

Sintesis Hidroksiapatit dari Limbah Kulit Kerang Lokan (*Geloina expansa*) Dengan Metode Hidrothermal

Mohd Fazhlur Arrafiqie¹⁾, Yelmida Azis²⁾ dan Zultiniar²⁾

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

Laboratorium Material dan Korosi

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

*Email :fiqieafik@yahoo.com

ABSTRACT

Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ is a calcium phosphate compound which is bioactive ceramic material with high bioafinitas and the principal inorganic constituent of bones and teeth. Hydroxyapatite (HAp) materials used as bone implants, adsorbents and catalysts. In this research synthesis of hydroxyapatite can be made by using material which is rich of $CaCO_3$ like PCC lokan calm shell with a composition of 99.45% $CaCO_3$. PCC lokan calm shell which has calcium source was synthesized to HAp by hydrothermal process with varied times of the reaction (12 hours, 16 hours, 20 hours) and reaction temperature ($140^\circ C$, $160^\circ C$, $180^\circ C$). HAp synthesized result has been analyzed using X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of FTIR analysis, synthesis of HAp with hydrothermal method through precipitated calcium carbonate (PCC) showed the formation of hydroxyapatite in the presence of peaks PO_4^{3-} dan OH . The highest peak is obtained at reaction temperature $140^\circ C$ at reaction times of 12 hours, 16 hours, 20 hours. XRD diffraction results in hydroxyapatite get the highest purity obtained at temperature of $140^\circ C$ at time of 20 hour with a hexagonal crystal structure. The results of SEM-EDX analysis, show that the morphological form of agglomerates or clumping. The molar ratio of Ca / P of hydroxyapatite which is made from seashells waste through the PCC is 1,58.

Keywords: PCC Lokan Calm Shell, pH, Temperature, Hydroxyapatite, Hydrothermal Method.

1. PENDAHULUAN

Sebagai negara yang dikenal dengan sebutan Nusantara, Indonesia memiliki luas wilayah lautan yang jauh lebih besar dibanding daratan pantai dengan garis pantai sepanjang 81.000 Km. Wilayah pantai dan pesisir memiliki arti yang strategis karena merupakan wilayah interaksi/peralihan antara ekosistem darat dan laut yang memiliki sifat dan ciri yang unik dan mengandung produk biologi cukup besar. Wilayah pesisir merupakan ekosistem transisi yang dipengaruhi daratan dan lautan, salah satunya adalah ekosistem hutan mangrove. Secara ekonomi kawasan mangrove merupakan wilayah potensial bagi

masyarakat pesisir. Kawasan hutan mangrove dapat menghasilkan berbagai biota laut, salah satunya adalah kerang.

Propinsi Riau memiliki potensi yang cukup tinggi sebagai daerah penghasil kerang. Produksi kerang-kerangan di Propinsi Riau pada tahun 2010 mencapai 11.325 ton (DJPT, 2011). Perairan pantai yang menghasilkan kerang yaitu perairan pantai Selat Malaka di Kabupaten Bengkalis, Kabupaten Rokan Hilir dan perairan pantai Laut Cina Selatan di Kabupaten Indragiri Hilir. Salah satu hewan bivalvia yang bernilai ekonomis dan dikenal luas dikalangan masyarakat pantai laut daerah Riau, seperti Bengkalis dan Dumai adalah

kerang lokan (*Geloina expansa*) yang biasanya hidup dipantai hutan mangrove. Pada penelitian ini, penulis akan mencoba memanfaatkan kalsium dari limbah kulit lokan yang berasal dari daerah pesisir pantai propinsi Riau pada sintesis Hap. Berdasarkan data Statistik Perikanan Tangkap Indonesia, produksi kerang di Indonesia pada tahun 2010 mencapai 34.929 ton (DJPT, 2011). Produksi kerang-kerangan di Indonesia yang cukup besar tentunya akan menghasilkan limbah kulit kerang yang besar pula.

Senyawa hidroksiapatit (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah senyawa kalsium pospat yang merupakan material keramik bioaktif dengan bioafinitas tinggi. Selama ini hidroksiapatit sintetis diimpor dengan harga yang mahal, sekitar satu juta rupiah per gramnya (BPPT, 2007), padahal senyawa ini dapat disintesis dari bahan alam yang mudah didapat dan belum dimanfaatkan. Penelitian tentang sintesis senyawa hidroksiapatit menggunakan sumber kalsium dari bahan alam telah banyak dilakukan seperti dengan menggunakan kulit telur (Gergely *et al*, 2009; Hui *et al*, (2010)), batu kapur (Jamarun *et al*, 2009), kulit kerang darah (Azis *et al*, 2015a, 2015b; Muntamah, 2011) dan gipsum (Sedyono *et al*, 2008), dan lain-lain. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis hidroksiapatit dari kulit kerang lokan (*Geloina expansa*)

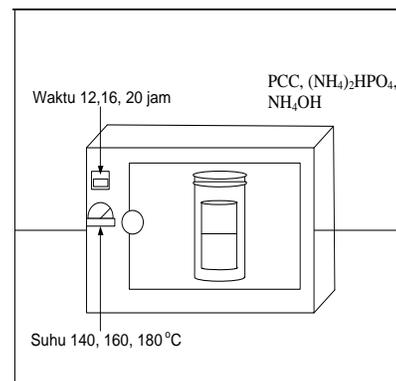
Metode sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dalam beberapa cara diantaranya adalah dengan metode basah, metode kering, presipitasi, sol gel, *mechanochemical*, dan hidrotermal. Pembuatan hidroksiapatit pada penelitian ini dilakukan melalui pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) menggunakan metode hidrotermal. Sintesis hidrotermal didefinisikan sebagai metode penumbuhan material (kristal) didalam air panas pada tekanan tinggi dimana temperatur reaksi dapat dinaikkan diatas titik didih air dan

pencapaian tekanan dari saturasi uap air (Manafi, 2009). Kelebihan dari metode ini adalah prosesnya sederhana, murah, dapat dilakukan dengan temperatur yang rendah 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. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan bahan yang digunakan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah erlenmeyer 2 liter, corong, kertas saring, gelas piala, cawan penguap, fessel hidrothermal, furnace, lumpang, timbangan analitik, hot plate, pH meter. Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rangkaian alat sintesis hidroksiapatit

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku limbah kulit kerang lokan (*Gelonia expansa*) sebagai sumber Ca yang di dapatkan dari limbah seafood di sekitar pantai SelatBaru, Bengkalis, HNO_3 2M, NH_4OH 33%, gas CO_2 , aquades dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99%.

2.2 Variabel Penelitian

Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran kulit kerang lokan yang telah halus 0,125-0.149 mm, rasio Ca/P=1,67 dan pH 11. Variabel berubah pada penelitian ini

adalah waktu reaksi 12, 16, 20 jam dan suhu reaksi 140, 160, 180°C.

2.3 Prosedur Penelitian

Kulit kerang lokan dibersihkan terlebih dahulu dan dijemur satu hari untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Kulit kerang lokanyang telah kering selanjutnya dihaluskan menggunakan lumpang dan diayak menggunakan ayakan 100-120 mesh untuk mendapatkan ukuran partikel kulit kerang rata-rata 0,125-0,15 mm

Kulit kerang lokan yang sudah dihaluskan hingga berukuran 0,125-0,15 mm selanjutnya dikalsinasi didalam *furnace* dengan suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan CaO. CaO hasil kalsinasi, dirubah menjadi PCC menggunakan metoda karbonasi. Proses karbonasi diawali dengan melarutkan CaO dengan larutan 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 110°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan.

Tahap sintesis hidroksiapatit dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ pada rasio Ca/P 1,67 dengan pH 11 menggunakan NH₄OH 33%. Proses pencampuran ini dilakukan didalam *vessel* hidrotermal dengan variasi waktu reaksi 12, 16, dan 20 jam dan pada variasi suhu operasi 140, 160 dan 180°C pada oven.

Tahap pemurnian dilakukan untuk memisahkan hidroksiapatit dari sisa reaktan dan air 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 110°C dan ditimbang hingga beratnya konstan.

2.4 Penafsiran Data

Data yang diperoleh pada analisa sampel baik menggunakan FTIR, XRD, dan SEM-EDX akan dibandingkan dengan hidroksiapatit yang telah dikomersialkan. Penentuan kondisi terbaik sintesis hidroksiapatit akan dilihat berdasarkan karakteristik hasil yang sesuai dengan karakteristik hidroksiapatit komersial melalui karakteristik FTIR, XRD, dan SEM-EDX

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakterisasi kulit kerang dan PCC dari Kulit Kerang Lokan

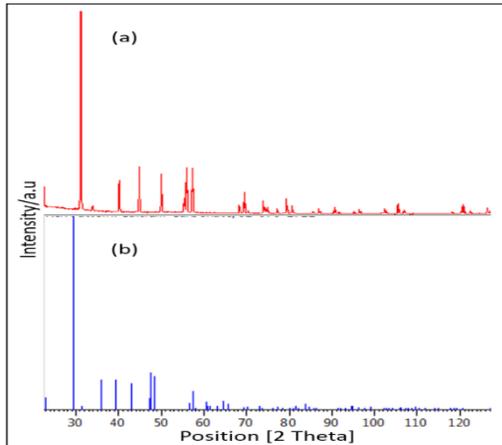
Pada penelitian ini hidroksiapatit di buat dari bahan baku kulit kerang lokan melalui jalur pembentukan PCC, dimana PCC kulit kerang lokan dimanfaatkan sebagai sumber kalsium dalam pembuatan hidroksiapatit. Tabel 3.1 merupakan hasil karakteristik menggunakan AAS pada kulit kerang lokan dan PCC kulit kerang lokan

Tabel 3.1 Karakteristik menggunakan AAS pada kulit kerang lokan dan PCC

Jenis Sampel	Parameter Uji	Nilai(%)	Metode Pengujian
Kulit Kerang	Total CaO	41.3	MIPK-7 (AAS)
	Total CaCO ₃	73.8	Calculation
PCC	Total CaO	62.3	MIPK-7 (AAS)
	Total CaCO ₃	95.5	Calculation

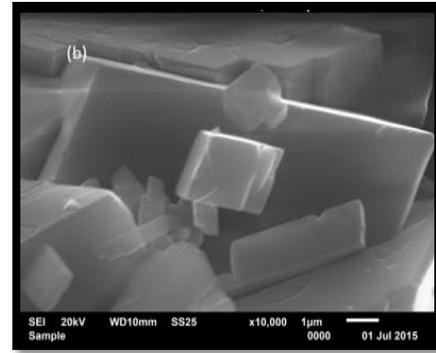
Hasil karakterisasi menggunakan AAS, total CaO yang diperoleh pada kulit kerang 41,4% dan total CaO pada PCC

62,3%. Hal ini membuktikan bahwa bahan PCC memiliki kadar CaO yang lebih tinggi dibandingkan kulit kerang lokan. Dari analisis sinar-X, diperoleh senyawa hasil sintesis berupa PCC dengan struktur calcite seperti ditampilkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Pola difraksi sinar-X (a) PCC dari kulit kerang (b) CaCO₃ (Calcite) standard

Dari perbandingan kedua pola difraksi sinar-X dapat dilihat puncak karakteristik kalsit dengan intensitas yang tinggi, pada sudut 2θ : 29,38 (100%); 35,95; 39,38; 47,48 dan 49,48, sangat cocok dengan pola difraksi CaCO₃ dari PCC. Analisis elemen dalam PCC berdasarkan data EDX, ditemukannya unsur Cu (0,55% berat) dalam PCC, diduga berasal dari bahan baku kulit kerang lokan. Dari data EDX, dapat disimpulkan bahwa kemurnian PCC dari kulit kerang mencapai 99%. Dari hasil analisis SEM, diketahui struktur PCC adalah jenis kalsit. Sabriye *et al* (2012) melaporkan, berdasarkan foto SEM, kalsit mempunyai bentuk persegi sedangkan aragonite berbentuk jarum. Hasil analisis SEM terhadap PCC dari kulit kerang, ditampilkan pada Gambar 3.2 (Perbesaran 10000x).



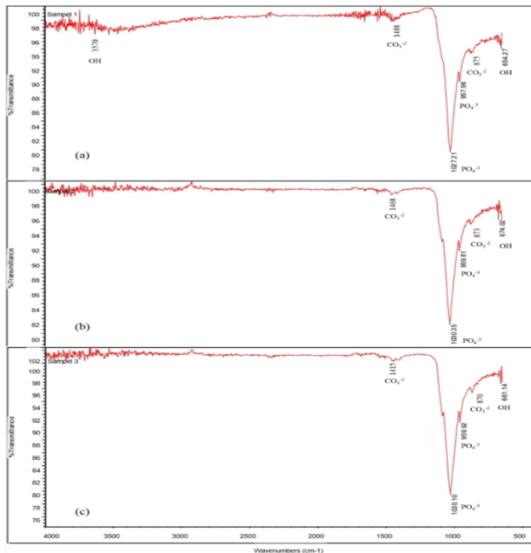
Gambar 3.2 Foto SEM PCC kulit kerang lokan (perbesaran 10000 x)

Berdasarkan analisis AAS, X-RD dan SEM-EDX, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis dari CaO kulit kerang lokan adalah PCC dengan jenis Kristal kalsit dengan kemurnian mencapai 99%.

3.2 Karakteristik Hap menggunakan FTIR

Pada analisis FTIR yang berfungsi mengidentifikasi gugus fungsi dalam sampel memperlihatkan gugus fungsi antara lain PO₄³⁻, OH⁻, dan CO₃²⁻ dalam range 4000 hingga 600 cm⁻¹. Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk HAp komersial yaitu gugus fosfat (PO₄³⁻) pada bilangan gelombang 964 cm⁻¹ dan 1156-1000 cm⁻¹, gugus hidroksil (OH⁻) pada bilangan gelombang 635 cm⁻¹ dan 3800-2600 cm⁻¹, gugus karbonat (CO₃²⁻) pada bilangan gelombang 1386 cm⁻¹, 1417 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, 1997 cm⁻¹, dan 2359 cm⁻¹, dan gugus hidrogen fosfat (HPO₄²⁻) pada bilangan gelombang 875 cm⁻¹ (Cimdina & Natalija, 2012).

Spektrum FTIR HAp yang disintesis pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.3 (dengan variasi waktu reaksi 12 sampai 20 jam, dan variasi suhu reaksi 140 - 180°C). Kehadiran PO₄³⁻ dan OH⁻ yang merupakan gugus fungsional dari HAp mengindikasikan adanya kandungan HAp pada senyawa hasil sintesis (Sadat-Shojai, 2009).



Gambar 3.3Spektrum FTIR HAp hasil sintesis , waktu reaksi 12 jam dengan variasi suhu(a)140°C (b)160°C (c)180°C

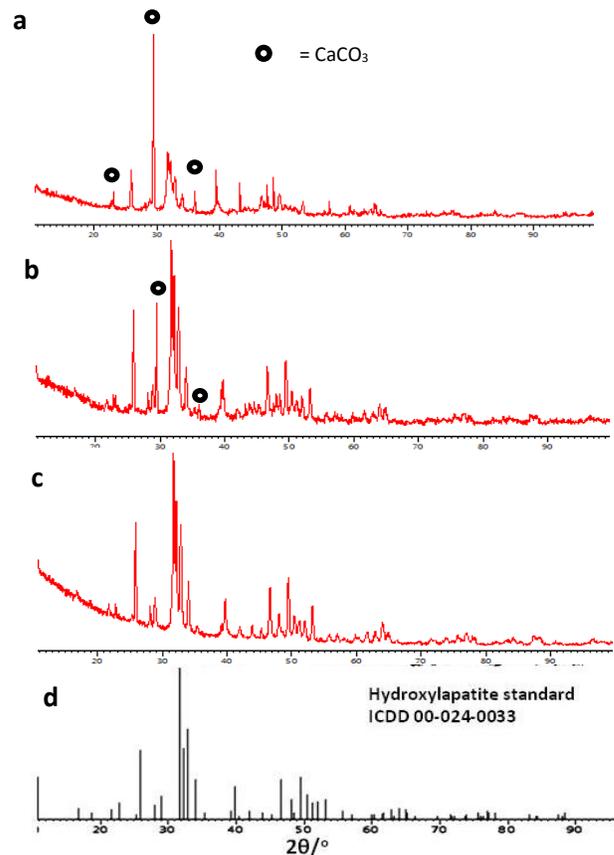
Gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang muncul dengan puncak yang lebih tajam, yang dapat mengindikasikan intensitas absorpsi yang lebih tinggi. Semakin tinggi intensitas absorpsi, semakin banyak kandungan PO_4^{3-} dan OH^- (Walendra, 2012). Stanciu dkk, (2007) menyatakan, semakin tajam puncak gugus PO_4^{3-} mengindikasikan pertumbuhan kristalinitas yang semakin baik, yang artinya HAp yang didapat semakin baik. Hasil analisis FTIR pada Gambar 4.4, menunjukkan bahwa pada waktu 12 jam dengan suhu 140°C dalam pembuatan HAp, memiliki puncak PO_4 dan OH^- yang lebih tajam dibandingkan pada waktu reaksi 12 jam dengan suhu reaksi 160°C dan 180°C.

Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa semakin meningkatnya waktu reaksi, puncak PO_4 yang diperoleh semakin tajam dan puncak CO_3 semakin tumpul. Azis, dkk (2015) menyatakan suhu berbanding terbalik terhadap waktu. Apabila digunakan kondisi operasi suhu rendah maka waktu yang digunakan harus lebih tinggi.

3.3 Karakteristik Hap dengan menggunakan XRD

Karakteristik FTIR menunjukkan adanya gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang menyatakan telah terbentuk senyawa apatit dan kondisi terbaik pada suhu reaksi 140°C yang diperoleh pada waktu 12, 16 dan 20 jam dengan puncak gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang dihasilkan lebih tajam.

Difraktogram sampel hidroksiapatit (Gambar 3.4) menunjukkan puncak hidroksiapatit memiliki pola yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisis XRD hidroksiapatit standar dari data JCPDS (*Committeon Powder Diffraction Standards*) .



Gambar 3.4 Difraktogram HAp hasil sintesis pada suhu 140°C, waktu reaksi a) 12, b)16 dan c)20 jam, d)HAp standard (ICDD 00-024-0033)

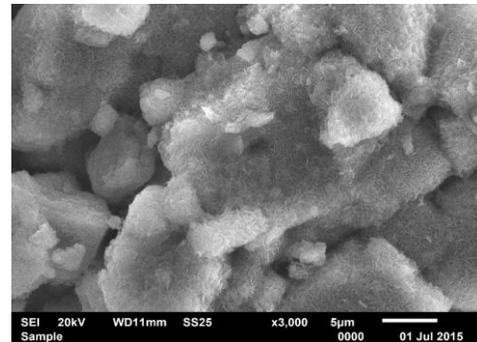
Difraktogram hidroksiapatit pada waktu 12 jam dan suhu 140°C, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 29,43°, 31,71°, 32,02°, 32,80, 39,41°. Fasa tertinggi yang muncul yaitu kalsium karbonat. Ketika waktu dipersingkat menjadi 12 jam, pembentukan hidroksiapatit belum sempurna, dan diperoleh pola spektrum XRD dengan intensitas yang berbeda dengan hidroksiapatit standar (ICDD 00-024-0033). Difraktogram hidroksiapatit pada waktu 16 jam dan suhu 140°C puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,66°, 32,12°, 29,41°, 32,78°. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit tetapi masih terdapat kalsium karbonat berupa karbonatapatit, dimana terjadi substitusi ion OH dan ion karbonat dan kalsit. Ishikawa (2010) menjelaskan, bahwa kisi-kisi apatit sangat toleran terhadap substitusi. Substitusi dapat terjadi karena pengaruh suhu, atau waktu reaksi.

Pembentukan hidroksiapatit dengan struktur yang lebih murni atau dalam bentuk kristal tunggal monoklinik butuh waktu yang lebih panjang. Xu et al (2001) melaporkan pembentukan hidroksiapatit yang lebih murni tanpa tercampur dengan fase kalsit atau aragonit dari coral butuh waktu sampai 17 hari. Sementara itu, difraktogram hidroksiapatit pada waktu 20 jam dan suhu 140°C, puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 31,69°, 32,14°, 32,78°, 25,86°, 34,01°. Pola difraksi sinar-X pada waktu 20 jam dan suhu 140°C senyawa apatit sangat mirip dengan hidroksiapatit standar (ICDD 00-024-0033) dan tidak ditemukan fase kristalin lainnya. Bahkan diperoleh puncak - puncak karakteristik senyawa hasil sintesis intensitasnya sangat cocok dengan standar hidroksiapatit, pada sudut 2θ : 25,9°, 31,7°, dan 32,9°. Berdasarkan puncak-puncak yang muncul dari XRD

tersebut dapat disimpulkan bahwa kondisi terbaik pada suhu reaksi 140°C dan pada waktu 20 jam dengan hidroksiapatit yang dihasilkan lebih murni dibandingkan dengan suhu 140°C dan waktu 12, 16 jam.

3.4 Karakteristik HAp dengan menggunakan SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada waktu 20 jam dan suhu 140°C dilakukan analisis menggunakan SEM yang ditampilkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5 Foto SEM sampel HAp hasil sintesis pada waktu 20 jam suhu 140°C pembesaran 3000 X.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa morfologi berupa agglomerat atau penggumpalan. Hal ini sesuai dengan yang pernah diteliti oleh Hui dkk, (2010), dimana partikel yang diamati mengalami agglomerat. Juga dipertegas oleh Suryadi (2011), bahwa kristalit dari HAp cenderung membentuk agglomerat dengan rata-rata ukuran kristalnya berada pada rentang 15-50 nm.

Kandungan unsur dalam hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dapat dianalisis dari data EDX. Untuk hidroksiapatit yang disintesis pada suhu 140°C dan waktu 20 jam. Rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang di buat dari limbah kulit kerang lokan melalui jalur PCC adalah 1,58. Rasio molar Ca/P yang diperoleh sedikit

lebih rendah dari rasio stoikiometrik hidroksiapatit murni yaitu 1,67.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

4.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah :

1. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit kerang lokan melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan waktu 20 jam, dibandingkan dengan waktu 12 dan 16 jam.
2. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku limbah kulit kerang lokan melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan suhu 140°C, dibandingkan dengan suhu 160°C dan 180°C.
3. Sintesis hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dari kulit kerang, Struktur kristal hidroksiapatit berbentuk heksagonal, ukuran kristal 46,12 nm dengan kemurnian 100%.
4. Dari analisa FTIR, pada tiap sampel terdapat gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel. Terbentuknya puncak-puncak utama HAp pada data XRD yang sesuai dengan data JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) telah memperkuat kebenaran terbentuknya HAp.

4.2 Saran

Sintesis Hidroksiapatit melalui pembentukan PCC dari limbah kulit kerang lokan (*Geloina expansa*) dengan proses hidrotermal, memberikan hasil yang cukup bagus. Sumber kalsium untuk sintesis HAp sangat beragam dan melimpah di sekitar kita. Dari hasil penelitian yang diperoleh, peneliti menyarankan untuk menggunakan sumber kalsium lain seperti limbah kulit telur atau batu kapur. Proses lain untuk sintesis HAp melalui pembentukan PCC juga dapat

menjadi pilihan bagi peneliti selanjutnya seperti proses sol gel atau precipitasi.

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.
- Arief, S. dan N. Jamarun, 2009, "Studi Pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari Batu Kapur Alam Sumatera Barat", Penelitian Hibah Strategis Nasional.
- Azis, Y., N. Jamarun., S. Arief dan H. Nur. 2015. Facile Synthesis of Hydroxyapatite Particles from Cockle Shells (*Anadara granosa*) by Hydrothermal Method. *Journal of Chemistry*, 31(2).
- Azis, Y., Zultiniar, N. Jamarun dan S. Arif. 2014. Sintesis Hidrotermal Bio-Keramik Hidroksiapatit dari Terumbu Karang Sumatera Barat. Prosiding SEMIRATA 2014 Bidang MIPA BKS-PTN Barat: 222.
- Balamurugan, A., J. Michel, J. Faure, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. L. Maquin, dan G. Balossier. 2006. Synthesis and Structural Analysis of Sol Gel Derived Stoichiometric Monophasic Hydroxyapatite. *Ceramics – Silikat*, 50 (1): 27-31.
- Barka, N., Q. Samir, A. Ali, N. Abederrahman, dan A. Yhya. 2008. Adsorption of Disperse Blue SBL Dye by Synthesized Poorly Crystalline Hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences*, 20: 1268–1272.
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Kalsium Sulfate Hemihydrate. *American Journal of Biomedical Sciences*, 4(1): 50-59.
- Dahlan, K., Prasetyanti, F., dan Y. W. Sari, 2009. Sintesis Hidroksiapatit dari Kulit

- Telur Menggunakan Dry Metode. *Jurnal Biofisika*, 5(2): 71-78.
- Dahlan, K., S.U. Dewi, A. Nurlaila, D. Soejoko, 2012, "Synthesis and Characterization of Calcium Phosphate/Chitosan Composites", *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* Vol: 12, 01
- Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. 2011. *Statistika Perikanan Tangkap Indonesia 2010*. Kementerian Perikanan Dan Kelautan Indonesia. Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. Jakarta.
- Dorohkin, S. V. 2011. Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics. *Journal of Functional Biomaterials*, 1(1): 22-107.
- Elliott, J.C., R. M. Wilson and S.E.P. Dowker, 2002, "Apatite Structures", JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002, *Advances in X-ray Analysis*, 45.
- Erfina, E., 2009, Pemanfaatan Kalsium Oksida (CaO) Kulit Kerang Jenis Remis dan Lokan Sebagai Bahan Pengganti Sebagian Semen pada Beton, *Jurnal, Fakultas MIPA Universitas Bengkulu, Bengkulu*.
- Ferraz, M. P., F. J., dan C. M. Manuel. 2004. Hydroxyapatite Nanoparticles : A Review of Preparation Methodologies. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*: 74-80.
- Garcia, B., G. Gonzalez, F. Ocanto dan C. F. Linares. 2012. CoMo/Zn-Hydroxyapatites as Catalysts for the Hydrodesulfurization Reaction of Thiophene. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19: 403-408.
- Gergely, G., F. Weber, I. Lukács, A. L. Tóth, Z. E. Horváth, J. Mihály, dan C. Bala'zsi. 2010. Preparation and Characterization of Hydroxyapatite from Eggshell. *Journal of Ceramics International*, 36: 803-806.
- Ghangui, H. 2007. Immobilization Studies and Biochemical Properties of Free and Immobilized *Rhizopus Oryzae* Lipase onto CaCO_3 . *Gargouri Biochemical Engineering Journal*, 37: 34-41.
- Gomes, J. F. G., 2008. An Investigation of the Synthesis Parameters of the Reaction of Hydroxyapatite Precipitation in Aqueous Media. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- Grenoble, D. E. J. L., K. L. Kaltz, R. S. Dunn, K. L. Gilmore dan Murty. 1972. The Elastic Properties of Hard Tissues and Apatites. *Journal of Biomedical Material*, 6: 221-223.
- 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.
- Hui, P., S. L. Meena, G. Singh, R. D. Agarawal, dan S. Prakash. 2010. Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 9(8): 683-692.