

Sintesis Hidroksiapatit melalui *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) Cangkang Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal pada Variasi pH dan Waktu Reaksi

Ari Wibowo Harahap, Zuchra Helwani, Zultiniar, Yelmida
Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
Bowo_cappelow@yahoo.co.id

ABSTRACT

Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ is a calcium phosphate compound which is a bioactive ceramic material with high bioafinitas, used as bone implants, adsorbents and catalysts. Synthesis of hydroxyapatite can be made by using material which is rich of $CaCO_3$ like PCC blood calm shell with a composition of 95.5% $CaCO_3$. In this research, PCC blood calm shell which has calcium source was synthesized to HAp by hydrothermal process. pH of the reaction (10, 11, 12) and time reaction (22,24,26 hours) was be varied. The outcome of synthesis was characterized by using FTIR, XRD, SEM. The results of FTIR analysis, synthesis of HAp with hydrothermal method showed the formation of hydroxyapatite in the presence of peaks PO_4^{3-} dan OH. The highest peak is obtained at pH 10,11,12 at time reaction of 26 hours. XRD diffraction results in hydroxyapatite get the highest crystallinity at pH 12 at time reaction 26 hours with a hexagonal crystal structure and produce a more pure hydroxyapatite. SEM results showed morphology with clots and irregular round shape.

Keywords : PCC blood calm shell, pH, time reaction, hydroxyapatite, hydrothermal method.

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara dengan wilayah kelautan yang cukup luas. Pemanfaatan sumber daya perairan Indonesia sampai saat ini pada umumnya hanya sebatas konsumsi daging hewan laut seperti ikan, udang, dan binatang laut lainnya, sementara untuk limbah yang dihasilkan masih belum termanfaatkan secara optimal. Salah satunya adalah limbah cangkang kerang, padahal limbah cangkang kerang memiliki sumber kalsium yang besar sekitar 98% [Muntamah, 2011]. Produksi kerang - kerangan di Indonesia yang cukup besar tentunya akan menghasilkan limbah cangkang kerang yang besar pula. Berdasarkan data Statistik Perikanan Tangkap Indonesia, produksi kerang di Indonesia pada tahun 2010 mencapai 34.929 ton dimana jenis kerang darah merupakan komoditas utama dengan jumlah produksi mencapai 34.482 ton [DJPT, 2011].

Propinsi Riau merupakan salah satu daerah yang memiliki potensi penghasil kerang yang cukup tinggi. Berdasarkan data Statistik Perikanan Tangkap Indonesia, produksi kerang-kerangan di propinsi Riau pada tahun 2010 mencapai 11.325 ton dimana jenis kerang darah merupakan komoditas utama dengan jumlah produksi 11.014 ton [DJPT, 2011]. Produksi kerang darah di propinsi Riau mulai dari tahun 2010 hingga 2012.

Hidroksiapatit (HAp) merupakan salah satu alternatif pemanfaatan limbah cangkang kerang yang melimpah jumlahnya. Selama ini hidroksiapatit sintesis diimpor dengan harga yang mahal, yaitu sebesar satu juta rupiah per gramnya [Muntamah, 2011], padahal senyawa ini dapat disintesis dari bahan alam yang mudah didapat dan belum termanfaatkan secara maksimal seperti cangkang kerang sehingga harganya relatif murah.

Hidroksiapatit (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, merupakan mineral utama yang ditemukan dalam tulang dan gigi. Sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan menggunakan bahan kimia murni, bahan alam (seperti batu kapur) atau biomaterial (kulit kerang, terumbu karang, tulang, kulit telur) yang mengandung kalsium. Aplikasi utama hidroksiapatit sintetis saat ini adalah sebagai keramik biokompatibel yang dapat berkontak dengan jaringan tulang (*bone tissue*) dan sebagai *coating* (pelapis) pada implan tulang ke dalam tubuh manusia [Muntamah, 2011].

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 pada temperatur yang rendah dan memberikan perolehan yang tinggi (>90%) [Bingol, dkk, 2012; Hui, dkk, 2010; Hien, dkk, 2010]. Selain itu sintesis senyawa hidroksiapatit dengan metode hidrotermal menghasilkan partikel dengan kristalinitas tinggi, kemurnian tinggi dan distribusi partikel yang homogen [Agustinus, 2009].

PCC (*precipitated calcium carbonate*) adalah produk pengolahan material alam yang mengandung kalsium karbonat yang dihasilkan dari proses presipitasi dengan kemurnian yang tinggi. Sintesis melalui pembentukan PCC memberikan hasil yang lebih murni, karena dalam pembentukan HAp hampir selalu ditemukan senyawa apatit lain seperti *dicalcium phosphate*, *dibasic phosphate*, *tricalcium phosphate* dan beberapa fase *amorph* dari *calcium phosphate* [Bingol, 2012; Hien, 2010; Hui, 2010].

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang diperlukan adalah limbah cangkang kerang darah yang diperoleh dari usaha kecil-menengah Panam/Pekanbaru, HNO_3 2M, NH_4OH pekat, Gas CO_2 , Aquades, dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan adalah corong, kertas saring, gelas piala, cawan penguap, reactor *hydrothermal*, *furnace*, *oven*, *Stirer*, ayakan 100 dan 120 mesh, lumpang, timbangan analitik, *hot plate*, pipet tetes, labu ukur, gelas ukur, pH meter, alat FTIR, XRD dan SEM.

Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap terdiri dari : ukuran serbuk cangkang kerang darah 100-120 mesh, rasio Ca/P pada PCC/ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 1,67 mol, suhu reaksi 180°C . Sedangkan variabel berubah terdiri dari : pH pencampuran reaktan [PCC dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$] dengan penambahan NH_4OH adalah 10, 11, 12, waktu reaksi 22, 24 dan 26 jam.

Prosedur Penelitian

1. Tahap pembuatan PCC

Limbah cangkang kerang darah dibersihkan, dijemur satu hari untuk menghilangkan kadar air pada proses pembersihan. Selanjutnya dihaluskan menggunakan lumpang dan diayak menggunakan ayakan +100 dan -120 mesh untuk mendapatkan ukuran partikel cangkang kerang rata-rata 100 mesh.

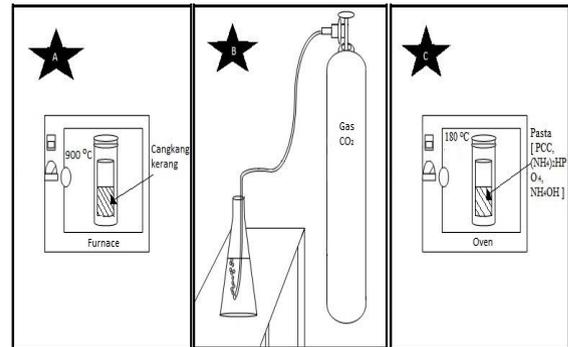
Sampel ditimbang 0,1025 gram, lalu ditambah 10 ml asam nitrat pekat. Sampel didestruksi pada suhu 100°C selama 1 jam, diangkat dan didinginkan. Larutan dimasukkan dalam labu ukur 100 ml dan dibilas dengan air suling, kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrometer AAS dan XRD.

Cangkang kerang 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 *stirer* 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 (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.

2. Tahap pembuatan Hidroksiapatit

Tahap sintesis hidroksiapatit mengacu pada Hien dkk (2010), dilakukan dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ pada rasio Ca/P 1,67 dengan variasi pengaturan pH campuran sebesar 10, 11, 12 menggunakan NH₄OH pekat. Proses pencampuran ini dilakukan didalam reaktor *hydrothermal* dengan suhu operasi dijaga konstan 180 °C pada oven dan pada variasi waktu reaksi 22, 24 dan 26 jam. Selanjutnya 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 pada suhu 110°C dan ditimbang hingga beratnya konstan.



Gambar 1. Rangkaian alat proses, A (kalsinasi), B (presipitasi), C (sintesis hidroksiapatit)

3. Hasil dan Pembahasan

Karakteristik Kerang Darah dan PCC

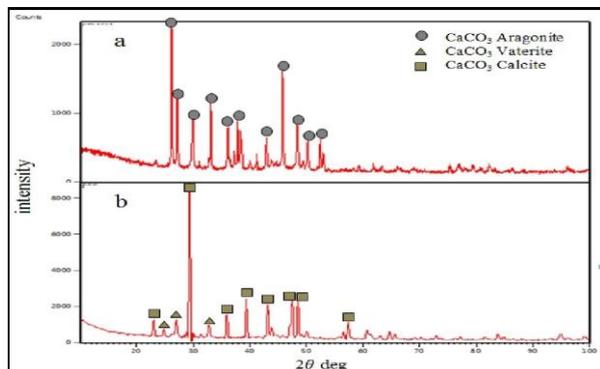
HAp dibuat dari bahan baku PCC cangkang kerang darah, dimana PCC cangkang kerang darah ini dimanfaatkan sebagai sumber kalsium dalam pembuatan HAp. Tujuan membuat PCC cangkang kerang darah sebagai bahan baku adalah untuk menghilangkan senyawa organik lainnya dan mendapatkan kalsium karbonat dengan bentuk kristal *calcite* yang lebih stabil terhadap suhu dibandingkan bentuk kristal *vaterite* dan *aragonite* [Rhome, 2012].

Tabel 1. Karakteristik menggunakan AAS pada cangkang kerang darah dan PCC

| Jenis Sampel | Parameter Uji | Nilai (%) |
|-----------------|------------------------|-----------|
| Cangkang Kerang | Total Ca | 30,6 |
| | Total CaO | 42,9 |
| PCC | Tara CaCO ₃ | 76,6 |
| | Total CaO | 53,5 |
| | Tara CaCO ₃ | 95,5 |

Hasil karakterisasi menggunakan AAS, total CaO yang diperoleh pada cangkang kerang 42,9% dan total CaO pada PCC 53,5%. Hal ini menunjukkan bahwa bahan PCC memiliki kadar CaO yang lebih tinggi dibandingkan cangkang kerang darah. Untuk melihat lebih detail kemurnian PCC dilakukan karakteristik terhadap cangkang kerang darah dan PCC dengan menggunakan analisa XRD. Tujuan membuat PCC cangkang kerang darah sebagai bahan baku adalah untuk menghilangkan senyawa organik lainnya dan mendapatkan kalsium karbonat

dengan bentuk kristal *calcite* yang lebih stabil terhadap suhu dibandingkan bentuk kristal *vaterite* dan *aragonite* [Rhome, 2012].

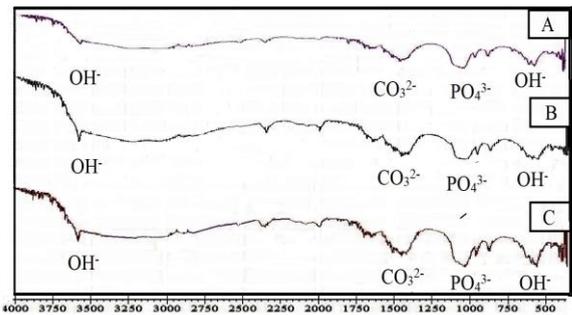


Gambar 2. a (Difraktogram Cangkang Kerang Darah yang Dihaluskan) dan b (PCC)

Cangkang kerang darah yang sudah dihaluskan pada Gambar 4.1(a) memperlihatkan puncak CaCO_3 dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $26,1^\circ$, $27,18^\circ$, $45,8^\circ$, $33,08^\circ$, $37,83^\circ$. CaCO_3 yang dihasilkan dengan kristalinitas sebesar 74%. Pengukuran derajat kristalinitas diperoleh langsung dari program karakterisasi XRD. Fasa tertinggi yang muncul pada 2θ sebesar $26,1^\circ$ merupakan kalsium karbonat dengan bentuk kristal *aragonite* dan struktur kristal *orthorhombic*. Sementara itu PCC cangkang kerang darah pada Gambar 4.1(b) memperlihatkan puncak CaCO_3 dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $29,37^\circ$, $39,42^\circ$, $48,49^\circ$, $47,54^\circ$, $43,11^\circ$. CaCO_3 yang dihasilkan dengan kristalinitas yang meningkat sebesar 93%.

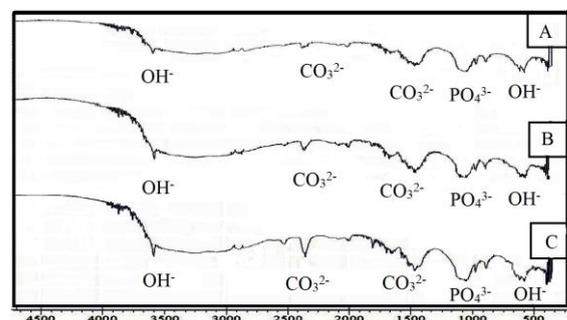
Karakteristik Hidroksiapatit

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 $3700\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, 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].



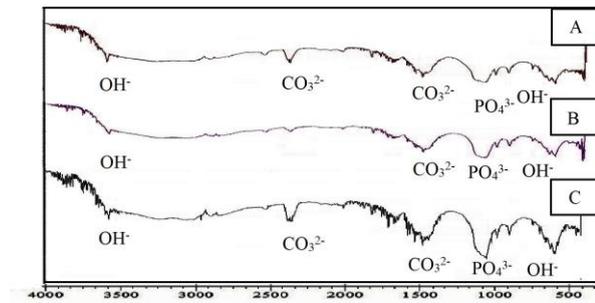
Gambar 3. Spektrum FTIR HAP hasil sintesis pH 10 pada variasi waktu reaksi (A) 22 jam, (B) 24 jam, dan (C) 26 jam

Kehadiran PO_4^{3-} dan OH^- yang merupakan gugus fungsional dari HAP mengindikasikan adanya kandungan HAP pada sampel [Sadat-shojai, 2012]. Gugus PO_4^{3-} dan OH^- yang muncul dengan puncak yang lebih tajam menandakan intensitas absorpsi yang lebih tinggi. Semakin tinggi intensitas absorpsi, semakin banyak kandungan PO_4^{3-} dan OH^- [Walendra, 2012]. Semakin tajam puncak gugus PO_4^{3-} mengindikasikan pertumbuhan kristalinitas yang semakin baik, yang artinya HAP yang didapat semakin baik [Stanciu dkk, 2007]. Hasil analisa FTIR pada Gambar 3, menunjukkan bahwa pada pH 10 dengan waktu reaksi 26 jam dalam pembuatan HAP, memiliki puncak PO_4 dan OH^- yang lebih tajam dibandingkan pada pH 10 dengan waktu reaksi 22 dan 24 jam.



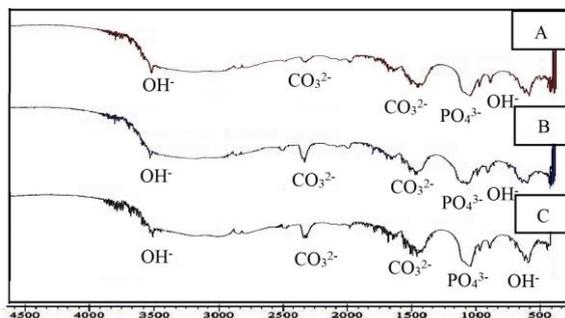
Gambar 4. Spektrum FTIR HAP hasil sintesis pH 11 pada variasi waktu reaksi (A) 22 jam, (B) 24 jam, dan (C) 26 jam

Hasil analisa FTIR pada Gambar 4, menunjukkan bahwa pada pH 11 dengan waktu reaksi 26 jam dalam pembuatan HAp, memiliki puncak PO_4 dan OH^- yang lebih tajam dibandingkan pada pH 11 dengan waktu reaksi 22 dan 24 jam yang artinya HAp yang didapat semakin baik.



Gambar 5. Spektrum FTIR HAp hasil sintesis pH 12 pada variasi waktu reaksi (A) 22 jam, (B) 24 jam, dan (C) 26 jam

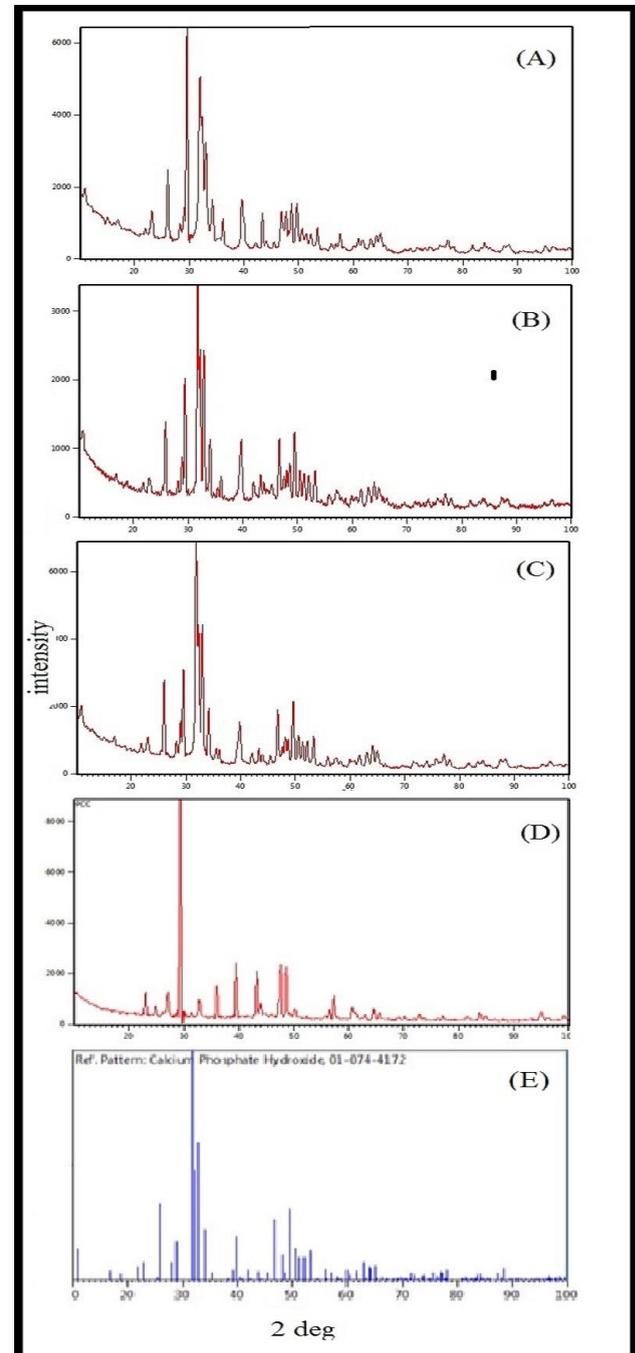
Hasil analisa FTIR pada Gambar 5, menunjukkan bahwa pada pH 12 dengan waktu reaksi 26 jam dalam pembuatan HAp, memiliki puncak PO_4 dan OH^- yang lebih tajam dibandingkan pada pH 12 dengan waktu reaksi 22 dan 24 jam. Dari hasil analisa FTIR pada Gambar 3, 4, dan 5 dapat disimpulkan bahwa semakin lama waktu reaksi dalam pembuatan HAp, puncak PO_4 dan OH^- yang diperoleh semakin tajam. yang artinya HAp yang didapat semakin baik.



Gambar 6. Spektrum FTIR HAp hasil sintesis waktu 26 jam pada variasi pH reaksi (A) 10, (B) 11, (C) 12

Pada Gambar 6 terlihat gugus PO_4^{3-} dan OH^- pada pH 12 dengan puncak lebih tajam dari pada pH 11 dan 10 yang

menandakan semakin banyak kandungan PO_4^{3-} dan OH^- . Hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa semakin meningkatnya pH reaksi, puncak PO_4^{3-} dan OH^- yang diperoleh semakin tajam, berbanding lurus dengan lama reaksi.



Gambar 7. Karakteristik HAp menggunakan XRD HAp yang disintesis pada waktu reaksi 26 jam pada variasi A (pH 10), B (pH 11), C (pH 12), (D) PCC dan E (XRD HAp JCPDS)

Difraktogram HAp pada waktu reaksi 26 jam dan pH 10 (Gambar 7a), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $29,60^\circ$, $31,88^\circ$, $32,41^\circ$, $33,04^\circ$, $26,08^\circ$, $39,60^\circ$ dan kristalinitas sebesar 67%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu HAp. Selain itu masih ada puncak yang dimiliki berupa kalsium karbonat. Difraktogram HAp pada waktu reaksi 26 jam dan pH 11 (Gambar 7b), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $31,67^\circ$, $32,86^\circ$, $32,21^\circ$, $25,86^\circ$, $49,37^\circ$, dimana kristalinitas meningkat menjadi 73%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu HAp. Sementara itu, difraktogram HAp pada waktu reaksi 26 jam dan pH 12 (Gambar 7c), puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $31,80^\circ$, $32,94^\circ$, $29,35^\circ$, $26,01^\circ$, $49,51^\circ$, dan kristalinitas yang semakin meningkat menjadi 76%. Fasa tertinggi yang muncul yaitu HAp.

Jika dibandingkan dengan Difraktogram PCC (Gambar 7d), yang menghasilkan puncak dengan intensitas tertinggi terdapat pada sudut 2θ : $29,37^\circ$, $39,43^\circ$, $48,47^\circ$, $47,54^\circ$, dan $43,12^\circ$. Fasa tertinggi yang muncul yaitu kalsium karbonat. Berdasarkan puncak-puncak yang muncul dari XRD tersebut dapat disimpulkan bahwa kondisi terbaik pada waktu reaksi 26 jam dan pH 12 dengan hidroksiapatit yang dihasilkan lebih murni dibandingkan dengan pH 10 dan 11, serta kristalinitas tertinggi dibandingkan dengan pH 10 dan 11. Hasil perhitungan ukuran diameter kristal dengan persamaan *Scherer* dapat dilihat pada Tabel 2

Tabel 2. Ukuran Diameter Kristal pada Sampel Dihitung dengan Persamaan *Scherer*

| No | Variabel | | Ukuran diameter kristal (nm) |
|----|--------------------|----|------------------------------|
| | Waktu reaksi (Jam) | pH | |
| 1 | 26 | 10 | 34,53 |
| 2 | 26 | 11 | 25,38 |
| 3 | 26 | 12 | 24,21 |

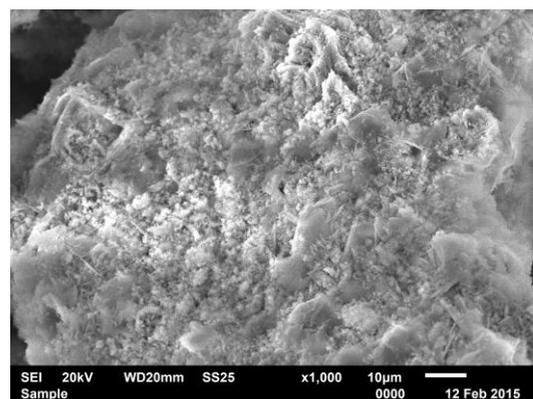
Hasil analisa pada Tabel 2. dapat dilihat bahwa semakin meningkatnya pH, ukuran diameter kristal yang diperoleh semakin kecil. Semakin tinggi pH reaksi akan menyebabkan susunan atom dalam sampel semakin teratur sehingga semakin banyak kristal yang terbentuk.

Derajat kristalinitas merupakan besaran yang menyatakan banyaknya kandungan kristal dalam suatu material dengan membandingkan luasan kurva kristal dengan luasan Kristal [Purnama dkk, 2006]. Hasil perhitungan kisi parameter dapat dilihat pada Tabel 3. sebagai berikut.

Tabel 3. Kisi Parameter HAp pada Pengaruh Suhu

| No | Variabel | | A | C | c/a |
|----|--------------------|----|-------|-------|-------|
| | Waktu reaksi (Jam) | pH | | | |
| 1 | 26 | 10 | 9,416 | 6,874 | 0,730 |
| 2 | 26 | 11 | 9,438 | 6,887 | 0,729 |
| 3 | 26 | 12 | 9,42 | 6,881 | 0,730 |

Perhitungan kisi parameter pada fase HAp terhadap pengaruh pH 10, 11, dan 12) dapat dilihat pada Tabel 3. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa kisi parameter *c/a* meningkat pada pH 12.



Gambar 8. Hasil analisis SEM sampel HAp (SEM dengan pembesaran 1000 X).

Berdasarkan hasil karakteristik XRD menunjukkan kondisi terbaik pada pH 12 dan waktu reaksi 26 jam. Untuk mengetahui morfologi dari sampel HAp pada pH 12 dan waktu reaksi 26 jam dilakukan analisa menggunakan SEM yang ditampilkan pada Gambar 8. Hasil karakteristik menunjukkan bahwa morfologi berupa agglomerat atau penggumpalan dengan partikel tunggalnya seperti batang-batang serabut. Hal ini sesuai dengan HAp yang pernah diteliti oleh Suryadi (2011), dimana partikel yang diamati mengalami agglomerat, dengan rata-rata ukuran kristalnya berada pada rentang 15-50 nm.

4. Kesimpulan dan Saran

Dari hasil penelitian dan pembahasan data diambil kesimpulan yaitu :

1. 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.
2. Semakin lama waktu reaksi dan semakin tinggi pH HAp yang terbentuk semakin murni, karena memiliki puncak gugus PO_4^{3-} yang semakin tajam yang menandakan pertumbuhan kristalinitas yang semakin baik.
3. Kondisi terbaik pada penelitian ini didapat pada sintesis dengan pH 12 dan waktu reaksi 26 jam.

Saran lanjutan yang dapat ditindak lanjuti pada penelitian ini antarlain :

Berdasarkan pengalaman peneliti dalam sintesis HAp dari PCC cangkang kerang darah (*anadara granosa*) dengan proses hidrotermal, bagi yang akan melakukan penelitian ini disarankan untuk melakukan sintesis PCC yang lebih murni

karena semakin murni maka bentuk kristal PCC berbentuk *calcite* yang cenderung stabil, namun pada penelitian ini masih terdapat bentuk kristal *vaterite* pada PCC yang digunakan. PCC yang murni bisa didapat dengan cara mengubah kondisi operasi sintesis PCC seperti kontrol temperatur, kecepatan aliran gas CO_2 , ukuran cangkang kerang, dan penambahan asam organik, karena hal ini mempengaruhi PCC yang dihasilkan.

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.
- Bingol, O. R., dan C. Durucan. 2012. *Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Calcium Sulfate Hemihydrate*. Am. J. Biomed. Sci. 4(1). 50-59.
- Cimdina, L. B. dan Natalija, B. (2012). *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *Infrared Spectroscopy-Material Science, Engineering, and Technology*, Theophile Theopanides (Ed.). <http://www.intechopen.com>. ISBN: 978-953-51-0537-4.
- Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. 2011. *Statistika Perikanan Tangkap Indonesia 2010*. Kementerian Perikanan dan Kelautan Indonesia. Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. Jakarta.
- 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. Vol. 48 (5). P. 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 & Materials Characterization & Engineering. Vol. 9. No.8, pp.683-692.
- Manafi, A.M., dan Jougehhdoust, S. 2009. *Synthesized of Hydroxyapatite Nanostructure by Hydrothermal Condition for Biomedical Application.* Iranian Journal of Pharmaceutechal Science. 5(2):89-94.
- Muntamah. 2011. *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa,sp).* Tesis. IPB. Bogor.
- Rhome, T. 2012. *Keramik.* www.scribd.com. Diakses tanggal 9 Maret 2015.
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., dan Jamshidi, A. 2012. *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite Nanoparticles : A Taguchi Experimental Design Approach.* Journal of Crystal Growth, 361: 73-84.
- Suryadi, 2011. *Sintesis dan Karakterisasi Biomaterial Hidroksiapatit dengan Proses Pengendapan Kimia Basah.* Tesis Magister. Fakultas Teknik. Universitas Indonesia. Depok.
- Stanciu, G. A., Sandulescu, I., Savu, B., Stanciu, S. G., Paraskevopoulos, K. M., Chatziastavrou, X., Kontonasaki. dan Koidis, P. (2007). *Investigation of the Hydroxyapatite Growth on Bioactive Glass Surface.* Journal of Biomedical & Pharmaceutical Engineering. 1(1): 34-39.
- Walendra, Y. 2012. *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit Berpori dari Cangkang Kerang darah dengan Porogen lilin Lebah.* Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Bogor.