

Preparasi dan Karakterisasi Katalis Karbon Kulit Kolang-Kaling (*Arenga pinnata*) Tersulfonasi untuk Produksi Biodiesel dari *Palm Fatty Acid Distillate*

Ranita Simbolon¹, Umar Kalmar Nizar^{*2}

^{1,2}Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Indonesia

*umar_kn@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Indonesia is developing alternative energy, namely biodiesel. In producing biodiesel, catalysts are needed. One of the catalysts is a solid acid catalyst that can be synthesized from organic waste containing cellulose, hemicellulose and starch. The organic waste used in this study was a peel of sugar palm fruit. The purpose of this study is to determine the physicochemical properties of carbon catalysts from peel of sugar palm fruit that have been synthesized by calcination and sulfonation methods using H₂SO₄. And also for study some of the properties of biodiesel resulting from the esterification reaction between PFAD and methanol using a peel of sugar palm fruit sulfonated carbon catalyst. The synthesis of this catalyst used a calcination method with a temperature variation of 250°C - 400°C and a sulfonation method using H₂SO₄. The resulting catalyst was characterized by FTIR, XRD and acid site. Finally, catalysts are applied in producing biodiesel. The resulting biodiesel was tested for its biodiesel properties. The results showed that the highest number of acid sites on the carbon of the palm fruit rind was the calcination temperature of 300°C (K3-300) of 0.03538 mmol.g⁻¹. The results of the FTIR characterization analysis showed that the sulfonate group was successfully substituted into the carbon surface which can be observed in the area of 1300 - 1000 cm⁻¹. This area features two twin peaks that are characteristic of symmetrical and asymmetric sulfonate groups. Meanwhile, the result of XRD characterization showed the kolang-kaling skin catalyst forms a catalyst with an amorphous structure. The highest test results of the kolang-kaling skin acid site were at the optimum temperature, namely K3-300 of 0.03538 mmol.g⁻¹. The K3-300 catalyst managed to convert the FFA percent to FAME by 48.33%.

Keywords —Solid acid catalyst, Peel of sugar palm fruit (*Arenga pinnata*), PFAD, Biodiesel

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan energi bahan bakar saat ini bergantung pada sistem global dengan potensi yang cukup tinggi. Peningkatan populasi manusia dan juga perkembangan ekonomi mendapatkan perhatian yang serius seperti menipisnya cadangan bahan bakar fosil dan berbagai masalah pada lingkungan [1]. Dalam mengatasi masalah ini solusi yang dapat dilakukan adalah mencari bahan bakar alternatif berbasis fosil yang menjanjikan dan terbarukan yang terbukti bermanfaat dan ramah lingkungan untuk waktu jangka panjang seperti biodiesel [2].

Salah satu bahan bakar yang telah dikembangkan oleh Indonesia yaitu biodiesel. Biodiesel adalah sumber bahan bakar alternatif yang lebih ramah lingkungan dibanding bahan bakar fosil yang tersedia saat ini [3]. Biodiesel memiliki kelebihan seperti tidak beracun, biodegradable, tidak mencemari lingkungan dan memiliki titik nyala yang cukup tinggi [4]. Biodiesel dapat diproduksi melalui reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi minyak nabati atau lemak hewani dengan metanol menggunakan katalis yang sesuai [5].

Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) merupakan produk sampingan yang tidak diinginkan dari proses penyulingan minyak sawit mentah. Pemanfaatan PFAD yang masih kurang yang menyebabkan PFAD sangat tepat digunakan sebagai sumber feedstock untuk pembuatan biodiesel. Selain itu, PFAD mengandung 98% FFA dan minyak jenis nabati yang tidak dikonsumsi sehingga sangat potensial dimanfaatkan menjadi biodiesel [6]. Pembuatan biodiesel dari PFAD menggunakan reaksi esterifikasi karena kandungan *Free Fatty Acid* (FFA) yang tinggi. Umumnya reaksi esterifikasi berjalan sangat lambat, sehingga dibutuhkan katalis untuk mempercepat reaksi [7]. Katalis yang banyak dikembangkan dan cocok untuk produksi biodiesel yaitu katalis karbon tersulfonasi.

Katalis karbon tersulfonasi merupakan katalis yang disintesis dengan proses kalsinasi dan sulfonasi. Katalis ini diakui sebagai katalis yang ideal karena stabilitas termal dan sifat mekanismenya banyak digunakan untuk reaksi kimia. Katalis asam padat ini dapat diperoleh dari limbah organik yang banyak mengandung pati, selulosa, sukrosa, dan lignin [8]. Beberapa limbah organik tersebut seperti cangkang sawit

[9], cangkang sayap malaikat [10], abu sekam padi [11], dan lain-lainnya.

Kulit kolang kaling merupakan limbah yang kurang dimanfaatkan di masyarakat. Umumnya, kulit ini hanya dibuang atau dijadikan pupuk organik. Oleh karena itu, kulit kolang kaling sangat tepat digunakan sebagai sumber karbon dalam mensintesis katalis karbon tersulfonasi. Selain itu, Kulit kolang-kaling mengandung selulosa dan hemiselulosa [12]. Berikut beberapa penelitian yang pernah memanfaatkan limbah kulit kolang-kaling dalam pembuatan biobriket sebagai sumber bahan bakar alternatif terbarukan untuk adsorpsi ion Besi (Fe) yang terdapat dalam limbah batik [13] dan untuk mensintesis katalis berbasis silika [14].

II. METODA PENELITIAN

A. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini meliputi kulit kolang-kaling yang diperoleh dari limbah pertanian Sidikalang, Sumatera Utara, H_2SO_4 p.a (Merck) dan aquades untuk sintesis katalis. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan untuk pembuatan dan analisis produk biodiesel terdiri dari *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) yang diambil dari PT. Wilmar Nabati Indonesia, metanol p.a (Merck), katalis karbon kulit kakao tersulfonasi, NaOH, KOH, dan etanol p.a (Merck). Semua bahan yang komersial sudah memiliki spesifikasi produk dari perusahaan seperti massa molar, densitas, dan persen berat. Massa molar PFAD ditentukan melalui uji saponifikasi dengan metoda titrasi.

B. Preparasi Katalis

Kulit kolang-kaling dicuci bersih dan dipotong kecil-kecil lalu dikeringkan dibawah sinar matahari. Kemudian dioven pada suhu $110^\circ C$ sampai diperoleh berat konstan. Sampel kemudian dikalsinasi dalam furnace selama 1 jam dengan memvariasikan suhu kalsinasi yaitu pada suhu $250^\circ C$, $300^\circ C$, $350^\circ C$, dan $400^\circ C$. Karbon hasil kalsinasi selanjutnya disulfonasi dengan memasukkan 5 gram sampel ke dalam 200 mL H_2SO_4 p.a dalam labu refluks dan direfluk selama 4 jam dengan suhu $160^\circ C$. Selanjutnya, dinetralkan hingga pH netral atau pH aquades, dilanjutkan dengan mengeringkan menggunakan oven pada suhu $110^\circ C$.

C. Karakterisasi Katalis

Sampel hasil kalsinasi dan sulfonasi dianalisis dan dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD, dan penentuan situs asam kemudian diaplikasikan pada pembuatan biodiesel. Sampel bubuk dikarakterisasi menggunakan FTIR pada bilangan $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$ untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada cuplikan. Sampel yang dikarakterisasi adalah kulit kolang-kaling, karbon hasil kalsinasi, dan karbon yang sudah disulfonasi. Dalam menentukan struktur kristal yang dimiliki sampel dilakukan karakterisasi dengan XRD dengan daerah pindai theta (θ) dari 2° sampai 60° dan panjang gelombang $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ pada suhu kamar. Sedangkan, dalam menentukan jumlah situs aktif pada sampel ditentukan dengan penentuan situs asam menggunakan metode titrasi asam basa.

D. Aplikasi Katalis Dalam Pembuatan Biodiesel

Katalis yang dihasilkan kemudian diaplikasikan dalam memproduksi biodiesel. Sebanyak 3% katalis dimasukkan kedalam labu refluks yang telah berisi metanol dengan ratio mol terhadap PFAD 1 : 15. Setelah itu, 25 gram PFAD yang telah dilelehkan ditambahkan dan direfluks selama 2 jam pada suhu $65^\circ C$ dengan kecepatan 300 rpm. Setelah reaksi selesai campuran dalam labu leher tiga didinginkan hingga suhu kamar dan dilakukan pemisahan katalis serta kelebihan metanol. Katalis dipisahkan dari produk biodiesel menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 3000 rpm selama 15 menit. Selanjutnya dilakukan pemisahan metanol dari produk biodiesel dengan menggunakan rotary evaporator pada suhu diatas titik didih metanol. Produk biodiesel yang dihasilkan selanjutnya dianalisis untuk mengetahui aktivitas katalitik dari katalis karbon kulit kolang-kaling tersulfonasi. Analisis sifat-sifat biodiesel melalui uji densitas, laju alir, bilangan asam dan persen konversi.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Preparasi Karbon dan Katalis Kulit Kolang-Kaling

Sintesis karbon diperoleh dari limbah organik yang banyak mengandung selulosa, hemiselulosa, lignin, dan pati yang dilakukan dengan proses karbonisasi. Kulit kolang-kaling dikarbonisasi dengan variasi suhu $250^\circ C$, $300^\circ C$, $350^\circ C$, dan $400^\circ C$. Berikut hasil karbonisasi kulit kolang-kaling :



Gambar 1. Karbon Kulit Kolang-Kaling

Karbonisasi kulit kolang-kaling dilakukan pada variasi suhu $250^\circ C$ sampai $350^\circ C$. Pada daerah ini merupakan daerah dekomposisi untuk *uncomplete* karbon. Sedangkan pada suhu $400^\circ C$ karbon kulit kolang-kaling telah menghasilkan sedikit banyaknya abu. Pada proses kalsinasi ini karbon akan membentuk struktur karbon polisiklik aromatic. Karbon polisiklik aromatic dihasilkan dari proses pembakaran yang tidak sempurna.

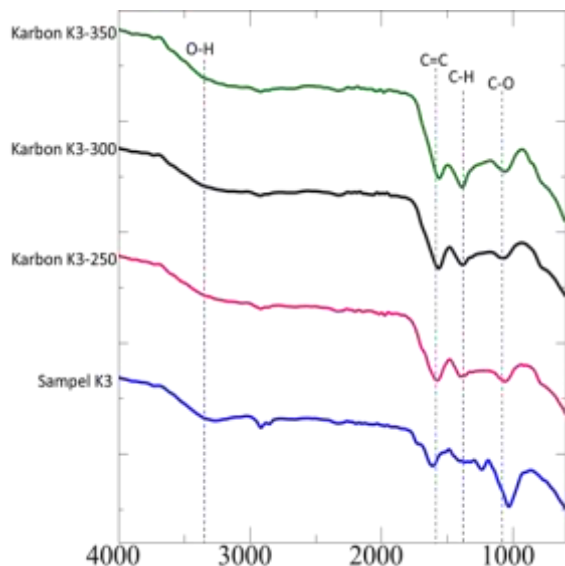


Gambar 2. Katalis Kulit Kolang-Kaling

Selanjutnya, karbon disubstitusi dengan gugus sulfonat ($-SO_3H$) ke dalam permukaan karbon. Karbon polisiklik aromatic setelah sulfonasi menghasilkan lembaran karbon dengan struktur yang kuat dan stabil. Gugus HSO_3 digunakan sebagai situs aktif yang tidak larut dan terikat secara kovalen.

B. Karakterisasi FTIR Karbon dan Katalis Kulit Kolang-Kaling

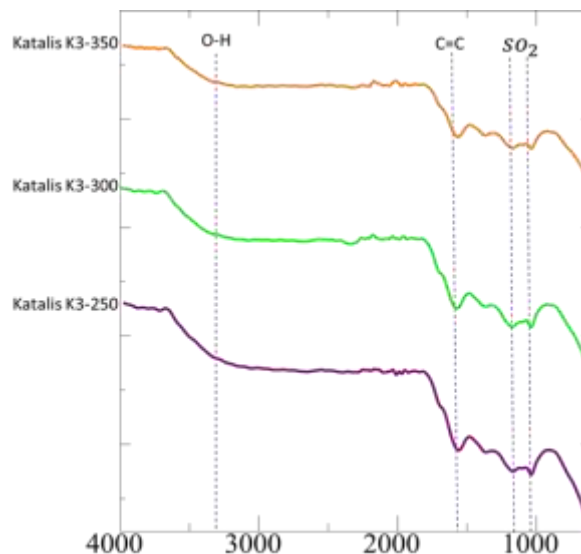
FTIR digunakan untuk menentukan gugus fungsi yang terdapat di dalam karbon dan katalis dari kulit kolang-kaling. Spektra FTIR karbon dan katalis kulit kolang-kaling ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 3. Spektrum FTIR karbon kulit kolang-kaling

Berdasarkan gambar diatas, spektrum FTIR yang ditunjukkan adalah spektra dari serbuk kulit kolang-kaling dan karbon kulit kolang-kaling dengan variasi suhu kalsinasi 250°C, 300°C, dan 350°C. Vibrasi dari gugus O-H dapat dilihat dari pita serapan pada gelombang 3,261 cm^{-1} , dimana gugus ini berasal dari ikatan hidroksil pada selulosa atau lignin. Pada pita serapan gelombang 2,917 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C-H. Pita serapan pada gelombang 1,610 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=C dimana terjadi peregangan cincin aromatik dari karbon polisiklik aromatik. Pita serapan pada gelombang 1,237 cm^{-1} dan 1,031 cm^{-1} menunjukkan vibrasi dari ikatan glikosida C-O-C atau ikatan C-O dari C-O-H yang berasal dari selulosa, hemiselulosa dan pati yang terkandung pada sampel.

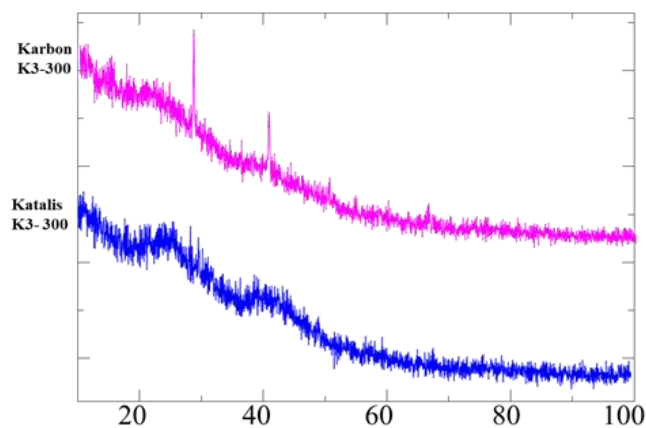
Gambar 4 menunjukkan spektrum FTIR dari katalis kulit kolang-kaling dengan variasi suhu 250°C, 300°C, dan 350°C. Pada bilangan gelombang 2,330 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus O-H. Pada pita serapan 1,571 cm^{-1} menunjukkan vibrasi dari ikatan C=C yang menjelaskan bahwa peregangan cincin aromatik terjadi dari karbon polisiklik aromatik. Bilangan gelombang 1,035 cm^{-1} dan 1,172 cm^{-1} menunjukkan pita serapan gugus SO_2 .



Gambar 4. Spektrum FTIR katalis kulit kolang-kaling

B. Pola Difraktogram XRD Karbon dan Katalis Kulit Kolang-Kaling Tersulfonasi

Karakterisasi XRD dilakukan untuk menentukan kristalinitas suatu sampel. Interaksi antara berkas sinar-X dan bidang atom menghasilkan transmisi sebagian berkas, sisanya diserap, dibiarkan, dihamburkan, dan didifraksikan oleh sampel. Sinar-X didifraksikan oleh setiap elemen dengan cara yang berbeda tergantung pada susunan dan jenis atom [15].



Gambar 5. Pola Difraktogram XRD karbon dan katalis kulit kolang-kaling optimum

Pada gambar 5 menunjukkan pola XRD karbon dan katalis kulit kolang-kaling tersulfonasi optimum pada suhu 300°C. Pada pola difraktogram karbon K3-300 menunjukkan struktur grafit pada sudut $2\theta = 28^\circ$ dan $2\theta = 40^\circ$ untuk bidang karbon masing-masing (002) dan (101). Katalis K3-300 menunjukkan struktur amorf yang khas dengan puncak $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$ dan sudut $2\theta = 35^\circ - 50^\circ$. Hal ini mengungkap bahwa katalis K3-300 terdiri dari cincin karbon aromatik polisiklik yang berorientasi secara acak. Spektrum katalis K3-

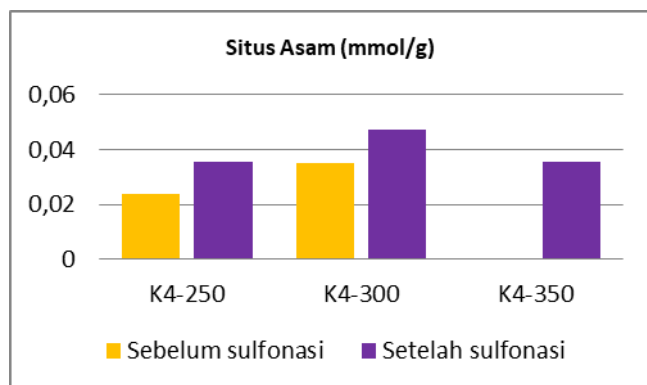
300 menunjukkan bahwa sulfonasi menyebabkan struktur katalis karbon menjadi amorf. Selain itu, pengurangan intensitas puncak dapat dikaitkan dengan gugus $-SO_3H$ yang terikat pada karbon sp^2 yang menyebabkan peningkatan gangguan diantara lembaran karbon grafit [7].

C. Situs Asam Karbon Sebelum dan Sesudah Sulfonasi

Penentuan situs asam ($-SO_3H$) bertujuan untuk menentukan jumlah gugus sulfonat yang tersubstitusi ke dalam karbon dengan metode titrasi asam basa. Jumlah situs asam yang terkandung dalam katalis karbon mempengaruhi aktivitas katalitik pada reaksi esterifikasi dalam pembuatan biodiesel.

Berdasarkan data yang telah diperoleh didapat jumlah situs asam yang dimiliki pada katalis karbon kolang-kaling mengalami kenaikan bila dibandingkan dengan jumlah situs asam sebelum sulfonasi. Jumlah situs asam pada karbon kulit kolang-kaling yang tertinggi yaitu pada karbon kulit kolang-kaling dengan suhu kalsinasi yaitu $300^\circ C$ (K4-300) sebesar $0,03538 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Sedangkan jumlah situs asam karbon setelah proses sulfonasi mengalami kenaikan. Jumlah situs asam tertinggi yaitu pada katalis kulit kolang-kaling dengan suhu kalsinasi $300^\circ C$ sebesar $0,04738 \text{ mmol.g}^{-1}$. Hal ini menjelaskan bahwa gugus sulfonat telah berhasil tersubstitusi ke permukaan katalis karbon kulit kolang-kaling.

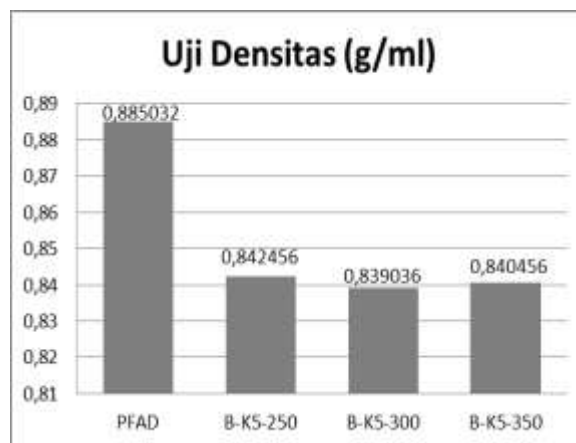


Gambar 4. Situs asam karbon kulit kolang-kaling sesudah dan setelah sulfonasi

D. Uji Sifat Biodiesel

1. Uji Densitas

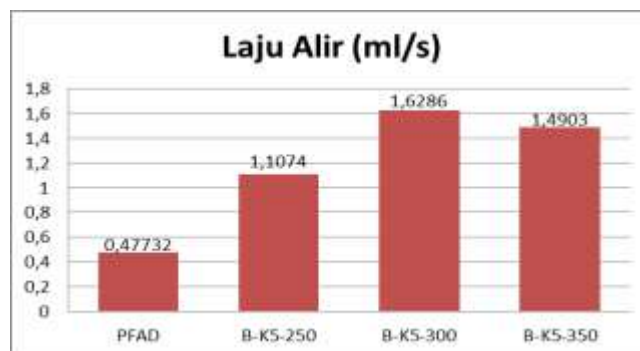
Densitas merupakan salah satu sifat yang dimiliki oleh biodiesel. Nilai densitas PFAD sebesar $0,885032 \text{ g/mL}$, sementara nilai densitas biodiesel dengan nilai tertinggi terjadi pada suhu $250^\circ C$ (B-K5-250) sebesar $0,842456 \text{ g/mL}$ dan nilai densitas terendah pada suhu $300^\circ C$ (B-K5-300) sebesar $0,839036 \text{ g/mL}$. Semakin rendah nilai densitas biodiesel maka semakin banyak FFA terkonversi menjadi biodiesel. Hasil uji densitas dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 5. Uji Densitas Biodiesel

2. Laju Alir

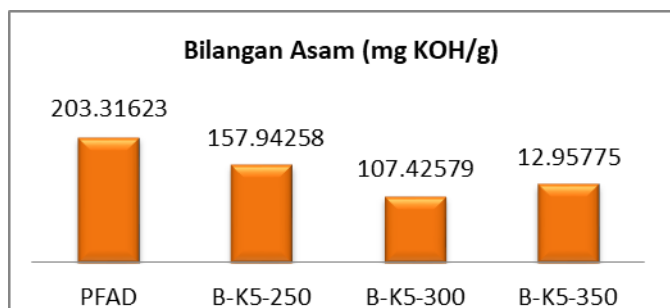
Viskositas dari biodiesel dapat ditentukan dengan cara laju alir yang mana laju alir berbanding terbalik dengan viskositas. Semakin rendah nilai laju alir biodiesel maka semakin tinggi viskositas dari biodiesel. Berdasarkan hasil yang diperoleh laju alir yang tinggi terjadi pada suhu $300^\circ C$ sebesar $1,6286 \text{ mL/s}$. Hasil uji laju alir dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 6. Uji Laju Alir Biodiesel

3. Bilangan Asam

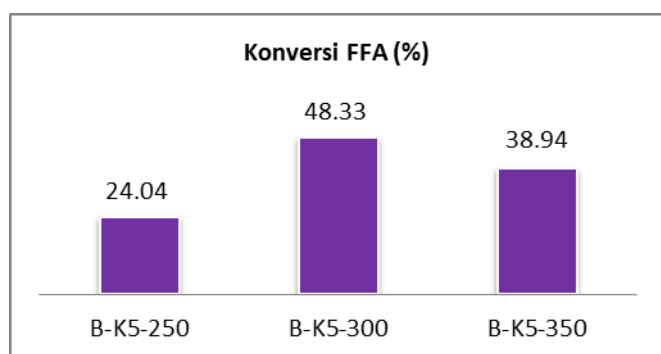
Bilangan asam digunakan untuk menentukan jumlah asam lemak bebas yang terkandung dalam biodiesel. Semakin rendah bilangan asam maka kandungan FFA pada biodiesel semakin kecil yang mana menyatakan bahwa konversi FFA menjadi FAME. Nilai bilangan asam terendah dimiliki oleh biodiesel B-K5-300 sebesar $107,4257 \text{ mg KOH/g}$. Hasil yang didapatkan dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Gambar 7. Uji Bilangan Asam Biodiesel

4. Persen Konversi FFA

Persentase konversi asam lemak yang dihasilkan dalam produksi biodiesel dapat ditentukan dari jumlah bilangan asam yang dimiliki oleh biodiesel. Nilai persen konversi ini menentukan konversi asam lemak bebas pada PFAD menjadi mono alkil ester (biodiesel). Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa nilai persen konversi yang paling tinggi ditunjukkan oleh B-K5-300 yaitu sebesar 48,33%. Berdasarkan hasil uji bilangan asam, nilai persen konversi katalis kulit kolang-kaling tersulfonasi dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 8. Persen Konversi FFA pada Biodiesel

IV. KESIMPULAN

Dalam penelitian ini, katalis asam padat yang disintesis berasal dari limbah pertanian yaitu kulit kolang-kaling melalui proses sulfonasi dengan menggunakan asam sulfat p.a. Katalis yang dihasilkan direaksikan dalam produksi biodiesel dari PFAD. Hasil analisis karakterisasi FTIR memperlihatkan gugus hidroksil dimana sulfonat terbukti berhasil substitusi ke dalam permukaan karbon kulit kolang-kaling berada pada bilangan gelombang $3,261\text{ cm}^{-1}$. Hasil karakterisasi XRD bahwa katalis kulit kolang-kaling berstruktur amorf. Hasil uji situs asam kulit kolang-kaling yang tertinggi berada pada suhu optimum yaitu K4-300 sebesar $0,03538\text{ mmol.g}^{-1}$. Katalis berhasil mengkonversi persen FFA menjadi FAME sebesar 48,33%. Aktivitas katalitik optimum katalis karbon kulit kolang-kaling pada suhu kalsinasi 300°C .

REFERENSI

[1] D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, and D. Kumari, "Chemical compositions, properties, and standards for different

- generation biodiesels: A review," *Fuel*, vol. 253, no. March, pp. 60–71, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.04.174.
- [2] M. E. Borges and L. Diaz, "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2839–2849, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.01.071.
- [3] S. I. Akinfalabi, U. Rashid, C. Ngamcharussrivichai, and I. A. Nehdi, "Synthesis of reusable biobased nano-catalyst from waste sugarcane bagasse for biodiesel production," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 18, p. 100788, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100788.
- [4] F. Pua, Z. Fang, S. Zakaria, F. Guo, and C. Chia, "Correction: Direct production of biodiesel from high-acid value *Jatropha* oil with solid acid catalyst derived from lignin," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 18, p. 100788, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100788.
- [5] M. J. Borah, A. Das, V. Das, N. Bhuyan, and D. Deka, "Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst," *Fuel*, vol. 242, no. January, pp. 345–354, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.060.
- [6] N. A. Ibrahim, U. Rashid, Y. H. Taufiq-Yap, T. C. S. Yaw, and I. Ismail, "Synthesis of carbonaceous solid acid magnetic catalyst from empty fruit bunch for esterification of palm fatty acid distillate (PFAD)," *Energy Convers. Manag.*, vol. 195, no. February, pp. 480–491, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.05.022.
- [7] S. F. Ibrahim, N. Asikin-Mijan, M. L. Ibrahim, G. Abdulkareem-Alsultan, S. M. Izham, and Y. H. Taufiq-Yap, "Sulfonated functionalization of carbon derived corncob residue via hydrothermal synthesis route for esterification of palm fatty acid distillate," *Energy Convers. Manag.*, vol. 210, no. March, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112698.
- [8] I. M. Lokman, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-Yap, "Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 11, pp. 1857–1864, 2015, doi: 10.1016/j.cjche.2015.07.028.
- [9] M. S. A. Farabi, M. L. Ibrahim, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-Yap, "Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo," *Energy Convers. Manag.*, vol. 181, no. September 2018, pp. 562–570, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.033.
- [10] O. N. Syazwani, U. Rashid, M. S. Mastuli, and Y. H. Taufiq-Yap, "Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*)," *Renew. Energy*, vol. 131, pp. 187–196, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.07.031.
- [11] N. H. Embong, N. Hindryawati, P. Bhuyar, N. Govindan, M. H. A. Rahim, and G. P. Maniam, "Enhanced biodiesel production via esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) using rice husk ash ($\text{NiSO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst)," *Appl. Nanosci.*, vol. 2020, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s13204-021-01922-4.
- [12] H. Aryati, "Sumber Energi Alternatif Terbarukan," *Pengolah. Biobriket Dari Limbah Kulit Kolang Kaling Sebagai Sumber Energi Altern. Terbarukan*, vol. 1, pp. 104–109, 2019.
- [13] H. Oktavianty, S. Sunardi, and E. P. Laksono, "Optimization of Activated Charcoal Synthesis from Sugar Palm Shells for the Adsorption of Iron Ions in Batik Waste," *CHEESA Chem. Eng. Res. Artic.*, vol. 4, no. 2, p. 109, 2021, doi: 10.25273/cheesa.v4i2.9609.109-118.
- [14] H. Heryani and N. R. Yanti, "Potentials of biomass waste sources for heterogeneous catalyst production," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 472, no. 1, 2020, doi: 10.1088/1755-1315/472/1/012035.
- [15] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, *Nanoparticle characterization techniques*. Elsevier Inc., 2019.