

Aplikasi Karbon Ampas Teh Tersulfonasi Sebagai Katalis Dalam Produksi Biodiesel Dari Pfad (Palm Fatty Acid Destillate)

Isva Abdul Ghani¹, Muhammad Hiknul Ikhsan¹, Umar Kalmar Nizar^{1*},
Indang Dewata¹, Ali Amran¹, Suryelita¹, Hary Sanjaya¹

De Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, Indonesia

*E-mail: umarkn@fmipa.unp.ac.id

ABSTRACT

In this study, a solid acid catalyst based on sulfonated tea waste carbon was used in the biodiesel production process. This study aims to synthesize solid acid catalyst, characterize the physicochemical properties of the catalyst, and test the catalytic activity of the catalyst in biodiesel production. The catalyst was synthesized by carbonization process with N₂ gas stream and without N₂ gas stream at 350°C for 1 hour. Then proceed with the sulfonation process using H₂SO₄ for 4 hours. The resulting catalyst was characterized using FTIR and the determination of the number of catalyst acid sites. FTIR data of catalyst samples with sulfonated N₂ gas stream (SCCS-N₂) and carbon samples without sulfonated N₂ gas stream (SCCS-TN₂) showed a strong transmittance peak observed at wave number 1190cm⁻¹ and 1060cm⁻¹ which indicate the presence of symmetrical and asymmetrical vibrations of the O=S=O group. In determining the number of acid sites on the catalyst obtained the number of acid sites on the catalystSCCS-N₂ is 700 mol/g and the number of acid sites for SCCS-TN₂ is 600 mol/g. In the catalyst catalytic activity test, the density of biodiesel produced was 0.8434-0.8714 g/ml and the highest conversion percentage was found in biodiesel from SCCS-N₂ catalyst, which was 25.4523%.

Keywords : Catalyst With N₂ Gas Flow, Catalyst Without N₂ Gas Flow, Physicochemical Properties of Catalyst, Catalytic Activity, Biodiesel

ABSTRAK

Pada penelitian ini digunakan katalis asam padat berbasis karbon ampas teh tersulfonasi dalam proses produksi biodiesel. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis katalis asam padat, mengkarakterisasi sifat fisikokimia katalis, dan menguji aktivitas katalitik katalis dalam produksi biodiesel. Katalis disintesis melalui proses karbonisasi dengan aliran gas N₂ dan tanpa aliran gas N₂ pada suhu 350°C selama 1jam. Kemudian dilanjutkan dengan proses sulfonasi menggunakan H₂SO₄ selama 4jam. Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan FTIR dan penentuan jumlah situs asam katalis. Data FTIR sampel katalis dengan aliran gas N₂ tersulfonasi (SCCS-N₂) dan sampel karbon tanpa aliran gas N₂ tersulfonasi (SCCS-TN₂) menunjukkan puncak transmittan yang kuat yang diamati pada bilangan gelombang 1190 cm⁻¹ dan 1060cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya vibrasi simetris dan asimetris dari gugus O=S=O. Pada penentuan jumlah situs asam katalis didapatkan jumlah situs asam pada katalis SCCS-N₂ yaitu 700 µmol/g dan jumlah situs asam katalis SCCS-TN₂ yaitu 600 µmol/g. Pada uji aktivitas katalitik katalis didapatkan densitas biodiesel yang dihasilkan yaitu 0,8434-0,8714 g/ml dan persen konversi tertinggi terdapat pada biodiesel dari katalis SCCS-N₂ yaitu 25,4523%.

Kata Kunci : Katalis Dengan Aliran Gas N₂, Katalis Tanpa Aliran Gas N₂, Sifat Fisikokimia Katalis, Aktivitas Katalitik, Biodiesel

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang dikembangkan untuk mengatasi berkurangnya sumber bahan bakar fosil. Bahan bakar ini dihasilkan dari reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol atau asam lemak bebas dengan alkohol. Sebagai bahan bakar alternatif pengganti diesel, biodiesel sangat menjanjikan dikembangkan di Indonesia. Hal ini disebabkan bahan baku (feedstock) dan katalis yang digunakan untuk produksi biodiesel dapat disintesis menggunakan limbah organik dari kearifan lokal Indonesia.

Limbah untuk produksi biodiesel dapat diperoleh dari minyak sisa penggorengan (waste cooking oil = WCO) atau distilat asam lemak sawit (palm fatty acid distillated = PFAD). Waste cooking lebih mudah diperoleh karena dihasilkan dari limbah penggorengan rumah tangga, restoran dan penjual jajanan gorengan. Namun demikian penggunaan WCO sebagai bahan baku biodiesel dilaporkan perlu pretreatment seperti penyaringan dan suhu reaksi relatif tinggi jika digunakan katalis asam. PFAD merupakan produk samping dari pengolahan minyak sawit mentah yang mengandung 85% FFA, sehingga dapat digunakan menggunakan katalis asam dengan suhu sekitar titik didih alkohol.

Katalis memegang peranan penting dalam produksi biodiesel. Penggunaan katalis untuk produksi biodiesel tergantung dari feedstock yang digunakan. Untuk mengkonversi PFAD menjadi biodiesel, katalis yang sesuai adalah katalis asam padat berbasis karbon tersulfonasi. Katalis disintesis melalui karbonisasi limbah organik dan dilanjutkan dengan proses sulfonasi. Proses karbonisasi dapat dilakukan dengan kalsinasi dengan adanya oksigen dan tanpa oksigen (dengan mengalirkan gas N₂). Sejumlah limbah seperti tandan sawit, kulit biji sawit, bambu, ampas tebu dan bonggol jagung telah dilaporkan sebagai sumber karbon dalam sintesis katalis karbon tersulfonasi.

Ampas teh merupakan salah satu limbah organik yang dihasilkan dari industri minuman. Ampas teh mengandung selulosa sebanyak 34% dan tanin sebanyak 22%. Berdasarkan komposisinya, ampas teh sangat potensial sebagai sumber karbon alternatif untuk katalis katalis karbon tersulfonasi karena memiliki kandungan selulosa dan tanin yang cukup tinggi (Güler et al, 2017). Oleh karena itu dalam penelitian ini dilaporkan perbandingan metoda karbonisasi ampas teh dengan adanya oksigen dan tanpa oksigen (dengan mengalirkan gas N₂). Karbon yang dihasilkan disulfonasi dengan asam sulfat dan aplikasikan untuk produksi biodiesel dari PDAF. Pada penelitian ini dilaporkan perbandingan metoda kalsinasi dengan dan tanpa oksigen pada sintesis katalis karbon ampas teh tersulfonasi yang nantinya diaplikasikan pada produksi biodiesel menggunakan PFAD.

METODE

Bahan-bahan yang dibutuhkan dibagi tiga yaitu bahan sintesis katalis, bahan pembuatan biodiesel, dan bahan untuk pengujian PFAD dan biodiesel. Bahan untuk pembuatan katalis yaitu ampas teh, asam sulfat, akuades, dan n-heksana. Bahan untuk pembuatan biodiesel yaitu PFAD, metanol, dan katalis. Bahan untuk pengujian PFAD dan biodiesel yaitu KOH, HCl, etanol, NaCl 1M, NaOH 0,1M dan indikator pp. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari peralatan gelas untuk preparasi katalis dan produksi biodiesel serta FTIR untuk karakterisasi katalis.

Sintesis Katalis Asam Padat Berbasis Karbon Ampas Teh Tersulfonasi dilakukan dengan cara mengeringkan sampel diudara terbuka seminggu dan dioven selama 24 jam pada suhu 105°C. Sampel yang sudah kering dikalsinasi dengan gas N₂ dan tanpa gas N₂ pada suhu 350°C selama 1 jam. Sampel hasil kalsinasi selanjutnya dihaluskan dan disimpan dalam desikator (Farabi et al., 2019). Karbon hasil kalsinasi yang telah dihaluskan sebanyak 5 gram direfluks dalam 200 ml asam sulfat pekat dengan waktu 4 jam dan suhu 160°C. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi dengan FTIR serta diaplikasikan pada pembuatan biodiesel. Katalis asam padat yang dihasilkan melalui proses kalsinasi dan sulfonasi dinamakan SCCS-N₂ (Katalis dengan aliran gas N₂) dan SCCS-TN₂ (Katalis tanpa aliran gas N₂).

Karakterisasi katalis menggunakan FTIR dilakukan dalam fase padat berbentuk bubuk yang telah dikeringkan. Katalis di karakterisasi pada bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹. Karakterisasi ini bertujuan untuk menentukan gugus fungsi dan jenis ikatan yang terdapat dalam sampel. Sampel yang dikarakterisasi adalah karbon hasil kalsinasi dan karbon tersulfonasi (Farabi et al. 2019).

Penentuan jumlah situs asam katalis asam padat berbasis karbon ampas teh tersulfonasi digunakan metode titrasi acidimetri. Pada titrasi acidimetri ini sampel ditimbang 1 gram kedalam erlemeyer dengan menggunakan neraca analitik, selanjutnya ditambahkan 50ml larutan NaCl 1M, kemudia dishakker pada kecepatan 130rpm selama 4jam, selanjutnya disaring dengan kertas saring whapman 42. Filtrat selanjutnya dititrasi dengan larutan NaOH 0,1M dengan menguankan indikator PP.

Pembuatan biodiesel dilakukan melalui reaksi esterifikasi antara PFAD dengan metanol dengan penambahan katalis asam padat kedalam reaksi. Reaksi berlangsung pada labu leher tiga dengan sistem refluks yang dilengkapi termometer. Reaksi esterifikasi berlangsung pada suhu 65°C dengan waktu reaksi selama 2 jam. Pada proses esterifikasi perbandingan mol metanol dengan PFAD yaitu 6:1 dan jumlah katalis yang digunakan yaitu 4 %w/t dari berat PFAD.

Campuran kemudian didinginkan setelah reaksi berlangsung. Selanjutnya dilakukan proses pemisahan antara produk dengan katalis menggunakan sentrifus. Pada pemisahan tersebut gliserol yang terbentuk akan terpisah dari campuran karena memiliki fase yang sama dengan katalis. Pemisahan selanjutnya dilakukan terhadap kelebihan metanol dengan cara pemanasan pada suhu 65°C diatas *hotplate*.

Katalis yang telah dipisahkan dari biodiesel selanjutnya di recycol dengan menggunakan metode sonikasi agar dapat digunakan kembali. Katalis disonikasi dengan menggunakan N-heksan dengan alat ultrasonik untuk menghilangkan gliserol dan PFAD yang menempel pada katalis. Katalis yang telah bebas dari gliserol dan PFAD dibilas menggunakan metanol untuk memurnikan katalis dari N-heksan dan kemudian dipisahkan dan dikeringkan. Katalis yang sudah dikeringkan dapat digunakan kembali untuk pembuatan biodiesel tahap selanjutnya.

Penentuan bilangan asam pada sampel PFAD dan produk biodiesel bertujuan untuk menentukan jumlah asam lemak bebas. Sampel ditimbang 3-5 gram kedalam erlemeyer ditambahkan 30-50 ml pelarut yang telah dinetralkan dan diaduk sampai homogen sebagai pelarut. Penetralkan dilakukan dengan penambahan KOH 0,05 N dengan menggunakan indikator pp. Sampel selanjutnya ditambahkan beberapa tetes indikator pp. Apabila sampel tidak larur, tempatkan campuran diatas *hotplate*, atur suhu pada 40°C kemudian duaduk sampel pelan-pelan sambil dititrasi dengan larutan KOH 0,05N. Titrasi akhir titrasi bila warna campuran saat berubah menjadi pink permanen selama 30 detik sambil terus diaduk agar homogen.

Rumus :

$$\text{Bilangan Asam} = \frac{(V.N) \text{ KOH} \times \text{BM KOH}}{\text{Berat Sampel (gram)}}$$

Pengujian densitas pada biodiesel bertujuan untuk melihat massa jenis biodiesel yang dihasilkan dengan massa jenis standar biodiesel yang telah ditetapkan. Sampel ditimbang dengan piknometer dengan menggunakan neraca analitik kemudian dikurang dengan berat piknometer kosong. Berat biodiesel dibagi dengan volume piknometer.

Rumus :

$$\text{Densitas} = \frac{W2 - W1}{V \text{ (ml)}}$$

W1= Berat piknometer kosong

W2= Berat piknometer + sampel

V= Volume piknometer

Penentuan bilangan asam pada biodiesel bertujuan menentukan jumlah asam lemak bebas dari produk yang dihasilkan. Sampel biodiesel ditimbang 500mg kedalam erlemeyer ditambahkan 50ml etanol. Kemudian distirer dan dipanaskan selama 30 menit. Selanjutnya dititrasikan dengan larutan KOH dalam etanol 0,5N. Dicatat volume KOH dalam etanol yang digunakan sampai titik ekuivalen. Berdasarkan nilai bilangan asam dari PFAD dari biodiesel yang dihasilkan dapat ditentukan persen konversi.

Rumus :

$$\text{Bilangan Asam} = \frac{(V.N) \text{ KOH} \times \text{BM KOH}}{\text{Berat Sampel (gram)}}$$

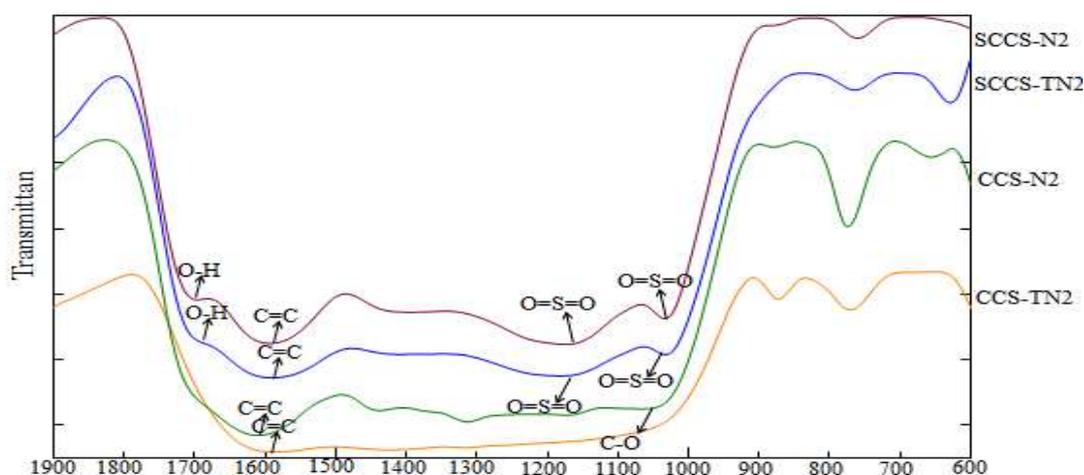
$$\% \text{Konversi} = \frac{\text{Bilangan Asam PFAD} - \text{Bilangan Asam Biodiesel}}{\text{Bilangan Asam PFAD}} \times 100\%$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

FTIR Spectra Of Sulfonated Tea Waste Carbon

Sampel karbon ampas teh dan katalis karbon ampas teh tersulfonasi dianalisis dengan menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 4000 – 600 cm^{-1} . Keberadaan gugus fungsi pada karbon ampas teh dan karbon ampas teh tersulfonasi dapat dilihat pada gambar 1. Berdasarkan gambar 1, spektra karbon hasil kalsinasi dan hasil sulfonasi menunjukkan pita serapan utama pada bilangan gelombang sekitar 1700-1680 cm^{-1} , 1650-1550 cm^{-1} , 1190-1030 cm^{-1} .

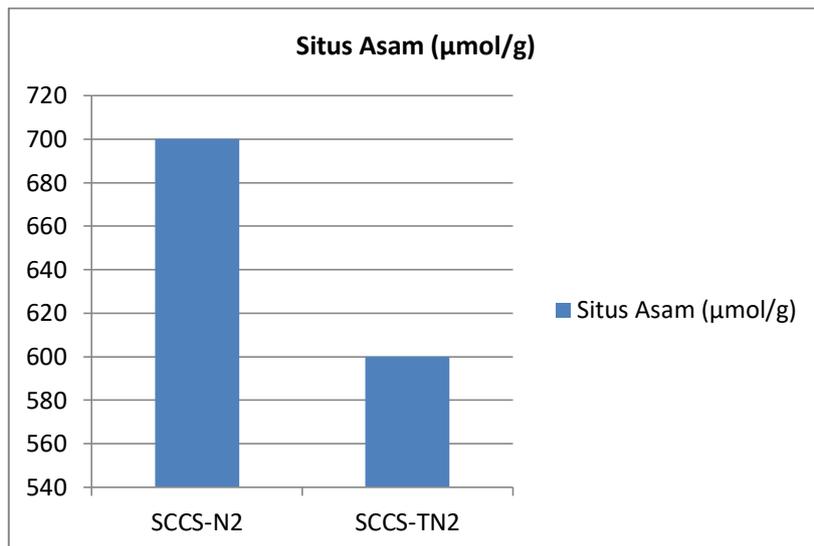
Spektrum IR menunjukkan adsorpsi yang lemah disekitar 1690 cm^{-1} pada SCCS- TN_2 dan SCCS- N_2 yang menandakan adanya gugus OH yang berasal dari gugus sulfonat (SO_3H). Situs ini memiliki peranan penting dalam proses esterifikasi yang secara tidak langsung meningkatkan aktifitas katalitik dari katalis. Selain itu, adsorpsi kuat disekitar daerah 1600 cm^{-1} yang menandakan adanya cincin aromatik C=C pada CCS- TN_2 , CCS- N_2 , SCCS- TN_2 , dan SCCS- N_2 . Pada pita serapan disekitar 1050 cm^{-1} menunjukkan ikatan C-O dari gugus C-O-H pada tannin dan C-O-C dari ikatan glikosida dalam selulosa. Selain itu, puncak transmisi kuat diamati sekitar 1190 cm^{-1} dan 1060 cm^{-1} pada katalis karbon ampas teh tersulfonasi yang masing-masing menandakan terdapatnya gugus O=S=O simetris dan asimetris yang berasal dari gugus sulfonat (SO_3H).



Gambar 1. Bilangan Gelombang Spektra FTIR Karbon Ampas Teh dan Katalis Karbon Ampas Teh Tersulfonasi.

Acid cates of catalysts

Jumlah situs asam ditentukan menggunakan metode titrasi acidimetri. Acidimetri merupakan metode volumetri yang digunakan untuk menentukan konsentrasi analit yang bersifat asam. Metode ini sangat cocok digunakan untuk menentukan jumlah situs asam (SO_3H) pada katalis. Pada metode ini larutan standar yang digunakan untuk penentuan jumlah situs asam adalah larutan NaOH.



Gambar 2. Jumlah Situs Asam Pada Katalis SCCS-N₂ dan SCCS-TN₂

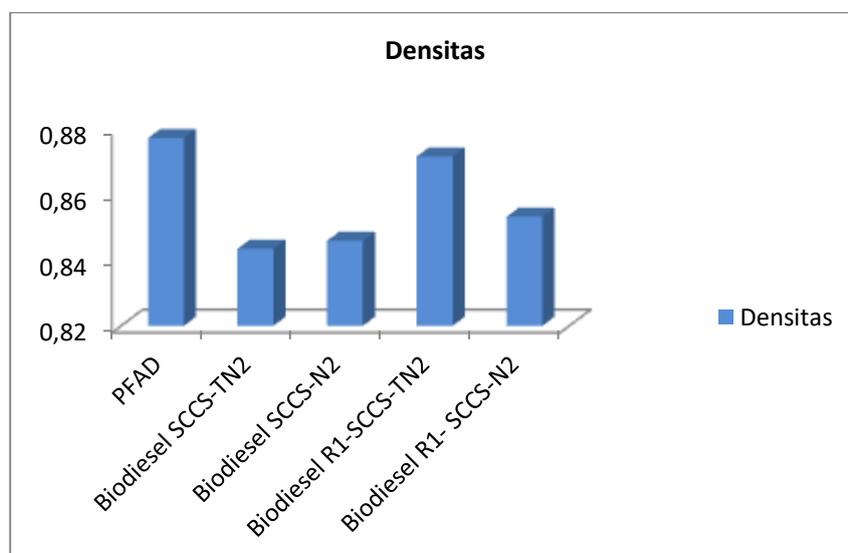
Gambar 2 menunjukkan jumlah situs asam pada katalis SCCS-N₂ dan SCCS-TN₂. Pada katalis SCCS-N₂ terdapat jumlah situs asam 700 µmol/g sedangkan pada katalis SCCS-TN₂ terdapat jumlah situs asam 600 µmol/g. Kandungan situs asam yang lebih tinggi pada katalis SCCS-N₂ dibandingkan katalis SCCS-TN₂ dapat mempengaruhi aktifitas katalitik katalis. Katalis yang memiliki jumlah situs asam terbanyak dapat optimum pada saat reaksi pembuatan biodiesel dikarenakan jumlah asam yang banyak akan membantu reaksi kesetimbangan ke arah produk sehingga dihasilkan konversi biodiesel yang lebih tinggi.

3.2 Analisis Sifat-Sifat Biodiesel

A. Densitas

Densitas merupakan aspek penting pada bahan bakar. Densitas bahan bakar mempengaruhi massa bahan bakar yang diinjeksikan ke ruang pembakaran. Dengan demikian, perubahan densitas bahan bakar akan mempengaruhi daya output mesin karena massa bahan bakar yang diinjeksikan berbeda. Standar densitas negara-negara Eropa berada di kisaran 860-900 kg/m³.

Densitas biodiesel yang dihasilkan dengan menggunakan katalis karbon tersulfonasi ditentukan dengan menggunakan piknometer. Data hasil uji densitas dapat dilihat pada gambar 3.

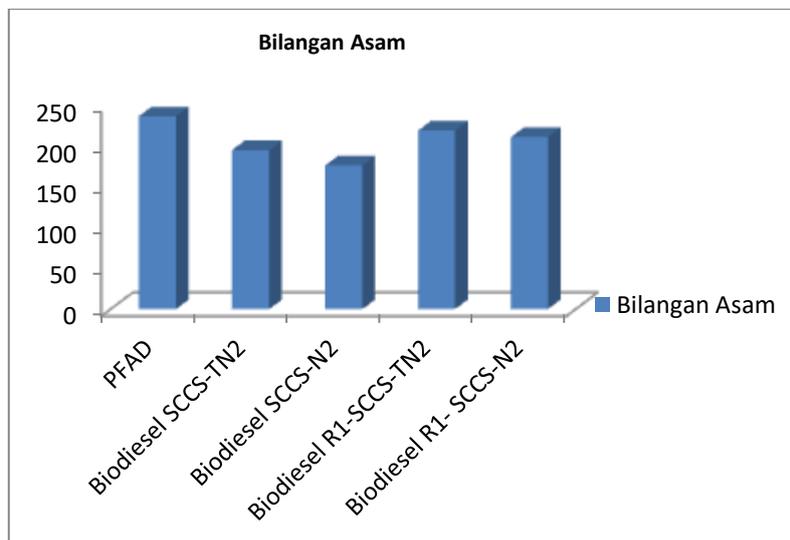


Gambar 3. Hasil Uji Densitas

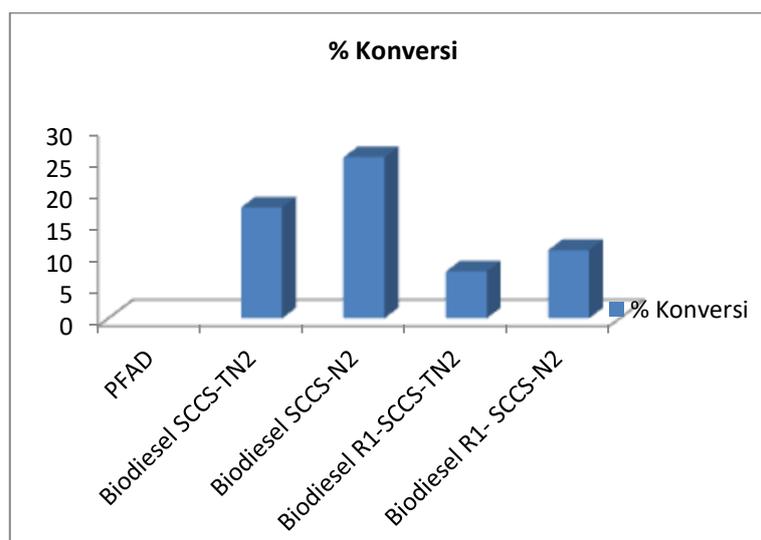
Berdasarkan analisis yang telah dilakukan diperoleh densitas biodiesel yang lebih rendah daripada PFAD. Penurunan densitas tersebut menunjukkan adanya aktivitas katalitik dari katalis. Penurunan densitas yang signifikan terjadi pada katalis SCCS-N₂ dan katalis SCCS-TN₂ yaitu 0,8258 g/ml dan 0,8434 g/ml. Densitas kemudian mengalami peningkatan pada penggunaan katalis hasil *recovery* R₁-SCCS-N₂ dan R₁-SCCS-TN₂ yaitu 0,8531 g/ml dan 0,8714 g/ml. Densitas biodiesel yang didapatkan pada katalis *recovery* sesuai dengan standar densitas negara-negara Eropa 0,8600 g/ml- 0,9000 g/ml.

Bilangan Asam dan Persentase Konversi

Penentuan bilangan asam bertujuan untuk menentukan jumlah kandungan asam pada produk biodiesel. Kandungan asam yang tinggi pada biodiesel dapat menyebabkan masalah korosi pada mesin pada saat penggunaan bahan bakar tersebut. Bilangan asam pada biodiesel dijadikan indikator untuk menentukan tingkat keberhasilan dalam pembuatan biodiesel. Bilangan asam yang lebih rendah daripada bahan baku menunjukkan indikator konversi asam lemak menjadi asam lemak metil ester yang tinggi. Data hasil uji bilangan asam dan persentase konversi dapat dilihat pada gambar 4 dan gambar 5.



Gambar 4 Hasil Uji Bilangan Asam



Gambar 5 Hasil Uji Persentase Konversi

Pada tabel 2 bilangan asam biodiesel mengalami penurunan yang cukup signifikan pada penggunaan katalis SCCS-TN₂ dan SCCS-N₂ yaitu 195,0182 mg/KOH dan 176,3178 mg/ KOH. Penurunan yang cukup signifikan ini mengindikasikan bahwa terjadi aktivitas katalitik yang cukup baik pada reaksi produksi biodiesel. Selanjutnya penggunaan katalis hasil *recovery* R₁-SCCS-N₂ dan R₁-SCCS-TN₂ tidak menurunkan bilangan asam secara signifikan. Hal ini disebabkan terjadinya penurunan aktifitas katalitik katalis didalam reaksi produksi biodiesel. Penurunan aktifitas katalistik tersebut disebabkan oleh kurang reaktifnya katalis yang disebabkan tersumbatnya pori katalis oleh zat perantara seperti asam lemak yang tidak ikut bereaksi. Disamping itu,

penurunan jumlah gugus (SO_3H) yang tidak kembali ke katalis pada akhir proses esterifikasi menjadi penyebab utama penurunan aktivitas katalitik.

Berdasarkan pemaparan hasil uji sifat biodiesel yang dihasilkan menunjukkan bahwa produk biodiesel dengan menggunakan katalis SCCS- N_2 memberikan hasil yang cukup baik. Hal ini dibuktikan dengan persentase konversi yang cukup tinggi dibandingkan dari katalis SCCS- TN_2 .

KESIMPULAN

Katalis karbon ampas teh tersulfonasi dapat disintesis dengan menggunakan metode kalsinasi aliran gas N_2 dan tanpa aliran gas N_2 dan kemudian disulfonasi dengan menggunakan H_2SO_4

Sifat-sifat fisikokimia katalis asam padat berbasis karbon ampas teh tersulfonasi dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR mempunyai pita serapan yang kuat pada bilangan gelombang 1190 cm^{-1} dan 1060 cm^{-1} . Pada analisis jumlah situs asam dengan menggunakan metode titrasi acidimetri didapatkan jumlah situs asam pada katalis SCCS- N_2 yaitu $700\text{ }\mu\text{mol/g}$ dan pada katalis SCCS TN_2 yaitu $600\text{ }\mu\text{mol/g}$.

Sifat-sifat biodiesel yang dihasilkan dari katalis karbon ampas teh tersulfonasi didapatkan densitas biodiesel mengalami penurunan yang cukup signifikan dibandingkan PFAD dan didapatkan persentase konversi tertinggi pada katalis SCCS- N_2 yaitu 25,4523%

Reusability katalis karbon ampas teh tersulfonasi mengalami penurunan aktivitas katalitik yang dibuktikan dengan didapatkan densitas biodiesel yang tidak mengalami penurunan signifikan dibandingkan PFAD dan didapatkan persentase konversi terendah pada katalis R_1 -SCCS- TN_2 yaitu 7,3800%

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Universitas Negeri Padang, atas bantuan dana penelitiannya dan juga untuk Laboratorium Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang atas sarana dan dukungannya.

REFERENSI

1. Akinfalabi, S. I., Rashid, U., Yunus, R., & Taufiq-Yap, Y. H. (2017). Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. *Renewable Energy*, 111(17), 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.056>
2. Fadhil, A. B., Dheyab, M. M., & Abdul-Qader, A. Q. Y. (2012). Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 11(1), 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2011.12.001>
3. Farabi, M. S. A., Ibrahim, M. L., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2019). Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. *Energy Conversion and Management*, 181(December2018), 562–570. <https://doi.org/10.1016/j.encon-man.2018.12.033>
4. Güler, Ö., Boyrazlı, M., Başgöz, Ö., & Bostancı, B. (2017). The synthesis of carbon nanostructures from tea plant wastes. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 56(3), 349–359. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1345467>
5. Lokman, I. M., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2016). Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.034>
6. Wang, Y. T., Yang, X. X., Xu, J., Wang, H. L., Wang, Z. B., Zhang, L., ... Liang, J. L. (2019). Biodiesel production from esterification of oleic acid by a sulfonated magnetic solid acid catalyst. *Renewable Energy*, 139, 688–695. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.111>
7. Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I. M., & Mohamed, N. B. (2018). Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(5), 1003–1011. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.11.004>