

SERBUK DARI LIMBAH CANGKANG TELUR AYAM RAS SEBAGAI ADSORBEN TERHADAP LOGAM TIMBAL (Pb)

Eggshell Powder of Broiler Chicken as an Adsorbent for Lead (Pb)

*Dewi Satriani, Purnama Ningsih dan Ratman

Pendidikan Kimia/FKIP - Universitas Tadulako, Palu - Indonesia 94118

Received 01 June 2016, Revised 01 July 2016, Accepted 03 August 2016

Abstract

The aim of this study is to determine the optimum time and weight required for eggshell powder when it absorbs Pb, and to determine the adsorption capacity of the eggshell powder at the optimum condition for Pb with the shaking time variation of 10, 20, 30, 40 and 50 minutes. The weight variation of adsorbent is 0.25, 0.50, 0.75, 1 and 1.25 grams. The work steps in this study are production of the eggshell powder as the adsorbent, making of a solution of Pb 60 ppm, and determination the Pb concentration at equilibrium using a spectrophotometer spektrodirect respectively. The results obtained after the adsorption process for the time variation is 30 minutes, this optimum time giving %Pb absorbed is 94.65%. The weight variation of adsorbent is 1 gram, this optimum weight giving %Pb absorbed is 98.91%. Furthermore, the absorption capacity adsorbent of eggshell powder in both optimum conditions is 0.078 mg Pb/mg adsorbent.

Keywords: adsorbents, eggshell of broiler chicken, adsorption

Pendahuluan

Logam berat dapat membahayakan kehidupan manusia jika konsentrasi melebihi ambang batas yang diijinkan (Herwanto & Eko, 2006). Logam berat berbahaya yang terutama mencemari lingkungan adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), arsen (As), kadmium (Cd), kromium (Cr), dan nikel (Ni). Dua macam logam berat yang sering mengkontaminasi air adalah merkuri dan timbal (Hasrianti, 2012).

Timbal merupakan salah satu logam berat yang berbahaya. Timbal beracun terutama pada sistem saraf, hometologi, dan mempengaruhi kinerja ginjal. Pencemaran lingkungan oleh kontaminan logam Pb masuk ke lingkungan melalui limbah industri, pertambangan, buangan dari proses elektroplating, pembakaran bahan bakar minyak dan sebagainya sebagian besar terbawa melalui jalur air. Oleh karena itu, perlu dibatasi kandungan maksimum logam Pb tersebut dalam air limbah (Siswati dkk., 2010).

Beberapa metode yang dapat digunakan untuk menurunkan konsentrasi ion logam berat dalam limbah cair diantaranya adalah adsorpsi, pengendapan, penukar ion dengan menggunakan resin, filtrasi, dan dengan cara

penyerapan bahan pencemar oleh adsorben baik berupa resin sintetik maupun karbon aktif. Adsorpsi merupakan metode yang paling umum dipakai karena memiliki konsep yang lebih sederhana dan dapat diregenerasi serta ekonomis. Adsorpsi telah terbukti merupakan metoda yang cukup efektif untuk mengolah limbah cair. Proses adsorpsi secara umum diartikan sebagai suatu proses dimana suatu partikel pada larutan melekat pada permukaan material adsorpsi (adsorben). Dimana adsorben merupakan zat pengadsorpsi. Proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai proses dimana molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat adsorben (Reri dkk., 2012).

Teknik adsorpsi terhadap logam berat telah banyak dilakukan dengan menggunakan berbagai macam adsorben, yakni studi adsorpsi ion Cu(II) dalam larutan tembaga menggunakan komposit serbuk cangkang kupang-khitosan terikat (Valentinus, 2009). Adsorpsi timbal (Pb) dan Zink (Zn) dari larutannya menggunakan arang hayati (Biocharcoal) kulit pisang kepok berdasarkan variasi pH (Darmayanti dkk., 2012). Studi penentuan kondisi optimum fly ash sebagai adsorben dalam menyisihkan logam berat timbal (Pb) (Reri dkk., 2012). Studi adsorpsi ion Ca^{2+} menggunakan adsorben arang kayu matoa (pometia pinnata) untuk menurunkan kesadahan air (Haniko, 2010).

*Korespondensi:

Dewi Satriani

Program Studi Pendidikan kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Tadulako
email: Dewi_satriani94@yahoo.co.id
© 2016 - Universitas Tadulako

Usaha untuk mengurangi dampak pencemaran logam Pb dapat dilakukan beberapa hal salah satunya dengan pemanfaatan limbah sebagai adsorben. Cangkang telur merupakan salah satu sampah yang berasal dari rumah tangga yang jumlahnya tidak sedikit. Disisi lain cangkang telur memiliki sifat-sifat yang menguntungkan apabila digunakan sebagai bahan pengolah limbah. Hampir secara keseluruhan cangkang telur ayam ras mengandung kalsium karbonat. Menurut Godelitsas dkk., (2003) kalsium karbonat berinteraksi kuat dengan beberapa ion logam divalent (M^{2+}), penghilangan ion logam dalam larutan dapat dilakukan dengan adsorpsi. Proses penyerapan biasanya terjadi secara bersamaan dengan pelarutan pada permukaan kalsium karbonat.

Penelitian sebelumnya menyatakan bahwa efektifitas cangkang telur dalam mengadsorpsi logam Fe menyatakan bahwa efisiensi tertinggi cangkang telur dalam mengadsorpsi logam berat (Fe) yaitu 99,82% pada waktu pengadukan 60 menit dengan ukuran 1000 mesh. Selain itu proses adsorpsi dengan peningkatan jumlah adsorben akan berdampak pada penurunan efisiensi apabila tidak diimbangi dengan peningkatan waktu pengadukan (Faisol dkk., 2008).

Cangkang telur mengandung protein (asam amino) sebagai senyawa aktif dalam proses adsorpsi. Oleh karena itu, cangkang telur yang merupakan salah satu jenis limbah dapat dipergunakan sebagai adsorben serta pendukung penerapan minimalisasi limbah karena dapat meningkatkan efisiensi dan produktivitas limbah cangkang telur dengan prinsip pakai ulang (reuse) dan pungut ulang (recovery) (Nyoman, 2012). Pada penelitian ini digunakan limbah dari cangkang telur ayam ras untuk dimanfaatkan sebagai bahan adsorben logam berat, khususnya pada logam Pb. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan waktu optimum, berat optimum dan kapasitas adsorpsi cangkang telur ayam ras pada kondisi optimum.

METODE

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini yaitu gelas ukur, Erlenmeyer, corong, kertas saring whatman, ayakan 100 mesh, labu ukur, kertas alumunium foil, shaker, oven, blender, spektrofotometer spektrodirekt (*LoviBond®*), neraca digital, neraca analitik, pipet tetes, batang pengaduk, spatula. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu cangkang telur ayam ras, padatan timbal nitrat

$(Pb(NO_3)_2)$ (*Merck*), aquades (H_2O), larutan buffer pH 5.

Cara Kerja

Penyiapan Adsorben Cangkang Telur

Cangkang telur ayam ras dicuci dengan air. kemudian direndam pada air panas lalu dibilas dan dikeringkan dengan cara dijemur, kemudian cangkang telur dihaluskan dengan menggunakan blender. Selanjutnya mengayak dengan ayakan 100 mesh, kemudian serbuk cangkang telur dipanaskan di dalam oven selama 1 jam pada temperatur 110 °C, setelah itu didinginkan dalam desikator. Kemudian dimasukkan ke dalam kotak kedap udara yang tertutup rapat.

Pembuatan Larutan Pb dalam $Pb(NO_3)_2$ 100 ppm

Sebanyak 0,159 gram Padatan $Pb(NO_3)_2$ dimasukkan ke dalam gelas kimia. Kemudian dilarutkan dengan menambahkan 1000 mL aquades. Selanjutnya larutan Pb diencerkan menjadi 60 ppm dengan cara memasukkan 600 mL larutan Pb 100 ppm ke dalam labu ukur 1000 mL. Setelah itu, menambahkan aquades hingga tanda batas. Pengaruh Variasi Waktu Pengocokan terhadap Adsorpsi Ion Pb

Sebanyak 50 mL larutan Pb 60 ppm dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer. Kemudian masing-masing ditambahkan 0,25 gram adsorben ke dalam larutan tersebut. Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan buffer pH 5. Setelah itu erlenmeyer ditutup dengan menggunakan aluminium foil dan diikat dengan menggunakan karet, lalu larutan dikocok dengan menggunakan shaker berturut-turut selama 10 menit, 20 menit, 30 menit, 40 menit dan 50 menit. Kemudian larutan didiamkan selama 1 jam. Setelah itu disaring dengan menggunakan kertas saring. Konentrasi larutan diukur dengan menggunakan Spektrofotometer spektrodirekt dan perlakuan diulang sebanyak tiga kali.

Pengaruh Variasi Berat Adsorben terhadap Adsorpsi Ion Pb

Sebanyak 50 mL larutan Pb 60 ppm dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer. Kemudian masing-masing ditambahkan 0,25 gram, 0,50 gram, 0,75 gram, 1 gram, dan 1,25 gram adsorben ke dalam larutan tersebut. Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan buffer pH 5. Setelah itu erlenmeyer ditutup dengan menggunakan aluminium foil dan diikat

dengan menggunakan karet, lalu larutan dikocok dengan menggunakan shaker selama 30 menit. Kemudian larutan didiamkan selama 1 jam. Setelah itu disaring dengan menggunakan kertas saring. Konsentrasi larutan diukur dengan menggunakan Spektrofotometer spektrodirect dan perlakuan diulang sebanyak tiga kali

Hasil dan Pembahasan

Penelitian ini dilakukan untuk melihat waktu pengocokan optimum, berat adsorben optimum dan kapasitas adsorpsi pada kondisi optimum. Penentuan konsentrasi timbal dalam larutannya diukur menggunakan spektrofotometer spektrodirect dengan jumlah logam timbal terserap (C_b) oleh serbuk cangkang telur ayam ras adalah selisih konsentrasi timbal mula-mula (C_i) dengan konsentrasi logam timbal pada saat kesetimbangan (C_{eq}).

Pengukuran Konsentrasi Pb yang Teradsorpsi pada Variasi Waktu Pengocokan

Data hasil pengukuran konsentrasi Pb yang teradsorpsi pada variasi waktu pengocokan dapat dilihat pada Tabel 1

Tabel 1. Konsentrasi Pb yang Teradsorpsi pada Variasi Waktu Pengocokan

No	Waktu (Menit)	C_i (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	C_b (mg/L)	%Pb
1	10	69,96	5,38 ± 0,49	64,59 ± 0,49	92,31 ± 0,70
2	20	69,96	5,60 ± 0,90	64,37 ± 0,90	92,00 ± 1,28
3	30	69,96	3,74 ± 0,35	66,22 ± 0,35	94,65 ± 0,50
4	40	69,96	4,30 ± 0,12	65,66 ± 0,12	93,85 ± 0,17
5	50	69,96	4,40 ± 0,07	65,56 ± 0,07	93,70 ± 0,10

Keterangan : $C_b = (C_i - C_{eq})$

Pengukuran Konsentrasi Pb yang Teradsorpsi pada Variasi Berat Adsorben

Data hasil pengukuran konsentrasi Pb yang teradsorpsi pada variasi berat adsorben dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Konsentrasi Pb yang Teradsorpsi pada Variasi Berat Adsorben

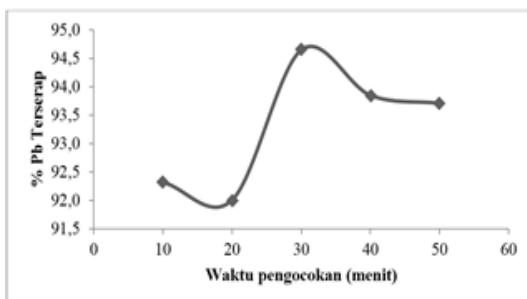
No	Berat (mg/L)	C_i (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	C_b (mg/L)	%Pb
1	0,25	78,48	4,73 ± 0,18	73,75 ± 0,18	93,97 ± 0,23
2	0,50	78,48	4,13 ± 0,25	74,35 ± 0,25	94,74 ± 0,32
3	0,75	78,48	2,45 ± 0,17	76,03 ± 0,17	96,88 ± 0,21
4	1	78,48	0,85 ± 0,08	77,62 ± 0,08	98,91 ± 0,10
5	1,25	78,48	1,14 ± 0,17	77,34 ± 0,17	98,54 ± 0,22

Penelitian ini adalah salah satu cara alternatif untuk mengurangi pencemaran lingkungan dengan memanfaatkan cangkang telur ayam ras yang selama ini dikenal sebagai sampah, dimana

cangkang telur ayam dapat dijadikan adsorben logam berat untuk mengurangi kandungan logam berat yang ada di lingkungan. Cangkang telur ayam ras pada awalnya dikeringkan di bawah sinar matahari. Setelah kering, cangkang telur ayam ras tersebut diblender, setelah itu diayak menggunakan ayakan 100 mesh, berat bersih adsorben yang didapatkan adalah 210,5 gram. Kemudian dipanaskan pada suhu 110 °C. Setelah melalui proses pemanasan kemudian sebuk cangkang telur ayam dimasukkan dalam desikator. Tahap akhir yaitu menyimpan serbuk cangkang telur ayam ras tersebut di dalam wadah yang kedap udara. Pada penelitian ini konsentrasi awal larutan logam Pb yang digunakan sebesar 78,48 ppm.

Variasi Waktu Pengocokan terhadap Adsorpsi Logam Pb

Variasi waktu yang digunakan pada penelitian ini adalah 10, 20, 30, 40 dan 50 menit. Konsentrasi larutan Pb yang digunakan 69,96 mg/L sebanyak 50 mL, dengan pH larutan 5, dan berat adsorben 0,25 g. Dimana data penentuan waktu pengocokan optimum dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan data tersebut dan maka persentase adsorpsi pada berbagai waktu pengocokan dapat kita ilustrasikan seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva Hubungan antara Waktu Pengocokan terhadap %Pb Terserap

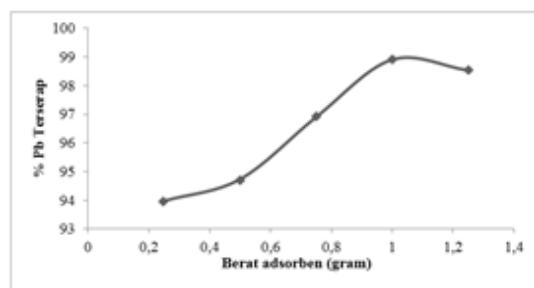
Gambar 1 menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung dengan cepat pada awal kontak antara permukaan adsorben dengan sejumlah adsorbat. Hal ini dikarenakan ketersediaan permukaan aktif pada permukaan adsorben yang masih banyak. Penyerapan yang cepat biasanya dikarenakan oleh proses difusi yang terjadi antara adsorbat dengan permukaan adsorben (Bhaumik dkk., 2012). Selanjutnya proses adsorpsi berlangsung dengan konstan sampai permukaan adsorben jenuh dan tidak dapat menyerap adsorbat lagi.

Berdasarkan Gambar 1, diketahui bahwa waktu pengocokan selama 10 menit dapat

menyerap Pb sebesar 92,32%, dan mencapai optimum pada waktu 30 menit dengan penyerapan 94,65%. Sedangkan pada waktu pengocokan 40 dan 50 menit didapatkan penurunan penyerapan. Hal ini dikarenakan permukaan aktif pada adsorben sudah cukup jenuh sehingga tidak memungkinkan untuk menyerap adsorbat lebih banyak. Selain itu jika waktu pengocokan ditingkatkan lagi maka tidak akan terjadi penambahan penyerapan secara signifikan (Pratiwi, 2014).

Variasi Berat Adsorben terhadap Adsorpsi Logam Pb

Penentuan berat optimum adsorben pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan adsorben sebanyak 0,25-1,25 gram. Tujuan dari penentuan berat optimum adsorben adalah untuk mengetahui jumlah minimum adsorben yang dapat digunakan untuk proses adsorpsi, sehingga jumlah penggunaan adsorben lebih efisien dan lebih hemat biaya. Konsentrasi Pb yang digunakan pada penelitian ini 78,48 mg/L sebanyak 50 mL, dengan pH larutan 5, dan waktu kontak 30 menit. Dimana data penentuan berat optimum adsorben dapat dilihat pada Tabel 2. Berdasarkan data tersebut maka persentase adsorpsi pada berbagai berat adsorben dapat kita ilustrasikan seperti pada Gambar 2.

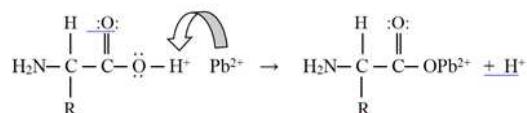


Gambar 2. Kurva Hubungan antara Berat Adsorben terhadap %Pb Terserap

Berdasarkan Gambar 2, diketahui bahwa pada berat 0,25 gram adsorben diperoleh penyerapan 93,97% dan sangat meningkat pada berat adsorben 1 gram, yaitu sebesar 98,91%. Tetapi pada berat adsorben 1,25 gram, terjadi penurunan persentase penyerapan tidak signifikan yaitu 98,54%. Hal ini dikarenakan pada berat 1 g adsorben, ketersediaan permukaan aktif pada adsorben sebanding dengan banyaknya adsorbat yang akan terserap pada permukaan adsorben dalam larutan. Dari hasil penelitian sebelumnya diperoleh konsentrasi ion logam yang tersisa di dalam larutan semakin menurun dengan bertambahnya jumlah adsorben yang digunakan

(Ghazy dkk., 2008). Hal ini disebabkan semakin banyak jumlah adsorben yang digunakan maka akan meningkatkan jumlah partikel dan luas permukaan sehingga menyebabkan jumlah tempat mengikat ion logam bertambah dan efisiensi adsorpsinya pun meningkat. Oleh karena itu, semakin banyak jumlah adsorben yang digunakan maka konsentrasi ion logam yang tersisa dalam larutan semakin menurun sehingga persentase adsorpsinya semakin meningkat (Nurhasni dkk., 2012).

Komposisi atau penyusun cangkang telur adalah kalsit, yaitu kristalin dari kalsium karbonat (CaCO_3) 90,9% (Butcher, 1990). Bagian yang paling luar dari lapisan cangkang telur adalah kutikula, dan kandungan terbesar kutikula adalah pigmen cangkang telur, bagian dalam kutikula tersusun atas lapisan film tipis kristal hidroksipatit, di kristal ini terdapat lapisan palisade yang memiliki pori-pori yang berfungsi sebagai adsorben dalam menyerap logam (Watanabe dkk., 2004). Hasil analisis FTIR menunjukkan pada cangkang telur memiliki senyawa organik dengan gugus fungsi gugus hidroksil ($\text{O}-\text{H}$) (Prilina, 2014). Gugus-gugus fungsi ini dapat berikatan kimia dengan ion Pb sehingga terjadi mekanisme adsorpsi dan penyerapan. Mekanisme dugaan pertukaran ion pada adsorben dan ion logam Pb(II) dapat diperlihatkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Dugaan Mekanisme Pertukaran Ion pada Adsorben dan Ion Logam Pb(II)

Mekanisme pertukaran ion ini terjadi pada saat gugus-gugus karbosilat (COO^-) pada asam-asam amino mengalami deprotonasi akibat hadirnya ion hidroksida (OH^-), sehingga gugus karbosilat berubah menjadi bermuatan negatif (COO^-) yang sangat reaktif untuk berikatan dengan Pb^{2+} (Tangio, 2013).

Berdasarkan uraian di atas maka dapat diketahui bahwa adsorpsi optimum logam timbal terjadi pada 1 gram berat serbuk cangkang telur ayam ras dengan persentase serapan yaitu 98,91% dan kapasitas serapan adsorben serbuk cangkang telur ayam ras pada kondisi optimum dalam menyerap logam sebesar 0,078 mg Pb/mg serbuk cangkang telur ayam ras. Hal ini berarti bahwa tiap 1 mg serbuk cangkang telur ayam ras mampu mengadsorpsi ion timbal sebesar 0,078 mg.

Kesimpulan

Adsorpsi optimum logam timbal oleh serbuk cangkang telur ayam ras terjadi pada waktu 30 menit dengan berat adsorben 1 gram dan persentase logam timbal yang terserap yaitu 98,91%. Kapasitas adsorpsi adsorben serbuk cangkang telur ayam ras dalam menyerap logam sebesar 0,078 mg Pb/mg.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada kepala laboran laboratorium kimia FKIP untad dan semua pihak yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

Referensi

- Bhaumik, R., Mondal, N. K., Das, B., Roy, P., Pal, K. C., Banerjee, A., & Datta, J. K. (2012). Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *E-Journal of Chemistry*, 9(3), 1457-1480.
- Butcher, G. (1990). Concepts of eggshell quality. *Journal of IFAS Extension Florida*, 69, 1-2.
- Darmayanti, Nurdin, R., & Supriadi. (2012). Adsorpsi timbal (Pb) dan zink (Zn) dari larutannya menggunakan arang hayati (Biocharcoal) kulit pisang kepok berdasarkan variasi pH. *Jurnal Akademika Kimia*, 1(4), 159-165.
- Faisol, A., Ridha, M., & Husna. (2008). Uji efektifitas cangkang telur dalam mengadsorbsi ion Fe dengan proses batch. *Jurnal Teknik Kimia*, 15(2), 22-26.
- Ghazy, S., Asmy, E. A. A., & Nokrashy, A. M. E. (2008). Separation of chromium(III) and chromium(VI) from environmental water samples using eggshell sorbent. *Indian Journal of Science and Technology*, 1(6), 1-7.
- Godelitsas, A., Astilleros, J. M., Hallam, K. R., Lons, J., & Putnis, A. (2003). Microscopic and spectroscopic investigation of the calcite surface interacted with Hg(II) in aqueous solutions. *Mineralogical Magazine*, 67(6), 1193-1204.
- Haniko, S. (2010). Studi adsorpsi ion Ca^{2+} menggunakan adsorben arang kayu matoa (pometia pinnata) untuk menurunkan kesadahan air. Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas negeri papua Monokwari: tidak diterbitkan.
- Hasrianti. (2012). *Adsorpsi ion Cd^{2+} dan Cr^{6+} pada limbah cair menggunakan kulit singkong*. Tesis Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin, Makassar: tidak diterbitkan.
- Herwanto, B., & Eko, S. (2006). Adsorpsi ion logam Pb(II) pada membran selulosakhitosan terikat silang. *Jurnal Akta Kimia Indonesia*, 2(1), 9-24.
- Nurhasni, Florentinus, F., & Qosim, S. (2012). Penyerapan ion aluminium dan besi dalam larutan sodium silikat menggunakan karbon aktif. *Valensi*, 2(4), 516 – 525.
- Nyoman, W. P. I. (2012). *Adsorpsi logam berat pada limbah industri elektroplating menggunakan kulit telur*. Skripsi Pogram Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan Universitas Pembangunan Nasional Veteran Jatim: tidak diterbitkan.
- Pratiwi, W. (2014). *Pemanfaatan limbah kulit pisang kepok (musa paradisiaca formatypica) sebagai biosorben logam merkuri (Hg)*. Skripsi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Tadulako Palu: tidak diterbitkan.
- Prilina, B. M. Y. (2014). *Karakterisasi FTIR poliblend adsorben serbuk biji buah kelor (moringa oleifera) dan cangkang telur ayam ras untuk pengolahan air gambut di daerah palu barat*. Skripsi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Tadulako Palu: tidak diterbitkan.
- Reri, A., Yommi, D., & Rafiola, F. (2012). Studi penentuan kondisi optimum fly ash sebagai adsorben dalam menyisihkan logam berat timbal (Pb). *Jurnal Teknik Lingkungan Universitas Andalas*, 9(1), 37-43.
- Siswati, N. D., Tenti, I., & Meliya, R. (2010). Biosorpsi logam berat plumbum (Pb) menggunakan biomassa phanerochaete chrysosporium. *Jurnal Ilmiah Teknik Lingkungan*, 1(2), 67 - 72.
- Tangio, J. S. (2013). Adsorpsi logam timbal (Pb) dengan menggunakan biomassa enceng gondok (eichhorniacrassipes). *Jurnal Entropi*, VIII(1), 500-506.

- Valentinus, D. P. W. (2009). *Studi adsorpsi ion Cu(II) dalam larutan tembaga menggunakan komposit serbuk cangkang kupang-khitosan terikat silang*. Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya: tidak diterbitkan.
- Watanabe, Y., Moriyoshi, Y., Suetsugu, Y., Ikoma, T., Kasama, T., Hashimoto, T., Yamada, H. & Tanaka, J. (2004). Hydrothermal formation of hydroxyapatite layers on the surface of type-a zeolit. *Journal of American Ceramic Society*, 87(7), 1395 – 1397.