

## Synthesis of calcium phosphates from abalone shells via precipitation

Sung Wook Moon and Byeong Woo Lee<sup>†</sup>

Department of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received July 20, 2020)

(Revised July 28, 2020)

(Accepted August 3, 2020)

**Abstract** Calcium phosphates recognized as important bio-materials have been successfully synthesized by simple precipitation using waste abalone shells, which are rich mineral sources of calcium. Calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) originated from abalone shells was used as calcium source (precursor) for the preparation. Synthesis of calcium phosphates was performed by reacting calcium hydroxide with phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) in aqueous solution. The initial precursor Ca/P ratios were adjusted to 1.50, 1.59 and 1.67, and the effect of the composition and the heat treatment on the synthesized powders and sintered bodies was investigated. The phases of the sintered ceramics prepared at  $1150^\circ\text{C}$  were hydroxyapatite (HAp),  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP), and biphasic phosphate (HAp with  $\beta$ -TCP), which were determined by the initial precursor Ca/P ratios. The results demonstrate the possibility for the synthesis of high value-added calcium phosphates from economical starting materials with low cost and high availability.

**Key words** Abalone shell, Precipitation, Calcium phosphate, Hydroxyapatite,  $\beta$ -TCP

## 전복패각을 침전법의 원료로 이용한 calcium phosphates의 합성

문성욱, 이병우<sup>†</sup>

한국해양대학교 해양신소재융합공학과, 부산, 49112

(2020년 7월 20일 접수)

(2020년 7월 28일 심사완료)

(2020년 8월 3일 게재확정)

**요약** 전복패각을 Ca원으로 이용하여 바이오 소재로 중요한 인산칼슘(calcium phosphates)들을 침전법을 통해 합성하였다. 전복패각에서 유래한 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )을 칼슘 공급원(전구체)으로 사용하였다. 수용액상에서 수산화칼슘과 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 반응시켜 침전반응을 유도하여 인산칼슘화합물로의 합성을 유도하였다. 초기 전구체 Ca/P 비율을 1.50, 1.59 및 1.67로 조절하였으며 이 조성변화와 침전물에 대한 열처리가 분말 및 소결체의 물성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 초기 전구체 Ca/P 비율을 조절함으로써 소결체 상합성의 조절이 가능하였고,  $1150^\circ\text{C}$ 에서 소결한 소결체에서(hydroxyapatite (HAp),  $\beta$ -tricalcium phosphate( $\beta$ -TCP) 및 HAp와  $\beta$ -TCP가 혼합된 2상 인산칼슘(BCP, HA/ $\beta$ -TCP)들이 합성되었다. 이러한 결과는 저비용, 고가용성을 가지는 경제적인 출발물질로부터 고부가가치 인산칼슘을 합성할 수 있는 가능성을 보여주었다.

### 1. 서론

$\text{CaCO}_3$  함유 농수산 부산물은 단순히 폐기물로 처리될 경우, 오염 및 환경훼손을 유발하고 비용이 발생하게 된다. 반면 이러한 부산물이 친환경적으로 또는 산업적으로 이용될 경우, 이러한 문제를 해결하는 동시에 새로운 부가가치를 창출할 수 있다. 따라서 이러한 부산물들을 산업적 유용자원으로 이용하려는 노력이 국내에서도 지속적으로 이루어지고 있다[1-3]. 현재 가장 널리 적용되

는 용도로 저부가가치 비료 및 사료로 재활용하여 처리하고 있다. 따라서 매립 등 단순 처리비용 대비 큰 부가가치를 얻을 수 없는 실정이다[2].

$\text{CaCO}_3$  함유 농수산 부산물로는 계란껍질, 굴이나 조개 패각들이 대표적이고 이들은 다량의  $\text{CaCO}_3$ 를 함유하고 있으며  $900^\circ\text{C}$  이상 가열할 경우 96% 이상의 비교적 고순도의 CaO를 얻을 수 있다[4-6]. 최근 이렇게 얻어진 Ca원을 부가가치가 높은 촉매나 수처리제 등으로 이용하려는 연구들이 활발하게 이루어지고 있다[1-5].  $\text{CaCO}_3$  함유 부산물들의 대부분이 calcite 형태인 반면, 전복패각은  $\text{CaCO}_3$ 로 구성되어 있으나 껍질 안쪽 부분은 진주의 조성과 동일한 aragonite로 이루어져 있고 바

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: bwlee@kmou.ac.kr

깎쪽은 calcite로 2가지 서로 다른 형태의 상으로 이루어져 있다고 알려져 있다[7].

대표적인 인산칼슘계 화합물인 수산화아파타이트(hydroxyapatite(HAp),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )와  $\beta$ -삼인산삼칼슘(tricalcium phosphate( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ),  $\beta$ -TCP)은 생체활성 소재의 기본 조성으로 인공 골로써 그 유용성이 높게 평가되고 있어 골 대체제로 다양한 분야에서 사용되고 있다[8,9]. 이 두 대표적 생체활성물질은 생체 내 흡수와 흡수용해도가 달라 각기 다른 용도로 사용되거나 보다 효율적으로 사용하기 위해 두 물질을 혼합하여 2상 인산칼슘 형태(biphasic calcium phosphate, BCP(HAp/ $\beta$ -TCP)로도 제조하여 응용하고 있다[10]. 이러한 생체활성 소재들은 용도에 따라 높은 가치를 가질 수 있어 패각 같은 경제성 있는 Ca 함유 원료를 이용한 합성법이 개발될 경우 그 부가가치는 더 높아질 것으로 기대된다.

본 연구에서는  $\text{CaCO}_3$  함유 부산물인 전복패각을 Ca 원료로 이용하여, 고부가가치를 가지는 HAp,  $\beta$ -TCP 및 BCP(HAp/ $\beta$ -TCP) 바이오 소재로의 합성연구를 수행하였다. 이제까지 조류의 알껍질과 굴 및 조개패각을 이용하여 HAp를 합성하려는 시도들이 일부 있어 왔으나 [6,7,11,12] 원료물질의 열간 상변화와 상안정성에 대한 연구의 부족 및 조성 조절을 통한 각기 다른 조성의 HAp,  $\beta$ -TCP 및 BCP 합성과 같은 보다 체계적인 연구 개발 결과는 미흡한 실정이다.

인산칼슘 분말을 합성하기 위한 방법으로는 여러 가지가 있으나 그 중 인산(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 이용한 침전법은 수용액상에서 물질을 합성하는 가장 간단한 방법이다[13,14]. 이러한 침전법은 균일한 결정상을 갖는 고용체나 화합물의 제조가 용이하고, 분산성이 좋으며, 비교적 저온에서 쉽게 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서 수행한 폐 전복패각을 활용한 고 부가가치를 가지는 바이오 소재합성 연구는 전복뿐 아니라 거의 모든  $\text{CaCO}_3$  함유 농수산 부산물에도 적용이 가능하여 응용범위를 크게 넓힐 수 있는 연구로 생각된다.

## 2. 실험 방법

출발물질로 사용한 전복패각을 Fig. 1에 보였다. 세척한 전복패각은  $950^\circ\text{C}$ 에서 1시간 가열하여 유기물, 휘발성 성분 및 분해생성물들을 제거하였고 유발에서 분쇄하여 CaO를 제조하였다.  $\text{CO}_2$ 가 분해된 패각은 유발로도 쉽게 분쇄되어 불밀 같은 기계적 분쇄방법을 거치지 않았다. 이렇게 만들어진 CaO는 로에서 꺼낸 후 즉시 증류수에 넣어 1.0 M  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension 용액을 만들었다. Ca와 P 양이온 비율이 분말합성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ca/P mol 비가 1.5, 1.59, 및 1.67에 맞도록 조



Fig. 1. Abalone waste shells used to synthesize the calcium phosphates in this study.

Table 1  
Calcium phosphate compositions derived from abalone shells and minimum reaction pH values with composition

Sample	Reaction composition	Minimum (solution) pH
CP-1	$0.500 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 0.330 \text{ H}_3\text{PO}_4$	5.9
CP-2	$0.500 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 0.315 \text{ H}_3\text{PO}_4$	6.2
CP-3	$0.500 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 0.300 \text{ H}_3\text{PO}_4$	7.7

절된 phosphoric acid( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )를  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension 용액에 20분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 반응온도는 중탕기를 사용하여  $70^\circ\text{C}$ 로 조절하였고, 반응생성물은 24시간 동안 유지한 후 별도의 여과세척과정 없이 건조기에 넣어  $70^\circ\text{C}$ 에서 48시간 이상 유지한 후 분말에 대한 분석을 수행하였다. Table 1에 본 실험에서 사용된 조성과 반응 pH를 나타내었다. 합성된 건조분말들은 500, 700 및  $900^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 하여 온도에 따른 상

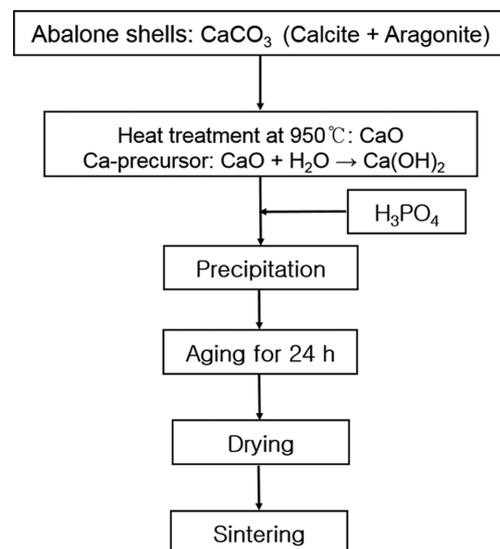


Fig. 2. Process for the preparation of calcium phosphates derived from abalone waste shells.

변화를 알아보았고, 또한 pellet 형태로 성형 한 후 1150°C 에서 1시간 동안 소결하여 소결물성에 대해 알아보았다. 이렇게 수행한 전체적인 합성 공정을 Fig. 2에 나타내었다.

Ca/P 농도 및 열처리온도에 따라 제조된 인산칼슘분말과 세라믹의 결정상을 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer (XRD, Cu-K $\alpha$ ))를 사용하여 분석하였고, 합성분말 및 소결한 세라믹의 미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope(SEM))을 사용하여 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 전복 패각의 열간 상변화

전복껍질을 비롯한 패각들은 CaCO<sub>3</sub>와 유기물을 함유하고 있어 열처리를 통해 유기물과 CO<sub>2</sub>를 분해한 후 사용해야 한다. CaCO<sub>3</sub>를 주성분으로 하는 패각을 Ca 원으로 응용하기 위해서는 일반적으로 900°C 이상 열처리하여 CO<sub>2</sub>를 분해하여 CaO로 합성하여 사용한다(식(1)).



이렇게 얻어진 CaO는 바로 증류수에 넣어 식(2)와 같은 반응을 거쳐 Ca(OH)<sub>2</sub>로 제조하여 인산칼슘 합성의 전구체로 사용하게 된다.



Figure 3에 처리하지 않은 전복패각과 500°C와 950°C에서 열처리한 전복패각의 XRD 회절결과를 나타내었다. 알려진 바와[7] 같이 전복패각은 aragonite와 calcite 상을 가지는 CaCO<sub>3</sub>로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이를 가열할 경우 aragonite는 calcite 상으로 바뀌고, CaCO<sub>3</sub>에서 CO<sub>2</sub>가 분해되는 900°C 이상 가열할 경우 다시 calcite가 분해하여 그 분해생성물인 CaO가 합성됨을 알 수 있다. 순수한 CaCO<sub>3</sub>에서 CO<sub>2</sub>가 모두 분해될 경우 44%의 중량감소가 기대되나 본 연구에서는 46.8%의 중량감소가 있었다. 따라서 전복패각은 CO<sub>2</sub>를 제외하면 유기물 등 휘발성 물질의 함량이 3% 이하로 Ca 원료로서의 수율은 상당히 좋은 편으로 여겨진다. 이와 같이

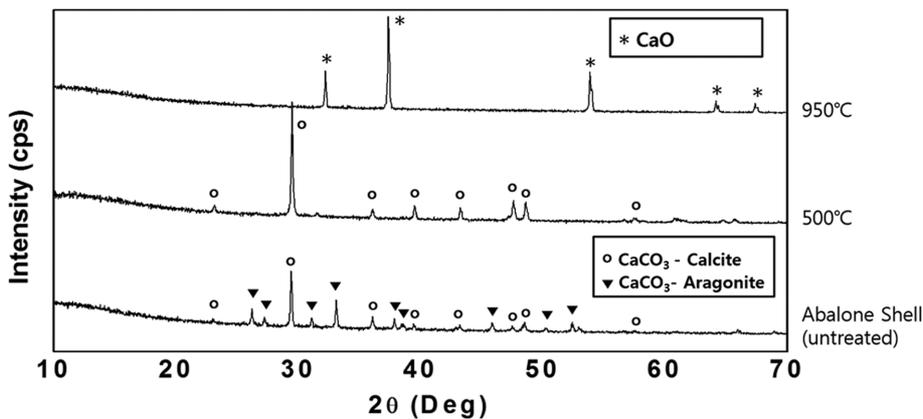


Fig. 3. XRD patterns of the abalone shells heat treated at different temperatures.

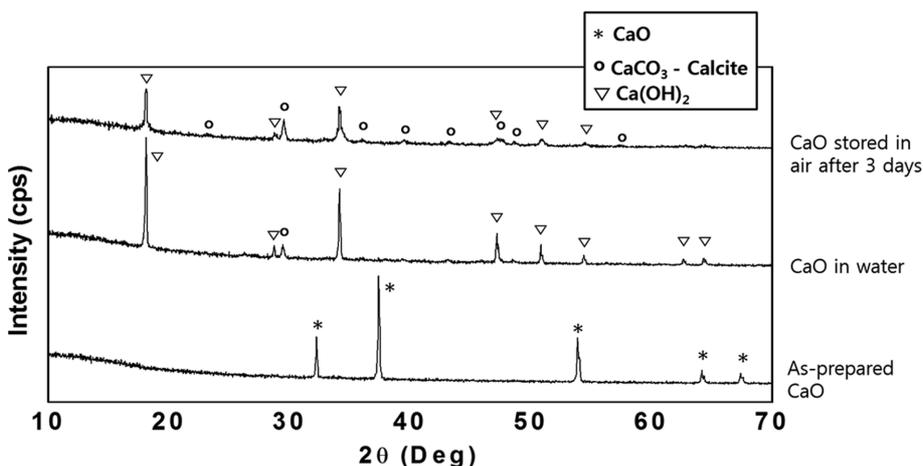


Fig. 4. XRD patterns of reacted CaO powders derived from abalone shell with air and water.

형성된 CaO는 반응성이 높아 물과 만날 경우  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 형성하게 되고 공기 중에 보관할 경우 공기 중의 탄소와 수분과 만나  $\text{CaCO}_3$ (calcite)와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변화하였다(Fig. 4). 따라서 인산칼슘 합성을 위한 Ca 원으로 사용하기 위해서는 CaO를 합성 한 후 곧바로 증류수에 넣어  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 합성 한 후 사용하여야 한다. Figure 4의 물에 반응시킨 CaO의 경우 약간의  $\text{CaCO}_3$ 가 보이거나 이는 공기 중이나 증류수 중  $\text{CO}_2$ 를 제거하지 않아 발생하였으며 인산칼슘 합성과정에서 인산에 의해 분해되기 때

문에 인산칼슘 합성에 영향을 미치지 않는다.

### 3.2. 전복패각을 Ca 원으로 사용한 인산칼슘의 합성

본 연구에서 사용한 Ca의 전구체인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 주성분이  $\text{CaCO}_3$ 인 전복패각의 고온 분해생성물인 CaO를 증류수와 반응시켜 얻었으며, 인산과 만나 본 연구의 최종 목표조성인 여러 조성의 인산칼슘을 합성하게 된다.

수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )과 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )과의 반응을 이용

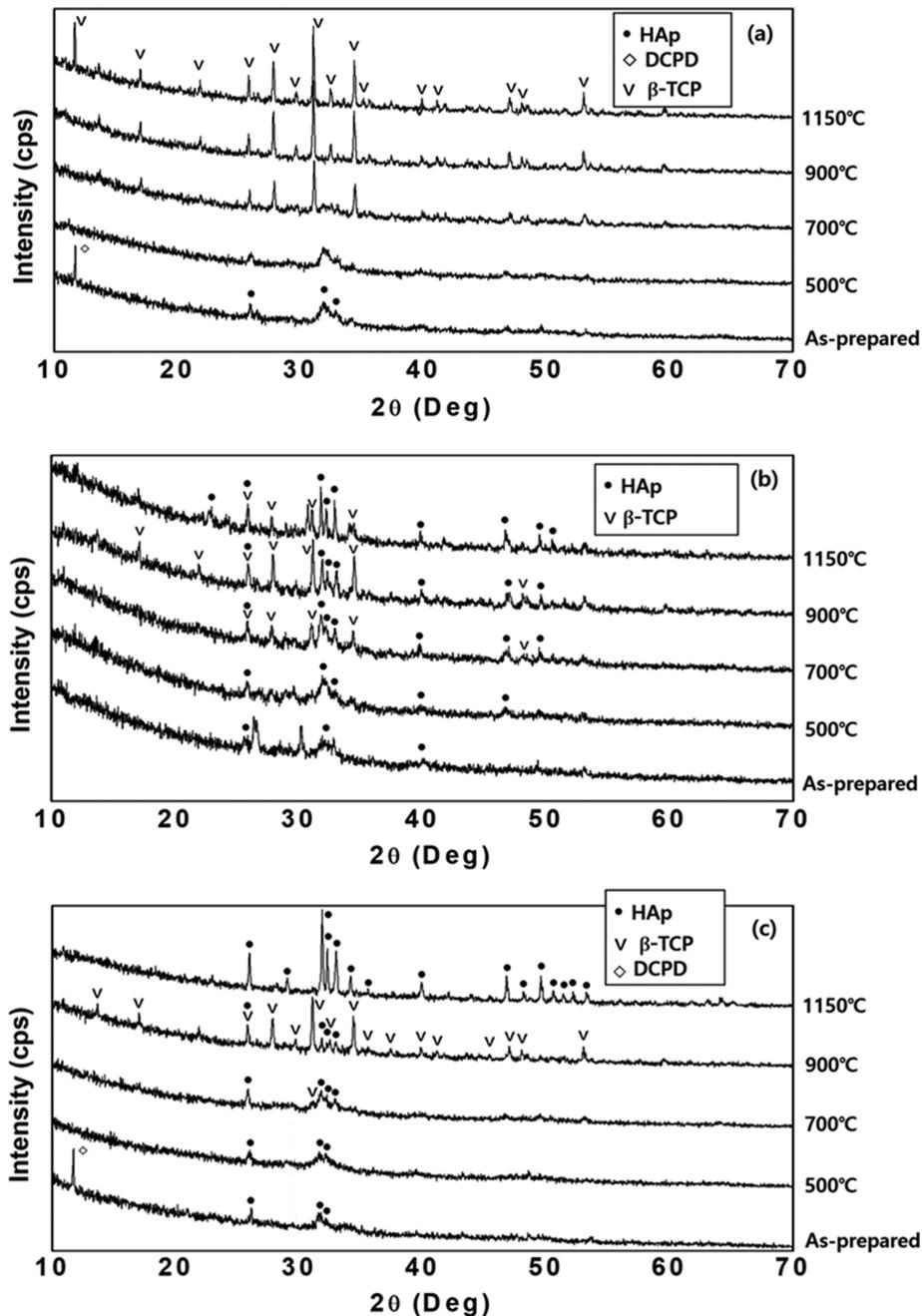
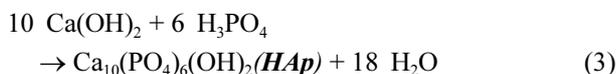


Fig. 5. XRD patterns of the prepared calcium phosphate powders synthesized from the abalone Ca source and heat treated at different calcination temperatures: (a) CP-1 (Ca/P = 1.50), (b) CP-2 (Ca/P = 1.59), and (c) CP-3 (Ca/P = 1.67).

한 HAp와  $\beta$ -TCP의 침전합성은 다음과 같은 반응(식(3) 및 (4))에서 유도될 수 있으며 이 반응의 장점은 간단한 합성반응과 함께 반응 후 생성되는 주요 부산물이 단지 물이어서 여과와 세척과정이 필요 없다는 점이다[13,14].



이미 Table 1에서 보인 바와 같이 농도 조절된  $\text{Ca(OH)}_2$  suspension에 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 첨가하여 단지 Ca/P 비율만 조절해주고 별도의 pH 조절제나 첨가물 없이 인산칼슘들을 제조하였다. Ca/P 비율이 1.5(CP-1)에서 1.67(CP-3)로 증가함에 따라 물에 녹아 알칼리를 띄는  $\text{Ca(OH)}_2$  상대량이 인산에 비해 많아져 반응초기 pH도 5.9에서 7.7로 증가하였다.

Figure 5에 Ca/P가 각각 1.50(CP-1), 1.59(CP-2) 및 1.67(CP-3)인 침전물과 이를 500~1150°C로 열처리하여 얻은 XRD 결과를 나타내었다. Ca/P 비율이 1.50(CP-1)인 경우(Fig. 5(a))  $\beta$ -TCP( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )에 해당하나 500°C까지는 DCPD(Dicalcium phosphate dihydrate( $\text{CaHPO}_4$ ), JCPDS 9-77)나 결정성이 약한 HAp(JCPDS 9-432)피크들만 보이고, 700°C 이상에서 부터  $\beta$ -TCP(JCPDS 9-169) 단일 상을 형성하여 온도 증가에 따라 그 결정성이 더욱 높아지는 결과를 볼 수 있다. 저온에서 우선 합성상인 DCPD(Ca/P = 1)와 HAp(Ca/P = 1.67)가 먼저 합성되고 700°C 이상의 고온에서  $\beta$ -TCP(Ca/P = 1.50)가 합성되는 결과는 인산칼슘 합성시 일반적으로 나타나는 현상으로 다른 연구결과들과도 일치하였다[15-17]. Figure 5(c)에 보이는 CP-3는 전구체 Ca/P 비율이 1.67로 HAp에 해당하며 합성 시 역시 저온 우선상인 DCPD와 HAp가 합성된다. 이 조성에서도 700°C 이상에서  $\beta$ -TCP가 나타나기 시작하여 900°C에서는 상당량의  $\beta$ -TCP가 보이거나 1150°C로 열처리한 소결체에선 HAp 단일 상을 이루고 있다. Figure 5(b)에서는 전구체 Ca/P 비율이  $\beta$ -TCP와 HAp의 중간인 1.59로  $\beta$ -TCP와 HAp가 섞여 있는 BCP 형태의 인산칼슘을 합성하기 위한 과정을 보여주고 있다. 합성시 저온 우선상인 HAp가 보이고 역시 700°C 이상에선  $\beta$ -TCP가 나타나기 시작하여 1150°C로 열처리한 소결체에선, 회절강도를 비교할 때  $\beta$ -TCP/HAp가 대략 50/50 정도인 BCP가 합성되었음을 알 수 있다[18].

Figure 6은 침전법으로 제조한 각기 다른 Ca/P 비율을 가지는 건조 인산칼슘 분말의 SEM 분석 결과이다. 세 가지 조성 모두에서 미세한 1차 분말들이 flake 형태의 2차 입자를 구성하고 있음을 보인다. 이러한 반응성 높은 미세한 침전분말을 이용하여 1150°C에서 소결한 소결체의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적인 소결

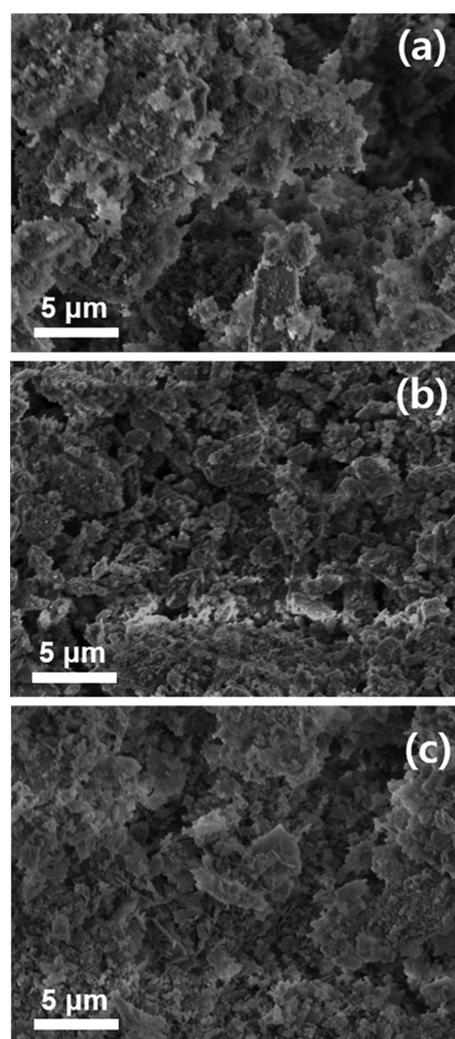


Fig. 6. SEM micrographs of the prepared calcium phosphate powders synthesized and dried at 70°C from the abalone Ca source: (a) CP-1 (Ca/P=1.50), (b) CP-2 (Ca/P=1.59), and (c) CP-3 (Ca/P=1.67).

온도 보다 낮은 저온 소결로 인해  $\mu\text{m}$  단위의 미세한 입경을 가지는 소결체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.  $\beta$ -TCP 단일 상인 CP-1(Fig. 7(a))의 경우 결정립의 성장 이 가장 커 4~8  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지고 있었으며 HAp 단일 상인 CP-3(Fig. 7(c))의 경우에 결정립의 크기가 가장 작아 1~2  $\mu\text{m}$  정도의 크기였고 조성상 중간 정도의 Ca/P 비율을 가지는 BCP(CP-2, Fig. 7(b))에서는 중간 정도의 결정립 성장이 일어남을 확인할 수 있었다.

Figure 8에 침전법을 통해 얻은 분말을 1150°C에서 1 시간 동안 소결한 후 보인 소결체의 광투과(두께 ~0.6 mm)를 나타내었다. 모두에서 어느 정도의 광투과도를 보이고 있어 치밀한 소결이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 인산칼슘계 세라믹은 최소한 1250°C 이상에서 소결해야만 치밀한 소결체를 형성한다고 알려져 있어[19,20], 본 연구의 1150°C에서 소결한 세라믹들

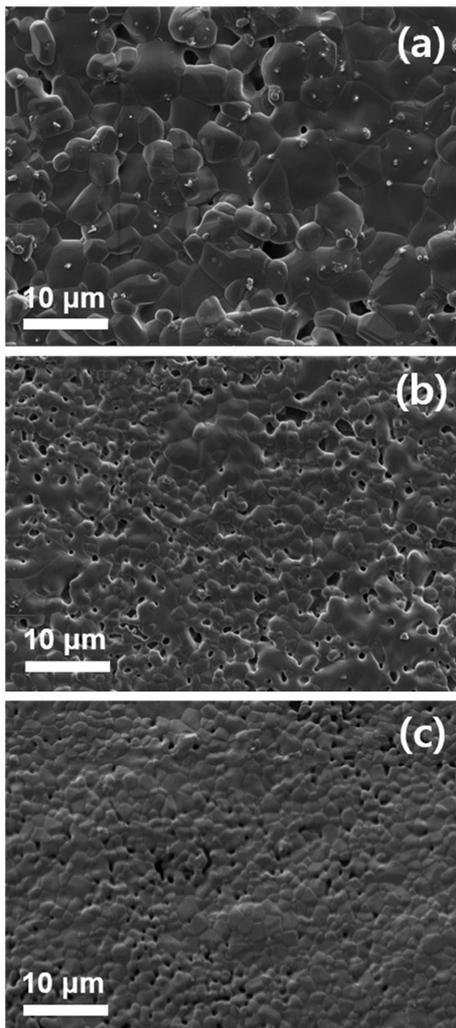


Fig. 7. SEM surface micrographs of the calcium phosphate ceramics sintered at 1150°C for 1 h using the prepared powders synthesized from the abalone Ca source: (a) CP-1 ( $\beta$ -TCP, Ca/P = 1.50), (b) CP-2 (BCP (HAp/ $\beta$ -TCP), Ca/P = 1.59), and (c) CP-3 (HAp, Ca/P = 1.67).

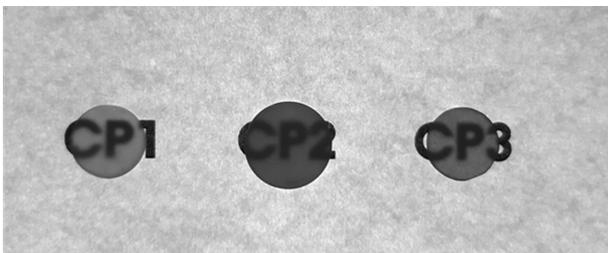


Fig. 8. The translucency example for the calcium phosphate ceramics sintered at 1150°C for 1 h using the prepared powders synthesized from the abalone Ca source: CP-1 ( $\beta$ -TCP, Ca/P = 1.50), CP-2 (BCP (HAp/ $\beta$ -TCP), Ca/P = 1.59), and CP-3 (HAp, Ca/P = 1.67).

에서 보이는 높은 소결능은 전복패각을 원료로 한 분말 합성의 우수성을 보여준다고 할 수 있다. 이러한 저온 소결은 여러 장점을 가져 OH기를 갖는 HAp 같은 생체

소재도 비교적 저온에서 OH기의 손실 없이 소결이 가능하며,  $\beta$ -TCP의 경우에도 1150°C 이상의 고온 소결시 원하지 않는 비가역적인 상인  $\alpha$ -TCP가 발생할 수 있어 이러한 저온 소결이 필요하게 된다[20,21].

본 연구에서 전복패각을 Ca 원으로 이용하여 바이오 소재로 중요한 인산칼슘들을 합성하였고 합성된 침전분말들은 미세하고 반응성 높아 소결온도로서는 상당히 저온인 1150°C에서 우수한 소결체를 형성하였다. 전복패각은 합성수율 높은 우수한 원료였으며 본 연구에서 수행한 실험방법은  $\text{CaCO}_3$ 를 가지고 있는 모든 농수산 부산물에도 적용할 수 있는 유용한 합성법으로 그 가치가 있다고 생각된다.

#### 4. 결 론

전복패각을 Ca 원으로 이용하여 바이오 소재로 중요한 인산칼슘(HAp,  $\beta$ -TCP 및 BCP(HA/ $\beta$ -TCP))을 인산과의 반응을 이용한 침전법을 통해 합성하였다. 합성의 Ca 원으로 이용하기 위한 전복패각의 열간 상변화 연구를 수행하였고 CaO와 물과의 반응을 이용하여 Ca-전구체인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 합성하여 반응에 이용하였다. 초기 전구체 Ca/P 비율을 1.50, 1.59 및 1.67로 조절하였으며 이 조성변화와 침전물에 대한 열처리가 분말 및 소결체의 상합성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 초기 전구체 Ca/P 비율을 조절함으로써 소결체의 상의 조절이 가능하였다. Ca/P 비율이 1.50일 경우 700°C 이상 열처리 할 경우  $\beta$ -TCP 단일 상이 합성되었다. Ca/P 비율이 1.67일 경우 700°C 이상에서 기존에 존재하는 HAp에 더불어  $\beta$ -TCP가 생성되나 1150°C에서 얻은 소결체에서는 HAp 단일 상이 합성되었다. Ca/P 비율이 1.50과 1.67의 중간인 1.59에서는 700°C 이상 열처리 할 경우 BCP(HAp/ $\beta$ -TCP)를 합성할 수 있었다. 미세하고 반응성 높은 분말의 특성으로 비교적 저온인 1150°C에서 소결성이 우수한 세라믹을 제조할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2017년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단-원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2017M2B2A9073125).

#### References

- [1] B.H. Lee, B.H. Moon and I.C. Cho, "Application of

- oyster shell and zeolites for P and  $\text{NH}_4^+$ -N removal”, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.* 9 (2006) 55.
- [ 2 ] J.S. Lee, J.H. Cho, D.Y. Kim and K.H. Hwang, “Strategies for eco-friendly utilization and industrialization of fishery by-products”, *Korea Maritime Institute* 2013-13 (2016).
- [ 3 ] S.H. Ha, M.K. Cha, K.J. Kim, S.H. Kim and Y.K. Kim, “Mineralogical and chemical characteristics of the oyster shells from Korea”, *J. Miner. Soc. Korea* 30 (2017) 149.
- [ 4 ] H.E. Woo, K.M. Kim, I.C. Lee and K.H. Kim, “A study on phosphate removal efficiency by pre-treatment conditioning of oyster shells”, *J. Kor. Soc. Marine Environ. & Safety* 24 (2018) 25.
- [ 5 ] O.N. Syazwani, S.H. Teo, A. Islam and Y.H. Taufiq-Yapa, “Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes-belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel production”, *Proc. Safe. Environ. Protec.* 105 (2017) 303.
- [ 6 ] T. Zaman, S. Mostari, A. Al Mahmood and S. Rahman, “Evolution and characterization of eggshell as a potential candidate of raw material”, *Ceramica* 64 (2018) 236.
- [ 7 ] J. Chen, Z. Wen, S. Zhong, Z. Wang, J. Wu and Q. Zhang, “Synthesis of hydroxyapatite nanorods from abalone shells via hydrothermal solid-state conversion”, *Mater. Design* 87 (2015) 445.
- [ 8 ] N. Eliaz and N. Metoki, “Calcium phosphate bioceramics: A review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications”, *Mater.* 10 (2017) 334.
- [ 9 ] W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple and M. Bohner, “Calcium phosphates in biomedical applications: Materials for the future?”, *Mater. Today* 19 (2016) 69.
- [10] J. Marchi, P. Greil, J.C. Bressiani, A. Bressiani and F. Muller, “Influence of synthesis conditions on the characteristics of biphasic calcium phosphate powders”, *Appl. Ceram. Technol.* 6 (2009) 60.
- [11] S.C. Wu, H.C. Hsu, S.K. Shu, C.P. Tseng and W.F. Ho, “Preparation and characterization of hydroxyapatite synthesized from oyster shell powders”, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 1154.
- [12] M.Z.A. Khiri, K.A. Matori, M.H.M. Zaid, C.A.C Abdullah, N. Zainuddin, I.M. Alibe, N.A.A. Rahman, S.A.A. Wahab, A.Z.K. Azman and N. Effendy, “Crystallization behavior of low-cost biphasic hydroxyapatite/ $\beta$ -tricalcium phosphate ceramic at high sintering temperatures derived from high potential calcium waste sources”, *Results Phys.* 12 (2019) 638.
- [13] M.H. Santos, M. de Oliveira, L.P. de Freitas Souza, H.S. Mansur and W.L. Vasconcelos, “Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process”, *Mater. Res.* 7 (2004) 625.
- [14] D.S. Gouveia, A.H.A. Bressiani and J.C. Bressiani, “Phosphoric acid rate addition effect in the hydroxyapatite synthesis by neutralization method”, *Mater. Sci. Forum* 530-531 (2006) 593.
- [15] K.A. Gross, J. Andersons, M. Misevicius and J. Svirks, “Traversing phase fields towards nanosized beta tricalcium phosphate”, *Key Engine. Mater.* 587 (2014) 97.
- [16] A.S.F. Alqap and I. Sopyan, “Low temperature hydrothermal synthesis of calcium phosphate ceramics: Effect of excess Ca precursor on phase behavior”, *Ind. J. Chem.* 48A (2009) 1492.
- [17] R. Othman, Z. Mustafa, P.T. Kien, N.F. Ishak, A. Shaaban and A.F. Mohd Noor, “Parameters affecting the synthesis of  $\beta$ -tricalcium phosphate powder using a wet precipitation method”, *J. Mechan. Engin. Sci.* 11 (2017) 3197.
- [18] M. Ebrahimi and M. Botelho, “Biphasic calcium phosphates (BCP) of hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) as bone substitutes: Importance of physicochemical characterizations in biomaterials studies”, *Data in Brief* 10 (2017) 93.
- [19] S. Ramesh, K.L. Aw, R. Tolouei, M. Amiriyan, C.Y. Tan, M. Hamdi, J. Purbolaksono, A. Hassan and W.D. Teng, “Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods”, *Ceram. Int.* 39 (2013) 111.
- [20] D.M.B. Wolff, E.G. Ramalho and W. Acchar, “Phase transition behaviour of tricalcium phosphate (TCP) doped with MgO and  $\text{TiO}_2$  as additives”, *Mater. Sci. Forum* 530-531 (2006) 581.
- [21] R.G. Carrodegua and S. De Aza, “ $\alpha$ -Tricalcium phosphate: synthesis, properties and biomedical applications”, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3536.