

PEMBUATAN CRUDE BIODIESEL DARI CPO BER FFA TINGGI DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS ZnO SINTESIS

Intan Fitra Martin¹, Sri Helianty², Yusnimar²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Teknologi Produk Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR. Subrantas km. 12,5 Pekanbaru 28293
Email: intanfitram@gmail.com

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel that becoming worldwide attention as renewable energy which could replace diesel fuel in compression ignition engines. It can be produced from CPO which has a high free fatty acid through the process called transesterification was catalyzed by zinc oxide (ZnO) catalyst. Heterogeneous catalyst such ZnO was promising candidate which has various advantages such as the easy catalyst separation from the reaction mixture, product purification and the reduction of environment pollutants. The purpose of this research is to synthesis ZnO catalyst by natrium oxalate precipitation. The crude palm oil has free fatty acid as such as 8,36%, so CPO conversion was conducted by esterification then transesterification reactions. The esterification reaction was occurred at temperatures 65°C with H₂SO₄ catalyst as much as 1% w/w of oil. The transesterification reaction was occurred at temperatures 65°C; with the molar ratio of crude palm oil to methanol were 1:6, 1:12, 1:18; concentration of ZnO catalysts were 0,3%, 0,4% and 0,5%; reaction time was 60 minutes. ZnO catalyst exhibited good activity in the biodiesel production with the yield of FAME above 98% after 1 hour of reaction with the molar ratio of methanol oil 1:18 and ZnO catalyst concentration of 0.5% w/w of oil. The produced crude biodiesel has density 878,5 kg/m³, viscosity 5,7 mm²/s, flash point 165°C, acid value 0,75 mg-KOH/g-biodiesel and alkyl ester content 97,2%.

Keywords : crude biodiesel, crude palm oil, esterification, transesterification, ZnO.

1. Pendahuluan

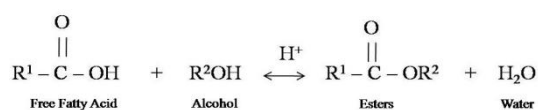
Tanaman sawit merupakan salah satu sumber minyak nabati yang saat ini menjadi komoditas pertanian utama dan unggulan di Indonesia, sebagai pemicu dan pemacu pertumbuhan sentra-sentra ekonomi baru dan sebagai pendorong berkembangnya industri hilir berbasis minyak sawit di Indonesia. Tingginya produksi *crude palm oil* (CPO) harus diimbangi dengan kualitas minyak yang dihasilkan karena berpengaruh terhadap nilai jual minyak. Sawit yang tidak memenuhi *grade* kematangan buah berasal dari buah mentah, buah kurang matang, buah lewat matang, buah terlalu matang (buah busuk). Selama ini sawit yang tidak memenuhi standar kriteria kematangan

tersebut hanya dikembalikan ke petani untuk ditumpuk dan kemudian dibakar [Budiawan dkk., 2013]. Oleh karena itu, perlu dilakukan pemanfaatan sawit yang memiliki angka asam yang tinggi menjadi produk yang lebih bernilai.

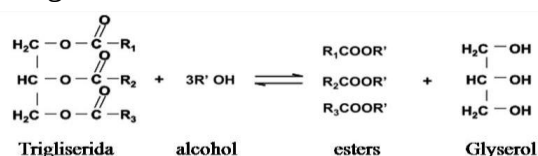
Biodiesel merupakan sumber energi terbarukan yang memiliki potensi yang besar untuk digunakan sebagai pengganti bahan bakar *ignition engine*. Biodiesel dihasilkan dari reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol menjadi metil ester asam lemak atau *fatty acid methyl ester* (FAME).

Konversi dari minyak nabati yang memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi menjadi biodiesel memiliki dua tahapan proses yaitu reaksi esterifikasi

dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi merupakan cara mensintesis ester alkil asam lemak dari asam karboksilat dengan alkohol yang digambarkan sebagai berikut:



Reaksi transesterifikasi secara umum merupakan reaksi alkohol dengan trigliserida menghasilkan metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa [Atadashi dkk., 2012]. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Penggunaan katalis homogen seperti katalis alkali pada reaksi transesterifikasi menyebabkan mudahnya terjadi reaksi saponifikasi sehingga membentuk sabun. Katalis basa homogen untuk reaksi transesterifikasi dapat bereaksi dengan ALB membentuk sabun, sehingga akan menyulitkan pemisahan gliserol dan mengurangi *yield* biodiesel. Sementara itu, penggunaan katalis heterogen seperti ZnO dapat digunakan berulang kali dan sangat mudah dilakukan proses pemisahan. Untuk itu, diperlukan katalis heterogen yang berunjuk kerja layak secara teknik dan layak ekonomis karena katalis heterogen dapat memberikan hasil diatas rata-rata.

2. Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan untuk menghasilkan biodiesel pada penelitian ini adalah CPO dengan kadar ALB 8,36%. Bahan kimia yang digunakan adalah metanol sebagai pereaksi, H₂SO₄ sebagai katalis pada reaksi esterifikasi, ZnSO₄ dengan Na₂C₂O₄ sebagai bahan baku untuk sintesis ZnO.

Pada penelitian ini temperatur yang digunakan adalah 65°C, waktu reaksi 90 menit. Variasi rasio mol minyak : metanol adalah 1:6, 1:12 dan 1:18. Variasi jumlah katalis ZnO pada transesterifikasi adalah 0,3%;0,4% dan 0,5%.

Katalis ZnO yang akan digunakan dalam tahap transesterifikasi diperoleh sebagai hasil dari presipitasi antara ZnSO₄ dengan Na₂C₂O₄ dengan nisbah konsentrasi masing-masing larutan sebesar 1:1. Larutan ZnSO₄ dipanaskan hingga temperatur operasi mencapai 50°C. Selanjutnya Na₂C₂O₄ diumpankan dengan laju alir tertentu dimana 1 liter larutan habis dalam 1 jam. Setelah seluruh proses presipitasi selesai, pengadukan tetap dilanjutkan selama 30 menit.

Kemudian, suspensi hasil presipitasi ini didekantasi dengan membuang bagian cairannya. Untuk mendapatkan ZnC₂O₄.2H₂O, *slurry* disaring sampai diperoleh dalam bentuk *cake*. Setelah itu, padatan tersebut dikalsinasi pada temperatur 200°C selama 3 jam untuk mengkonversi ZnC₂O₄.2H₂O menjadi ZnO. Kemudian ZnO yang diperoleh, diaktivasi di dalam *tube furnace* dengan menggunakan gas N₂ pada temperatur 500°C selama 5 jam [Mukenga dkk., 2012].

Pembuatan biodiesel terdiri dari dua tahap, yaitu Reaksi esterifikasi dilakukan dengan nisbah mol minyak terhadap metanol sebanyak 1:6 yang setara dengan 41,12 ml, 1:12 setara dengan 82,23 ml dan 1:18 setara dengan 123,36 ml. Metanol dipanaskan di dalam reaktor batch berpengaduk sampai temperatur sekitar 65°C dan dipertahankan $\pm 5^\circ\text{C}$. Kemudian katalis H₂SO₄ ditambahkan sebanyak 1% dari berat minyak ke dalam reaktor. Setelah suhu metanol tercapai, minyak CPO ber FFA tinggi dicampurkan sebanyak 150 gram ke dalam reaktor. Setelah proses esterifikasi dinyatakan selesai, langsung dilanjutkan dengan proses transesterifikasi yang ditandai dengan penambahan katalis padatan ZnO presipitan *zinc oxalate*. Waktu reaksi selama 60 menit dan temperatur reaksi sebesar 65°C merupakan variabel tetap. Sedangkan untuk variabel berubah digunakan adalah variasi konsentrasi katalis 0,3%, 0,4% dan 0,5% berat CPO ber FFA tinggi dan perbandingan rasio

mol minyak : metanol sebesar 1:6, 1:12, 1:18.

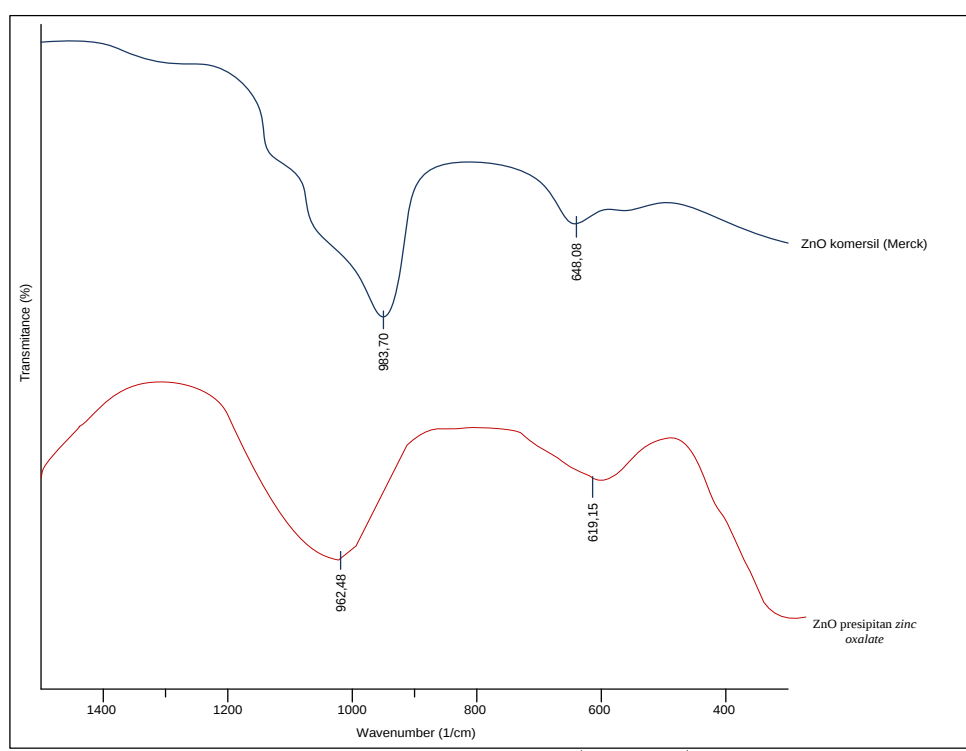
Setelah proses transesterifikasi selesai, *crude* biodiesel dipisahkan dari gliserol, katalis, dan metanol. Pemisahan *crude* biodiesel dilakukan dengan cara *settling* (gravitasi) yaitu berdasarkan densitas zat terlarut dengan menggunakan corong pisah selama 24 jam. Untuk pemisahan katalis digunakan kertas saring standar. Pemurnian biodiesel dilakukan dengan cara dipanaskan pada suhu 110°C. Setelah itu metil ester yang terbentuk ditimbang

untuk menghitung *yield* kemudian dianalisis.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Karakterisasi Katalis

Katalis ZnO presipitan *zinc oxalate* dikarakterisasi dengan metode analisa FTIR dan dibandingkan dengan ZnO komersil (Merck). Karakterisasi dengan FTIR bertujuan mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa. Hasil analisa FTIR dari ZnO presipitan *zinc oxalate* dan ZnO komersil ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 2. Hasil Analisa FTIR dari ZnO presipitan *zinc oxalate* dan ZnO Komersil

Pada ZnO presipitan *zinc oxalate* diperoleh puncak penyerapan pada bilangan gelombang 962,48 dan 619,15 cm^{-1} sedangkan puncak penyerapan pada katalis ZnO komersil berada pada bilangan gelombang 983,70 dan 648,08 cm^{-1} . Menurut Stuart (2004), oksida logam memiliki puncak penyerapan pada bilangan gelombang 1010 – 850 cm^{-1} yang disebabkan oleh peregangan (*stretching*) ikatan $\text{M}=\text{O}$ (M adalah logam). Puncak penyerapan pada 619,15 dan 648,08 cm^{-1} menunjukkan adanya deformasi ikatan

$\text{Zn}=\text{O}$ [Kumar dan Rani, 2013]. Menurut Kumar dan Rani (2013), penyerapan akibat deformasi ikatan $\text{Zn}=\text{O}$ berada di sekitar bilangan gelombang 620 cm^{-1} . Dari hasil perbandingan FTIR antara katalis ZnO komersil (Merck) dan katalis ZnO presipitan *zinc oxalate* menunjukkan adanya kemiripan puncak yang dibuktikan dari kesesuaian range ikatan ZnO berdasarkan literatur bilangan gelombang puncak penyerapan ZnO [Stuart, 2004]. Oleh karena itu dapat dipastikan bahwa katalis yang disintesis adalah ZnO.

3.2 Percobaan Pendahuluan pada Produksi *Crude Biodiesel*

Unjuk kerja katalis yang baik dilakukan dengan cara pengujian kinerja katalis dalam reaksi hingga didapatkan produk yang diinginkan. Pengujian katalis secara kimia dilihat dari ada atau tidaknya katalis berfungsi di dalam reaksi. Sedangkan secara fisik, katalis digunakan untuk mengendalikan reaksi dan melihat faktor keracunan pori katalis. Pada penelitian ini dilakukan percobaan pendahuluan untuk memproduksi biodiesel dengan bervariasi jumlah katalis pada rasio mol minyak : metanol sebesar 1:12. Jumlah katalis ZnO sintesis yang diberikan berkisar antara 0,5% sampai 1,5% dari berat minyak dengan menjaga temperatur reaksi $65^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Bentuk katalis ZnO sintesis yang halus memungkinkan untuk diamati pergerakannya ketika reaksi transesterifikasi dinyatakan selesai.

Pencampuran katalis pada jumlah 0,5% mengalami kontak yang baik antara katalis dengan reaktan sehingga dapat mengkonversi minyak menjadi biodiesel. Pada jumlah katalis 1%, *crude biodiesel* yang dihasilkan tidak besar karena masih banyak terkandung sisa metanol setelah proses transesterifikasi dilakukan. Ini disebabkan kurang sempurnanya pengadukan yang terjadi diawal penggantian katalis pada reaktan sehingga tidak tercampur dengan baik. Selanjutnya pada jumlah katalis 1,5%, *crude biodiesel* yang dihasilkan lebih sedikit dibandingkan pada jumlah katalis 0,5% dan 1%. Pengontakan katalis dengan jumlah 1,5% tidak terjadi dengan baik karena pengadukan diawal proses tidak sempurna. Adanya endapan katalis dalam fasa padat di dalam campuran reaksi mengakibatkan tidak terjadi kontak antara reaktan dan katalis.

Dari pertimbangan pengadukan dengan menggunakan pengaduk *magnetic stirrer*, penggunaan jumlah katalis pada rentang 0,5% lebih baik dibandingkan jumlah

katalis 1% dan 1,5%. Pemilihan ini berdasarkan adanya pencampuran yang sempurna sehingga terjadi kontak yang baik antara katalis dan reaktan. Hal ini sangat menguntungkan karena mampu mengkonversi minyak menjadi biodiesel dengan menghasilkan sisa metanol yang sedikit.

3.3 Hasil Pembuatan *Crude Biodiesel*

Yield crude biodiesel merupakan perbandingan antara berat *crude* biodiesel yang didapatkan dengan bahan baku yang digunakan dalam persen. Hasil perolehan *yield crude biodiesel* pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1 berikut:

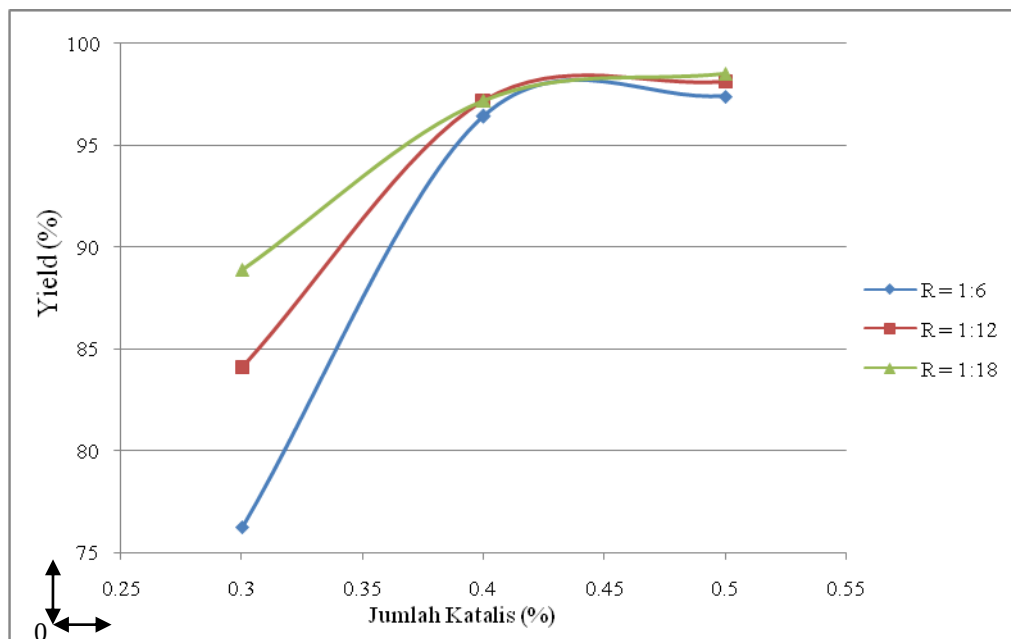
Tabel 1. Hasil pembuatan *crude biodiesel*

RasioMol Minyak : Metanol	<i>Yield Crude Biodiesel (%)</i>		
	Jumlah Katalis	Jumlah Katalis	Jumlah Katalis
	0,3%	0,4%	0,5%
1:6	76,23	96,39	97,39
1:12	84,09	97,17	98,12
1:18	88,88	97,18	98,49

Berdasarkan hasil penelitian ini, penambahan jumlah katalis cenderung lebih menarik untuk dilakukan dibandingkan dengan penambahan rasio mol minyak terhadap metanol karena tidak menaikkan jumlah nilai *yield* dengan menambah jumlah metanol. Penambahan metanol cenderung mempengaruhi beban proses pemisahan produk dan penambahan bahan volume reaktor yang lebih besar dengan kenaikan sedikit persentase *yield* saja.

3.4 Pengaruh Variasi Jumlah Katalis Terhadap *Crude Biodiesel*

Pengaruh dari jumlah katalis ZnO dapat dihitung dari reaksi transesterifikasi pada suhu 65°C dengan penambahan katalis sebesar 0.3%, 0.4% dan 0.5%. Pengaruh jumlah katalis ZnO terhadap *yield crude* biodiesel ditampilkan pada gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh Variasi Jumlah Katalis ZnO Terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Kontak yang baik pada penelitian ini, dicapai dengan kenaikan jumlah katalis sehingga dapat meningkatkan nilai *yield*. Peningkatan nilai *yield* yang besar terjadi disaat menaikkan jumlah katalis 0,1% dari 0,3% ke 0,4% dari berat minyak sedangkan peningkatan nilai *yield* tidak terlalu signifikan ketika menaikkan jumlah katalis dari 0,4% ke 0,5% dari berat minyak.

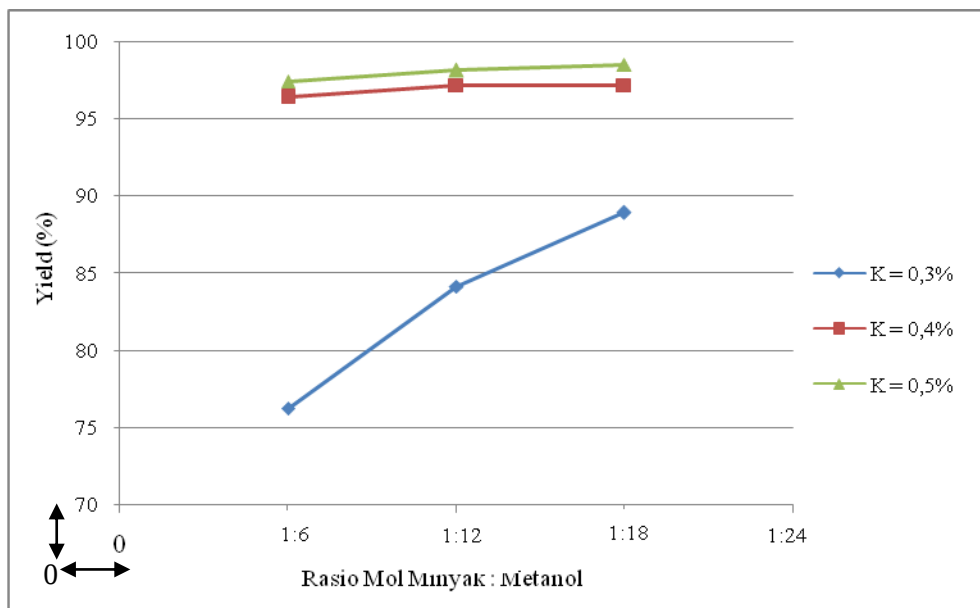
Kenaikan jumlah katalis yang berkisar antara 0,1-0,2% dari berat minyak diikuti dengan peningkatan jumlah pusat aktif katalis yang berfungsi mempercepat reaksi konversi reaktan menjadi produk hingga tercapai *yield* yang tinggi. Keterbatasan kemampuan alat reaktor yang digunakan mengakibatkan masih terdapat katalis yang tidak terkontak dengan reaktan secara keseluruhan ketika reaksi transesterifikasi berlangsung. Ini mengakibatkan hanya sedikit terjadinya peningkatan pada nilai *yield crude biodiesel*. Karena itu, kenaikan jumlah katalis masih memungkinkan untuk

dilakukan dengan cara mengubah kondisi pengadukan pada reaktor agar katalis yang ditambahkan dapat terkontak dengan baik.

3.5 Pengaruh Variasi Rasio Mol Minyak : Metanol Terhadap *Crude Biodiesel*

Rasio molar minyak terhadap metanol merupakan salah satu variabel yang mempengaruhi konversi minyak nabati menjadi biodiesel. Penambahan metanol 2-3 kali lipat dari perbandingan molar minyak : metanol dapat meningkat *yield* biodiesel hingga 99% dengan batas waktu tertentu. Fasa antara minyak dan metil ester (fasa non polar) dan alkohol (polar) yang berbeda menjadikan kedua campuran tidak bisa langsung menyatu, sehingga reaksi berjalan sangat lambat dan sangat bergantung pada kecepatan pengadukan.

Pada penelitian ini rasio mol minyak : metanol yang digunakan adalah 1:6, 1:12 dan 1:18. Pengaruh rasio mol minyak : metanol terhadap *yield* ditampilkan pada gambar 3.



Gambar 4. Pengaruh Rasio Mol Minyak : Metanol Terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Pada gambar 4 dapat dilihat bahwa variasi rasio mol minyak terhadap metanol berpengaruh terhadap *yield crude biodiesel*. Bertambahnya rasio mol minyak terhadap metanol akan meningkatkan nilai *yield crude biodiesel* yang dihasilkan (Kumar dan Kant, 2014). Penggunaan jumlah katalis 0,3% menghasilkan *yield crude biodiesel* yang lebih kecil daripada jumlah katalis 0,4% dan 0,5% seiring dengan penambahan rasio mol minyak terhadap metanol. Penggunaan jumlah katalis 0,3% ini tidak mampu menghasilkan *yield crude biodiesel* yang cukup tinggi dibandingkan penambahan jumlah katalis 0,4% dan 0,5% meskipun dilakukan penambahan rasio mol terhadap metanol. Ini disebabkan karena jumlah katalis belum menyediakan permukaan kontak yang cukup untuk mengkonversi minyak dan metanol menjadi biodiesel dibandingkan penggunaan jumlah katalis 0,4% dan 0,5%. Akibatnya masih terdapat sisa reaktan yang cukup banyak ketika proses transesterifikasi selesai.

Untuk menghasilkan produk biodiesel dengan nilai *yield* yang tinggi, penambahan jumlah katalis sangat perlu diperhatikan karena katalis mampu menaikkan luas kontak antara minyak dan metanol. Peningkatan jumlah katalis sebesar 0,1% dari 0,4% ke 0,5%

menyediakan kontak yang baik untuk rasio mol minyak terhadap metanol sehingga mendapatkan *yield crude biodiesel* yang tinggi mendekati 100%. Namun ketika dilakukan peningkatan rasio mol minyak terhadap metanol, hasil yang diperoleh pada penambahan jumlah katalis dari 0,4% ke 0,5% tidak menghasilkan peningkatan *yield* yang signifikan. Hal ini dapat dilihat dari gambar 4 bahwa pada jumlah katalis 0,4% dan 0,5% mempunyai pola yang identik dimana peningkatan *yield* yang diperoleh tidak lebih dari 1% pada jumlah katalis 0,4% dan pada jumlah katalis 0,5% seiring dengan penambahan 41,12 ml metanol.

Dari pertimbangan kelebihan metanol pada akhir proses, lebih menarik melakukan penambahan jumlah katalis dibandingkan dengan penambahan rasio mol minyak terhadap metanol dikarenakan sedikitnya peningkatan *yield crude biodiesel* yang diperoleh. Disamping itu, penambahan rasio mol minyak terhadap metanol dikhawatirkan akan mempersulit proses pemisahan produk karena masih banyak terdapat reaktan sisa pada akhir proses.

3.6 Karakterisasi *Crude Biodiesel*

Analisa karakteristik biodiesel dilakukan untuk mengetahui biodiesel yang didapat dari penelitian ini telah memenuhi standar mutu biodiesel di Indonesia dan layak digunakan sesuai kebutuhannya. Standar mutu yang digunakan adalah SNI 04-1782-2006. Karakteristik yang dianalisa adalah densitas, viskositas kinematik, titik nyala, angka asam, angka penyabunan dan kadar alkil ester yang kemudian dibandingkan dengan karakteristik biodiesel berdasarkan SNI 04-1782-2006. Perbandingan hasil karakteristik *crude* biodiesel pada penelitian ini dan dari Standar Nasional Indonesia (SNI) dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik *Crude Biodiesel*

Karak- Teristik	Satuan	Hasil Penelitian	Standar SNI 04-1782- 2006
Densitas (40°C)	kg/m ³	878,5	850 – 890
Viskositas Kinematik (40°C)	mm ² /s	5,7	2,3 – 6,0
Titik nyala	°C	165	Min. 100
Angka asam	mg- KOH/g- biodiesel	0,75	Maks. 0,8
Angka penyabunan	mg- KOH/g- biodiesel	28,05	-
Kadar alkil ester	%-massa	97,29	Min. 96,5

Densitas *crude* biodiesel yang dihasilkan yaitu 878,5 kg/m³ dan masuk dalam *range* standar SNI 850 – 890 kg/m³, Biodiesel dengan densitas yang melebihi standar akan menyebabkan reaksi pembakaran tidak sempurna sehingga dapat meningkatkan emisi dan keausan mesin [Prihandana dkk., 2006]. Viskositas *crude* biodiesel yang dihasilkan sebesar 5,7 mm²/s. Viskositas biodiesel akan mempengaruhi kecepatan alir bahan bakar pada injektor dan atomisasi bahan bakar.

Angka asam yang dimiliki biodiesel dari minyak sawit ber FFA tinggi ini adalah 0,75 mg-KOH/g-biodiesel. Angka asam yang tinggi akan menimbulkan kerak pada injektor mesin diesel. Bilangan penyabunan diperlukan untuk mengetahui kadar alkil ester dalam sampel biodiesel. *Crude* biodiesel dari penelitian ini

memiliki angka penyabunan sebesar 28,05 mg-KOH/g-biodiesel. Berdasarkan angka asam dan angka penyabunan dapat ditentukan kadar alkil ester yang terkandung dalam biodiesel yaitu sebesar 97,29% dan ini telah memenuhi standar alkil ester minimum yaitu 96,5%.

Titik nyala adalah suhu minimum yang menyebabkan bahan bakar pada bejana terbuka mulai menguap membentuk campuran dengan udara yang mudah terbakar (*imflammable mixture*) dapat terbakar karena adanya percikan api. Titik nyala biodiesel yang dihasilkan sebesar 175°C. Titik nyala berhubungan dengan keamanan dan keselamatan, terutama dalam pengendalian dan penyimpanan.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa Katalis ZnO hasil presipitan *zinc oxalate* dapat mengkonversi minyak nabati ber FFA tinggi menjadi biodiesel. Katalis ZnO hasil presipitan *zinc oxalate* lebih memungkinkan bekerja pada rasio mol minyak : metanol yang mendekati rasio stoikiometrinya. *Yield crude biodiesel* tertinggi didapat sebanyak 98,49% pada proses dengan temperatur reaksi 65°C dengan rasio mol minyak : metanol pada 1:18 dan jumlah katalis ZnO sebanyak 0,5% dari berat minyak.

Daftar Pustaka

- Atadashi, I.M. Aroua. M.K. Abdul Aziz. A. R. Sulaiman. N. M. N. 2012. Production Of Biodiesel Using High Free Fatty Acid Feedstocks. Renewable and sustainable energy reviews 16 (2012) 3275–3285
- Badan Standarisasi Nasional (BSN). 2006. Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor 04-1782:2006 tentang Biodiesel. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Budiawan, R. Zulfansyah, Fatra, R dan Helwani, Z. 2013. Off-grade Palm Oil as a Renewable Raw Material for Biodiesel Production By Two-Step Processes. *ChESA*

Conference. Januari. Banda Aceh. Chemical Engineering on Science and Application. 7 : 40-50.

Kumar, H. Dan Rani R. 2013. Sturctural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles synthesized by microemulsion Route. *International Letter of Chemistry, Physics and Astronomy* (ISSN 2299-3843). 14 : 26 – 36.

Kumar, V. dan Kant, P. 2014. Biodiesel Production From Sorghum Oil By Transesterification Using Zinc Oxide As Catalyst. *Journal. University of Lucknow. India.*

Mukenga, M., E. Muzenda, K. Jalama, dan Meijboom, R. 2012. Biodiesel Production from Soybean Oil over TiO_2 Supported nano-ZnO. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and metallurgical Engineering*, 6 : 4.

Prihandana. R. R. Hendroko dan N. Nuramin. 2006. Menghasilkan Biodiesel Murah Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM. Jakarta : Agromedia Pustaka.

Stuart, Barbara H. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. New Jersey.