

## KOMPOSIT HIDROKSIAPATIT DARI CANGKANG TELUR DENGAN TiO<sub>2</sub> SEBAGAI KATALIS DALAM PROSES ADSORPSI METHYLEN BLUE

### HYDROXIAPATITE COMPOSITE FROM EGG SHELL WITH TiO<sub>2</sub> AS A CATALYST IN THE ADSORPTION PROCESS OF METHYLEN BLUE

Ayu Lutfiana\*, Setiawan Cahyadi, Luthfiyah, Iftatun Qolbiah, Jelsy, Noni Khaisha Putri,  
Iis Intan Widiyowati

Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan,  
Universitas Mulawarman, Samarinda, Kalimantan Timur

\*E-mail: ayulutfiana10@gmail.com

Diterbitkan: 31 Oktober 2024

#### ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) is an inorganic compound composed of calcium (Ca) and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). This compound is useful for removing colored liquid waste and becomes an environmentally friendly adsorbent. HAp sources are very abundant and have high economic value, one of which is eggshells. Eggshells contain 94% calcite compound, this compound contributes to the mechanical properties and strength of HAp. HAp has unique properties of high ion exchange and adsorption, high thermal stability, and non-toxicity, but there are shortcomings of HAp namely poor mechanical properties and brittleness. A way to improve the mechanical strength of HAp is to composite it with metals. This study was designed to determine the adsorption ability of hydroxyapatite (HAp/TiO<sub>2</sub>) composite from eggshell against methylene blue. In this study, the synthesis of HAp using hydrothermal method with eggshell material through the calcination process with a temperature of 1000°C obtained the results of CaO which will be synthesized into pure HAp and the results of HAp will be composited with TiO<sub>2</sub> metal. The results of HAp/TiO<sub>2</sub> are used to adsorb methylene blue with several variations, namely mass, pH, concentration, and time. From the various variations obtained results for the optimum mass variation of 0.125 grams, the optimum contact time at 4 hours, and for the optimum concentration with pH 9, and at a concentration of 100 ppm provides maximum adsorption results against methylene blue.

**Keywords** : Hydroxyapatite; Composite; Adsorption; Methylene Blue

#### PENDAHULUAN

Limbah cair berwarna merupakan salah satu permasalahan utama bagi lingkungan, karena memberikan dampak negatif khususnya bagi makhluk hidup, ekosistem perairan, dan kualitas air [1]. Limbah cair berwarna sebagian besar berasal dari hasil produksi kain yang umumnya menggunakan pewarna *Methylene blue* (MB). *Methylene blue* merupakan pewarna kationik yang dapat mencemari saluran air dan menyebabkan kematian organisme akuatik [2], untuk menghilangkan limbah cair berwarna tersebut maka diperlukan tindakan salah satunya menggunakan teknik adsorpsi yang saat ini sedang populer karena prosesnya yang efisien, sederhana, biaya murah, dan menggunakan energi yang minim [3]. Selain itu proses adsorpsi dapat memanfaatkan adsorben yang ramah lingkungan salah satunya dengan hidroksiapatit [4].

Hidroksiapatit (HAp) dengan rumus kimia Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> merupakan zat anorganik yang memiliki karakteristik dan formulasi kimia yang identik dengan penyusun mineral dan jaringan tulang pada manusia maupun mamalia [5]. HAp terbentuk dari unsur kalsium (Ca) dan fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) yang secara alami didapatkan dari limbah seperti tulang mamalia (sapi, unta, dan kuda), sumber laut atau perairan (tulang ikan dan sisik ikan), cangkang (kerang, cangkang telur, dan kulit kerang) [6,7]. Sumber karang [8], dan tanaman dan ganggang dan juga dari sumber mineral alam (misalnya batu kapur) dan juga dari cairan tubuh [9].

Dari banyaknya sumber alami HAp, Cangkang telur merupakan salah satu bahan sintesis HAp alami

This is an open-access article under the [CC-BY-SA](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) license.



yang memiliki nilai ekonomis tinggi, mudah didapatkan, dan ramah lingkungan. Selain itu beberapa penelitian menjelaskan bahwa pada cangkang telur terdapat senyawa kalsium karbonat (kalsit) sekitar 94% dari komposisi kimia cangkang telur, kehadiran kalsit yang besar sangat berkontribusi terhadap sifat mekanik dan kekuatan HAp lebih baik. Hal ini menjadikannya bahan penting untuk produksi hidroksiapatit [10]. Sintesis HAp sangat memperhatikan bahan karena berkaitan dengan hasil sifat fisikokimia dan morfologi dari hasil HAp [11].

HAp memiliki sifat dan ciri khas yang menarik untuk dijadikan sebagai katalis seperti kemampuan pertukaran ion dan adsorpsi yang tinggi [12]. Sifat stabilitas termal yang tinggi [13], selain itu secara termodinamika HAp memiliki senyawa kalsium fosfat yang paling stabil pada pH dan suhu [14]. Beberapa penelitian yang telah dilakukan menyatakan hasil sintesis HAp tidak menunjukkan adanya toksisitas yang berarti HAp sangat aman diaplikasikan [15]. Selain kelebihan HAp memiliki kekurangan yaitu memiliki sifat mekanik yang buruk [16]. HAp juga memiliki sifat yang rapuh dan kekuatannya yang rendah [17].

Kekurangan yang terdapat pada HAp mempengaruhi hasil pengaplikasian, oleh karena itu perlu untuk memodifikasi HAp salah satunya dengan menambahkan logam (komposit), seperti beberapa penelitian menjelaskan bahwa HAp yang dikompositkan dengan logam  $\text{TiO}_2$  (HAp/ $\text{TiO}_2$ ) meningkatkan kekuatan mekanik HAp dan  $\text{TiO}_2$ /HAp karena kapasitasnya dalam membangun ikatan sangat baik [18]. Komposit HAp dengan logam juga sangat mempengaruhi morfologi [19] dan luas permukaan [20] yang membuat kecepatan katalis HAp semakin meningkat.

Berdasarkan uraian diatas, hal ini yang mendasari dilakukannya penelitian ini untuk mengetahui pemanfaatan katalis HAp/ $\text{TiO}_2$  untuk mengadsorpsi senyawa *Methylen Blue*.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Sampel dan Bahan Kimia

Sampel yang digunakan adalah Hidroksiapatit (HAp) yang telah di kompositkan dengan logam  $\text{TiO}_2$  dan bahan yang digunakan adalah aseton 60 mL, aquades, cangkang telur 1,2 Kg, diamonium hidrogen fosfat, etanol, HCl 0,1 M, *methylene blue* (MB),  $\text{TiO}_2$ .

### Alat

Alat yang digunakan adalah ayakan 200 mesh, autoklaf, batang pengaduk, *boll mill*, botol sampel, cawan porselin, gelas kimia 50, 100, dan 250 mL, *hot plate*, furnace, kaca arloji, kertas saring, kuvet, label, labu ukur 10, 25, dan 50 mL, magnetic stirrer, mikro pipet, mortar dan alu, oven, pipet, pH meter, spatula, setrifugasi, spektrofotometer UV-Vis, tabung *centrifuge*, timbangan analitik.

### Kalsinasi

Sampel cangkang telur yang telah dibersihkan dan dikeringkan dihaluskan dengan *boll mill* untuk mendapatkan ukuran kecil (mesopori). Kemudian, sampel dikalsinasi pada suhu  $1000^\circ\text{C}$  selama 5 jam untuk mengubah  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$ .

### Sintesis Hidroksiapatit (HAp)

Sebanyak 50 mL air suling ditambahkan ke dalam  $\text{CaO}$ , diikuti dengan penambahan diamonium hidrogen fosfat dengan rasio mol Ca:P 1,67. Setelah itu, pH awal campuran diukur dan disesuaikan menjadi  $7\frac{1}{4}$  dengan menambahkan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M. Campuran tersebut kemudian dipanaskan dalam autoklaf pada suhu  $230^\circ\text{C}$  selama 48 jam. Kristal HAp yang terbentuk dipisahkan dari larutannya dengan dekantasi, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 2 jam.

### Impregnasi Hirdoksiapatit

Pada proses ini, HAp yang telah disintesis digabungkan dengan  $\text{TiO}_2$ . Sebanyak 2,1 gram HAp murni dan 0,9 gram  $\text{TiO}_2$  dicampurkan dalam gelas kimia, lalu ditambahkan 30 mL larutan aseton. Campuran ini diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga aseton menguap. Hasil impregnasi dicuci tiga kali dengan maksimal 25 mL etanol. Kemudian, hasil pencucian HAp/ $\text{TiO}_2$  dioven pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 10 jam.

### Uji Adsorpsi

Penelitian dilakukan untuk menguji kemampuan adsorpsi komposit hidroksiapatit dengan logam TiO<sub>2</sub> (HAp/TiO<sub>2</sub>) menggunakan zat warna *methylene blue*. Eksperimen ini mencakup empat variasi, yaitu massa, pH, waktu, dan konsentrasi.

Pertama, berbagai massa HAp/TiO<sub>2</sub> (0,5; 0,25; 0,125; dan 0,625 gram) ditimbang dan dimasukkan ke dalam gelas kimia. Kemudian larutan *methylene blue* pH 5 (15 mL) ditambahkan ke setiap gelas. Setelah diaduk selama 15 menit, larutan disentrifugasi selama 15 menit pada 500 RPM. Hasilnya diencerkan dengan larutan aquades perbandingan 1:19 menggunakan alat mikro pipet. Analisis dilakukan menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Kedua, variasi waktu (5, 10, 29, 30, 60, 120, dan 240 menit) digunakan. HAp/TiO<sub>2</sub> sebanyak 0,1 gram dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambahkan larutan *methylene blue* 100 ppm pH 5 (15 mL). Setelah diaduk selama waktu yang ditentukan, larutan disentrifugasi selama 15 menit pada 500 RPM. Hasilnya diencerkan dan dianalisis menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Ketiga, variasi pH (1, 3, 5, 7, 9, 11, dan 13) digunakan. HAp/TiO<sub>2</sub> sebanyak 0,1 gram dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambahkan larutan *methylene blue* 100 ppm sesuai pH variasi (15 mL). Setelah diaduk dan disentrifugasi, larutan diencerkan dan dianalisis menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Terakhir, variasi konsentrasi (10, 50, 100, 200, 400, 600 ppm) digunakan. HAp/TiO<sub>2</sub> sebanyak 0,1 gram dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambahkan larutan *methylene blue* dengan konsentrasi yang ditentukan (15 mL, pH 5). Setelah diaduk selama 100 menit dan disentrifugasi, larutan diencerkan dan dianalisis menggunakan spektrofotometri UV-Vis.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Deskripsi Massa Impregnasi Maksimum

**Tabel 1.** Massa Impregnasi Maksimum

Massa	Pengulangan		
	1	2	3
0,5 gram	0,122	0,121	0,118
0,25 gram	0,125	0,125	0,126
0,125 gram	0,396	0,395	0,395
0,625 gram	0,170	0,169	0,170

Dari tabel 1 yang merupakan analisis Uji LSD (Uji Lanjut) didapatkan hasil sampel dengan variasi massa 0,125 gram yang diaktivasi selama 45 menit menggunakan suhu 400°C memiliki hasil perbedaan rata-rata yang signifikan terhadap sampel lain. Maka dapat diketahui bahwa hasil adsorpsi yang maksimal terhadap *methylene blue* yaitu menggunakan variasi massa 0,125 gram.

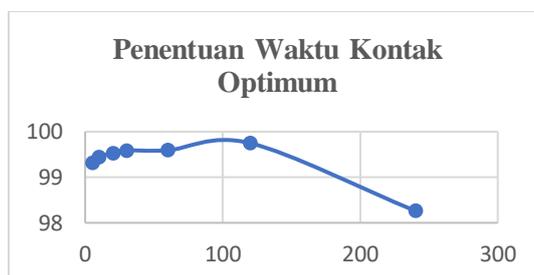
### Deskripsi Waktu Kontak Optimum

Variasi waktu kontak yang digunakan dalam penelitian ada tujuh yaitu 5, 10, 20, 30, 60, 120, dan 240 menit. Hasil pengujian waktu kontak dengan spektrofotometer UV-Vis sebagai berikut:

**Tabel 2.** Waktu Kontak Optimum

Waktu	Pengulangan			Rata-rata
	1	2	3	
4 Jam	0,330	0,330	0,329	0,330
2 Jam	0,093	0,093	0,095	0,094
1 Jam	0,119	0,119	0,118	0,119
30 Menit	0,119	0,119	0,119	0,119
20 Menit	0,128	0,128	0,127	0,128
10 Menit	0,141	0,143	0,143	0,142
5 Menit	0,161	0,160	0,163	0,161

Dari hasil tabel 2 bisa terlihat bahwa semakin lama waktu kontak maka hasil konsentrasi adsorbansinya semakin rendah. Hal ini juga menunjukkan bahwa semakin banyak zat warna yang akan diserap. Rata-rata konsentrasi adsorbansi terendah adalah 0,330, sehingga dapat disimpulkan waktu kontak optimum berada pada waktu 4 jam.



**Gambar 1.** Grafik Variasi Waktu Kontak

Pada Gambar 1 merupakan grafik hasil dari spektrofotometer UV-Vis menunjukkan hubungan antara waktu kontak dan hasil adsorbansi. Berdasarkan gambar grafik menunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak maka semakin rendah konsentrasinya. Waktu kontak optimum berada pada waktu 4 jam yang menunjukkan bahwa semakin rendah konsentrasi maka semakin banyak *methylene blue* yang diserap.

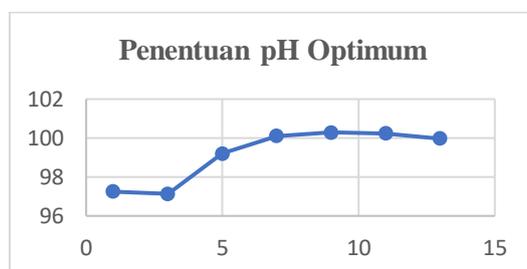
### Deskripsi pH Optimum

Variasi pH larutan *methylene blue* yang digunakan pada penelitian ini adalah 1, 3, 5, 7, 9, 11, dan 13. Hasil pengujian dengan spektrofotometer UV-Vis pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

**Tabel 3.** pH Optimum

pH	Pengulangan			Rata-rata
	1	2	3	
1	0,490	0,490	0,489	0,490
3	0,509	0,509	0,509	0,509
5	0,179	0,179	0,180	0,179
7	0,036	0,037	0,036	0,036
9	0,006	0,007	0,008	0,007
11	0,017	0,017	0,017	0,017
13	0,057	0,057	0,056	0,057

Berdasarkan hasil penelitian pada Tabel 3 pH optimum menunjukkan nilai konsentrasi adsorbansi yang rendah. Pada penelitian ini pH optimum berada pada pH 9 yaitu dengan rata-rata adsorbansi 0,007. Sehingga untuk tahap selanjutnya menggunakan variasi pH optimum yang telah didapatkan.



**Gambar 2.** Grafik Variasi pH

Hasil Gambar 2 memperlihatkan bahwa proses adsorbansi dapat dipengaruhi oleh pH dengan sifat asam dengan basa. Hal ini juga menunjukkan hubungan antara nilai pH dengan senyawa yang diadsorbansi yaitu MB. Adsorbansi *methylene blue* dengan HAp pada pH optimum terletak pada pH 9, dimana terjadinya kesetimbangan antara zat warna dengan ion hidroksil di dalam larutan, sehingga

zat warna mampu menangkap ion hidroksil yang ditambahkan. Adsorben HAp terus mengalami penurunan kapasitas adsorpsi pada pH 5 sampai pH 13. Pada pH asam terjadi interaksi antara atom oksigen yang bermuatan negatif pada senyawa asam sulfat yang terdapat pada hidroksiapatit akan mengikat atom N yang bermuatan positif pada senyawa *methylene blue* sehingga terjadi penyerapan *methylene blue*. Sedangkan pada pH basa dapat mengganggu peningkatan protonasi pada larutan *methylene blue*. Hal ini dikarenakan ion OH<sup>-</sup> yang terlalu banyak dalam larutan tidak mampu ditangkap oleh zat warna sehingga masih banyak ion OH<sup>-</sup> yang bebas di dalam larutan yang menyebabkan terjadinya kompetisi antara zat warna dengan ion OH<sup>-</sup> bebas untuk menempati permukaan abu yang akan menurunkan daya adsorpsi zat warna. Pada saat yang bersamaan kehadiran ion OH<sup>-</sup> dari adsorben HAp akan menghambat penyerapan dari metilen biru dalam bentuk ion karena akan terjadi repulsi yang terjadi karena muatan yang sama antara daerah sekitar permukaan pori-pori adsorben dan muatan dari metilen biru itu sendiri. Hal ini akan menyulitkan metilen untuk masuk dan terserap ke dalam pori-pori adsorben.

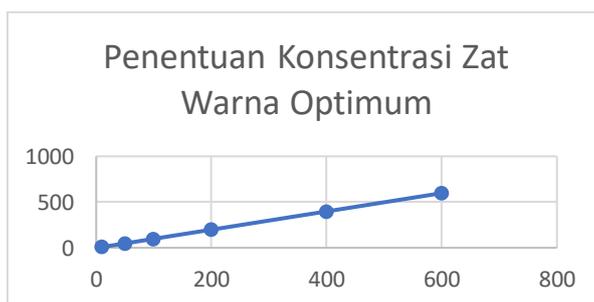
### Deskripsi Konsentrasi Zat Warna Optimum

Variasi konsentrasi yang digunakan adalah 10, 50, 100, 200, 400, dan 600. Hasil pengujian dengan variasi konsentrasi sebagai berikut:

**Tabel 4.** Konsentrasi Zat Warna Optimum

Konsentrasi (ppm)	Pengulangan			Rata-rata
	1	2	3	
600	0,481	0,482	0,481	0,481
400	0,447	0,446	0,445	0,445
200	0,398	0,398	0,398	0,398
100	0,362	0,362	0,362	0,362
50	0,449	0,449	0,449	0,449
10	0,273	0,273	0,273	0,273

Berdasarkan hasil Tabel 4 pada konsentrasi *methylene blue* pada variasi 200, 400, dan 600 ppm yang memiliki nilai adsorbansi tinggi hal ini terjadi karena konsentrasi *methylene blue* yang terlalu pekat sehingga penyerapannya yang dilakukan adsorben kurang maksimal. Dari hasil ini maka dapat ditentukan untuk konsentrasi optimum dengan pH 9, konsentrasi 100 ppm memberikan hasil adsorbansi yang maksimal terhadap *methylene blue*.



**Gambar 3.** Grafik Variasi Konsentrasi

Berdasarkan hasil data penelitian yang diperoleh, diketahui bahwa nilai *methylene blue* dibanding lurus dengan hasil konsentrasi adsorbs maka konsentrasi semakin besar konsentrasi larutan *methylene blue* yang digunakan maka semakin tinggi pula konsentrasi adsorbansinya. Seperti pada Gambar 3 untuk konsentrasi *methylene blue* 10, 50, dan 100 ppm nilai adsorbansinya rata-rata rendah, berbeda dengan 200, 400, dan 600 ppm yang memiliki nilai adsorbansi tinggi karena konsentrasi *methylene blue* yang terlalu pekat sehingga penyerapannya yang dilakukan adsorben kurang maksimal. Penentuan konsentrasi optimum dengan pH 9 didapatkan sampel dengan konsentrasi 100 ppm memberikan hasil adsorbansi yang maksimal terhadap *methylene blue* kepekatan yang tinggi hal ini

juga terlihat pada hasil pengenceran yang memiliki warna perbedaan yang bertingkat sesuai kepekatan.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa komposit hidroksiapatit dari cangkang telur dengan  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis memiliki kemampuan adsorpsi yang sangat baik. Hal ini terlihat dari hasil penelitian dengan beberapa penerapan seperti variasi konsentrasi, waktu, pH, dan massa. Dari penelitian ini komposit hidroksiapatit yang memiliki nilai adsorpsi yang baik yaitu menggunakan variasi massa optimum 0,125 gram, waktu kontak optimum berada pada waktu 4 jam, dan untuk konsentrasi optimum dengan pH 9, konsentrasi 100 ppm memberikan hasil adsorpsi yang maksimal terhadap *methylene blue* dan hasil pengenceran yang memiliki warna perbedaan yang bertingkat sesuai kepekatan.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Singha, K., Pintu, P., Subhankar, M., dan Sweta, R.S. (2021). Chapter 11 - Harmful Environmental Effects for Textile Chemical Dyeing Practice. *Green Chemistry for Sustainable Textiles*, 153-164.
- [2] Hulupi, M., Keryantia, W., Widya, T.D., Karina, A.R., dan Fauzi, A. (2023). Validation of Methylene Blue Analysis Method in Wastewater Samples by UV-Vis Spectrophotometry. *Equilibrium Journal of Chemical Engineering*, 7(2): 009-014.
- [3] Zahro, S.F., & Sandyanto, A. (2023). Literature Review: Penggunaan Bahan Berbasis Limbah Sebagai Adsorben untuk Degradasi Zat Warna pada Air Limbah. *Jurnal Kesehatan Lingkungan Indonesia*, 23 (3):360.
- [4] Balasooriya, I.L., Jia, C., Sriyani, M.K.G., Yingchao, H., dan Merita, N.W. (2022). Applications of Nano Hydroxyapatite as Adsorbents: A Review. *Jurnal Nanomaterials*, 12(14): 1-24.
- [5] Avinashi, S.K., Piyush, S., Shweta, Kriti, S., Ajaz, H., Divya, S., dan Chandkiram, G. (2022). Morphological, Mechanical, and Biological Evolution Of Pure Hydroxyapatite and its Composites With Titanium Carbide For Biomedical Applications. *Jurnal Ceramics International*, 48(6).
- [6] Lee, S. J., & S. H. Oh. (2003). Fabrication of Calcium Phosphate Bioceramics by Using Eggshell and Phosphoric Acid. *Jurnal Materials Letters*, 57(29): 4570-74.
- [7] Vecchio, Kenneth S. et al. (2007). Conversion of Bulk Seashells to Biocompatible Hydroxyapatite for Bone Implants. *Jurnal Acta Biomaterialia*, 3(6): 910-18.
- [8] Ripamonti, U., Jean, C., Lerato, K., dan Laura, R. (2009). The Induction of Bone Formation by Coral-Derived Calcium Carbonate/Hydroxyapatite Constructs. *Jurnal Biomaterials*, 30(7): 1428-39.
- [9] Cüneyt, T.A. (2000). Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37°C in Synthetic Body Fluids. *Jurnal Biomaterials*, 21(14): 1429-38.
- [10] Abdulrahman, I., Hamzat, I.T., Bashir, A.M., Haruna, S., Hindatu, Y., Mohammed, N.J., dan Sulaiman, M. (2014). Review Article From Garbage to Biomaterials: An Overview on Egg Shell Based Hydroxyapatite. *Journal of Materials*.
- [11] Bhatt, R.A., & Tamara, D.R. (2012). Bone Graft Substitutes. *Jurnal Hand Clinics* 28(4): 457-68.
- [12] Zhang, P., Tianbin, W., Weitao, W., Huizhen, L., Honglei, F., Zhaofu, Z., dan Buxing, H. (2013). Ru-Zn Supported on Hydroxyapatite as an Effective Catalyst For Partial Hydrogenation of Benzene. *Jurnal Green Chemistry*. 15 (1).
- [13] Ibrahim, M., Madona, L., Jean, M.G., dan Jean, F.L. (2020). Hydroxyapatite, a Multifunctional Material for Air, Water and Soil Pollution Control: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 383: 121139.
- [14] Sopyan, I. (2003). Preparation Of Hydroxyapatite Powders For Medical Applications Via Sol-Gel Technique Preparation of the Stoichiometric Hydroxyapatite Powder. *Indonesia Journal Of Materials Science*, 4(2): 46-51.
- [15] Rujitanapanich, S., Pitoo, K., dan Panthong, W. (2014). Synthesis of Hydroxyapatite from Oyster Shell via Precipitation. *Jurnal Energy Procedia*. 56(C): 112-17
- [16] Kattimani, V.S., Sudheer, K., dan Krishna, P.L. (2016). "Hydroxyapatite--Past, Present, and Future in Bone Regeneration. *Bone and Tissue Regeneration Insights*, BTRI.S36138.

- [17] Panda, S., Chandan, K.B., dan Subhankar, P., (2021). A Comprehensive Review on the Preparation and Application of Calcium Hydroxyapatite: A Special Focus on Atomic Doping Methods for Bone Tissue Engineering. *Ceramics International* 47(20): 28122–44.
- [18] Vemulapalli, A.K., Rama, M.R.P., Ramanaiah, N., dan Rajesh, S. (2019). HAp/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Influence of TiO<sub>2</sub> on microstructure and mechanical properties. *Journal Of Composite Article Materials*, 1-8.
- [19] Noviyanti, A.R., Efa, N.A., Muhammad, D.P., Dina, D., Suryana., dan Diana, R.E. (2022). Preparation of Hydroxyapatite-Titanium Dioxide Composite from Eggshell by Hydrothermal Method: Characterization and Antibacterial Activity. *Jurnal Crystals*, 12 (11).
- [20] Putrakumar, B., Prem, K.S., Ginjupall, S., Karthikeyan, R., Rajendiran, R., K. Ramachandra, R., and Tongxiang, L. (2020). High Performance and Sustainable Copper-Modified Hydroxyapatite Catalysts for Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural. *Jurnal Catalysts*, 10(9).