itik yaitu proses kalsinasi. Sebanyak 20 gram serbuk cangkang telur itik yang dikalsinasi, diperoleh serbuk CaO sebanyak 14,85 gram.

Reaksi kalsinasi terumbu karang adalah sebagai berikut :



Dari analisis XRF, yang dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen Universitas Negeri Padang, (2018) kandungan senyawa dalam cangkang telur itik diketahui kadar CaO yaitu 97,42 %. CaO hasil kalsinasi selanjutnya dikonversi menjadi PCC menggunakan metode karbonasi.

3.2 Karakterisasi HAp Menggunakan XRD

Analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) berfungsi untuk mengidentifikasi struktur,

ukuran kristal, unsur, parameter kisi, dan derajat kristalisasi suatu material melalui puncak-puncak intensitas yang muncul. Pola difraksi sinar X senyawa hidroksiapatit hasil sintesis menunjukkan serapan pada sudut 2 θ yang mirip dengan pola spektrum XRD hidroksiapatit standar dari data ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) 01-072-1243 dan analisis dari data *peak list* hasil sintesis standar.

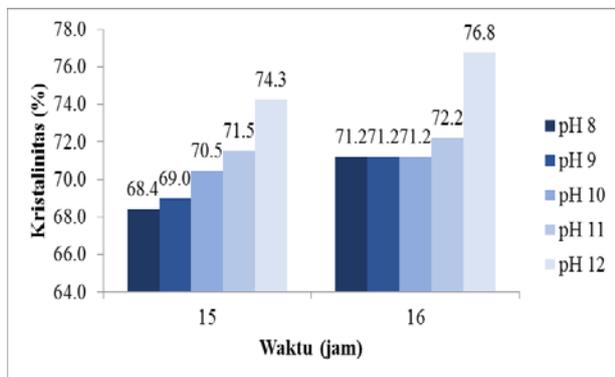
Hasil uji XRD untuk seluruh sampel menunjukkan puncak-puncak yang masih lebar yang dimungkinkan karena ukuran kristalit yang kecil sehingga terjadi beberapa pelebaran dimana tampak seperti amorf. Berbeda dengan material amorf, material kristalin menghasilkan difraksi sinar-X yang lebih bersih dari noise karena susunan atomnya yang teratur. Menurut suryadi (2011) hal ini terjadi karena susunan atom material amorf tidak teratur sehingga sinar-X dihamburkan bukan didifraksikan (meskipun ada yang didifraksikan). Hamburan sinar-X inilah yang menyebabkan masih adanya noise pada grafik hasil uji XRD.

Data analisis XRD selanjutnya digunakan untuk menentukan ukuran diameter kristal hidroksiapatit hasil sintesis. Perhitungan ukuran diameter kristal dilakukan menggunakan persamaan *Scherer*.

Hasil analisis menunjukkan bahwa ukuran kristal hidroksiapatit yang relatif sama dan tidak memiliki perbedaan yang signifikan dalam ukuran diameter kristalnya, sehingga memiliki variasi waktu reaksi dan pH reaksi tidak memiliki efek yang besar terhadap diameter kristal hidroksiapatit yang disintesis.

Dari data analisis XRD, dapat ditentukan derajat kristalinitas dari hidroksiapatit. Derajat kristalinitas merupakan tingkat keteraturan penempatan atom-atom dalam unit sel dan kisi Kristal. Derajat kristalinitas yaitu besaran yang menyatakan banyaknya kandungan kristal dalam suatu material dengan

membandingkan luasan kurva kristal dengan total amorf dan kristal (Purnama, 2006). Derajat kristalinitas dihitung menggunakan parameter FWHM (Full Width at Half Maximum). Fraksi luas kristal atau amorf dihitung dengan mengkalikan FWHM dengan intensitas. FWHM dianggap setengah luas alas dan intensitas sebagai tingginya.



Gambar 1. Derajat Kristalinitas Hiroksiapatit

Hasil analisis pada Gambar 1 menunjukkan bahwa derajat kristalinitas hidroksiapatit semakin besar seiring terjadinya peningkatan pH reaksi dan waktu reaksi, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Kehoe (2008) dimana meningkatkan pH reaksi akan memperkecil ukuran kristal serta meningkatkan kristalinitas. Hasil serupa juga didapat oleh Durucan dan Bingol (2012) dimana kristalinitas meningkat ketika waktu reaksi meningkat, dimana puncak kromatogram XRD HAp semakin menyempit.

3.3 Karakterisasi HAp Menggunakan SEM-EDX

Senyawa HAp hasil sintesis pada pH 12 dengan waktu reaksi 15 dan 16 jam selanjutnya dianalisis menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi HAp dan unsur kandungannya.

Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa morfologi HAp hasil sintesis berupa aglomerat atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang pernah diteliti oleh Hui dkk (2010), dimana partikel yang diamati berbentuk aglomerat. Hal ini juga

dipertegas oleh Audrya (2017) bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk aglomerat.

Dari data SEM dapat dihitung ukuran butir hidroksiapatit yang disintesis dan didapatkan diameter butir hidroksiapatit pada perlakuan pH 12 dan waktu reaksi 15 dan 16 jam berturut-turut berkisar antara 0,2-25 μm dan 0,2-18 μm .

Berdasarkan data SEM-EDX didapatkan rasio Ca/P akhir yang terbaik pada senyawa dengan waktu reaksi 15 jam dan pH 12.

Kandungan hidroksiapatit yang didapatkan murni tanpa ada fase kristal lain tetapi rasio mol Ca/P yang didapatkan yaitu 1,60. Rasio molar Ca/P yang diperoleh sedikit lebih rendah dari rasio stoikiometri hidroksiapatit murni yaitu 1,67.

3.4 Karakterisasi Hidroksiapatit Menggunakan BET

Untuk mengetahui luas permukaan material, distribusi pori material dan *isotherm* adsorpsi suatu gas pada suatu bahan maka dilakukan uji *surface area analysis* dengan BET. Berdasarkan hasil uji BET maka didapat luas permukaan hidroksiapatit hasil sintesis pada pH 12 waktu reaksi 15 jam yaitu 30.017 m^2/g dan pada pH 12 waktu reaksi 16 jam yaitu 25.303 m^2/g . Azis dkk. (2015) mensintesis HAp dari PCC kerang dara menggunakan metode hidrotermal pada suhu 140 selama 16 jam dan PH 10-11 menghasilkan Hap dengan surface area sebesar 17.8 m^2/g . jika dibandingkan dengan penelitian tersebut, penelitian ini memiliki surface area yang lebih besar karena perbedaan pH.

4. Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini yaitu Hidroksiapatit telah berhasil disintesis dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) cangkang telur itik dengan menggunakan metode hidrotermal. Pengaruh variabel pH reaksi dan waktu reaksi terhadap diameter kristal

tidak dapat ditentukan karena ukuran diameter kristal relatif sama dan tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Dari analisa XRD juga didapatkan bahwa pH reaksi dan waktu reaksi sangat berpengaruh terhadap tingkat kristalinitas. Kristalinitas makin tinggi seiring dengan peningkatan pH reaksi dan waktu reaksi. Tingkat kristalinitas sangat baik teramati pada variable dengan pH reaksi 12 pada waktu reaksi 15 jam dan 16 jam didapat kristalinitas 74,28% dan 76,75%.

Dari pengamatan SEM diketahui bahwa morfologi dari partikel HAp hasil sintesis tampak terjadinya aglomerasi. Uji EDX didapatkan kondisi terbaik hidroksiapatit yaitu pada waktu reaksi 15 jam dan pH reaksi 12 dengan rasio Ca/P akhir adalah 1,60 dengan luas permukaan 30.017 m²/g.

5. Daftar Pustaka

- Agustinus, E. 2009. Sintesis Hidrotermal Atapulgit Berbasis Batuan Gelas Vulkanik (Perlit) Perbedaan Perlakuan Statis dan Dinamis Pengaruhnya Terhadap Kuantitas dan Kualitas Kristal. *Puslit Geoteknologi Komplek LIPI*. Bandung.
- Agrawal, K., G. Singh, D. Puri, dan S. Prakash, 2011. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 10(8): 727-734.
- Audrya, H. 2018. Sintesis Hidroksiapatit dari Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Cangkang Telur Ayam Ras Melalui Proses Sol Gel dengan Variasi Waktu Reaksi dan Waktu *Aging*. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Riau.
- Azis, Y., Jamarun, N., Arief, S. & Nur, H., 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Oriental Journal of Chemistry*. 31(2). pp. 1099-1105.
- Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT). 2013. *Teknologi Material*. www.BPPT.go.id [Diakses 18 November 2016].
- Buasri, A., N. Chaiyut, V. Loryuenyong, C. Wongweang dan S. Khamsrisuk. 2013. Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Sustainable Energy*. 1(2): 7-13.
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal Biomedical Sciences* 4(1). 5059.
- Ferraz, M. P dan Manuel. 2004. Hydroxyapatite Nanoparticles: A Review of Preparation Methodologies. *Journal of Application Biomaterial*. 2(2): 74-80.
- Gergely, G., F. Weber, I. Lukacs, A. L. Toth, Z. E. Horvath, J. Mihaly dan C. Balazsi. 2010. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite from Eggshell. *Ceramics International*. (36) : 803-806.
- Harapan, S. 2006. Sampai dengan Tahun 2010 Dekade penyakit Tulang. <http://www.sinarharapan.co.id> (Diakses 17 januari 2018).
- Herliansyah, M. K., P. Dewo dan Suyitno. 2010. Produksi Hydroxyapatite Bone Graft dari Bahan Baku Alami Lokal untuk Pengganti Bone Filler Import pada Aplikasi Biomedis. *Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat*. Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Hien, V. D., D. Q. Huong, dan P. T. N. Bich. 2010. Study of the Formation of Porous Hydroxyapatite Ceramics from Corals via Hydrothermal Process. *Journal of Chemistry*. 48(5): 591 - 596.
- Kehoe, S. 2008. Optimization of Hydroxyapatite (HAp) for Orthopaedic Application via the Chemical Precipitation Technique. *Tesis*. School of Mechanical and

Manufacturing Engineering. Dublin
City University.

- Muntamah. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (*anadara granosa*, sp). *Tesis*. Institut Pertanian Bogor (IPB). Bogor.
- Prabakaran, K., A. Balamurungan, dan S. Rajeswari. 2005. Development of Calcium Phosphate Based Apatite from Hens Eggshell. *Bulletin Mater Sciences*. 28(2): 115-119.
- Riyani E. 2005. Karakterisasi senyawa kalsium fosfat karbonat hasil presipitasi menggunakan XRD, SEM, dan EDXA pengaruh perubahan ion F dan Mg. *Skripsi* Departemen Fisika. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Tabah, Anton. 2010. Tingginya Kecelakaan Indonesia. *Republika Harian Berita*. Jakarta.
- Wu, S.H., H.C. Hsu, S.K. Hsu, Y.C. Chang, W.F. Ho. 2016. Synthesis of hydroxyapatite from eggshell powders through ball milling and heat treatment. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 4:85-90.