

KARAKTERISASI KATALIS Fe-Co/HZM-5 UNTUK REAKSI FISCHER-TROPSCH

by Jimmy Jimmy

Submission date: 13-Apr-2023 12:16PM (UTC+0700)

Submission ID: 2063229013

File name: 1145-3645-1-SM_Jurnal_Teknik_Kimia_2018.pdf (644.34K)

Word count: 2752

Character count: 16381

KARAKTERISASI KATALIS Fe-Co/HZM-5 UNTUK REAKSI FISCHER-TROPSCH

Jimmy^{*}, Ignatius Gunardi, Faishal Aushaf, Gagas Pamungkas, Achmad Roesyadi

Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Jl. Raya ITS, Keputih, Sukolilo, Surabaya, Jawa Timur, Indonesia 60111
E-mail : j_roring@yahoo.com

Abstrak

Produksi biofuel yang identik dengan bahan bakar fosil dapat dilakukan melalui sintesis Fischer-Tropsch. Penggabungan katalis logam dan HZSM-5 (Fe-Co/HZSM-5) dapat menggabungkan proses polimerisasi gas sintesis (CO , H_2) menjadi hidrokarbon rantai panjang dan perengkahannya dalam satu tahap. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan HZSM-5 mesopori menggunakan reagen desilikasi NaOH dan mempelajari komposisi Fe-Co terhadap karakteristik katalis Fe-Co/HZSM-5. Preparasi zeolite HZSM-5 terdiri dari desilikasi NaOH, pembentukan fase amorf menggunakan larutan HNO_3 dan impregnasi katalis. Pengujian kristalinitas dan karakteristik pori HZSM-5 menggunakan XRD, BET dan SEM-EDX. Impregnasi divariasikan dengan kadar Fe 10-50% dalam Fe-Co menggunakan metode incipient wetness impregnation. Hasil uji XRD pada HZSM-5 dan meso-HZSM-5 (NaOH) pada kisaran sudut 2θ sebesar $7-8^\circ$ dan $23-23,91^\circ$ membuktikan bahwa struktur kristal masih dipertahankan pada meso-HZSM-5. Katalis logam Fe-Co yang terimpregnasi menunjukkan besaran yang mendekati besaran prosentase impregnasi katalis yang dibuat. Hasil BET HZSM-5 menunjukkan adanya kenaikan diameter pori sebelum dan setelah desilikasi dari 2,104 nm menjadi 3,029 nm, kenaikan luas permukaan dari 266,28 m^2/g menjadi 526,03 m^2/g . Peningkatan volume pori dari 0,14 cc/g menjadi 0,486 cc/g. Karakterisasi katalis Fe-Co/HZSM-5 menghasilkan katalis mesopori amorf yang secara fisika memenuhi kualifikasi sebagai katalis Fischer-Tropsch.

Kata kunci: biofuel, desilikasi, Fischer-Tropsch, impregnasi, katalis Fe-Co/HZSM-5.

CATALYST Fe-Co/HZM-5 CHARACTERIZATION FOR FISCHER-TROPSCH REACTION

Abstract

Biofuel that is identical to fossil fuels can be produced through Fischer-Tropsch synthesis. The combination of metal catalyst and HZSM-5 (Fe-Co/HZSM-5) can unity the synthesis gas (CO, H_2) polymerization into long chain hydrocarbons and cracking process into one stage. This research investigated the mesoporous HZSM-5 production using NaOH desilication and investigated the effect of Fe-Co composition on Fe-Co/HZSM-5 to catalyst characteristics. The HZSM-5 preparation consisted of NaOH desilication, amorphous phase formation and catalyst impregnation. Crystallinity and pore characteristics of HZSM-5 analysis were done by XRD, BET and SEM-EDX. The impregnation onto HZSM-5 was varied by 10-50% Fe content in Fe-Co using incipient wetness impregnation method. The XRD test results on HZSM-5 and meso-HZSM-5 (NaOH) in the angle range of $7-8^\circ$ and $23-23,91^\circ$ proved that the crystalline structure was still maintained in meso-HZSM-5. The impregnated catalyst showed the amount approximating the impregnation percentage of the catalyst prepared. The BET HZSM-5 results showed pore diameter increasing before and after desilication from 2.104 nm to 3.029 nm, surface area increasing from 266.28 m^2/g to 526.03 m^2/g , pore volume increasing from 0.14 cc/g to 0.486 cc/g. Characterization of Fe-Co/HZSM-5 catalysts produced amorphous mesoporous catalyst that physically qualified as a Fischer-Tropsch catalyst.

Keyword: biofuel, desilication, Fischer-Tropsch, Fe-Co/HZSM-5 catalyst, impregnation.

PENDAHULUAN

Produksi biofuel yang identik dengan bahan bakar fosil dapat dilakukan melalui sintesis Fischer-Tropsch. Katalis logam (Fe dan Co) banyak digunakan dalam reaksi Fischer-Tropsch menghasilkan hidrokarbon rantai panjang (*wax*). Zeolit yang digunakan adalah amonium ZSM-5 yang selanjutnya dikalsinasi menjadi HZSM-5. Katalis HZSM-5 (*hydrogen zeolit socony mobil's number 5*), banyak digunakan dalam perengkahan *wax* menghasilkan hidrokarbon rantai pendek (biofuel). Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan HZSM-5 mesopori dari garam amonium ZSM-5 menggunakan reagen desilikasi NaOH dan mempelajari komposisi perbandingan Fe-Co terhadap karakteristik katalis Fe-Co/HZSM-5.

Sartipi et. al, (2012) melakukan desilikasi serbuk HZSM-5 dengan menambahkan larutan NaOH 1M dan diaduk pada 70 °C selama 1 jam. Hal ini bertujuan untuk mendestruksi secara parsial zeolit HZSM-5. Selama proses pemberian larutan alkali terjadi desilikasi pada zeolit HZSM-5. Desilikasi merupakan penghilangan silikon dari kerangka zeolit, pada dasarnya silikon dan aluminium yang terdapat dalam kerangka zeolit dapat larut dalam NaOH. Namun NaOH memiliki selektivitas lebih besar terhadap senyawa silikon pada kerangka zeolit membentuk Si(OH)₄. Sedangkan terhadap aluminium, ekstraksi sulit terjadi dikarenakan muatan negatif pada tetrahedral aluminium dengan terjadinya proses desilikasi ini menyebabkan menurunnya rasio Si/Al pada zeolit (Groen, et.al, 2007).

Aktivasi dan modifikasi zeolit dengan bahan pengemban logam aktif atau yang biasa disebut impregnasi dilakukan untuk memaksimalkan kinerja zeolit sebagai katalis. Pemanfaatan zeolit sebagai pengemban antara lain karena strukturnya yang berpori dan tahan panas. Struktur yang berpori mengakibatkan luas permukaan zeolit besar sehingga lebih banyak logam katalis yang dapat diemban. (Saputro, et al., 2015).

Dalam riset terdahulu mengenai Fe/HZSM-5 didapatkan bahwa penambahan zeolit pada katalis Fischer Tropsch mengurangi pembentukan *oxygenates* sehingga meningkatkan konversi hidrokarbon. Kemudian zeolit juga menambahkan selektivitas CO₂. Selektivitas yang dihasilkan dari Fe/HZSM-5 menambahkan produksi fraksi bensin (*gasoline*). Penggunaan katalis ini juga menambah isoparafin dan reaksi *water gas shift* (Pour, et al., 2009). Penelitian untuk katalis Co/HZSM-5 dengan zeolit HZSM-5 dalam bentuk mesopori meningkatkan konversi CO dan menurunkan produksi C₁₂₊. Katalis mesopori Co/HZSM-5 lebih selektif dalam kisaran produksi gasoline dengan selektivitas sebesar 60% (Sartipi, et al., 2012). Dalam penelitian lain tentang penggunaan logam bimetal (Fe dan Co)

dalam Sintesis Fischer-Tropsch didapatkan logam bimetal (Fe dan Co) menggeser persebaran produk ke selektivitas hidrokarbon ringan. Penggunaan logam Co menghasilkan selektivitas CH₄ lebih tinggi dari logam Fe. Sehingga, penambahan Fe mengurangi produksi CH₄ dan senyawa olefin. Katalis bimetal baik untuk memproduksi senyawa olefin (Mukenz, 2011).

METODE PENELITIAN

Bahan

Penelitian dilakukan di laboratorium Teknik Reaksi Kimia, ITS Surabaya. Pengumpulan data dilakukan dengan metode eksperimen melalui serangkaian percobaan yang dilakukan menggunakan bahan baku garam zeolit amonium ZSM-5 (Amberlyst International, rasio SiO₂/Al₂O₃ = 40), asam nitrat p.a. (Merck), Co(NO₃)₂.6H₂O p.a. (Merck), Fe(NO₃)₃.9H₂O p.a. (Merck), NaOH p.a. (Merck).

Peralatan

Peralatan kalsinasi, terdiri atas: hotplate magnetic stirrer, hot air oven dan gelas standar.

Pembentukan meso HZSM-5 fase amorf.

Garam ammonium ZSM-5 dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam untuk mendapatkan zeolite HZSM-5 mikropori dalam reaktor kalsinasi. Desilikasi serbuk HZSM-5 dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH 1M dan diaduk pada 70 °C selama 1 jam. Residu dipisahkan dari kristal zeolite melalui dispersi lanjutan dalam air deionisasi dan disaring dengan filtrasi vakum. Kemudian sampel dicuci sampai pH netral. Sampel didiamkan 24 jam pada 50 °C dan dikeringkan pada 120 °C selama 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada 550 °C selama 5 jam. Setelah perlakuan panas, fraksi mesopori HZSM-5 diolah menggunakan larutan HNO₃ 1 M pada 70 °C selama 2 jam dan diaduk untuk membentuk fase amorf. Selanjutnya, sampel dicuci dengan air deionisasi, dikeringkan dan dikalsinasi dengan prosedur yang sama pasca proses desilikasi di atas.

Impregnasi Katalis Logam Fe dan Co.

Logam Fe dan Co, dalam bentuk larutan Co(NO₃)₂.6H₂O dan/atau larutan Fe(NO₃)₃.9H₂O, diimpregnasi menggunakan *incipient wetness impregnation* (IWI) pada meso HZSM-5 amorf. Sampel terimpregnasi didiamkan dalam desikator pada temperatur kamar selama 24 jam, dikeringkan dalam oven pada 120 °C selama 12 jam dan selanjutnya dikalsinasi pada 550 °C selama 2 jam. Kemudian diakhiri dengan reduksi menggunakan aliran kontinyu gas H₂ dengan suhu 450 °C selama 5 jam.

Karakterisasi Katalis.

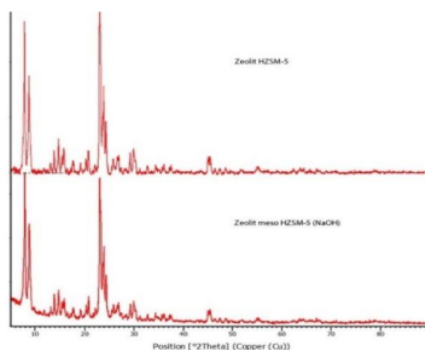
Beberapa uji karakter yang akan dilakukan adalah: XRD (untuk menentukan struktur kristal katalis dan bentuk katalis logam terimpregnasi), XRF (untuk menentukan komposisi katalis logam), SEM (untuk mengamati struktur katalis), BET (untuk mengetahui luas permukaan, diameter pori dan volume pori katalis).

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Katalis Fe-Co/HZSM-5

Karakterisasi XRD

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk menganalisis struktur kristal dari suatu bahan. XRD pada penelitian ini digunakan untuk menganalisis kristalinitas zeolit sebelum dan sesudah perlakuan. Hal ini dapat membantu mengidentifikasi kerusakan struktur zeolit setelah dilakukan desilikasi dengan NaOH 1M. Hasil yang didapatkan dari uji pada Gambar 1. menunjukkan puncak-puncak tajam dan pemisahan yang mirip. Gambar 1. terdapat hasil uji XRD dari zeolit HZSM-5, yaitu hasil dari kalsinasi ammonium ZSM-5 pada bagian atas dan hasil uji XRD dari zeolit HZSM-5 mesopori dengan alkali NaOH. Puncak-puncak tajam menunjukkan bahwa kristalinitas zeolit HZSM-5 mesopori hasil sintesis cukup tinggi.



Gambar 1. Difraktogram zeolit HZSM-5 dan zeolit meso-HZSM-5 (NaOH)

Difraktogram zeolit HZSM-5 pada Gambar 1. menunjukkan adanya kemiripan pola dengan difraktogram HZSM-5 standar setelah dikalsinasi. Pola XRD HZSM-5 mesopori terbentuk pada sudut 2θ sebesar $7.89^\circ, 8.08^\circ, 23^\circ, 23.27^\circ, 23.91^\circ$. Puncak-puncak di daerah ini menunjukkan kemiripan dengan difraktogram HZSM-5 standar, yaitu pada daerah 2θ sebesar $7^\circ-8^\circ$ dan pada 23° dan 23.91° yang merupakan puncak khas dari HZSM-5. Data tersebut menunjukkan bahwa struktur kristal HZSM-5 mesopori masih terjaga dan tidak terdapat fasa kristalin lain dalam zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis ini.

Karakterisasi dengan Surface Area Analyzer

Karakterisasi dengan menggunakan *surface area analyzer* sangat penting dalam sintesis zeolit mesopori. Metode *Branauer-Emmett-Teller* (BET) digunakan untuk menentukan *surface area* dan isotherm adsorpsi pada HZSM-5 mesopori hasil sintesis ini, dengan demikian dapat diketahui keadaan pori zeolit tersebut. Suatu bahan dapat dikatakan memiliki pori mesopori apabila memiliki pori yang diameternya berada di kisaran 2 nm sampai dengan 50 nm. Hasil dari zeolit setelah kalsinasi kemudian dibandingkan dengan zeolit setelah pembuatan mesopori dengan larutan alkali NaOH. Hasil zeolit setelah kalsinasi merupakan bahan awal untuk membentuk zeolit mesopori. Data BET dari zeolit HZSM-5 mesopori dan HZSM-5 setelah kalsinasi ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data BET HZSM-5 dan meso-HZSM-5 (NaOH)

Sampel	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Volume pori total ($cc g^{-1}$)	Rata-rata ukuran pori (nm)
HZSM-5	266,28	0,14	2,104
meso-HZSM-5 (NaOH)	526,03	0,486	3,029
% kenaikan	97,5	247,32	43,96

Berdasarkan data ini terjadi peningkatan luas permukaan dari zeolit setelah kalsinasi ke zeolit mesopori NaOH sebesar 97,5%. Peningkatan luas permukaan ini mengindikasikan bahwa terbentuknya ukuran pori yang lebih besar. Bila struktur zeolit runtuh maka akan terjadi penurunan luas permukaan secara drastis yang diakibatkan tak terdapat lagi pori-pori zeolit. Volume total zeolit mesopori juga mengalami peningkatan dari zeolit setelah kalsinasi ke zeolit mesopori NaOH. Terbentuknya pori lebih besar juga dapat memperbesar volume total dari zeolit sebelum dilakukan desilikasi. Peningkatan ini diasumsikan karena terbentuknya pori berukuran mikropori menjadi pori yang berukuran mesopori setelah proses desilikasi. Zeolit HZSM-5 setelah kalsinasi yang merupakan bahan awal untuk desilikasi dari sintesis mesopori juga memiliki pori berukuran meso pada awalnya, akan tetapi distribusinya kecil. Terbentuknya pori berukuran meso pada zeolit HZSM-5 kemungkinan disebabkan oleh pembentukan pori yang tidak sempurna pada zeolit, sehingga ada beberapa pori yang bergabung membentuk pori berukuran lebih besar dan terdeteksi sebagai pori berukuran mesopori. Namun peningkatan pori berukuran mesopori pada zeolit HZSM-5 mesopori tidak terlalu signifikan. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa sintesis zeolit

mesopori dengan metode ini menghasilkan pori berukuran mesopori yang relatif kecil.

Karakterisasi dengan XRF

Pengujian dengan X-Ray Fluorescence (XRF) dapat digunakan untuk menentukan komposisi dari unsur-unsur suatu material. Teknik pengujian ini sangat cepat dan tidak merusak material dan sampel yang diuji, selain itu teknik pengujian ini dipilih untuk diaplikasikan di lapangan dan industri untuk kontrol suatu material. Tabel 2. menunjukkan data hasil pengujian XRF pada sampel hasil impregnasi katalis logam pada berbagai variasi konsentrasi logam Fe dalam campuran Fe-Co.

Berdasarkan dari hasil uji XRF, dapat dibandingkan konsentrasi Fe yang diinginkan dan didapatkan. Kadar Fe terimpregnasi dalam campuran Fe-Co berturut-turut : 14,64%; 18,9%; 27,72%; 36,92%; 36,98%. Konsentrasi yang lebih kecil dari konsentrasi diinginkan dapat disebabkan karena sebagian logam menempel pada dinding bejana dan proses pelekatan garam Fe dan Co yang kurang sempurna. Adapun loading yang terlampaui jauh dari 10% dapat dipengaruhi oleh uji XRF dimana hasil uji XRF merupakan persentase massa total dari unsur yang diujikan saja dan kandungan Aluminium (Al) atau Aluminium Oksida (Al_2O_3) tidak teridentifikasi dimana unsur utama zeolite adalah Al_2O_3 dan SiO_2 .

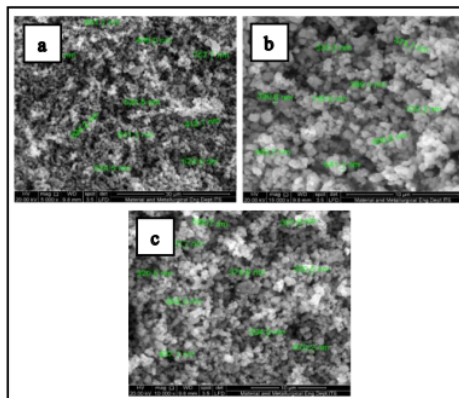
Tabel 2. Hasil uji XRF Fe-Co/ meso-HZSM-5 (NaOH) setelah impregnasi

Unsur	IMPREGNASI				
	10%	20%	30%	40%	50%
Si	60	35,6	36,9	37,2	37,6
K	0,15				
Ca	1,2	0,48	0,51	0,54	0,53
Sc			0,005		
Ti	0,21	0,063	0,079		
Cr	0,1	0,088	0,08	0,087	0,084
Mn	0,04				
Fe	4,15	11	15,8	21,4	27,1
Co	26,18	51,43	45,23	40	33,3
Ni	6,15				
Cu	0,65	0,27	0,3	0,32	0,3
Zn	0,28	0,09	0,08	0,1	0,07
Rb		0,72	0,71		0,62
Ba	0,08				
La				0,05	0,05
Nd	0,07	0,06	0,05	0,08	0,07
Re	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3
Jumlah	99,36	100,001	100,044	99,977	100,024
% Fe	14,64	18,9	27,72	36,92	46,98
%loading	13,49	33	33	33	33

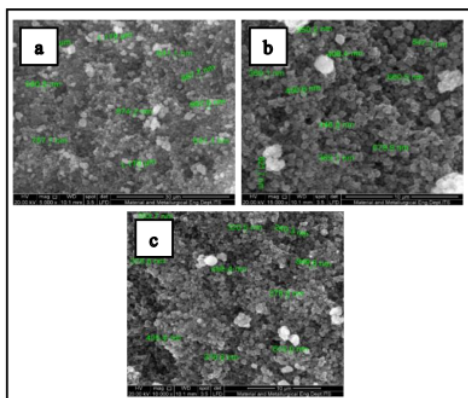
Sampel meso-HZSM-5 (NaOH) dengan berbagai variasi impregnasi sudah mengalami proses pengujian XRF dan hasil pengujian terlihat pada Tabel 2. di atas memperlihatkan bahwa sampel uji tersebut sudah memenuhi standar yang diinginkan untuk keperluan sintesis Fischer-Tropsch, walaupun tidak terdapat unsur dari Aluminium (Al) dalam tabel dapat diasumsikan jumlah Aluminium tidak berubah untuk masing-masing sampel. Akan tetapi, untuk memastikan lebih lanjut dapat diujikan kembali untuk mendapatkan nilai pasti konsentrasi Aluminium (Al) untuk masing-masing sampel.

Pengamatan Morfologi dengan SEM

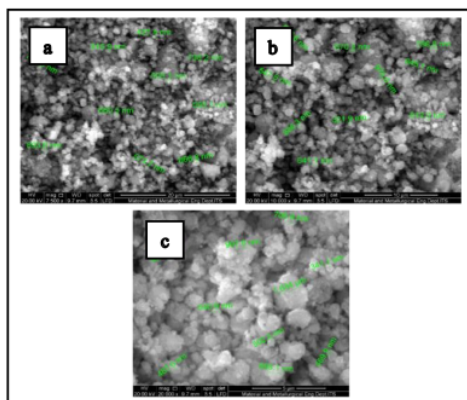
Pengujian SEM untuk penelitian ini dilakukan pada zeolit HZSM-5 setelah kalsinasi, zeolit setelah desilikasi yaitu meso-HZSM-5 (NaOH), dan meso-HZSM-5 (NaOH) setelah impregnasi dengan 10% logam Fe dan 90% logam Co hasilnya adalah sebagai berikut :



Gambar 2. Hasil uji SEM HZSM-5 setelah kalsinasi; (a) perbesaran 5000, (b) perbesaran 15.000, (c) perbesaran 10.000



Gambar 3. Hasil uji SEM meso-HZSM-5 (NaOH) ;
(a) perbesaran 5000,
(b) perbesaran 15.000,
(c) perbesaran 10.000



Gambar 4. Hasil uji SEM Fe-Co/HZSM-5 (NaOH) 10%Fe;(a) perbesaran 5000,
(b) perbesaran 10.000,
(c) perbesaran 20.000

Berdasarkan Gambar 2., terdapat serpihan kecil-kecil yang merupakan zeolit. Gambar hasil SEM untuk zeolit meso-HZSM-5 (NaOH) ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan gambar tersebut terdapat serpihan kecil-kecil yang merupakan zeolit dan ada serpihan besar berwarna putih. Gambar hasil SEM untuk zeolit meso-HZSM-5 (NaOH) 10% ditunjukkan pada Gambar 4. Berdasarkan gambar tersebut terdapat serpihan kecil-kecil yang merupakan zeolit. Dapat dilihat juga ada yang berwarna gelap, abu, dan putih. Hal ini menunjukkan sudah terjadi pencampuran logam pada permukaan zeolit meskipun belum merata secara keseluruhan.

SIMPULAN

Hasil uji XRD pada HZSM-5 dan meso-HZSM-5 (NaOH) pada kisaran sudut 2θ sebesar $7-8^\circ$ dan $23-23,91^\circ$ membuktikan bahwa struktur kristal masih dipertahankan pada meso-HZSM-5. Proses pembentukan fase amorf juga berhasil dilakukan dengan hasil uji XRD yang menghasilkan profil amorf. Katalis logam Fe-Co yang terimpregnasi menunjukkan besaran yang mendekati besaran prosentase impregnasi katalis yang dibuat. Hasil BET HZSM-5 menunjukkan adanya kenaikan diameter pori sebelum dan setelah desilikasi dari 2,104 nm menjadi 3,029 nm, kenaikan luas permukaan dari 266,28 m^2/g menjadi 526,03 m^2/g , Peningkatan volume pori dari 0,14 cc/g menjadi 0,486 cc/g . Karakterisasi katalis Fe-Co/HZSM-5 menghasilkan katalis mesopori amorf yang secara fisika memenuhi kualifikasi sebagai katalis Fischer-Tropsch.

DAFTAR PUSTAKA

- Abello, S., A. Bonilla, J. Perez-Ramirez. 2009. *Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication with Organic Hydroxides and Comparison with NaOH Leaching*. Applied Catalysis A: General 364 (2009) 191-198.
- Dalai A.K., B.H. Davis. 2008. *Fischer-Tropsch Synthesis: A Review of Water Effects on The Performances of Unsupported and Supported Co Catalysts*. Applied Catalysis A: General, 348 pp 1-15.
- Groen, J. C., S. Abello, Luis A. Villaescuca, J. Perez-Ramirez. 2008. *Mesoporous Beta Zeolite Obtained by Desilication*. Microporous and Mesoporous Materials 114 pp 93-102.
- Mukenz, T.M. 2011. *Graphical Methods for The Representation of The Fischer-Tropsch Reaction: Towards Understanding The Mixed Iron-Cobalt Catalyst Systems*. Thesis, Faculty of Engineering, University of the Witwatersrand, Johannesburg.
- Pour, A.N., M. Zare, S.M.K. Shahri, Y. Zamani, M.R. Alaei. 2009. 'Catalytic Behaviors of Bifunctional Fe-HZSM-5 Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis'. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 1, 183-189.
- Sartipi, S., K. Parashar, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn. 2013. *Breaking the Fischer-Tropsch Synthesis Selectivity: Direct Conversion of Syngas to Gasoline over Hierarchical Co/H-ZSM-5 Catalysts*. Catalyst Science Technology, 3, 572-575.

Jimmy³⁾, Ignatius Gunardi, Faishal Aushaf, Gagas Pamungkas, Achmad Roesyadi: karakterisasi katalis fe-co/hzm-5 untuk reaksi fischer-tropsch

Sineva, L.V., E Yu Asalieva, V.Z. Mordkovich. 2015. *The Role of Zeolite in the Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt-Zeolite Catalysts*. Russian Chemical Reviews 84 (11) 1176-1189.

Valero-Romero, M. J., S. Sartipi, S. Xiaohui, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, F. Kapteijn and J. Gascon. 2016. *Carbon/H-ZSM-5 Composites as Supports for Bi-functional Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*. Catalytic Science & Technology 2016.

KARAKTERISASI KATALIS Fe-Co/HZM-5 UNTUK REAKSI FISCHER-TROPSCH

ORIGINALITY REPORT

7%

SIMILARITY INDEX

7%

INTERNET SOURCES

0%

PUBLICATIONS

4%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	Submitted to Universitas Sultan Ageng Tirtayasa Student Paper	3%
2	123dok.com Internet Source	2%
3	text-id.123dok.com Internet Source	2%

Exclude quotes On

Exclude matches < 2%

Exclude bibliography On