

Penumbuhan Kristal Calcium Acetate Monohydrate Menggunakan Prekursor Calcium yang Diekstrak dari Cangkang Telur dan Karakterisasi Struktur dan Morfologi Kristalnya

Horasdia Saragih

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Advent Indonesia
Jalan Kolonel Masturi No. 288 Parongpong, Bandung Barat, Indonesia 40559

e-mail: horas@unai.edu

Abstrak

Material kristal calcium acetate monohydrate telah ditumbuhkan dengan menggunakan precursor calcium yang diekstrak dari cangkang telur. Cangkang telur yang digunakan adalah cangkang telur ayam ras. Asam asetat digunakan sebagai pelarut untuk melarutkan unsur calcium yang terkandung di dalam cangkang telur pada saat ekstraksi. Penumbuhan kristal calcium acetate monohydrate dilakukan dengan teknik pemanasan konvensional dengan menggunakan lampu sorot dengan menggunakan precursor dari hasil ekstraksi. Dari hasil pemanasan pada temperature 100°C selama 3 jam, material padatan kristal calcium acetate monohydrate berstruktur polikristalin, diperoleh. Pada paper ini karakteristik struktur dan morfologi butir kristal calcium acetate monohydrate yang ditumbuhkan tersebut, dianalisis

Kata kunci: Penumbuhan, calcium acetate monohydrate, cangkang telur, karakterisasi struktur, morfologi kristal.

PENDAHULUAN

Kristal calcium acetate monohydrate sangat dibutuhkan untuk berbagai bidang terapan, seperti pada bidang kesehatan, lingkungan, maupun industri. Pada bidang kesehatan, kristal calcium acetate monohydrate digunakan utamanya sebagai bahan penurun kandungan phosphate di dalam darah pada pasien hyperphosphatemia [1]. Selain itu digunakan juga untuk memperbaiki kerusakan tulang [2]. Pada bidang lingkungan, kristal calcium acetate monohydrate banyak digunakan sebagai penyerap (pengendap) unsur-unsur logam dan material-material organik di dalam air dalam proses pemurnian air dan pengolahan air limbah [3]. Di bidang industri, kristal calcium acetate monohydrate banyak digunakan sebagai precursor utama untuk mensintesa beragam jenis bahan turunannya, seperti pada proses sintesa calcium glyceroxide yang sangat atraktif sebagai katalis pada proses transesterifikasi triglycerine menjadi biodiesel (fatty acid methyl ester atau fatty acid ethyl ester) [4].

Kebutuhan terhadap kristal calcium acetate monohydrate akhir-akhir ini bertambah lagi karena material ini dapat digunakan untuk menghindari proses pembentukan butir-butir es atau lapisan salju di permukaan jalan-jalan raya pada musim salju [5]. Hadirnya butir-butir es atau lapisan salju di atas permukaan jalan raya menyebabkan permukaan jalan menjadi sangat licin sehingga menyebabkan terjadinya banyak peristiwa kecelakaan. Penghindaran pembentukan butir-butir es atau lapisan salju akan mengurangi angka kecelakaan lalu lintas.

Cangkang telur berpotensi untuk digunakan sebagai bahan mentah untuk mensintesa kristal calcium acetate monohydrate karena mengandung calcium dalam jumlah yang besar, dalam bentuk calcium carbonate (CaCO_3), yaitu sekitar 96%. Selain CaCO_3 , cangkang telur juga mengandung *magnesium carbonate* (MgCO_3) yang besarnya sekitar 1%, dan *calcium phosphate* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) yang besarnya 1%, serta bahan-bahan organik yang lain seperti protein, lemak dan air [6].

Calcium yang terkandung di dalam cangkang telur dapat diekstrak dengan menggunakan pelarut asam acetate. Penggunaan cangkang telur sebagai sumber calcium, secara ekonomi sangat efisien karena cangkang telur tersedia dalam jumlah yang sangat besar sebagai limbah. Proses ekstraknya pun sangat sederhana dengan peralatan yang juga sederhana. Untuk memenuhi kebutuhan calcium acetate monohydrate seperti diterangkan di atas, pemanfaatan cangkang telur sebagai sumber calcium untuk mensintesa dan sekaligus menumbuhkan kristal calcium acetate monohydrate, sangat menjanjikan untuk dilakukan. Di lain pihak karakteristik kristal calcium acetate monohydrate yang dihasilkan, perlu dipelajari. Pada penelitian ini, kristal calcium acetate monohydrate telah ditumbuhkan dengan menggunakan precursor calcium yang diekstrak dari cangkang telur dan karakteristik kristalnya juga dipelajari dan diuraikan.

EKSPERIMEN

Ekstraksi Calcium dari Cangkang Telur

Calcium (Ca) yang terkandung di dalam cangkang telur adalah dalam bentuk CaCO_3 . CaCO_3 dapat diekstrak menggunakan zat pelarut asam acetate (CH_3COOH) karena CaCO_3 larut dalam asam acetate. Reaksinya secara sederhana sebagai berikut:



Pada penelitian ini, cangkang telur yang digunakan adalah cangkang telur ayam ras yang telurnya diperjual-belikan secara umum di pasar-pasar. Bentuk dan warna cangkangnya seperti ditunjukkan pada gambar 1. Sebelum calciumnya diekstrak, cangkang telur terlebih dahulu dibersihkan dari berbagai jenis kotoran dengan menggunakan air bersih mengalir secara berulang, kemudian dikeringkan di paparan sinar matahari. Selanjutnya cangkang telur yang sudah bersih dihaluskan dengan teknik pengilingan menggunakan mortar sampai diperoleh serbuk yang halus (gambar 2). Penghalusan ini diperlukan untuk memperbesar rasio luas permukaan terhadap massa serbuk. Semakin besar rasio luas permukaan terhadap massa serbuk akan mempercepat proses ekstraksi dan memperbesar kuantitas Ca yang terekstrak.



Gambar 1. Bentuk dan warna cangkang telur ayam ras.



Gambar 2. Proses penggilingan cangkang telur yang telah bersih dan kering dengan menggunakan mortar.

Setelah cangkang telur digiling halus, serbuk hasil gilingnya dilarutkan ke dalam pelarut asam acetate (CH_3COOH). Pelarut asam acetate yang digunakan pada penelitian ini adalah berkonsentrasi 25% (sisanya 75% adalah air) (gambar 3). Perbandingan massa serbuk cangkang telur dengan volume asam acetate yang digunakan adalah 20 g : 86 ml. Proses pelarutan ini dilakukan di dalam wadah gelas. Serbuk cangkang telur dan asam acetate yang ada di dalam wadah gelas, diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama sekitar 30 menit. Setelah proses pengadukan selesai dilakukan, selanjutnya larutan cair yang dihasilkan disaring (gambar 4). Larutan cair hasil saringan ini adalah $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (cair) + H_2O (cair), yaitu calcium acetate yang terlarut di dalam air.



Gambar 3. Asam acetate berkonsentrasi 25% (75% adalah air) yang digunakan untuk mengekstrak unsur calcium dari cangkang telur.



Gambar 4. Proses penyaringan hasil ekstrak unsur calcium dari cangkang telur setelah cangkang telur direndam selama 30 menit di dalam pelarut asam acetate.



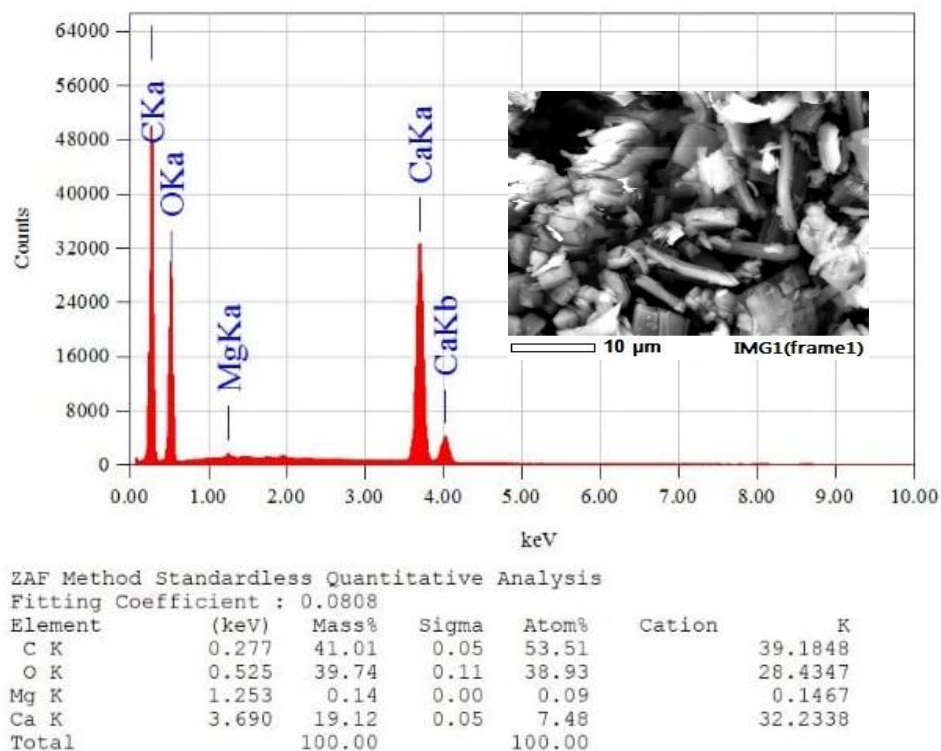
Gambar 5. Kristal calcium acetate monohydrate $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yang diperoleh dari hasil pemanasan cairan hasil ekstrak calcium dari cangkang telur menggunakan pelarut asam acetate.

Penumbuhan Kristal Calcium Acetate Monohydrate

Cairan hasil saringan sebagaimana disebutkan di atas selanjutnya digunakan sebagai prekursor untuk menumbuhkan kristal calcium acetate monohydrate [$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Untuk menumbuhkannya cairan dituangkan ke dalam petri disk dengan volume secukupnya dan dibiarkan terbuka tanpa penutup. Lalu dipanaskan. Pemanasan dilakukan dengan cara menyinarinya dengan lampu sorot sampai mencapai temperature 100°C . Temperatur pemanasan pada 100°C dipertahankan selama 3 jam. Lalu didinginkan ke temperatur ruang dengan mematikan lampu sorot. Pada saat pemanasan berlangsung, proses pertumbuhan kristal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan penguapan H_2O , terjadi. Di akhir pemanasan akan diperoleh material berbentuk serbuk padatan berwarna putih yang adalah serbuk kristal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gambar 5).

Karakterisasi Morfologi, Jenis Atom Penyusun, dan Struktur Kristal yang Ditumbuhkan

Untuk mengetahui morfologi permukaan butiran kristal calcium acetate monohydrate yang telah tumbuh, permukaan serbuk butiran kristal dipotret dengan scanning electron microscope (SEM) pada perbesaran 1000 kali dan 5000 kali dengan menggunakan peralatan SEM JEOL JSM-6510(LA) yang dioperasikan pada tegangan 15 kV. Dari hasil potret morfologi permukaan butir ini, perilaku tumbuh (*growth habit*) kristal pembentuk butir dipelajari. Selanjutnya jenis atom dan persen atom penyusun kristal, serta persen massa tiap jenis atom penyusun kristal, dianalisis dari hasil spektrum respon dispersi energi yang dihasilkannya setelah dipapar dengan sinar-X di dalam ruang vacuum dengan menggunakan peralatan EDAX JEOL JSM-6510(LA) yang dioperasikan pada tegangan pemercepat 15 kV dan perbesaran 3000 kali. Sementara struktur kristal yang tumbuh dipelajari dari hasil spektrum difraksinya terhadap paparan sinar-X (*X-ray diffraction*) ($\text{CuK}\alpha$) berpanjang gelombang $\lambda = 1.54059$ nm dengan menggunakan peralatan Philips PW3710.



Gambar 6. Spektrum dispersi energi kristal calcium acetate monohydrate setelah dipapar dengan sinar-X pada tegangan pemercepat 15 kV menggunakan alat EDAX JEOL JSM-6510.

HASIL DAN DISKUSI

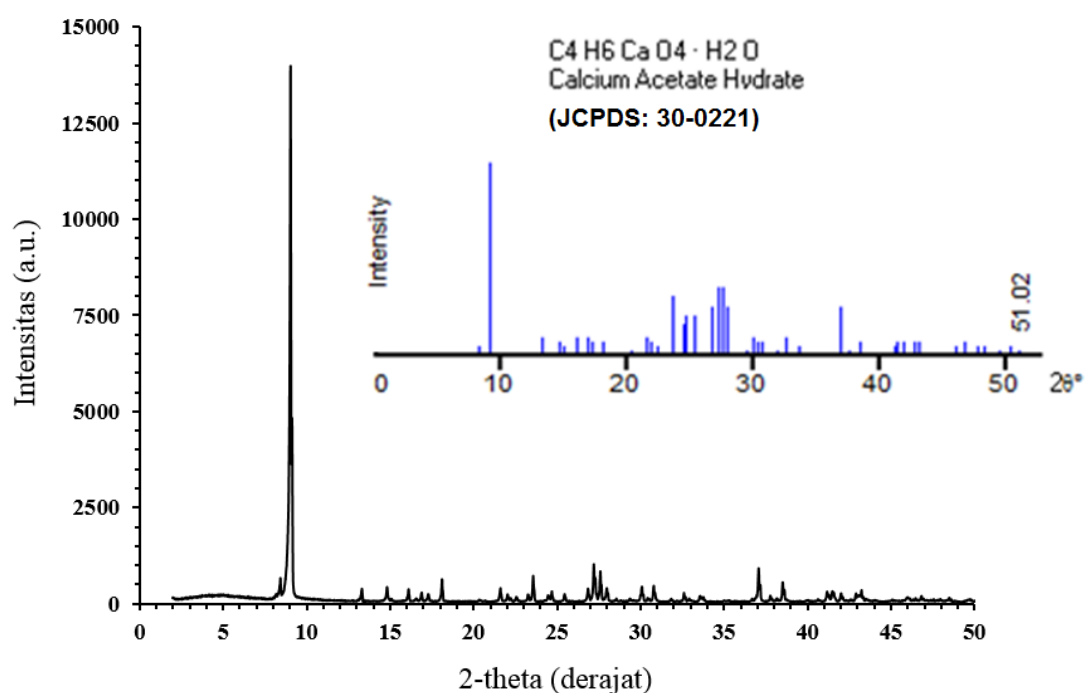
Setelah dipapar dengan sinar-X di dalam ruang vacuum menggunakan peralatan EDAX JEOL JSM-6510(LA) yang dioperasikan pada tegangan pemercepat 15 kV dan perbesaran 3000 kali, spektrum dispersi energi kemudian dihasilkan. Hasilnya ditunjukkan pada gambar 6 (luas permukaan hamparan butir yang dipapar ditunjukkan pada gambar sisipan). Diperoleh bahwa jenis atom (elemen) penyusun butir kristal dan persentasinya masing-masing adalah Carbon (C) 53,51%, Oksigen (O) 38,93%, Magnesium (Mg) 0,09%, Calcium (Ca) 7,48%. Sementara persen massa masing-masing atom adalah Carbon (C) 41,01%, Oksigen (O) 39,74%, Magnesium (Mg) 0,14%, Calcium (Ca) 19,12%. Hasil ini menunjukkan bahwa material padatan yang dihasilkan disusun terbesar oleh atom C dan sedikit mengandung atom Mg. Atom P (fosfor), yang terdapat di dalam cangkang telur dalam bentuk *calcium phosphate* $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, tidak ditemukan di dalam kristal yang tumbuh. Artinya atom P tidak ikut terekstrak pada proses ekstraksi yang dilakukan dengan menggunakan pelarut asam acetate yang digunakan.

Sebagaimana diketahui bahwa atom ringan seperti hydrogen (H) tidak dapat menghasilkan dispersi sinar-X karena hanya mengandung 1 elektron yang mengelilingi intinya. Dengan demikian jika pun kristal yang

tumbuh mengandung atom H, dengan teknik ini atom H tersebut tidak dapat dideteksi. Karakterisasi lain perlu dilakukan untuk mendeteksinya.

Selanjutnya material hasil penumbuhan dipapar dengan sinar-X berpanjang gelombang $\lambda = 1.54059$ nm yang dihasilkan oleh $\text{CuK}\alpha$ dengan menggunakan peralatan Philips PW3710. Respon difraksi yang dihasilkannya (X-ray diffraction) ditunjukkan pada gambar 7. Dari hasil pola difraksi ini kita dapat menentukan fase (stoikiometri) dari material yang tumbuh dan struktur kristalnya.

Besar sudut 2-theta tiap puncak difraksi dan intensitas relatif setiap puncak difraksi yang dihasilkan seperti ditunjukkan pada gambar 7 digunakan sebagai parameter untuk mengidentifikasi jenis fasenya dan struktur kristalnya. Setelah diidentifikasi diperoleh bahwa pola difraksi ini tepat cocok dengan pola difraksi kristal calcium acetate monohydrate standar yang terdapat pada referensi JCPDS 30-0221 yang struktur kristalnya adalah triclinic. Besar sudut 2-theta tiap puncak difraksi dan urutan besar intensitas relatif setiap puncak difraksi yang dihasilkan, tepat cocok dengan besar sudut 2-theta tiap puncak difraksi dan urutan besar intensitas relatif setiap puncak difraksi sampel standar calcium acetate monohydrate ($\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yang terdapat pada referensi JCPDS: 30-0221. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa material kristal yang tumbuh adalah material kristal calcium acetate monohydrate.



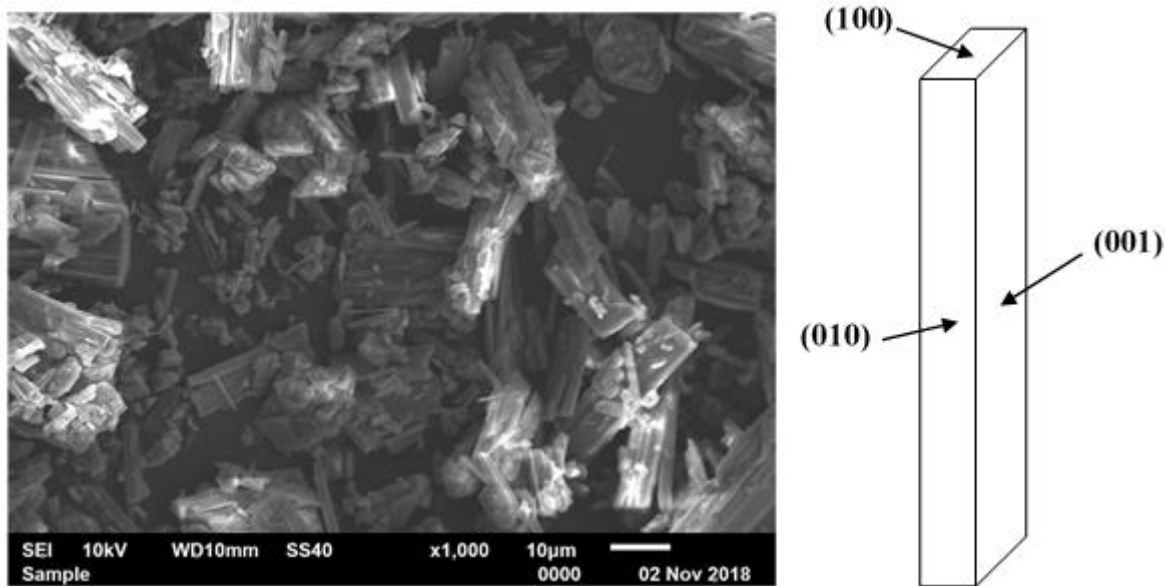
Gambar 7. Pola difraksi sinar-X kristal calcium acetate monohydrate yang ditumbuhkan.

Ada beberapa puncak difraksi yang dihasilkan (muncul) oleh material yang ditumbuhkan pada penelitian ini namun puncak tersebut tidak ada pada referensi JCPDS: 30-0221, seperti puncak yang terjadi pada sudut 22,58; 23,58; dst. Namun intensitas difraksinya masing-masing sangat kecil. Diduga puncak-puncak difraksi ini dihasilkan oleh kristalit-kristalit yang berbasis atom Mg. Sebagaimana ditunjukkan pada gambar 6, atom Mg ada di dalam material meskipun persentasinya sangat kecil. Atau jenis pengotor yang lain yang hadir di dalam kristal utama calcium acetate monohydrate.

Morfologi permukaan butir kristal setelah dipotret dengan scanning electron microscope (SEM) pada perbesaran 1000 kali menggunakan peralatan SEM JEOL JSM-6510(LA) yang dioperasikan pada tegangan 15 kVolt ditunjukkan pada gambar 8. Bentuk keseimbangan butir kristal yang tumbuh terlihat menyerupai batang persegi yang panjang. Merujuk pada morfologi kristal yang tumbuh ini menunjukkan bahwa pertumbuhan kristal bersifat tidak isotropic. Laju pertumbuhan butir kristal cenderung tinggi hanya ke arah muka kristal tertentu saja, ke arah muka-muka kristal yang lain pertumbuhannya sangat lambat.

Liu dan Bennema [7] melaporkan bahwa muka kristal yang memiliki laju pertumbuhan yang rendah akan mendominasi bentuk tampilan luar kristal. Dengan demikian merujuk pada morfologi kristal seperti ditunjukkan pada gambar 8, muka kristal yang menyelubungi bagian panjang batang persegi memiliki laju tumbuh yang rendah dibanding dengan muka kristal pada bagian ujung-ujungnya. Oleh karena muka kristal pada bagian ujungnya memiliki laju tumbuh yang tinggi maka bentuk tampilan akhir kristalnya menyerupai

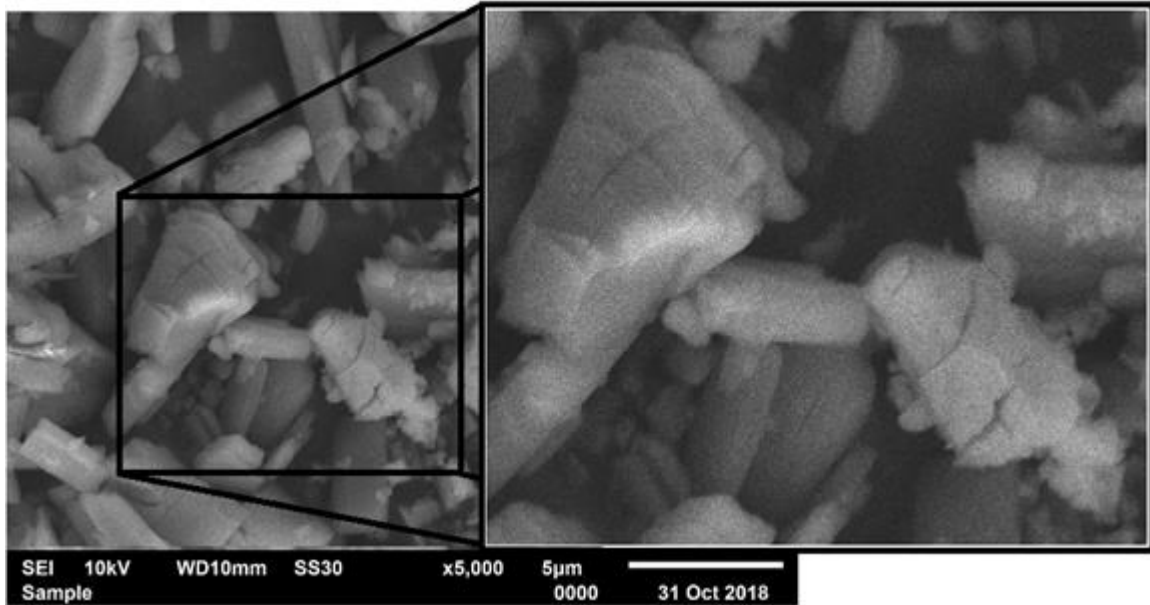
batang persegi yang panjang. Calcium acetate monohydrate memiliki struktur kristal triclinic dengan parameter kisi: $a = 11,86 \text{ \AA}$; $b = 17,54 \text{ \AA}$; dan $c = 13,36 \text{ \AA}$. Menurut Liu dan Bennema [7], untuk kristal triclinic, laju pertumbuhan ke arah muka kristal $\{001\}$ sangat kecil (terkecil), diikuti oleh muka kristal $\{010\}$, dan laju pertumbuhan ke arah muka $[100]$ sangat tinggi dan yang paling tertinggi. Oleh karena itu kristal triclinic akan tumbuh berbentuk persegi yang memanjang ke arah sumbu-a sumbu kristalnya atau ke arah muka kristal $[100]$. Dari hasil seperti ditunjukkan pada gambar 8, hal tersebut terjadi pada kristal calcium acetate monohydrate yang ditumbuhkan pada penelitian ini. Oleh karena laju pertumbuhan kristal sangat lambat ke arah muka kristal $\{001\}$ dan $\{010\}$ maka bidang yang mendominasi bentuk kristal yang tumbuh adalah kedua bidang ini. Hal ini jelas terlihat pada gambar 8.



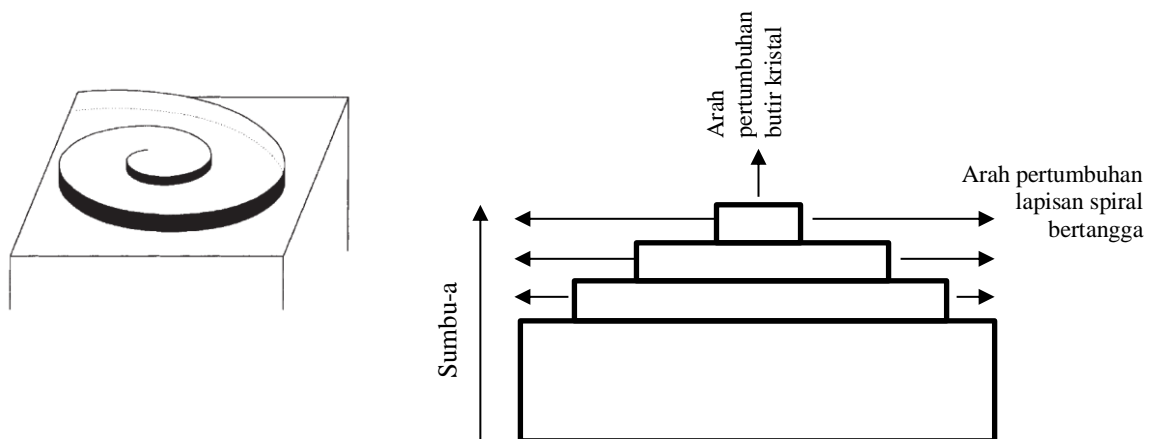
Gambar 8. Morfologi permukaan butir kristal calcium acetate monohydrate yang dipotret dengan scanning electron microscope (SEM) pada perbesaran 1000 kali menggunakan peralatan SEM JEOL JSM-6510(LA) yang dioperasikan pada tegangan 15 kVolt.

Untuk mengetahui bagaimana proses kristal tersebut bertumbuh sehingga akhirnya berbentuk menyerupai batang persegi memanjang seperti diperlihatkan pada gambar 8, kristal pada fase pertumbuhan ikut serta dipotret pada perbesaran 5000 kali seperti ditunjukkan pada gambar 9. Untuk menghasilkan morfologi kristal seperti ini, precursor cair hasil saringan ekstrak dipanaskan pada temperature 100°C selama 20 menit.

Melihat potret kristal seperti ditunjukkan pada gambar 9, ternyata bahwa butir kristal terlebih dahulu tumbuh berbentuk seperti piramida bertangga (gambar 9 yang diperbesar). Lapisan demi lapisan terlebih dahulu terbentuk dan tergabung secara bertindih hingga membentuk batang persegi yang panjang. Ini menunjukkan bahwa pertumbuhan kristal terjadi secara bertangga (step). Sumbu arah tumbuh kristal adalah dalam arah sumbu-a dari sumbu kristalnya. Pina et al. [8] telah menyelidiki moda tumbuh kristal yang ditumbuhkan dengan menggunakan precursor berwujud cair. Mereka melaporkan bahwa proses tumbuh kristal yang terjadi di muka kristal adalah tumbuh menyerupai spiral bertangga (berlapis) (modelnya seperti ditunjukkan pada gambar 10). Proses butir kristal bertumbuh mengikuti pola spiral berlapis. Dislokasi yang terdapat di muka kristal menjadi pembangkit (titik awal) pembentukan moda tumbuh spiral berlapis ini. Lapisan spiral bertumbuh mengarah ke tepi, yang secara otomatis menghasilkan pertambahan panjang batang butir kristal. Peristiwa ini terjadi secara terus menerus sampai mencapai keseimbangan bentuknya yaitu batang persegi yang memanjang. Proses ini sesuai dengan teori yang digagas oleh Liu et al. [7] dan Pina et al. [8].



Gambar 9. Morfologi permukaan butir kristal calcium acetate monohydrate yang dipanaskan pada temperature 100°C selama 20 menit dipotret dengan scanning electron microscope (SEM) pada perbesaran 5000 kali menggunakan peralatan SEM JEOL JSM-6510(LA) yang dioperasikan pada tegangan 15 kVolt.

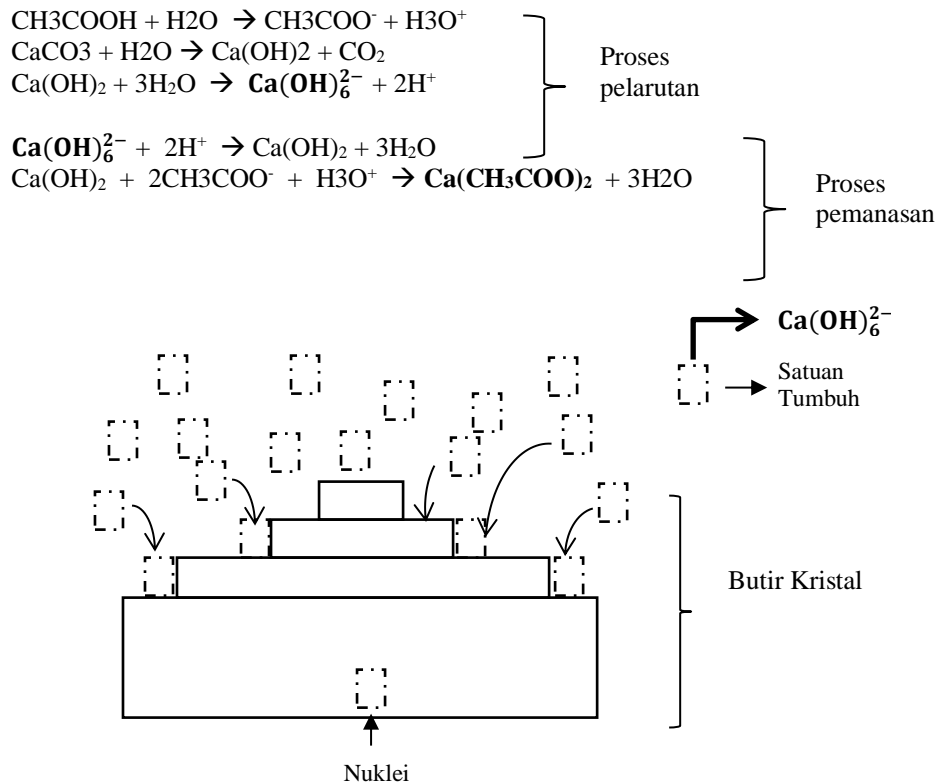


Gambar 10. Moda tumbuh kristal yang ditumbuhkan dengan menggunakan precursor berbahan cair [8]. Proses butir kristal bertumbuh mengikuti pola spiral berlapis. Dislokasi yang terdapat di muka kristal menjadi pembangkit (titik awal) pembentukan moda tumbuh spiral berlapis.

Hasil ekstrak cangkang telur yang dihasilkan pada penelitian ini yang wujudnya adalah cair dari hasil penyaringan, disusun utamanya oleh molekul-molekul kompleks yang memiliki kation calcium dan ligananya dan molekul-molekul air. Molekul-molekul kompleks berkation calcium ini akan berperan menjadi (sebagai) pembentuk nucleus-nukleus kristal dan juga menjadi (sebagai) satuan-satuan tumbuh (growth unit) pada proses penumbuhan kristal ketika proses pemanasan dilakukan. Ketika cairan hasil ekstrak cangkang telur dipanaskan, sebagian molekul air yang terdapat di dalam larutan akan menguap sehingga larutan akan tiba pada keadaan supersaturasi. Pada saat keadaan supersaturasi ini dicapai, nucleus-nukelus mulai terbentuk sebagai kandidat butir-butir kristal. Bilamana suatu nukleus stabil telah terbentuk, maka nukleus ini akan bereaksi dengan satuan-satuan tumbuh yang teradapat di permukaannya untuk membentuk padatan kristal dan bertumbuh menjadi berukuran lebih besar dengan morfologi yang ditentukan oleh karakteristik tumbuh muka-muka kristalnya. Konsentrasi satuan-satuan tumbuh di dalam larutan ditentukan oleh tingkat supersaturasi larutan.

Satuan-satuan tumbuh (molekul-molekul kompleks berkation calcium yang dilengkapi dengan ligananya) yang terdapat di dalam larutan hasil ekstrak pada penelitian ini adalah molekul kompleks $\text{Ca}(\text{OH})_6^{2-}$ (kation

Ca dengan ligan OH⁻). Molekul Ca(OH)₆²⁻, selain menjadi satuan-satuan tumbuh, juga menjadi sumber kandidat nukleus untuk membentuk nukleli-nukleli kristal. Proses pembentukan Ca(OH)₆²⁻ di dalam larutan hasil ekstrak secara sederhana adalah sebagai berikut:



Gambar 11. Skema proses pertumbuhan butir kristal calcium acetate monohydrate yang melibatkan nukleli dan satuan-satuan tumbuh Ca(OH)₆²⁻.

Satuan-satuan tumbuh Ca(OH)₆²⁻ akan berdifusi menuju muka-muka kristal dan bereaksi dengan atom-atom yang ada di permukaan muka kristal sebagaimana secara skematis ditunjukkan pada gambar 11. Hasil reaksi ini akan membentuk padatan yang akan memperbesar volume kristal. Satuan-satuan tumbuh Ca(OH)₆²⁻ yang berdifusi menuju dan telah tiba di muka kristal akan bereaksi dengan atom-atom di permukaan kristal membentuk padatan. Proses ini akan terus berlangsung sampai butir kristal mencapai bentuk keseimbangannya. Bentuk keseimbangan butir kristal sangat karakteristik. Untuk kasus calcium acetate monohydrate yang kita tumbuhkan pada penelitian ini bentuk keseimbangannya adalah seperti ditunjukkan pada gambar 8 di atas.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini kristal calcium acetate monohydrate telah ditumbuhkan dengan menggunakan precursor calcium yang diekstrak dari cangkang telur. Butir kristalnya mengandung elemen penyusun dan persentasinya masing-masing adalah Carbon (C) 53,51%, Oksigen (O) 38,93%, Magnesium (Mg) 0,09%, dan Calcium (Ca) 7,48%. Struktur kristalnya adalah triclinic. Morfologi permukaan butir kristalnya adalah persegi memanjang. Laju tumbuh muka kristalnya terbesar terjadi pada muka kristal [100]. Sementara muka kristal {010} dan {001} sangat rendah. Oleh karena laju pertumbuhan muka kristal {010} dan {001} rendah, maka bentuk keseimbangan butir kristalnya didominasi oleh muka-muka kristal ini. Moda tumbuh butir kristalnya mengikuti pola spiral berlapis sehingga diperoleh butir kristal yang menyerupai piramida berlapis ketika butir kristal belum sempurna berbentuk persegi memanjang.

REFERENSI

1. L. Patel, L.M. Bernard dan G.J. Elder, *Sevelamer Versus Calcium-Based Binders for Treatment of Hyperphosphatemia in CKD: A Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials*, Clinical Journal of the American Society of Nephrology **11** (2) (2016) 232-244.

2. M. Copland, P. Komenda, E.D. Weinhandl, P.A. McCullough, dan J.A. Morfin, *Intensive Hemodialysis, Mineral and Bone Disorder, and Phosphate Binder Use*, American Journal of Kidney Diseases **68** (5)1 (2016) S24-S32.
3. L.G. Pineda, I.L. Hernandez, M.J.S. Ríos, A.T. Sequeira, dan V.M. Miranda, *Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell*, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering **54** (4) (2019) 295-305.
4. M. Catarino, S. Martins, A.P.S. Dias, M.F.C. Pereira, dan J. Gomes, *Calcium diglyceroxide as a catalyst for biodiesel production*, Journal of Environmental Chemical Engineering **7** (3) (2019) 103099.
5. J.R. Miller, M.J. LaLama, R.L. Kusnic, D.E. Wilson, P.M. Kiraly, S.W. Dickson, dan M. Zeller, *On the nature of calcium magnesium acetate road deicer*, Journal of Solid State Chemistry **270** (2019) 1-10.
6. A. Laca, A. Laca, dan M. Diaz, *Eggshell waste as catalyst: A review*, Journal of Environmental Management **197** (2017) 351-359.
7. X.Y. Liu dan P. Bennema, *On the morphology of crystals of triclinic even normal alkanes: theory and observation*, Journal of Crystal Growth **135** (1994) 209-223.
8. C.M. Pina, U. Becker, P. Risthaus, D. Bosbach dan A. Putnis, *Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite*, Nature **395** (1998) 483-486.