

Karakteristik Sediaan Hidroksiapatit dari Cangkang Kerang Semping (*Amusium pleuronectes*) dengan Perlakuan Suhu dan Waktu Sintesis

Characteristics of Hydroxyapatite Formulation from Scallop Shells (Amusium pleuronectes) using Temperature and Synthesis Time Treatment

Rodiah Nurbaya Sari*, Dina Fransiska, Fera Roswita Dewi, dan Ellya Sinurat
Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan
Jl. KS Tubun Petamburan VI, Slipi, Jakarta, 10260, Indonesia
*Korespondensi penulis :rnurbayasari@gmail.com

Diterima: 8 Agustus 2021; Direvisi: 22 November 2021; Disetujui: 9 Maret 2022

ABSTRAK

Biokeramik hidroksiapatit (HAp) adalah suatu komponen kimiawi sintetik dari turunan kalsium fosfat yang banyak digunakan untuk memperbaiki kerusakan jaringan keras. Salah satu bahan alami untuk membuat hidroksiapatit adalah cangkang kerang semping (*Amusium pleuronectes*), hasil samping dari usaha penangkapan kerang semping. Tujuan penelitian ini untuk menghasilkan sediaan HAp dari cangkang kerang semping dan mengkarakterisasi sediaan hidroksiapatit yang dihasilkan. Tahapan yang dilakukan adalah persiapan tepung cangkang kerang, proses kalsinasi dengan perlakuan suhu (700, 800, dan 900°C) dan waktu (6; 4,5; dan 3 jam), serta sintesis HAp menggunakan amonium dihidrogen fosfat. Hasil HAp terbaik diperoleh dari perlakuan suhu kalsinasi 800°C selama 4,5 jam dengan rendemen 75,20%. Gugus fungsi CO₃²⁻ yang muncul mengindikasikan adanya vibrasi C-O dari gugus CO₃ dan gugus hidrogen fosfat (HPO₄²⁻). Difraktogram HAp yang dihasilkan mendekati standar (HAp-S) dengan intensitas tinggi pada nilai 2θ: 25,88°; 31,75°; 32,18°; 32,88°; 34,05°; 39,77°; 46,61°; dan 49,97°. HAp yang dihasilkan memiliki unsur Ca dan P masing-masing 59,09 dan 40,91% dengan rasio Ca/P sebesar 1,44 dan diameter partikel rata-rata 396,88 nm. HAp ini memiliki morfologi berbentuk aglomerat dan tidak terdapat permukaan dengan tepi runcing dan tajam sehingga relatif aman untuk diaplikasikan pada jaringan lunak manusia.

Kata Kunci : *Amusium pleuronectes*, hasil samping, hidroksiapatit, hidrogen fosfat, kalsium oksida

ABSTRACT

Hydroxyapatite bioceramic (HAp) is a synthetic chemical component of calcium phosphate derivatives generally used to repair hard tissue damage. One of the natural ingredients for making hydroxyapatite is scallop shells (Amusium pleuronectes), a by-product of catching fresh scallops, which only use the adductor meat/muscle. This study aimed on HAp preparations from scallop shells and characterized the resulting hydroxyapatite formulation. The steps taken were preparing scallop shell flour, the calcination processed with temperatures of 700, 800, and 900°C and times 6; 4.5; and 3 hours, and the synthesis processed using Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP). The results obtained were the best hydroxyapatite treatment at a calcination temperature of 800°C for 4.5 hours with a yield of 75.20%. The functional group found of CO₃²⁻ indicated C-O vibrations from the CO₃ group and the hydrogen phosphate group (HPO₄²⁻). The diffractogram of HAp was similar to standard hydroxyapatite (HAp-S) with high intensity at values of 2θ: 25.88°; 31.75°; 32.18°; 32.88°; 34.05°; 39.77°; 46.61°; and 49.97°. HAp from this study has an agglomerate morphology, without sharp surface and edges. Based on SEM-EDS analysis, the HAp contains Ca and P 59.09 and 40.91%, respectively, with a Ca/P ratio of 1.44. The average particle diameter size was 396.88 nm. The morphology of the resulting HAp will be safe for human soft tissue application.

Keywords: *Amusium pleuronectes*, by-products, hydroxyapatite, hydrogen phosphate, calcium oxide

PENDAHULUAN

Kerang merupakan salah satu hasil perikanan tangkap yang utama karena memiliki potensi yang besar dan bernilai ekonomis tinggi. Data statistik Kementerian Kelautan dan Perikanan (KKP) tahun 2020 menunjukkan volume produksi kerang sekitar 87 ribu ton dan diperkirakan naik pada tahun 2024 menjadi 137 ribu ton (Rahman, 2020). Akhir-akhir ini, salah satu spesies kerang yang mulai dimanfaatkan adalah kerang simping (*Amusium pleuronectes*). Indonesia merupakan salah satu negara penghasil kerang simping, selain Philipina dan Australia. Penyebaran kerang simping meliputi seluruh perairan Indonesia. Di pesisir Pantai Utara Jawa Provinsi Jawa Tengah, Kabupaten Kendal, Batang, Pekalongan, Pemalang, Tegal, dan Brebes tercatat sebagai daerah penghasil kerang simping. Masyarakat menangkap kerang simping menggunakan alat tangkap jaring arad (Prasetya et al., 2021).

Selama ini, kerang simping segar hasil tangkapan hanya dimanfaatkan daging/otot aduktornya, sedangkan cangkangnya dibuang. Banyaknya cangkang yang dihasilkan memerlukan penanganan yang serius sehingga dapat menaikkan nilai kemanfaatannya. Hingga saat ini, pemanfaatan cangkang kerang simping masih terbatas sebagai bahan kerajinan seperti materi hiasan dinding atau desain interior dan sebagai campuran pakan ternak (Agustini et al., 2011). Menurut Wahyuni dan Erna (2010), cangkang kerang dapat digunakan sebagai bahan komponen elektronik, karena termasuk jenis material keramik dan memiliki sifat semikonduktor. Rahayu et al. (2018) menyatakan bahwa cangkang kerang memiliki mineral dengan komposisi 98,7% Ca; 0,05% Mg; 0,9% Na; 0,02% P; dan 0,2% lainnya. Tingginya kandungan kalsium karbonat pada kulit kerang yang merupakan sumber kalsium menjadikan material ini berpotensi untuk digunakan sebagai bahan sintesis HAp.

Biokeramik HAp merupakan suatu komponen kimiawi hasil sintesis dari turunan kalsium fosfat [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]. Material ini memiliki sifat bioaktif karena adanya rasio Ca/P (Suchanek & Masahiro, 1998), sifat biokompatibilitas dan osteokonduktivitas, serta memiliki afinitas kimia dan biologi yang mirip dengan jaringan tulang. Hal ini memungkinkan HAp dapat digunakan sebagai bahan pengganti implan tulang yang baik (Zhang et al., 2012). HAp merupakan salah satu komponen utama penyusun tulang (Qi et al., 2017) dan gigi (Manafi & Joughehdoust, 2009; Yue & Money, 1998). Di bidang teknologi bedah tulang, pemakaian biokeramik HAp yang mudah menyatu dengan tulang ini lebih menguntungkan

dibandingkan pemakaian semen tulang dari polimer plastik PMA. Di Indonesia, kebutuhan implan tulang saat ini mencapai 80.000-100.000 keping per tahun dengan harga cukup mahal, mencapai 400 USD (Susanto et al., 2020). Berdasarkan data BPS tahun 2016, sejak tahun 2012 terjadi peningkatan impor produk gigi tiruan yang sangat signifikan dengan tren kenaikan sebesar 162,57% (Sofyaningsih et al., 2019).

Penelitian sintesis HAp yang telah dilakukan di Indonesia dari bahan alam (Muhara et al., 2015) di antaranya menggunakan cangkang sotong (Henggu et al., 2019), tulang ikan (Hanura et al., 2017; Sulistiyani et al., 2016), kerang darah dan lokan (Arrafiqie et al., 2016; Harahap et al., 2015), kerang unam (Chairunnisa, 2020), tiram (Gintu et al., 2020), keong sawah (Winata, 2012), dan kerang simping (Astuti, 2017; Ramadhanti, 2020). Adanya ketergantungan yang tinggi terhadap HAp impor dengan harga yang mahal (BPPT, 2018; Kemenristekdikti, 2017), dan ketersediaan bahan baku untuk sintesis HAp yang melimpah terutama cangkang kerang simping di pesisir Pantai Utara Jawa Jawa Tengah, menjadi latar belakang dilakukannya penelitian ini dengan tujuan untuk mengkarakterisasi sediaan HAp dari cangkang kerang simping. HAp dihasilkan melalui proses kalsinasi dengan perlakuan suhu dan waktu kemudian dilanjutkan dengan proses sintesis. Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi alternatif bahan baku biomaterial HAp dari hasil samping cangkang kerang simping.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan baku penelitian ini adalah cangkang kerang simping (*A. pleuronectes*) yang diperoleh dari hasil samping usaha rumah tangga kekerangan di Tegal, Jawa Tengah. Cangkang dicuci dan dibersihkan dari sisa kotoran yang ada, direbus, dan dikeringkan. Cangkang dipisahkan antara bagian berwarna coklat kemerahan dan putih, dihaluskan menjadi tepung (Gambar 1), selanjutnya dilakukan karakterisasi. Pemisahan bagian cangkang dilakukan untuk mengetahui karakteristik masing-masing bahan berdasarkan perbedaan warnanya. Bahan kimia yang digunakan adalah *ammonium dihydrogen phosphate* (ADP) (Merck) dan HAp standar (Aldrich) sebagai acuan.

Metode

Tepung cangkang kerang simping dikarakterisasi kadar air dan kadar abunya menggunakan metode

SNI 01-2354 (1-4)-2006 (BSN, 2006a; BSN, 2006b), unsur Ca dan P dengan instrumen *Atomic Absorption Spectrophotometry/AAS* (Perkin Elmer AAnalyst™ 800 *high-performance*), dan Spektrofotometri UV-Vis (Lambda 25 Perkin Elmer) dengan metode Molibdovanadat (BSN, 2005).

Produksi HAp dilakukan dengan tahapan sebagai berikut:

1. Proses kalsinasi

Proses kalsinasi (*thermal decomposition*) cangkang kerang bertujuan untuk menghilangkan air, CO₂, dan gas-gas lainnya, termasuk senyawa organik yang terikat pada CaCO₃ sehingga diperoleh CaO (Handayani & Syahputra, 2017). Proses kalsinasi tepung cangkang kerang simping dilakukan dengan dua jenis bentuk bahan baku, yaitu cangkang kerang simping kondisi utuh (*whole*) dan tepung (*flour*). Proses kalsinasi dilakukan dengan variasi suhu dan waktu sesuai hasil-hasil penelitian sebelumnya, yaitu 700°C selama 6 jam, 800°C selama 4,5 jam, dan 900°C selama 3 jam yang masing-masing dilakukan tiga ulangan (Astuti, 2017; Henggu et al., 2019; Nurdina, 2016; Rachman et al., 2019). CaO yang dihasilkan kemudian dianalisis unsur Ca, C, dan O menggunakan instrumen *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy Detector Power* dan *DX200s Digital Pulse Processor/SEM-EDS* (Jeol) (ASTM E1508), analisis gugus fungsi menggunakan instrumen *Fourier Transform Infrared Spectroscopy/FT-IR* (Perkin Elmer) (ASTM D-6348), dan difraktogram perubahan fase dengan puncak-puncak intensitas tinggi pada nilai 2θ menggunakan instrumen *X-Ray Diffractometer/XRD* (Rigaku) (ASTM, 2013).

2. Proses sintesis

Proses sintesis HAp dilakukan menggunakan metode Muhara et al. (2015) dengan kondisi pada suhu pengeringan terbaiknya. CaO sebanyak 45,91 g ditambahkan *ammonium dihydrogen phosphate* (ADP) sebanyak 55,63 g dan akuades 600 mL. Larutan dipanaskan pada suhu 90°C dan diaduk selama 6 jam pada *hot plate* (Cimarec) dengan *stirrer*, lalu dikeringkan menggunakan oven (*Thermolyne*) bersuhu 120°C selama 15 jam, kemudian menggunakan *furnace* (*Barnstead Thermolyne*) bersuhu 1000°C selama 2 jam.

Analisis terhadap HAp yang dilakukan meliputi morfologi serta kandungan unsur Ca dan P menggunakan instrumen SEM-EDS (ASTM E1508), analisis gugus fungsi menggunakan FT-IR (ASTM D-6348), dan difraktogram perubahan fase dianalisis dengan mengkarakterisasi puncak-puncak intensitas tinggi pada nilai 2θ menggunakan XRD (Rigaku) (ASTM, 2013). Distribusi ukuran partikel dianalisis menggunakan instrumen *Particle Size Analyzer/PSA* (*Beckman Coulter*) (ASTM, 2007) dengan pengukuran di 10 titik pada diameter *peak* (mm) 1-4. Data diolah menggunakan program *Delsa Max 1.0.1.6* (*Beckman Coulter, Inc.*).

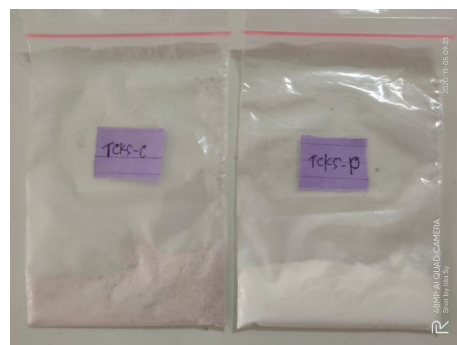
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi tepung cangkang kerang simping (TCKS)

Hasil analisis kadar air dan kadar abu dapat dilihat pada Tabel 1. Kadar air tepung cangkang



(a)



(b)

Gambar 1. Cangkang kerang simping bagian berwarna coklat kemerahan dan berwarna putih, utuh (a) dan tepungnya (b)

Figure 1. The redish-brown and white scallops shells, the whole shell (a) and the flour (b)

berkisar $0,19\pm 0,02$ - $0,23\pm 0,02\%$ dengan kadar abu $97,52\pm 0,03$ - $98,62\pm 0,01\%$. Kadar air tepung cangkang ini lebih rendah dari hasil penelitian Abidin et al. (2016), yaitu $0,79\%$ dan $0,83\pm 0,29\%$. Menurut Desrosier dan Muljohardjo (1988), kenaikan suhu dan lama waktu pengeringan suatu bahan berbanding lurus dengan jumlah air yang menguap.

Kadar abu tepung cangkang pada penelitian ini lebih tinggi dari hasil penelitian Agustini et al. (2011), yaitu $83,56\%$ dan Abidin et al. (2016) sebesar $58,50\pm 2,57\%$. Hal ini dikarenakan adanya perbedaan persiapan bahan baku. Pada penelitian Agustini et al. (2011) dilakukan perendaman tepung cangkang kerang simping dengan larutan HCl, sedangkan pada penelitian Abidin et al. (2016) dilakukan pelunakan cangkang dengan autoklaf selama 15 menit.

Tingginya kadar abu tepung cangkang kerang simping menunjukkan tingginya kadar mineral yang terkandung (Winarno, 2004). Ketersediaan makanan, suhu, jenis substrat, arus, dan salinitas perairan merupakan beberapa faktor lingkungan perairan yang mempengaruhi pertumbuhan kerang. Menurut Amalina et al. (2021), kerang membutuhkan cukup banyak mineral dari perairan untuk pembentukan cangkang selama masa pertumbuhannya.

Data kadar kalsium (Ca) tepung cangkang kerang simping pada Tabel 1 berkisar $0,55\pm 0,02$ - $0,56\pm 0,01\%$. Kadar Ca ini lebih rendah dari hasil penelitian Agustini et al. (2011), yaitu $17,23\%$ serta Abdullah dan Wardhani (2010) sebesar $28,25\%$. Rendahnya kadar Ca tepung cangkang kerang simping (*A. pleuronectes*) dapat disebabkan

perbedaan kondisi cangkang kerang simping yang digunakan, seperti lokasi asal tangkapan dan usia kerang simping saat ditangkap. Menurut Abdullah dan Wardhani (2010), kadar mineral cangkang kekerangan dipengaruhi oleh kondisi lingkungan perairan seperti salinitas dan temperatur. Kadar Ca yang rendah pada penelitian ini juga dimungkinkan karena bervariasinya umur kerang. Okuzumi dan Fujiri (2000) menyatakan bahwa kadar mineral cangkang kerang khususnya kerang usia muda lebih tinggi dari kerang usia dewasa. Hal ini terjadi karena pada usia muda kerang mengambil lebih banyak mineral dari lingkungan perairan untuk memenuhi kebutuhan pertumbuhannya.

Data kadar fosfor (P) tepung cangkang kerang simping yang ditampilkan pada Tabel 1 berada pada kisaran $0,048\pm 0,01$ - $0,049\pm 0,06\%$. Kadar P ini lebih rendah dari hasil penelitian Agustini et al. (2011), yaitu $0,79\%$ serta Abdullah dan Wardhani (2010) yang $2,50\%$. Menurut Gregoire (1972) dalam Rahayu et al. (2015), fosfor pada cangkang bivalvia berbentuk fosfat dengan kandungan 1-2%. Selanjutnya, dikarenakan kadar Ca dan P antara tepung cangkang kerang simping yang berwarna coklat kemerahan dan putih memiliki nilai realtif sama, maka analisis dan proses selanjutnya menggunakan bahan baku cangkang kerang simping campuran dengan rasio berat 1 : 1 antara bagian yang berwarna coklat kemerahan atau putih.

Hasil analisis gugus fungsi tepung cangkang kerang simping dapat dilihat pada Lampiran 1. Pita serapan pada bilangan gelombang $3459,30\text{ cm}^{-1}$ terdeteksi sebagai mode vibrasi lenturan gugus -OH dari molekul H_2O (Puspita, & Cahyaningrum,

Tabel 1. Karakteristik tepung cangkang kerang simping

Table 1. Characteristic of the scallop shell flour

No	Sampel/ Sample	Kadar Air/ Moisture (%)	Kadar Abu/ Ash Content (%)	Kadar Ca/ Ca Content (%)	Kadar P/ P Content (%)
1	TCKS	0.19 ± 0.02	97.90 ± 0.01	-	-
2	TCKS-C	0.19 ± 0.00	98.62 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.049 ± 0.006
3	TCKS-P	0.23 ± 0.02	97.52 ± 0.03	0.55 ± 0.02	0.048 ± 0.001

Keterangan/Note:

TCKS : Tepung cangkang kerang simping–campuran bagian berwarna coklat kemerahan dan putih dengan rasio 1:1/TCKS: scallop shell flour – mixed between redish-brown and white color shell at ratio 1:1

TCKS-C : Tepung cangkang kerang simping - berwarna coklat kemerahan/TCKS-C: scallop shell flour of redish brown color

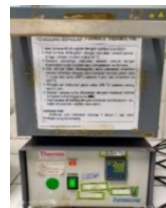
TCKS-P : Tepung cangkang kerang simping - bagian berwarna putih/TCKS-P: scallop shell flour of white color



- (a) Pemanasan larutan CaO dan ADP pada suhu 90°C dan diaduk selama 6 jam/Heating of CaO and ADP solution at 90°C and stirred for 6 hours
 (b) Hasil pemanasan larutan CaO dan ADP pH 10/ The results of heated CaO and ADP solution at pH of 10



- (c) Pengeringan dengan oven pada suhu 120°C selama 15 jam/Oven drying at 120°C for 15 hours



- (d) Pengeringan dengan oven furnace pada suhu 1000°C selama 2 jam/Oven furnace drying at 1000°C for 2 hours

Gambar 2. Tahapan proses sintesis hidroksiapatit (HAp) (a-d)
 Figure 2. Stages of the hydroxyapatite (HAp) synthesis (a-d)

2017; Rachman et al., 2019). Pita serapan pada bilangan gelombang 1420,39 cm^{-1} terdeteksi sebagai gugus karbonat (CO_3^{2-}). Selanjutnya pita serapan pada bilangan gelombang 1083,13 cm^{-1} merupakan mode vibrasi dari ikatan O-P (Rachman et al., 2019).

Karakterisasi kalsium oksida (CaO)

CaO hasil kalsinasi tepung cangkang kerang simping campuran pada variasi suhu dan waktu dapat dilihat pada Gambar 4. Kenampakan CaO hasil kalsinasi tepung cangkang kerang simping pada suhu 700°C selama 6 jam berwarna putih kecoklatan, sedangkan pada kondisi lainnya berwarna putih. Terjadinya perubahan warna tepung cangkang kerang simping setelah kalsinasi menunjukkan adanya perubahan komposisi unsur pengisi selama proses kalsinasi (Maisyarah et al., 2019).

Rendemen

Rendemen CaO pada penelitian ini berkisar 32,48±1,58-42,92±0,14% dengan rendemen tertinggi dihasilkan pada CaO perlakuan suhu kalsinasi 800°C selama 4,5 jam dan 900°C selama 3 jam. Rendemen ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil penelitian Astuti (2017) yaitu 34,77%. Perubahan bobot CaO terjadi dikarenakan adanya pelepasan unsur pengisi dengan hilangnya komponen-komponen organik pada proses kalsinasi (Maisyarah et al., 2019).

Gugus fungsi

Hasil analisis gugus fungsi CaO dapat dilihat pada Lampiran 2. Pita serapan pada bilangan gelombang 3640,97-3642,19 cm^{-1} terdeteksi sebagai sisa basa -OH yang terikat pada atom

Ca dan ditemukan pada CaO tepung cangkang kerang simping pada semua variasi perlakuan kalsinasi. Menurut Margaretha et al. (2012) dan Galván-Ruiz et al. (2009), pita serapan tersebut terdeteksi sebagai sisa basa -OH yang terikat pada atom Ca. Pita serapan pada bilangan gelombang 2850,69-2852,30 cm^{-1} menunjukkan ikatan CO_2 . Menurut Felício-Fernandes dan Laranjeira (2000), gugus fungsi pada bilangan gelombang 2300 cm^{-1} merupakan ikatan CO_2 yang diindikasikan berasal dari udara luar.

Pita serapan pada bilangan gelombang 1411,54-1430,52 cm^{-1} dan 1635,97-1637,53 cm^{-1} ditemukan pada CaO tepung cangkang kerang simping untuk semua variasi perlakuan kalsinasi. Menurut Pattanayak et al. (2005), gugus fungsi senyawa fase Ca-O ditemukan pada vibrasi gelombang 1400-1700 cm^{-1} . Pita serapan pada bilangan gelombang 873,50-876,05 cm^{-1} menunjukkan mode vibrasi khas dari CaO. Menurut Lesbani et al. (2016) pita serapan pada bilangan gelombang 887,26 cm^{-1} menunjukkan mode vibrasi khas CaO.

Unsur kalsium (Ca), karbon (C), dan oksigen (O)

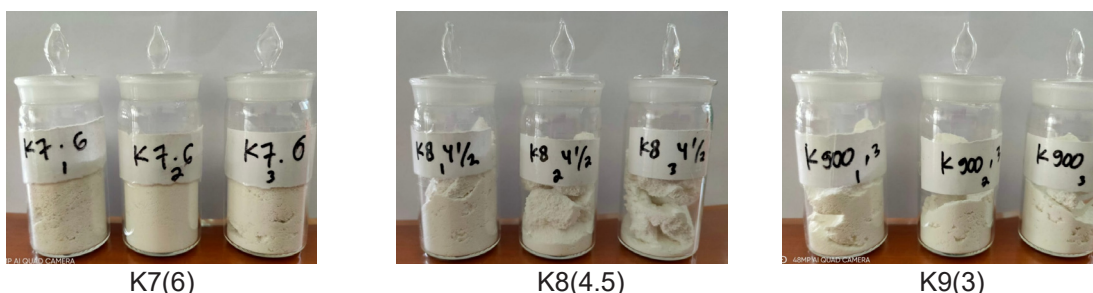
Unsur Ca dan O hasil kalsinasi cangkang kerang simping berkisar 84,04-94,83% dan 3,76-10,62% dengan massa unsur C berkisar 1,36-5,18%. Wahyuningsih et al. (2018) menyatakan kalsinasi cangkang kerang mutiara laut (*Pinctada maxima*) pada suhu 650°C selama 24 jam memiliki massa unsur Ca dan O sebanyak 70,08 dan 28,38%. Setelah proses kalsinasi, meningkatnya massa Ca menunjukkan tingginya jumlah senyawa CaO yang terbentuk karena unsur Ca terlepas dari ikatan senyawa CaCO_3 . Setelah kalsinasi, massa O menurun karena adanya penguapan ke udara.

Hal ini menunjukkan bahwa proses dekomposisi senyawa CaCO_3 pada tepung cangkang kerang simping melalui tiga variasi suhu dan waktu proses kalsinasi telah berhasil dilakukan. Kondisi optimum dekomposisi dicapai pada kalsinasi dengan suhu 800°C selama 4,5 jam.

Difraktogram

Difraktogram CaO dapat dilihat pada Lampiran 3. Pada proses kalsinasi CaO tepung cangkang kerang simping pada suhu 700°C selama 6 jam diperoleh fase Ca(OH)_2 intensitas tinggi pada nilai 2θ : 18,06°; 28,62°; 34,13°, 47,12°, dan 50,76°. Pada fase CaCO_3 menunjukkan intensitas tinggi pada nilai 2θ : 29,25° serta pada fase CaO intensitas tinggi pada nilai 2θ : 37,18°. Pada hasil CaO kalsinasi tepung cangkang kerang simping pada suhu 800°C selama 4,5 jam diperoleh fase Ca(OH)_2 intensitas tinggi pada nilai 2θ : 18,07°; 28,70°; 34,06°, 47,10°, dan 50,77°; fase CaCO_3 intensitas tinggi pada nilai 2θ : 29,24°; serta fase CaO intensitas tinggi pada nilai 2θ : 32,15°. CaO hasil kalsinasi tepung cangkang kerang simping pada suhu 900°C selama 3 jam menunjukkan fase Ca(OH)_2 intensitas tinggi pada nilai 2θ : 18,07°; 28,70°; 34,06°, 47,10°, dan 50,77°; fase CaCO_3 intensitas tinggi pada nilai 2θ : 29,24°; serta fase CaO intensitas tinggi pada nilai 2θ : 32,15°.

Perubahan CaCO_3 menjadi CaO dan Ca(OH)_2 yang belum sempurna setelah proses kalsinasi ditandai dengan munculnya fase CaCO_3 . Adanya mineral Ca(OH)_2 terjadi karena CaO yang terbentuk mengalami kontak dengan udara yang menyebabkan terjadinya reaksi hidroksilasi antara air dan fase CaO (Fhadilah et al., 2015). Saat sampel dikeluarkan dari *furnace* setelah proses



Keterangan/Note:

K7(6) : CaO kalsinasi pada suhu 700°C selama 6 jam/CaO calcined at 700°C for 6 hours

K8(4,5) : CaO kalsinasi pada suhu 800°C selama 4,5 jam/CaO calcined at 800°C for 4.5 hours

K9(3) : CaO kalsinasi pada suhu 900°C selama 3 jam/CaO calcined at 900°C for 3 hours

Gambar 4. Kalsium oksida (CaO) yang dihasilkan

Figure 4. Calcium Oxide (CaO) appearance

kalsinasi, CaO bersifat higroskopis sehingga mudah menyerap uap air dari udara (Khaira, 2011). Menurut Charlena et al. (2015), munculnya CaCO_3 karena adanya perubahan CaCO_3 aragonit yang merupakan bentuk tidak stabil akibat pemanasan suhu tinggi, sehingga strukturnya berubah menjadi kalsit.

Karakterisasi HAp

Rendemen

HAp yang diperoleh dari pengolahan cangkang kerang simping berbentuk tepung dan berwarna putih (Gambar 5) dengan rendemen tertinggi diperoleh pada HAp kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam, yaitu $75,20 \pm 0,14\%$. Rendemen ini lebih rendah dari hasil penelitian Astuti (2017) yang $83,35\%$. Perbedaan rendemen ini dapat terjadi karena adanya perbedaan pada proses sintesis, yaitu Astuti (2017) menggunakan sumber fosfat dari larutan H_3PO_4 0,8 M. Menurut Al-Sokanee et al. (2009), perbedaan besarnya rendemen dapat disebabkan oleh hilangnya kandungan air dan bahan organik pada cangkang kerang untuk mendapatkan kemurnian HAp yang tinggi. Selama proses pemanasan HAp terjadi dekomposisi unsur pengotor (*impurities*) seperti natrium (Na^+) dan klorin (Cl_2) (Henggu et al., 2019).

Gugus fungsi

Hasil analisis gugus fungsi HAp dapat dilihat pada Lampiran 4. Pada HAp standar terdapat pita serapan pada bilangan gelombang $1092,05$; $1042,28$; dan 958 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus fosfat (PO_4^{3-}). Pita serapan pada bilangan gelombang $3569,29$; $3428,70$; $2922,12$; dan $633,92\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus hidroksil (OH^-) (Cimdina

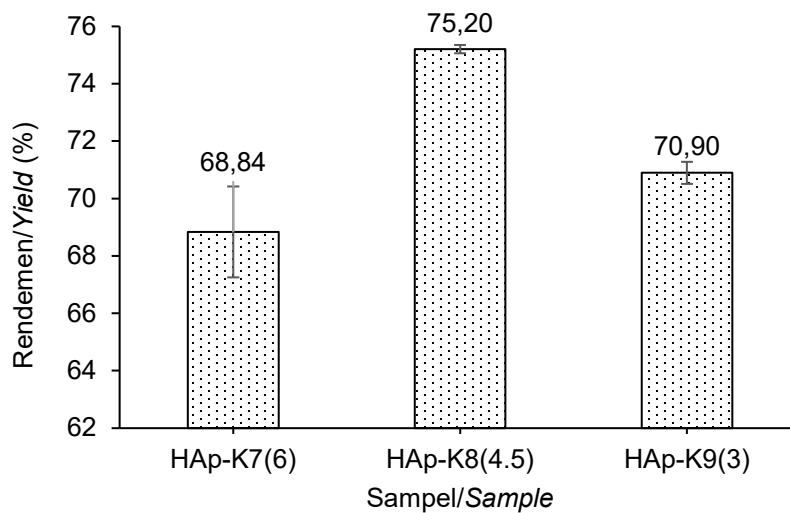
& Natalija, 2012). Pada tiga sampel HAp pada penelitian ini terdapat gugus fosfat (PO_4^{3-}) yang ditandai dengan adanya pita serapan di bilangan gelombang $1156,05$; $1120,16$; $1086,90$; $604,32$; dan $554,75\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 700°C selama 6 jam. Gugus fosfat juga ditemukan pada gelombang $1089,59$; $1043,76$; $962,10$; $601,92$; dan $570,83\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam; serta pada gelombang $1089,87$; $1043,90$; $962,15$; $601,68$; dan $570,92\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 900°C selama 3 jam.

Keberadaan gugus hidroksil (OH^-) ditandai dengan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang $3570,99$; $3435,30$; dan $2919,96\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 700°C selama 6 jam. Gugus OH juga ditemukan pada gelombang $3642,68$; $3570,91$; $3435,62$; $2919,88$; $2851,36$; dan $631,74\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam; dan pada gelombang $3642,68$; $3571,37$; $3435,71$; $2919,49$; $2851,01$; dan $631,68\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 900°C selama 3 jam. Sedangkan gugus karbonat (CO_3^{2-}) ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang $1468,84$ dan $1415,54\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam serta $1416,15\text{ cm}^{-1}$ untuk HAp kalsinasi CaO suhu 900°C selama 3 jam. Gugus karbonat (CO_3^{2-}) tidak ditemukan pada HAp kalsinasi CaO suhu 700°C selama 6 jam.

Gugus fungsi CO_3^{2-} yang terdeteksi pada HAp kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam dan HAp dari kalsinasi CaO suhu 900°C selama 3 jam mengindikasikan adanya vibrasi C-O dari gugus CO_3 . Sementara itu, gugus hidrogen fosfat (HPO_4^{2-}) ditemukan pada bilangan gelombang $876,62$ dan $875,85\text{ cm}^{-1}$ untuk sampel HAp kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam dan HAp kalsinasi CaO suhu 900°C selama 3 jam.



Gambar 5. HAp yang dihasilkan
 Figure 5. Appearance of HAp



Keterangan/Note:

HAp-K7(6) : Hidroksiapatit kalsinasi CaO suhu 700°C selama 6 jam/HAp-K7(6): hydroxyapatite from CaO of scallop shell flour calcined at 700°C for 6 hours

HAp-K8(4.5): Hidroksiapatit kalsinasi CaO suhu 800°C selama 4,5 jam/HAp-K8(4.5): hydroxyapatite from CaO of scallop shell flour calcined at 800°C for 4.5 hours

HAp-K9(3) : Hidroksiapatit kalsinasi CaO suhu 900°C selama 3 jam/HAp-K9(3): hydroxyapatite from CaO of scallop shell flour calcined at 900°C for 3 hours

Gambar 6. Rendemen HAp

Figure 6. Yield of HAp

Gugus hidrogen fosfat ini tidak ditemukan pada HAp kalsinasi CaO suhu 700°C selama 6 jam. Menurut Balgies et al. (2011), intensitas spektrum gugus fungsi HAp dipengaruhi oleh perubahan suhu saat proses sintesis. Kenaikan suhu pada proses sintesis cenderung meningkatkan konsentrasi hidrogen fosfat yang terbentuk dengan terlihatnya gugus hidrogen fosfat pada spektra hasil FTIR yang semakin panjang dan tajam. Suhu yang tinggi pada proses sintesis ini menyebabkan tingginya nilai transmitansi.

Cimdina dan Borodajenko (2012) menyatakan gugus fungsi yang menjadi ciri *non-stoichiometric* dari HAp adalah PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-} , serta HPO_4^{2-} . Adanya gugus $-PO_4$ dan $-OH$ mengindikasikan telah terbentuknya HAp dengan baik. Vibrasi gugus $-OH$ juga menunjukkan adanya $Ca(OH)_2$, sedangkan keberadaan gugus $-CO_3$ dapat berasal dari karbondioksida (CO_2) bebas yang berada di udara karena sintesis dilakukan di udara terbuka.

Difraktogram

Difraktogram HAp dapat dilihat pada Lampiran 5. HAp standar (HAp-S) memiliki intensitas tinggi

pada nilai 2θ : 25,89°; 31,75°; 32,19°; 32,87°; 34,06°; 39,76°; 46,68°; dan 49,49°. Sementara itu, HAp dari cangkang kerang simping memiliki pola puncak yang membentuk fase HAp yang ditunjukkan dengan adanya intensitas tinggi pada nilai 2θ : 31,76°; 32,18° dan 32,89° untuk HAp dari kalsinasi CaO pada suhu 700°C selama 6 jam. Intensitas puncak pada nilai 2θ : 25,88°; 31,75°; 32,18°; 32,88°; 34,05°; 39,77°; 46,61°; dan 49,97° ditunjukkan oleh HAp dari kalsinasi CaO pada suhu 800°C selama 4,5 jam; dan intensitas pada nilai 2θ : 25,87°; 31,77°; 32,19°; 32,90°; 34,06°; 39,70°; 46,70°; dan 49,48° ditemukan pada HAp dari kalsinasi CaO pada suhu 900°C selama 3 jam. Puncak-puncak tersebut memiliki nilai Indeks Miller (hkl) yang mirip dengan pola karakterisasi hasil analisa XRD HAp standar.

Charlena et al. (2015) menyatakan adanya pengotor pada HAp yang dihasilkan dapat dikarenakan CaO hasil kalsinasi belum bereaksi secara sempurna dengan senyawa fosfat, sehingga puncak tidak menunjukkan HAp murni. Menurut Ptacek (2016), secara teoritis mineral apatit memiliki struktur kimia $M_{10}(NO_4)_6X$, kisi M umumnya merupakan kation divalen, seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} ,

Ba²⁺, Cd²⁺, dan Pb²⁺; kisi NO₄ dapat ditempati oleh anion trivalen seperti PO₄³⁻, VO₄³⁻, AsO₄³⁻, sedangkan kisi X diisi oleh anion monovalen, misalnya OH⁻, F⁻ dan Cl⁻.

Morfologi dan unsur Ca dan P

Hasil analisis morfologi HAp dapat dilihat pada Gambar 7. HAp-S berbentuk aglomerat yang menyebabkan ukuran partikel-partikel cenderung membesar dan tidak terdapat permukaan yang memiliki tepi runcing dan tajam. Begitu juga dengan semua HAp hasil perlakuan suhu dan waktu kalsinasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa HAp yang dihasilkan pada penelitian ini relatif aman apabila diaplikasikan terhadap jaringan lunak manusia.

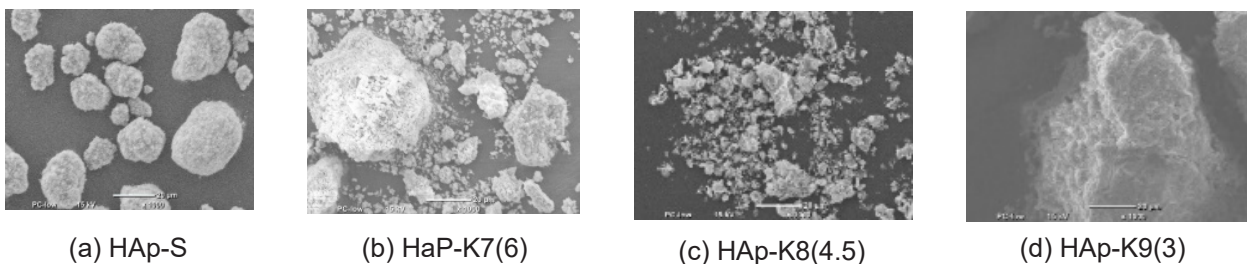
Partikel HAp cenderung berbentuk aglomerasi, yang dipengaruhi oleh sifat higroskopisnya. Sifat higroskopis tersebut menyebabkan adanya proses *chemisorption* membentuk jembatan O-H pada gugus hidroksil apatit dan antar partikel membentuk ikatan secara fisik melalui ikatan *Van Der Waals*. Terbentuknya partikel HAp dapat disebabkan oleh dua faktor utama, yaitu tekanan suhu hidrotermal dan proses kalsinasi (Henggu et al., 2019). Menurut Wang (2004), proses nukleasi partikel diawali dengan terbentuknya molekul padatan dari suspensi, kemudian berkumpul dan membentuk ikatan hingga terjadi pepadatan (*densification*).

Unsur Ca dan P HAp standar hasil analisis dengan instrumen SEM-EDS menunjukkan jumlah atom 60,22 dan 39,78% sehingga rasio Ca/P-nya

1,51. Ca dan P untuk HAp hasil kalsinasi pada suhu 700°C selama 6 jam masing-masing 59,49 dan 40,51% dengan rasio 1,47. HAp hasil kalsinasi pada suhu 800°C selama 4,5 jam memiliki Ca dan P masing-masing 59,09 dan 40,91% dengan rasio 1,44. Ca dan P dari HAp hasil kalsinasi pada suhu 900°C selama 3 jam adalah 67,86 dan 32,14% dengan rasio 2,11. Salah satu parameter penting untuk menentukan sifat osteokonduktif HAp adalah rasio Ca/P (Astuti, 2017). Nilai rasio Ca/P dipengaruhi oleh adanya perbedaan muatan pada kisi divalen. Kohn (2004) menyatakan komposisi unsur penyusun (% berat ideal) HAp adalah Ca 39,9%, P 18,5%, H 0,2%, O 41,41%, dengan rasio ideal Ca/P adalah 1,67.

Distribusi ukuran partikel

Distribusi ukuran partikel HAp standar dan hasil sintesis disajikan pada Lampiran 6. HAp standar mempunyai ukuran partikel rata-rata 202,4±17,0 nm dan HAp hasil kalsinasi tepung cangkang kerang simping pada suhu 700°C selama 6 jam mempunyai ukuran partikel rata-rata 360,8±25,5 nm. Sementara itu, ukuran HAp hasil sintesis pada suhu 800°C selama 4,5 jam adalah 396,9±12,2 nm; dan hasil dari suhu 900°C selama 3 jam adalah 259,7±12,1 nm. Ukuran partikel HAp yang diperoleh pada penelitian ini lebih kecil dibandingkan pada penelitian Astuti (2017) yang menghasilkan HAp dari cangkang kerang simping dengan ukuran partikel rata-rata 519,5 nm. Hal ini dapat dikarenakan perbedaan suhu dan lama proses kalsinasi serta penggunaan bahan kimia sebagai sumber fosfat saat proses sintesis.



Keterangan/Note:

- a) HAp-S : Hidroksiapatit standar/HAp-S: *Standard hydroxyapatite*
- b) HAp-K7(6) : Hidroksiapatit dari kalsinasi CaO pada suhu 700°C selama 6 jam/HAp-K7(6): *hydroxyapatite from CaO of scallop shell flour calcined at 700°C for 6 hours*
- c) HAp-K8(4.5): Hidroksiapatit kalsinasi CaO pada suhu 800°C selama 4,5 jam/HAp-K8(4.5): *hydroxyapatite from CaO of scallop shell flour calcined at 800°C for 4.5 hours*
- d) HAp-K9(3) : Hidroksiapatit kalsinasi CaO pada suhu 900°C selama 3 jam/HAp-K9(3): *hydroxyapatite from CaO of scallop shell flour calcined at 900°C for 3 hours*

Gambar 7. Morfologi HAp
Figure 7. Morphology of HAp

Distribusi ukuran partikel HAp yang dihasilkan dari penelitian ini umumnya sudah homogen.

KESIMPULAN

HAp dapat dihasilkan dari tepung cangkang kerang simping melalui proses kalsinasi dengan variasi suhu, waktu dan proses sintesis menggunakan amonium dihidrogen fosfat. HAp terbaik diperoleh dari perlakuan suhu kalsinasi 800°C selama 4,5 jam dengan rendemen 75,20%. Telah terbentuknya HAp ditunjukkan dengan teramatinya gugus fungsi fosfat (PO_4^{3-}), hidroksil (OH^-), dan karbonat (CO_3^{2-}). Terbentuknya puncak-puncak pada nilai 2θ : 25,88°; 31,75°; 32,18°; 32,88°; 34,05°; 39,77°; 46,61°; dan 49,97° dengan intensitas tinggi menunjukkan sudah mendekati HAp standar. HAp yang dihasilkan mengandung unsur Ca dan P dengan jumlah atom 59,09 dan 40,91% dan rasio Ca/P 1,44. Ukuran diameter partikel HAp rata-rata 396,9±12,2 nm serta memiliki morfologi berbentuk aglomerat dan tidak terdapat permukaan dengan tepi runcing dan tajam, realtif aman untuk jaringan lunak manusia.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah A., & Wardhani Y. K. (2010). Karakteristik fisik dan kimia tepung cangkang kijing lokal (*Pilsbryconcha exilis*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 13(1), 48-57.
- Abidin, H., Darmanto, Y. S., & Romadhon. (2016). Fortifikasi berbagai jenis tepung cangkang kerang pada proses pembuatan roti tawar. *Jurnal Pengolahan & Bioteknologi Hasil Perikanan*, 5(2), 28-34.
- Agustini, T. W., Ratnawati, S. E., Wibowo, B. A., & Hutabarat, J. (2011). Pemanfaatan cangkang kerang simping (*Amusium pleuronectes*) sebagai sumber kalsium pada produk ekstrudat. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, XIV(2), 134-142.
- Al-Sokanee, Z. N., Toabi, A. A. K., Al-Assadi, M. J., & Al-Assadi, E. A. (2009). The drug release study of ceftriaxone from porous hydroxyapatite scaffolds. *Science Technology*, 10(5), 772-779.
- Amalina, R., Dewi, M., Anggun, F., Firda, Y.S., Mona, S., & Yusril, Y. (2021). Pembuatan gel hidroksiapatit cangkang kerang-simping (*Amusium pleuronectes*) dan pengaruhnya setelah aplikasi di lesi white-spot email gigi. *Cakradonya Dental Journal*, 13(2), 81-87.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2007, 10 Juli). *ASTM D422-63(2007)e2, Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/D422.htm>.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013, 10 Juli). *ASTM D3906 – 03(2013), Standard Test Method for Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite-Containing Materials*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. <https://www.astm.org/Standards/D3906.htm>.
- Arrafiqie, M. F., Azis, Y., & Zultiniar. (2016). Sintesis hidroksiapatit dari limbah kulit kerang lokan (*Geloina expansa*) dengan metode hidrothermal. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*, 3(1), 1–8.
- Astuti, A. S. (2017). Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dari limbah cangkang kerang simping (*Placuna placenta*), keong matah merah (*Cerethidea obtusa*), dan keong bakau (*Telescopium* sp.). *Skripsi*. Departemen Teknologi Hasil Perairan Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Balgies, Setia, U. D., & Kiagus, D. (2011). Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit menggunakan analisis X-Ray Diffraction. *Prosiding Seminar Nasional Hamburan Neutron dan Sinar-X ke 8*. pp. 10-13.
- Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT). (2018, 10 Januari). *Technology sector material-bioceramic hydroxyapatite*. <http://pusyantek.bppt.go.id/en/pages/technology-sector/material/bioceramic-hydroxyapatite>.
- Badan Standardisasi Nasional (BSN). (2005). *SNI 06-6989.31-2005. Air dan air limbah - Bagian 31: Cara uji kadar fosfat dengan spektrofotometer secara asam askorbat*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- Badan Standardisasi Nasional (BSN). (2006a). *SNI 01-2354.1-2006. Cara uji kimia - Bagian 1: Penentuan kadar abu pada produk perikanan*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- Badan Standardisasi Nasional (BSN). (2006b). *SNI 01-2354.2-2006. Cara uji kimia - Bagian 2: Penentuan kadar air pada produk perikanan*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- Chairunnisa, I. P. (2020). Karakteristik struktur kristal dan derajat kristalinitas hidroksiapatit cangkang keong unam (*Pugilina cochlidium*) hasil sintesis dengan metode sol-gel sebagai bahan bone graft di bidang periodonsia. *Skripsi*. Program Pendidikan Kedokteran Gigi Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Sumatera Utara.
- Charlena, Sugeng, B., & Astuti, L. (2015). Sintesis hidroksiapatit dari cangkang keong sawah (*Bellamya javanica*) dengan metode simultan presipitasi pengadukan berganda. *Prosiding SEMIRATA 2015 bidang MIPA BKS-PTN Barat*. Universitas Tanjungpura Pontianak.
- Cimdina, L. B., & Natalija, B. (2012). *Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy, infrared spectroscopy-material science, engineering, and technology, theophile theoponides* (Ed.). <http://www.intechopen.com>. ISBN: 978-953-51-0537-4.
- Desrosier, N. W., & Muljohardjo, M. (1988). *Teknologi pengawetan pangan*. Edisi Third edition. Universitas Indonesia-Press. Jakarta. 614p. ISBN 9794560030.
- Fadhilah, R., Rizmahardian, A. K., & Margarita, M. I. (2015). Sintesis hidroksiapatit dari cangkang kerang

- Ale-ale (*Meretrix* spp) sebagai material graft tulang. *Jurnal Majalah Ilmiah Al Ribaath*, 12(1), 44-60.
- Felício-Fernandes, G. & Laranjeira, M. C. M. (2000). Calcium phosphate biomaterials from marine algae hydrothermal synthesis and characterization. *Quimica Nova*, 23(4), 441-446.
- Galván-Ruiz, M., Hernández, J., Baños, L., Noriega-Montes, J., & Rodríguez-García, M.E. (2009). Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 21, 694-698.
- Gintu, A. R., Kristiani, E. B. E., & Martono, Y. (2020). Biokeramik hidroksiapatit (HAp) berbahan dasar cangkang tiram *Anodonta nuttaliana* dari Danau Poso. (2020). *Eksergi*, 17(2), 86-92.
- Handayani, L., & Syahputra, F. (2017). Isolasi dan karakterisasi nanokalsium dari cangkang tiram (*Crassostrea gigas*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 20(3), 515-523.
- Hanura, A. B., Trilaksani, W., & Suptijah, P. (2017). Karakterisasi nanohidroksiapatit tulang tuna *Thunnus* sp. sebagai sediaan biomaterial. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kelautan Tropis*. 9(2), 619-629. doi: 10.29244/jitkt.v9i2.19296.
- Harahap, A. W., Helwani, Z., Zultiniar, & Yelmida. (2015). Sintesis hidroksiapatit melalui precipitated Calcium Carbonate (PCC) cangkang kerang darah dengan metode hidrotermal pada variasi pH dan waktu reaksi. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*, 2(2).
- Henggu, K. U., Ibrahim, B., & Suptijah, P. (2019). Hidroksiapatit dari cangkang sotong sebagai sediaan biomaterial perancah tulang. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 22(1), 1-13.
- Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (Ristekdikti). (2017). *Rencana Induk Riset Nasional Tahun 2017-2045*. Jakarta (ID): Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi.
- Khaira, K. (2011). Pengaruh temperatur dan waktu kalsinasi batu kapur terhadap karakteristik Precipitated Calcium Carbonate (PCC). *Jurnal Saintek*, 3(1), 33-43.
- Kohn, D. H. (2004). *Standard handbook of biomedical engineering and design: Chapter 13*. Bioceramics. Mc Graw-Hill. New York.
- Lesbani, A., Sitompul, S.O.C., Mohadi, R., & Nurlisa, H. (2016). Characterization and utilization of calcium oxide (CaO) thermally decomposed from fish bones as a catalyst in the production of biodiesel from waste cooking oil. *Makara Journal of Technology*, 20(3), 121-126.
- Maisyarah, A. O., Shofiyah, A., & Rudiyanayah. (2019). Sintesis CaO dari cangkang kerang ale-ale (*Meretrix meretrix*) pada suhu kalsinasi 900°C. *Kimia Khatulistiwa*, 8(1), 32-35.
- Manafi, A. M., & Jougehhdoust, S. (2009). Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application. *Iranian Journal Pharmaceutical Science*, 5(2), 89-94.
- Margaretha, Y. Y., Prastyo, H. S., Ayucitra, A., & Ismadji, S. (2012). Calcium oxide from *Pomacea* sp. shell as a catalyst for biodiesel production. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 3(33), 1-9.
- Muhara, I., Fadli, A., & Akbar, F. (2015). Sintesis hidroksiapatit dari kulit kerang darah dengan metode hidrotermal suhu rendah. *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Teknik*, 2(1), 1-5.
- Nurdina, A. (2016). Preparasi dan karakterisasi limbah biomaterial cangkang kerang simping (*Amusium pleuronectes*) dari daerah eluk Lampung sebagai bahan dasar biokeramik. *Skripsi*. Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung Bandar Lampung.
- Okuzumi, M. & Fuji, T. (2000). Nutritional and functional properties of squid and cuttlefish. Tokyo. *National Cooperative Association of Squid Processors*. 223p.
- Pattanayak, D. K., Divya, P., Upadhyay, S., Prasad, R. C., Rao, B. T., & Mohan, T. R. R. (2005). Synthesis and evaluation of hydroxyapatite ceramics. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 18(2), 87-92.
- Prasetya, J. D., Jusup, S., & Johannes, H. (2021). Potensi kerang simping (*Amusium pleuronectes*) di Kabupaten Brebes Jawa Tengah. *Seminar Nasional Tahunan VII Hasil Penelitian Perikanan dan Kelautan*.
- Ptacek, P. (2016). *Apatites and synthetic analogues-synthesis. structure, properties and applications*. London (UK): IntechOpen Ltd. doi: 10.5772/59882.
- Puspita, F. W., & Cahyaningrum, S. E. (2017). Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dari cangkang telur ayam ras (*Gallus gallus*) menggunakan metode pengendapan basah. *UNESA Journal of Chemistry*, 6(2), 100-106.
- Qi, M. L., He, K., Huang, Z. N., Shahbazian-Yassar, R., Xiao, G. Y., Lu, Y. P., & Shokuhfar, T. (2017). Hydroxyapatite fibers: a review of synthesis methods. *The Journal of The Minerals*, 69(8), 1354-1360.
- Rachman, A., Sofyaningsih, N., & Wahyudi, K. (2019). Karakteristik mineralogi material biokeramik jenis kalsium fosfat dari cangkang kerang simping. *Jurnal Keramik dan Gelas Indonesia*, 27(2), 77-93.
- Rahayu, Tjipto, L., & Desmelati. (2015). Analisis Kandungan Mineral pada Tepung Cangkang Kerang Air Tawar (*Pilsbryconcha exilis*) Berdasarkan Ukuran Cangkang yang Berbeda. *Jurnal Online Mahasiswa (JOM) Universitas Riau*. 1-10.
- Rahayu, S., Kurniawidi, D. W., & Gani, A. (2018). Pemanfaatan limbah cangkang kerang mutiara (*Pinctada maxima*) sebagai sumber hidroksiapatit. *Jurnal Pendidikan Fisika dan Teknologi*, 4(2), 226-231.
- Rahman, M. R. (2020, 10 Januari). *KKP dorong pemanfaatan kerang sebagai komoditas berdaya saing tinggi*. <https://www.antaraneews.com/berita/1772609/kkp-dorong-pemanfaatan-kerang-sebagai-komoditas-berdaya-saing-tinggi>.
- Ramadhanti, D. M. (2020). Pengaruh gel hidroksiapatit cangkang kerang simping (*Amusium pleuronectes*) konsentrasi 10% dan 20% terhadap kekerasan enamel gigi. *Undergraduate Thesis*. Fakultas Kedokteran Gigi Universitas Islam Sultan Agung Semarang.
- Sofyaningsih, N., Maryani, E., Nizar, M.S., Damayanti, H., Sumardan, D., & Afdhil, K. (2019). Pembuatan gigi

- tiruan berbasis hidroksilapatit dan zirkonia dari bahan baku alam. *Laporan Akhir*. Balai Besar Keramik Kementerian Perindustrian.
- Suchanek, W., & Masahiro, Y. (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacements implants. *Journal of Materials Research*, 13(1), 94-117.
- Sulistiyani, A.T., Aisyah, D., Mamat, I., & Sontang, M. (2016). Pemberdayaan masyarakat pemanfaatan limbah tulang ikan untuk produk hidroksiapatit (Hydroxyapatite/HA) kajian di pabrik pengolahan Kerupuk Lekor Kuala Terengganu-Malaysia. *Jurnal Pengabdian Kepada Masyarakat (Indonesian Journal of Community Engagement)*, 2(1), 14-29.
- Susanto, R., Yuza, B., Hermawan, D.A., Fadli, A. (2020). Potensi pembuatan replika tulang berpori menggunakan template ampas tebu. *Chempublish Journal*, 5(2), 116-129.
- Wahyuni, M.S. & Erna H. (2010). Karakterisasi cangkang kerang menggunakan XRD dan X Ray physics basic unit. *Jurnal Neutrino*. 3(1), 32-43.
- Wahyuningsih, K., Jumeri, J., & Wagiman, W. (2018). Green catalysts activities of CaO nanoparticles from *Pinctada maxima* shell on alcoholysis reaction. *Jurnal Eksakta*, 18(2), 121-136.
- Wang, H. (2004). Hydroxyapatite degradation and biocompatibility. *Disertasi*. Colombus (US): Ohio State University.
- Winarno, F.G. (2004). *Kimia pangan dan gizi*. Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.
- Winata, B.C. (2012). Sintesis dan karakterisasi hidroksiapatit dari cangkang keong sawah (*Pila ampullacea*). *Skripsi*. Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor : Bogor.
- Yue, L.D.S.I., & Money, D.J. (1998). *Biodegradable polymer matrices in dental tissue engineering*. Frontiers in Tissue Engineering. 1th. Redwood Books. Great Brittain.
- Zhang, Y., Kong, D., Yokogawa, Y., Feng, X., Tao, Y., & Qiu, T. (2012). Fabrication of porous hydroxyapatite ceramic scaffolds with high flexural strength through the double slip-casting method using fine powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1), 147-152.