

Sintesis Hidroksiapatit dari *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Kulit Telur Ayam Melalui Proses Hidrotermal

Muhammad Yahya¹⁾, Yelmida Azis²⁾ dan Zultiniar²⁾

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

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

*Email : mhd.yahya16@gmail.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 chicken's egg shell with a composition of 99,45% $CaCO_3$. PCC chicken's egg shell which has calcium source was synthesized to HAp by hydrothermal process with varied of ratio Ca/P (1,57;1,67;1,77) 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 carbonat (PCC) showed the formation of hydroxyapatite in the presence of peaks PO_4^{3-} dan OH. The highest peak is obtained at reaction temperature $140^\circ C$ with ratio Ca/P 1,57 and reaction temperature $160^\circ C$ with ratio Ca/P 1,67. XRD diffraction results in hydroxyapatite get the highest purity obtained at temperature of $160^\circ C$ at ratio 1,67 with a hexagonal crystal structures. 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 chicken's egg shell through the PCC is 1,69.

Keywords: PCC Chicken's Eggs Shell, pH, Temperature, Hydroxyapatite, Hydrothermal Method.

1. PENDAHULUAN

Kulit telur merupakan limbah yang tersedia cukup banyak dan pada saat ini belum dimanfaatkan secara maksimal (Asip dkk., 2008). Sebagai gambaran, produksi telur ayam di Indonesia pada tahun 2013 sebesar 1.702.773 ton. Jika rata-rata berat telurnya 60 gram maka kulit telur yang dihasilkan dalam setahun adalah 154.952 ton. Berat itu setara dengan 145.655 ton Kalsium karbonat, 1.550 ton Magnesium karbonat dan 1.550 ton Kalsium fosfat (Dirjen Peternakan dan Kesehatan Hewan, 2014). Untuk daerah Riau, produksi telur ayam pada tahun 2014 mencapai 1.627 ton.

Artinya, kulit telur yang dihasilkan mencapai 148 ton (Direktorat Jendral Peternakan, 2015).

Selama ini, hanya sebagian kecil dari kulit telur yang dimanfaatkan untuk kerajinan tangan dan sisanya terbuang begitu saja menjadi limbah. Kulit telur diketahui mengandung senyawa kalsium karbonat ($CaCO_3$) \pm 94%. Oleh karena itu, pemanfaatan kulit telur yang sangat melimpah jumlahnya sebagai *raw material* pada pembuatan material yang memerlukan kalsium tinggi seperti hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), merupakan usaha yang cukup relevan, guna meningkatkan nilai

ekonomi kulit telur dan mengurangi beban lingkungan (Jasinda, 2013).

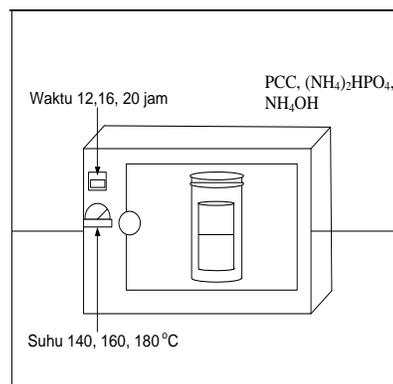
Senyawa hidroksiapatit (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adalah senyawa kalsium pospat yang merupakan material keramik bioaktif dengan bioafinitas tinggi. Selama ini hidroksiapatit sintetis diimpor dengan harga yang mahal, sekitar satu juta rupiah per gramnya (BPPT, 2007), padahal senyawa 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 telur ayam ras.

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, vessel hidrotermal, 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 kulit telur ayam ras sebagai sumber Ca yang di dapatkan dari limbah pabrik pembuatan roti di Pekanbaru, 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 telur ayam yang telah halus 0,125-0,149 mm, waktu reaksi 16 jam dan pH 11. Variabel berubah pada penelitian ini adalah rasio Ca/P yang digunakan 1,57, 1,67, 1,77 dan suhu reaksi 140, 160, 180°C.

2.3 Prosedur Penelitian

Kulit telur ayam dibersihkan terlebih dahulu dan dijemur satu hari untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Kulit telur ayam yang 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 telur ayam yang sudah dihaluskan selanjutnya dikalsinasi di dalam *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 dengan variasi rasio Ca/P 1,57; 1,67; dan 1,77 pada kondisi pH 11 yang diatur menggunakan NH₄OH 33%. Proses sintesis dilakukan menggunakan *vessel* hidrotermal yang ditempatkan di dalam oven selama 16 jam dengan memvariasikan suhu operasi pada 140, 160 dan 180°C.

Tahap pemurnian dilakukan untuk memisahkan hidroksiapatit dari sisa reaktan dengan aquadest 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.

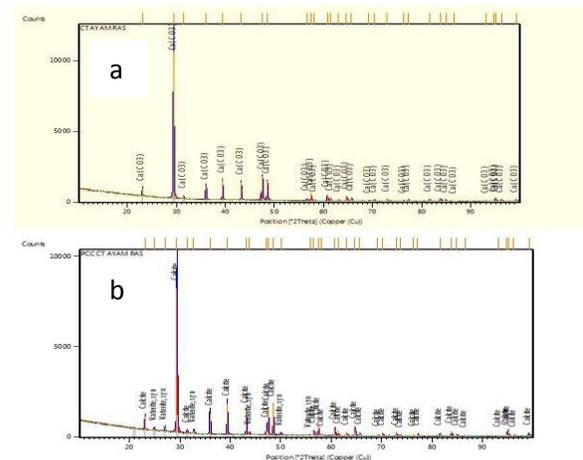
2.4 Penafsiran Data

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

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Karakterisasi Kulit Telur Ayam dan PCC dari Kulit Telur Ayam

Pada penelitian ini hidroksiapatit di buat dari bahan baku kulit telur ayam melalui jalur pembentukan PCC, dimana PCC kulit telur ayam dimanfaatkan sebagai sumber kalsium dalam pembuatan hidroksiapatit. Gambar 3.1 menunjukkan difraktogram kulit telur ayam ras yang sudah dihaluskan dan PCC dari kulit telur ayam ras.



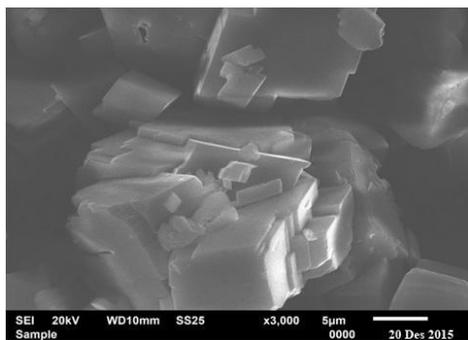
Gambar 3.1 Difraktogram Kulit Telur Ayam yang Dihaluskan (a) dan PCC dari kulit telur (b)

Derajat kristalisasi CaCO₃ dapat dilihat melalui puncak-puncak intensitas yang muncul dari karakterisasi XRD. Kulit Telur Ayam yang sudah dihaluskan pada Gambar 3.1(a) memperlihatkan puncak CaCO₃ dengan intensitas tertinggi terdapat pada

sudut 2θ : $29,4^{\circ}$, $39,4^{\circ}$, $43,1^{\circ}$, $47,5^{\circ}$, $48,5^{\circ}$.

CaCO_3 yang dihasilkan dengan kristalinitas sebesar 78%. Pengukuran derajat kristalinitas diperoleh langsung dari program karakterisasi XRD. Fasa tertinggi yang muncul pada 2θ sebesar $29,4^{\circ}$ merupakan kalsium karbonat dengan bentuk kalsit sama dengan yang ditemukan pada PCC. PCC telur ayam ras pada Gambar 3.1(b) memperlihatkan puncak CaCO_3 dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $29,38^{\circ}$, $39,38^{\circ}$, $48,48^{\circ}$. CaCO_3 yang dihasilkan dengan kristalinitas yang meningkat menjadi 82%.

Analisis elemen dalam PCC berdasarkan data EDX, ditemukannya unsur Cu (0,55% berat) dalam PCC, diduga berasal dari bahan baku kulit telur ayam. Dari data EDX, dapat disimpulkan bahwa kemurnian PCC dari kulit telur 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 3000x).



Gambar 3.2 Foto SEM PCC kulit telur ayam (perbesaran 3000 x)

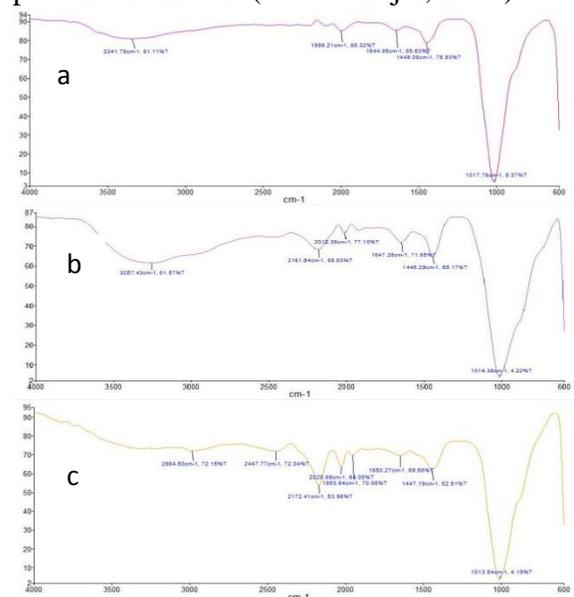
Berdasarkan analisis, X-RD dan SEM-EDX, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis dari CaO kulit telur ayam

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 PO_4^{3-} , OH^- , dan CO_3^{2-} dalam *range* 4000 hingga 600 cm^{-1} . Gugus fungsi yang teramati pada FTIR untuk HAP komersial yaitu gugus fosfat (PO_4^{3-}) pada bilangan gelombang 964 cm^{-1} dan $1156\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, gugus hidroksil (OH^-) pada bilangan gelombang 635 cm^{-1} dan $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, gugus karbonat (CO_3^{2-}) pada bilangan gelombang 1386 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1997 cm^{-1} , dan 2359 cm^{-1} , dan gugus hidrogen fosfat (HPO_4^{2-}) 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 rasio Ca/P 1,57 sampai sampai 1,77, dan variasi suhu reaksi $140\text{ - }180^{\circ}\text{C}$). Kehadiran PO_4^{3-} dan OH^- yang merupakan gugus fungsional dari HAP mengindikasikan adanya kandungan HAP pada hasil sintesis (Sadat-Shojai, 2009)



Gambar 3. Karakteristik Hap menggunakan FTIR pada temperatur 140^o C (a) rasio Ca/P 1,57 (b) rasio Ca/P 1,67 (c) rasio Ca/P 1,77

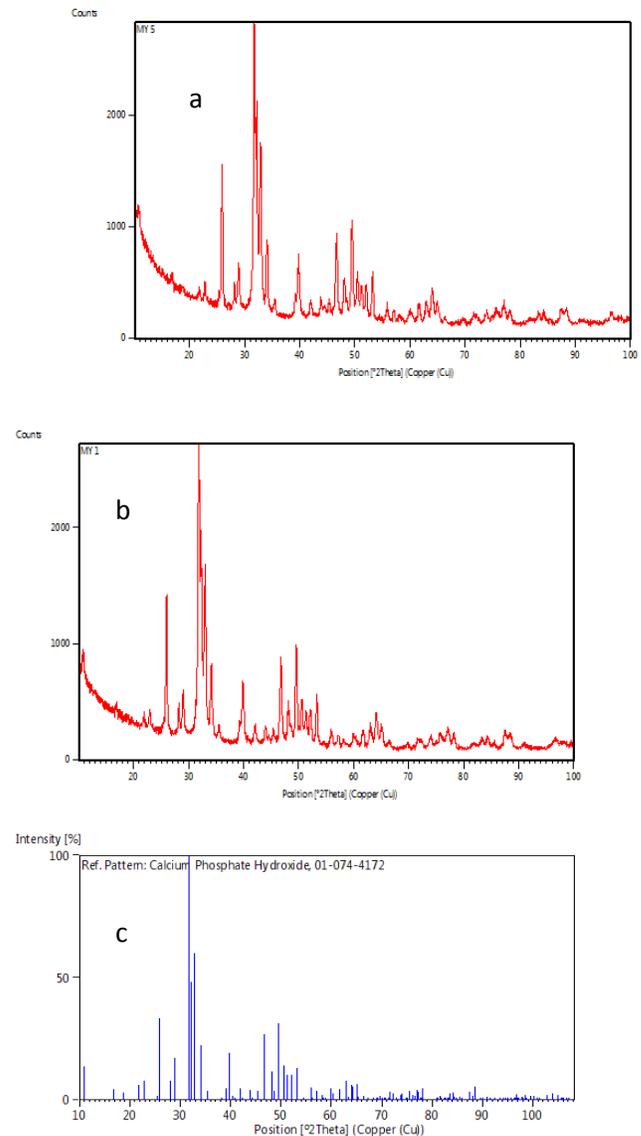
Pada sampel dengan rasio Ca/P 1,57 suhu 140^o C gugus PO₄³⁻ dengan intensitas yang tinggi muncul pada panjang gelombang 1449,08 dan 1017,76 cm⁻¹ (Gambar 3.3 a). Pada sampel dengan rasio Ca/P 1,67 suhu 140^o C gugus PO₄³⁻ dengan intensitas yang tinggi muncul pada panjang gelombang 1446,20 dan 1014,36 cm⁻¹ (Gambar 3.3 b), sementara pada sampel dengan rasio Ca/P 1,67 suhu 140^o C gugus PO₄³⁻ dengan intensitas yang tinggi muncul pada panjang gelombang 2172,41 dan 1013,54 cm⁻¹ pada (Gambar 3.3 c). Kehadiran PO₄³⁻ dan OH⁻ yang merupakan suatu gugus fungsional dari hidroksiapatit mengindikasikan adanya kandungan hidroksiapatit pada sampel [Sadat-shojai, 2009]. Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa semakin meningkatnya waktu reaksi, puncak PO₄ yang diperoleh semakin tajam dan puncak CO₃ 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 PO₄³⁻ dan OH⁻ yang menyatakan adanya HAp dan kondisi terbaik pada suhu 140^o C rasio Ca/P 1,57 dan suhu 160^o C rasio Ca/P 1,67 dengan puncak gugus PO₄³⁻ dan OH⁻ yang dihasilkan lebih tajam dan puncak gugus CO₃²⁻ dengan kondisi lainnya.

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*).



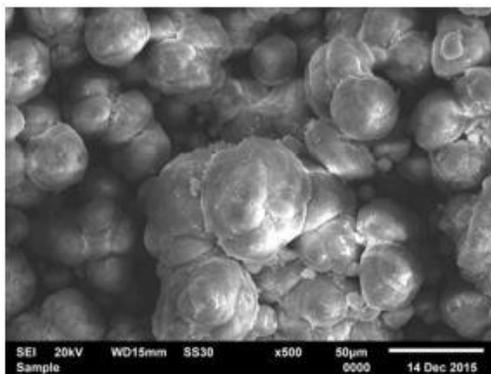
Gambar 3.4 Karakteristik menggunakan XRD dari pada variasi (a) 140^o C rasio Ca/P 1,57 (b) 160^o C rasio Ca/P 1,67 (c) XRD hidroksiapatit JCPDS

Difraktogram hidroksiapatit pada suhu 140^o C dan rasio Ca/P 1,57 (Gambar 4.5a), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : 25,87^o, 31,69^o, 32,15^o, 32,81^o, 32,93^o dan kristalinitas sebesar

80%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu hidroksiapatit. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki berupa kalsium karbonat. Difraktogram hidroksiapatit pada suhu 160°C dan rasio Ca/P 1,67 (Gambar 4.5b), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $25,99^{\circ}$, $31,82^{\circ}$, $32,24^{\circ}$ dan $33,00^{\circ}$ dimana kristalinitas meningkat menjadi 80%.

3.4 Karakteristik HAp dengan menggunakan SEM-EDX

Untuk mengetahui morfologi dari senyawa hidroksiapatit hasil sintesis pada rasio Ca/P 1,67 dan suhu 160°C dilakukan analisis menggunakan SEM yang ditampilkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5 Foto SEM sampel HAp hasil sintesis pada rasio Ca/P 1,67 dan suhu 160°C pembesaran 500 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 rasio Ca/P 1,67. Rasio molar Ca/P hidroksiapatit yang di buat dari kulit telur ayam ras melalui jalur PCC adalah 1,69. Rasio molar Ca/P yang diperoleh sedikit lebih tinggi 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 kulit telur ayam ras melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan rasio Ca/P 1,67, dibandingkan dengan rasio Ca/P 1,57 dan 1,77.
2. Sintesis hidroksiapatit dengan bahan baku kulit telur ayam ras melalui jalur PCC memberikan hasil terbaik dengan suhu 160°C , dibandingkan dengan suhu 140°C dan 180°C .
3. Sintesis hidroksiapatit melalui jalur pembentukan PCC dari kulit telur, Struktur kristal hidroksiapatit berbentuk heksagonal, ukuran kristal 41,96 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 kulit telur ayam ras 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 batu kapur. Proses lain untuk sintesis HAp melalui pembentukan PCC juga dapat menjadi pilihan bagi peneliti selanjutnya seperti proses sol gel atau presipitasi.

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 Particels 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 Jendral Peternakan dan Kesehatan Hewan. 2014. *Produksi Telur Unggas dan Susu Sapi Menurut Provinsi 2011-2013*. Jakarta. Indonesia.
- Direktorat Jendral Peternakan. 2015. *Produksi Telur Ayam Ras Menurut Provinsi 2010-2014*. Jakarta. Indonesia.
- 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.
- 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.
- Ghamgui, 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.
- Jasinda. 2013. *Pembuatan dan Karakteristik Adsorben Cangkang Telur Bebek yang Diaktivasi Secara Termal*. Skripsi. Universitas Sumatra Utara: Medan.