



## Preparasi Adsorben Logam Berat Berbasis Senyawa Kalsium Fosfat: Studi Transformasi Struktur Kalsium Fosfat Amorf Menjadi $\beta$ -Trikalsium Fosfat

Tri Windarti<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto S.H, Tembalang, Semarang 50275

\*Corresponding author: [tri.windarti@lecturer.undip.ac.id](mailto:tri.windarti@lecturer.undip.ac.id)

Received: 16 April 2025 / Accepted: 19 Mei 2025

Available online: 30 Mei 2025

### Abstrak

Beta-trikalsium fosfat ( $\beta$ -TCP,  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) merupakan salah satu senyawa kalsium fosfat yang dapat digunakan sebagai adsorben logam berat. Pembentukan struktur  $\beta$ -TCP sangat dipengaruhi oleh temperatur. Pada penelitian ini  $\beta$ -TCP disintesis dengan metode sol-gel menggunakan prekursor kalsium dan fosfat berupa Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O dan KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pada rasio Ca/P=1,2. Studi transformasi kalsium fosfat amorf menjadi kristal  $\beta$ -TCP dilakukan dengan proses *firing* temperatur 800 °C selama 30 menit. Analisis dengan FTIR menunjukkan adanya pergeseran puncak vibrasi gugus fosfat yang menandakan terjadinya penataan struktur menjadi lebih teratur. Difraktogram XRD membuktikan bahwa senyawa kalsium fosfat amorf berubah menjadi kristal  $\beta$ -TCP dengan kristalinitas tinggi. Ukuran kristal  $\beta$ -TCP yang dihasilkan lebih kecil dari ukuran kristal  $\beta$ -TCP pada JCPDS card no 090169. Proses *firing* juga menyebabkan berkurangnya jumlah H<sub>2</sub>O yang terjebak dan lepasnya gugus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sehingga dihasilkan produk dengan kemurnian tinggi. Beta-TCP hasil sintesis dapat direkomendasikan untuk diaplikasikan sebagai adsorben logam berat.

**Kata Kunci:** Kalsium fosfat amorf,  $\beta$ -trikalsium fosfat, Sol-gel, Adsorben

### 1. Pendahuluan

Penggunaan logam berat pada industri telah menghasilkan limbah berbahaya karena dapat bersifat sangat beracun, karsinogenik, dan mutagenik [1]. Banyak upaya telah dilakukan untuk menyiapkan adsorben yang murah dan efektif seperti senyawa kalsium fosfat. Kalsium fosfat merupakan senyawa ionik sehingga memiliki kemampuan untuk melakukan pertukaran ion. Beberapa jenis senyawa kalsium fosfat yang telah diteliti sebagai adsorben logam berat adalah trikalsium fosfat, oktokalsium fosfat, dan hidroksiapatit [2,3,4]. Dibanding senyawa kalsium fosfat lain, trikalsium fosfat termasuk yang masih sedikit dikaji [5].

Senyawa trikalsium fosfat (TCP, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) memiliki tiga polimorf, yaitu  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP dan  $\alpha'$ -TCP. Dari rumus kimianya, TCP memiliki rasio molar Ca/P sebesar 1,5. Beta-TCP dapat disintesis pada temperatur kurang dari 1180 °C, sedangkan  $\alpha$ -TCP pada temperatur antara 1180–1430 °C dan  $\alpha'$ -TCP di atas 1430 °C [6]. Struktur kristal  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP dan  $\alpha'$ -TCP masing-masing adalah rombohedral trigonal, monoklin dan heksagonal [7]. Semua TCP memiliki sifat bioresorpsi yang cepat [6]. Untuk aplikasi sebagai adsorben,  $\beta$ -TCP lebih

direkomendasikan karena disintesis pada temperatur yang relatif rendah sehingga lebih ekonomis. Beta-TCP juga lebih stabil dari  $\alpha$ -TCP dan  $\alpha'$ -TCP pada pH netral dan temperatur ruang [8].

Karakter  $\beta$ -TCP sangat tergantung pada metode sintesis yang digunakan. Metode tersebut diantaranya adalah sol-gel [9], reaksi fasa padat [10], reaksi pengendapan [11], hidrotermal [12], mekanokimia [13] dan deposisi elektrokimia [14]. Dibanding metode lain, metode sol-gel memiliki banyak keunggulan karena produknya memiliki homogenitas yang tinggi, berukuran nano, berfase semikristalin dan proses sintesis dapat dilakukan pada temperatur relatif rendah. Di samping itu, karakter produk dapat direayasa dengan memodifikasi faktor pengendali reaksi [15].

Salah satu tahapan penting pada sintesis  $\beta$ -TCP adalah proses *firing*. Pada tahap tersebut fasa amorf kalsium fosfat (ACP) hasil reaksi antara ion kalsium dan ion fosfat akan bertransformasi menjadi fasa kristalin. Struktur kristal yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh temperatur dan waktu yang digunakan. Pada penelitian ini sintesis  $\beta$ -TCP dilakukan dengan menggunakan prekursor kalsium dan fosfor berupa kalsium nitrat tetrahidrat

( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dan kalium dihidrogen fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dengan rasio molar  $\text{Ca}/\text{P} = 1,2$ . Reaksi dilakukan dengan pelarut air dan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  32% digunakan sebagai pengatur pH agar ionisasi  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  optimum. Transformasi fasa amorf kalsium fosfat menjadi kristal  $\beta$ -TCP pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  dipelajari dengan menggunakan instrumen FTIR dan XRD.

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

**Alat:** Alat yang digunakan adalah magnetic stirrer, pH meter, oven, furnis, spektrofotometer *fourier transform-infrared* (FT-IR) (Shimadzu), *X-rays diffraction* (XRD) Rigaku tipe Miniflex600.

**Bahan:** Bahan yang digunakan adalah  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck), CTAB (Sigma Aldrich) dan akuabides.

### 2.1. Cara Kerja

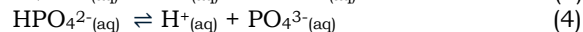
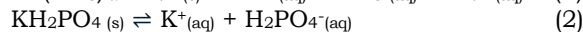
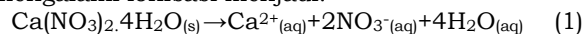
Sebanyak 6,804 g (50 mmol)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dan 0,0164 g (0,045 mmol) CTAB dilarutkan dengan akuabides sehingga dihasilkan 50 mL larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 M (Larutan I). Dalam wadah yang lain, sebanyak 14,169 g (60 mmol)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan 0,0164 g (0,045 mmol) CTAB dilarutkan dengan akuabides untuk menghasilkan 50 mL larutan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1,2 M (Larutan II). Reaksi dilakukan dengan menambahkan larutan I secara perlahan-lahan ke dalam larutan II sambil dilakukan pengadukan dengan kecepatan 400 rpm. Campuran yang terbentuk kemudian ditambah dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  32% sampai pH larutan  $> 9$ . Pengadukan dilanjutkan sampai 1 jam dan campuran didiamkan (*Ageing*) pada temperatur ruang selama 48 jam. Endapan yang terbentuk dicuci dengan akuabides sampai netral, kemudian endapan tersebut dikeringkan dalam oven pada temperatur  $40^\circ\text{C}$  selama 48 jam. Endapan dipanaskan (*firing*) dengan *furnace* pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  selama 30 menit dengan atmosfer udara. Karakterisasi hasil dilakukan dengan FTIR dan XRD untuk sampel sebelum (ACP) dan sesudah *firing* ( $\beta$ -TCP). Identifikasi gugus fungsi dengan FTIR dilakukan menggunakan pelet KBr pada bilangan gelombang  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Struktur kristal dikarakterisasi dengan XRD yang dilengkapi dengan radiasi monokromatik Cu K $\alpha$  yang dioperasikan pada 40kW ( $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ ) dan  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  dengan kecepatan perubahan sudut  $3^\circ/\text{menit}$  (perubahan sudut  $0,02^\circ$ ).

## 3. Hasil dan Pembahasan

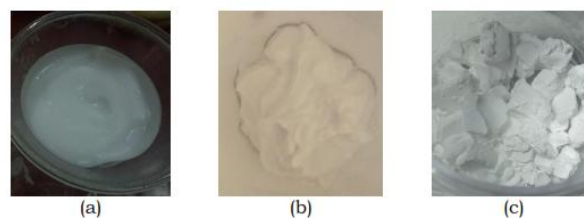
Karakter kalsium fosfat yang disintesis dengan metode sol-gel dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti jenis prekursor, rasio  $\text{Ca}/\text{P}$ , pelarut dan tahapan reaksi [15]. Tahapan reaksi metode sol-gel meliputi pembentukan sol, pembentukan gel, *Ageing*, pengeringan, dan *firing*. Sol adalah suatu suspensi koloid padatan berukuran nano dalam cairan sedangkan gel merupakan hasil penggabungan partikel berukuran nano karena

interaksi antar partikel atau karena polimerisasi kondensasi. *Ageing* atau pemeraman bertujuan untuk memantapkan struktur polimer pada gel sedangkan pengeringan (penguapan) bertujuan untuk mengeluarkan pelarut secara perlahan-lahan dari gel. *Firing* merupakan pemanasan pada temperatur relatif tinggi untuk membentuk struktur kristal yang diinginkan.

Pada penelitian ini, sebagai prekursor kalsium dan fosfat digunakan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dengan rasio molar  $\text{Ca}/\text{P} = 1,2$ . Reaksi dilakukan dengan pelarut air pada  $\text{pH} > 9$  sehingga prekursor mengalami ionisasi menjadi:



Senyawa kalsium fosfat terbentuk karena ion  $\text{Ca}^{2+}$  bereaksi dengan ion  $\text{PO}_4^{3-}$  dimana agregatnya kemudian membentuk gel (Gambar 1. a). Reaksi dilakukan dengan menggunakan CTAB sebagai pengarah morfologi agar dihasilkan partikel dengan bentuk yang seragam [16]. Gel yang telah diperam kemudian dicuci untuk menghilangkan produk samping seperti KOH dan  $\text{KNO}_3$  serta untuk menetralkan PH. Gel kemudian dikeringkan secara lambat pada temperatur  $40^\circ\text{C}$  selama 48 jam (Gambar 1. b). Hasil pengeringan merupakan ACP yaitu kalsium fosfat dengan susunan ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{PO}_4^{3-}$  yang tidak beraturan atau amorf [17]. Transformasi ACP menjadi  $\beta$ -TCP terjadi pada tahap *firing* dengan temperatur  $800^\circ\text{C}$  selama 30 menit (Gambar 1. c).

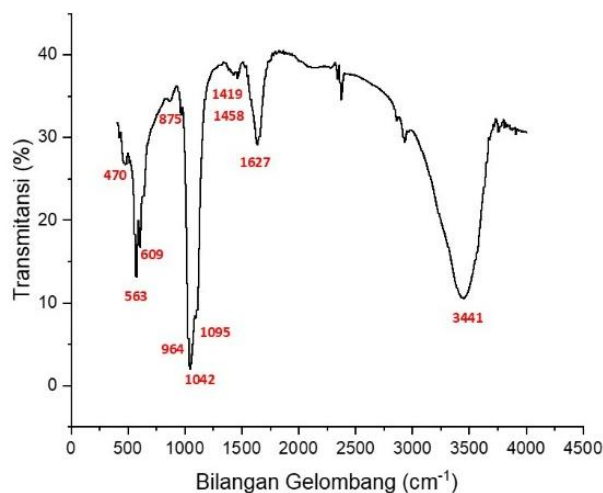


Gambar 1: Gel (a) ACP (b) dan  $\beta$ -TCP (c)

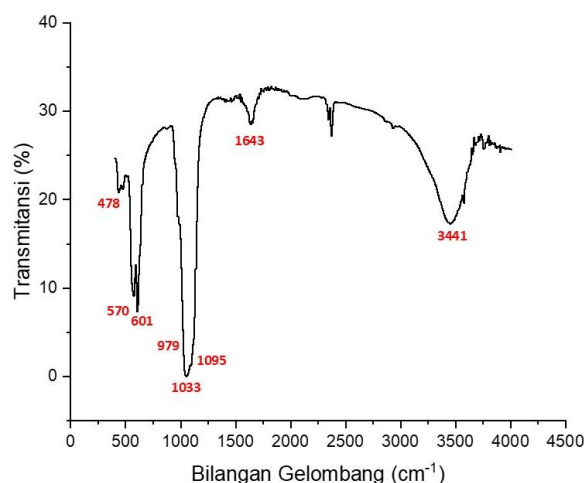
Analisis gugus fungsi dalam sampel ACP dilakukan dengan FTIR pada bilangan gelombang  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Spektra FTIR ACP dapat dilihat pada Gambar 2, dimana puncak-puncak spesifik senyawa kalsium fosfat muncul pada bilangan gelombang 470, 563, 609, 875, 964, 1042, 1095, 1419, 1458, 1627, dan  $3441\text{ cm}^{-1}$ . Energi vibrasi gugus fosfat muncul sebagai puncak tajam pada bilangan gelombang 1095 dan  $1042\text{ cm}^{-1}$ , yang merupakan vibrasi  $\nu_3$  *asymmetric stretching* P-O dan pada  $964\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi  $\nu_1$  *symmetric stretching* P-O. Vibrasi *bending* ( $\nu_4$ ) O-P-O terlihat pada bilangan gelombang 609 dan  $563\text{ cm}^{-1}$  [18] dan vibrasi *bending* ( $\nu_2$ ) O-P-O terlihat pada bilangan gelombang  $470\text{ cm}^{-1}$  [19]. Puncak lebar di sekitar  $3441\text{ cm}^{-1}$  menandakan adanya air yang terjebak [20]. Hal ini diperkuat dengan munculnya puncak pada  $1627\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan energi vibrasi *bending*  $\text{H}_2\text{O}$  [19]. Puncak spesifik  $\text{CO}_3^{2-}$  terlihat pada 1458 dan  $1419\text{ cm}^{-1}$  [20] yang diperkuat dengan munculnya puncak pada  $875\text{ cm}^{-1}$  [21]. Substitusi  $\text{CO}_3^{2-}$  terjadi karena  $\text{CO}_2$  di

Doi:

udara berinteraksi dengan permukaan reaktan selama proses sintesis [22].



Gambar 2: Spektra FTIR ACP



Gambar 3: Spektra FTIR β-TCP

Spektra FTIR β-TCP memiliki kemiripan pola dengan spektra ACP namun serapan pada spektra β-TCP terlihat lebih tajam dan memiliki intensitas yang berbeda. Pada Gambar 3, terlihat puncak-puncak spektra FTIR β-TCP mengalami sedikit pergeseran. Vibrasi  $\nu_3$  *asymmetric stretching* P-O masing muncul pada bilangan gelombang 1095 dan terjadi pergeseran dari 1042 ke 1033  $\text{cm}^{-1}$  dan puncak vibrasi  $\nu_1$  *symmetric stretching* P-O muncul di 964  $\text{cm}^{-1}$  bergeser dari 979  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi *bending* ( $\nu_4$ ) O-P-O bergeser ke bilangan gelombang 601 dan 570  $\text{cm}^{-1}$  dan vibrasi *bending* ( $\nu_2$ ) O-P-O bergeser ke bilangan gelombang 478  $\text{cm}^{-1}$ . Pergeseran puncak mungkin terjadi karena perubahan jarak antara ion-ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{PO}_4^{3-}$  akibat pembentukan struktur kristal β-TCP pada temperatur 800 °C. *Stretching* O-H masing muncul di sekitar 3441  $\text{cm}^{-1}$ . Lingkungan di sekitar gugus  $\text{PO}_4^{3-}$  berubah sehingga berpengaruh pada energi vibrasinya. Puncak lebar menandakan adanya ikatan hidrogen dari molekul air yang terjebak. Keberadaan air diperkuat dengan

munculnya puncak energi vibrasi *bending*  $\text{H}_2\text{O}$  pada 1643  $\text{cm}^{-1}$ . Jika dibanding dengan spektra ACP, transmitansi puncak tersebut mengalami kenaikan transmitansi dari 10 ke 17 %. Hal ini mungkin karena lepasnya molekul air akibat penguapan selama proses *firing*. Puncak spesifik  $\text{CO}_3^{2-}$  tidak muncul dalam spektra β-TCP, mungkin disebabkan karena panas pada proses *firing* mengakibatkan lepasnya  $\text{CO}_3^{2-}$  kembali menjadi gas  $\text{CO}_2$ . Pergeseran puncak dalam spektrum FTIR diperjelas melalui perbandingan pita vibrasi karakteristik antara ACP dan β-TCP yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1: Perbandingan pita vibrasi FTIR antara ACP dan β-TCP.

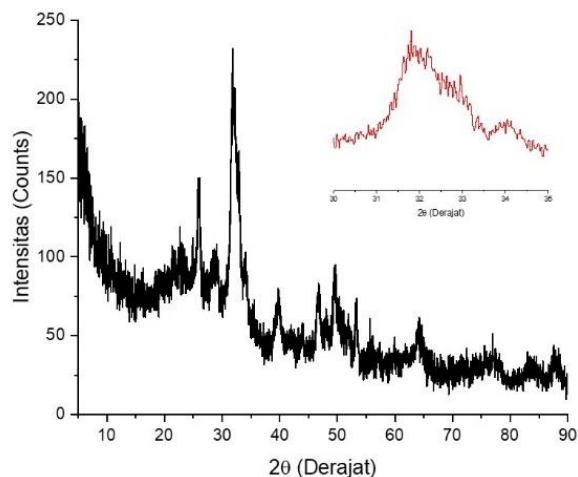
| No | Mode Vibrasi                                              | Puncak ACP ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Puncak β-TCP ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1  | $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ ( <i>bending</i> )               | 470                             | 478                               |
| 2  | $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ ( <i>bending</i> )               | 563                             | 570                               |
| 3  | $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ ( <i>bending</i> )               | 609                             | 601                               |
| 4  | $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$ ( <i>symmetric stretching</i> )  | 964                             | 979                               |
| 5  | $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ ( <i>asymmetric stretching</i> ) | 1042, 1095                      | 1033, 1095                        |
| 6  | Vibrasi C-O (karbonat)                                    | 875, 1419, 1458                 | —                                 |
| 7  | <i>Bending</i> O-H (air)                                  | 1627                            | 1643                              |
| 8  | <i>Stretching</i> O-H (air)                               | 3441                            | 3441                              |

Berdasarkan data pada Tabel 1, dapat disimpulkan bahwa terjadi pergeseran puncak vibrasi yang signifikan dari ACP ke β-TCP, yang menunjukkan transformasi struktur dari bentuk amorf menjadi fase kristalin. Pergeseran ini terutama diamati pada mode *stretching* dan *bending* gugus  $\text{PO}_4^{3-}$ , serta menghilangnya pita karbonat.

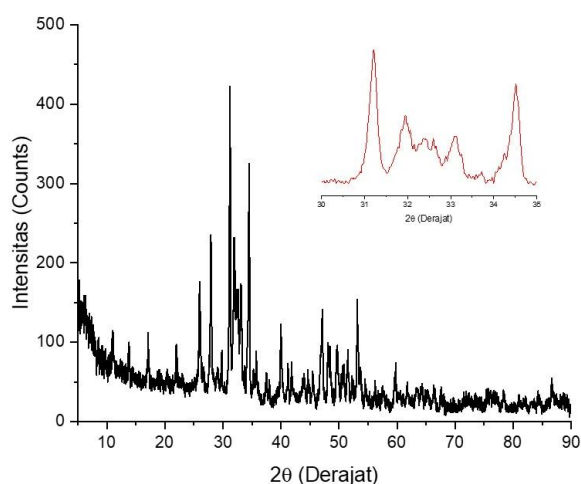
Analisis kekristalan ACP dikarakterisasi menggunakan XRD, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4. Dua puncak lebar pada  $2\theta = 30\text{--}35^\circ$  dan  $26^\circ$  mengindikasikan bahwa sampel berfasa amorf. Setelah dilakukan *firing*, sampel memperlihatkan pola difraksinya yang karakteristik untuk β-TCP. Puncak-puncak yang tajam menandakan bahwa sampel memiliki kristalinitas yang tinggi. Berdasarkan *JCPDS card no 090169*, kisi kristal β-TCP berbentuk *trigonal*, memiliki simetri  $R\bar{3}C$  serta parameter kisi  $a = 10,42 \text{ \AA}$  dan  $c = 37,38 \text{ \AA}$ . Bidang utama kisi kristal β-TCP adalah (0 2 10), (2 2 0), (2 1 4), (1 0 10), dan (2 0 20), yang masing-masing muncul pada  $2\theta = 31,03^\circ$ ,  $34,37^\circ$ ,  $27,77^\circ$ ,  $25,80^\circ$  dan  $52,94^\circ$  dengan intensitas relatif masing-masing = 100, 65, 55, 25 and 25%. Pada penelitian ini puncak tertinggi dengan intensitas relatif 100% muncul pada  $2\theta = 31,20^\circ$  atau bidang (0 2 10). Puncak ini bergeser ke kanan dari difraktogram β-TCP pada *JCPDS card no 090169*. Puncak tertinggi kedua juga mengalami pergeseran ke kanan yaitu di  $2\theta = 34,52^\circ$ . Puncak tersebut merupakan difraksi

Doi:

sinar X oleh bidang (2 2 0). Puncak dengan intensitas lebih kecil muncul pada  $2\theta = 27,92^\circ$  dan  $25,98^\circ$  yang juga bergeser ke kanan. Berdasarkan hukum Bragg, pergeseran puncak ke kanan menandakan difraksi terjadi pada bidang dengan jarak antar bidang yang lebih kecil. Hal ini menandakan bahwa ukuran kristal  $\beta$ -TCP hasil sintesis lebih kecil dari  $\beta$ -TCP pada JCPDS card no 090169.



Gambar 4: Difraktogram ACP

Gambar 5: Difraktogram  $\beta$ -TCP

#### 4. Kesimpulan

Dapat disimpulkan bahwa *firing* pada temperatur  $800^\circ\text{C}$  selama 30 menit menyebabkan terjadinya transformasi fase amorf menjadi kristalin. Senyawa kalsium fosfat amorf berubah menjadi  $\beta$ -trikalsium fosfat dengan ukuran kristal lebih kecil dari ukuran kristal  $\beta$ -TCP pada JCPDS card no 090169. Proses *firing* juga menyebabkan berkurangnya jumlah  $\text{H}_2\text{O}$  yang terjebak dan lepasnya gugus  $\text{CO}_3^{2-}$  sehingga produk yang dihasilkan adalah  $\beta$ -TCP dengan kemurnian tinggi. Beta-TCP hasil sintesis dapat direkomendasikan untuk diaplikasikan sebagai adsorben logam berat.

#### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Fisik Departemen Kimia FSM Undip yang telah menyediakan fasilitas penelitian.

#### Daftar Pustaka

1. W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, and M. A. K. M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, no. 4, pp. 1446–1456, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
2. H. El Boujaady, A. El Rhilassi, M. Bennani-Ziatni, R. El Hamri, A. Taitai, and J. L. Lacout, "Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates," *Desalination*, vol. 275, no. 1–3, pp. 10–16, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.03.036.
3. A. N. Amenaghawon, C. L. Anyalewechi, H. Darmokoesoemo, and H. S. Kusuma, "Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes," *J Environ Manage*, vol. 302, no. PA, p. 113989, 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113989.
4. H. Bensalah, S. A. Younssi, M. Ouammou, A. Gurlo, and M. F. Bekheet, "Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 3, p. 103807, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103807.
5. A. Salama, "Cellulose/calcium phosphate hybrids: New materials for biomedical and environmental applications," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 127, pp. 606–617, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.130.
6. X. Miao, W. Lim, X. Huang, and Y. Chen, "Preparation and characterization of interpenetrating phased TCP/HA/PLGA composites," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 4000–4005, 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.07.062.
7. R. G. Carrodeguas and S. De Aza, "α-Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications," *Acta Biomaterialia*, vol. 7, pp. 3536–3546, 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2011.06.019.
8. S. V. Dorozhkin, "Calcium phosphate-based bioceramics and its clinical application," in *Clinical applications of biomaterials*, G. Kaur, Ed., Switzerland: Springer Nature, 2017, ch. 4, pp. 123–226, doi: 10.1001/jama.1983.03330320048031.
9. L. R. Rodrigues, C. Gilda, B. Tavares, F. Jorge, and M. Monteiro, "Synthesis of HA and beta-TCP using sol-gel process and analysis with FTIR," in *Proceedings of COBEM 2011*, 2011, pp. 1–5.
10. E. Champion, "Sintering of calcium phosphate bioceramics," *Acta Biomaterialia*, vol. 9, no. 4, pp. 5855–5875, 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2012.11.029.

Doi:

11. B. Szilágyi, N. Muntean, R. Barabás, O. Ponta, and B. G. Lakatos, "Reaction precipitation of amorphous calcium phosphate: Population balance modelling and kinetics," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 93, pp. 278–286, 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2014.04.003.
12. L. Galea *et al.*, "Textured and hierarchically structured calcium phosphate ceramic blocks through hydrothermal treatment," *Biomaterials*, vol. 67, pp. 93–103, 2015, doi: 10.1016/j.biomaterials.2015.07.026.
13. J. Bae, Y. Ida, K. Sekine, F. Kawano, and K. Hamada, "Effects of high-energy ball-milling on injectability and strength of  $\beta$ -tricalcium-phosphate cement," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 47, pp. 77–86, 2015, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.03.005.
14. M. M. A. Khan and Rafiuddin, "Synthesis, electrochemical characterization, antibacterial study and evaluation of fixed charge density of polystyrene based calcium-strontium phosphate composite membrane," *Desalination*, vol. 284, pp. 200–206, 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.08.059.
15. T. Windarti, A. Darmawan, and A. Marliana, "Synthesis of  $\beta$ -TCP by sol-gel method: Variation of Ca/P molar ratio," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 509, p. 012147, May 2019, doi: 10.1088/1757-899X/509/1/012147.
16. T. Windarti, L. Nulandaya, W. Widjijono, and N. Nuryono, "Synthesis and characterization of biphasic calcium phosphate substituted cerium as a potential osteoporotic bone filler," *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 67, no. 2, pp. 242–255, 2023, doi: 10.3311/PPCh.21111.
17. L. Degli Esposti *et al.*, "Composite materials of amorphous calcium phosphate and bioactive glass nanoparticles for preventive dentistry," *Ceramics International*, vol. 50, no. 1, pp. 593–602, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.10.137.
18. G. Zhu, R. Zhao, Y. Li, and R. Tang, "Multifunctional Gd, Ce, Tb co-doped  $\beta$ -tricalcium phosphate porous nanospheres for sustained drug release and bioimaging," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 4, no. 22, pp. 3903–3910, 2016, doi: 10.1039/C5TB02767E.
19. N. P. Kumar, S. K. Mishra, and S. Kannan, "Structural perceptions and mechanical evaluation of  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/c-CeO<sub>2</sub> composites with preferential occupancy of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup>," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 6, pp. 3600–3611, 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00045.
20. K. Kaur *et al.*, "Lanthanide (=Ce, Pr, Nd and Tb) ions substitution at calcium sites of hydroxyl apatite nanoparticles as fluorescent bio probes: Experimental and density functional theory study," *Ceramics International*, vol. 43, no. 13, pp. 10097–10108, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.029.
21. L. B.-C. Borodajenko and Natalija, "Research of calcium phosphates using fourier transform infrared spectroscopy," in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, T. Theophile, Ed., Croatia: Intech, 2012, ch. 6, pp. 123–148.
22. C. Ruiz-Aguilar, L. E. Alcántara-Quintana, E. A. Aguilar-Reyes, and U. Olivares-Pinto, "Fabrication, characterization, and in vitro evaluation of  $\beta$ -TCP/ZrO<sub>2</sub>-phosphate-based bioactive glass scaffolds for bone repair," *Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.09.004.