



**AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H<sub>5</sub>NZA  
TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT  
MENJADI SENYAWA HIDROKARBON  
FRAKSI PENDEK**

**SKRIPSI**

Oleh

**RATNO BUDIYANTO  
NIM 061810301005**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS JEMBER  
2012**



**AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H<sub>5</sub>NZA  
TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT  
MENJADI SENYAWA HIDROKARBON  
FRAKSI PENDEK**

**SKRIPSI**

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat  
untuk menyelesaikan Program Studi Kimia (S1)  
dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh

**RATNO BUDIYANTO  
NIM 061810301005**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS JEMBER  
2012**

## **PERSEMBAHAN**

Kupersembahkan Karya Ilmiah ini kepada ;

1. Allah SWT sebagai pencipta alam semesta dan tempat sembah aku berlindung dan Nabi Muhammad sebagai insan Nur ilahi. Ibundaku Salimah dan Bapak Asmuni yang selalu saya hormati, terima kasih telah memberikan nafkah dan do'a yang tiada hentinya. Tiada apapun di dunia ini yang mampu menggantikan semua yang kalian berikan kepada saya,
2. Ibu Siyamah, BA., terima kasih atas segala dukungan dan bantuannya, Saudaraku Bang Uri dan Mba' Aviel, Mas Rosi, serta sepupuku semua terutama Bang Uci (alm) yang selalu memberikan dukungan serta semangat tuk menggapai cita-cita,
3. Seseorang yang telah banyak menemaniku (Ns. Rahayu Dyah Lestarini, S.Kep) dalam suka dan duka selama saya di Jember,
4. Seluruh Bapak-Ibu guru TK NU Gurem, SDN Parteker I, SMPN 1 Pamekasan, SMAN 4 Pamekasan, Bapak-Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember,
5. Almamaterku yang menjadi kebanggaan selama ini, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

## MOTTO

Sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka apabila kamu Telah selesai (dari sesuatu urusan), kerjakanlah dengan sungguh-sungguh (urusan) yang lain. Dan hanya kepada Tuhanmulah hendaknya kamu berharap. (terjemahan Surat Alam Nasyrah ayat 6-8)<sup>1</sup>

*“Life is not only for bread”* - Matsushita<sup>2</sup>

Sukses tidak diukur dari posisi yang berhasil dicapai seseorang dalam hidupnya, akan tetapi dari hambatan – hambatan yang diatasinya” (Booker T.washington)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departemen agama Republik Indonesia. 2006. Al-Qur'an dan Terjemahannya. Surabaya : Pustaka Agung Harapan

<sup>2</sup>Ari Gianjar Agustin. 2003. ESQ Power sebuah Inner Journey Melalui Al-Ihsan. Jakarta : Penerbit Arga

<sup>3</sup>Booker T.washington. 2000. Kumpulan Inspirasi Penyemangt Hidup. Surabaya : Penerbit Zoru

## **PERNYATAAN**

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ratno Budiyanto

NIM : 061810301005

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa karya ilmiah yang berjudul “Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H<sub>5</sub>NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek” adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali jika dalam pengutipan substansi disebutkan sumbernya, dan belum pernah diajukan pada institusi manapun, serta bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa adanya tekanan dan paksaan dari pihak mana pun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, Februari 2012

Yang menyatakan,

Ratno Budiyanto  
NIM 061810301005

**LEMBAR PEMBIMBINGAN**

**SKRIPSI**

**AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H<sub>2</sub>NZA  
TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT  
MENJADI SENYAWA HIDROKARBON  
FRAKSI PENDEK**

Oleh

**Ratno Budiyanto**  
**NIM 061810301005**

Pembimbing

Dosen Pembimbing Utama (DPU) : Novita Andarini, S.Si, M.Si

Dosen Pembimbing Anggota (DPA) : Drs. Mukh. Mintadi

## PENGESAHAN

Karya ilmiah skripsi berjudul “Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H<sub>5</sub>NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek” telah diuji dan disahkan oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam - Universitas Jember pada :

Hari :

Tanggal :

Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam - Universitas Jember

Tim Penguji,

Ketua,

Sekretaris,

Novita Andarini, S.Si., M.Si.  
NIP 19721112 200003 2001

Drs. Mukh. Mintadi  
NIP 19641026 199103 1001

Anggota I,

Anggota II,

Dwi Indarti, S.Si., M.Si.  
NIP 19740901 200003 2004

Tri Mulyono, S.Si, M.Si.  
NIP 19681020 199802 1002

Mengesahkan,  
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam  
Universitas Jember,

Prof. Drs. Kusno, DEA, Ph.D.  
NIP. 19610108 198602 1001

## RINGKASAN

**Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H<sub>5</sub>NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek.** Ratno Budiyo, 061810301005; 2012; 63 halaman, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Seiring dengan perkembangan teknologi dan pesatnya pertumbuhan jumlah penduduk menuntut semakin meningkatnya kebutuhan energi dalam bidang transportasi, sementara sumber energi yang kita pakai selama ini merupakan sumber energi fosil yang tidak dapat diperbaharui, sehingga mendorong pencarian energi alternatif sebagai pengganti sumber energi terbarukan. Metil oleat merupakan salah satu komponen asam lemak jenuh yang tersusun dari 18 atom karbon (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Adanya ikatan rangkap ini memudahkan untuk bisa mengkonversi dari rantai hidrokarbon yang tinggi menjadi lebih pendek dengan cara menghidrorengkah (*hydrocracking*) menggunakan gas hidrogen sebagai gas pembawa sehingga hasil produknya bisa digunakan sebagai bahan bakar alternatif (*biofuel*).

Penelitian ini dilakukan karakterisasi katalis dan proses hidrorengkah terhadap metil oleat, yang bertujuan untuk mempelajari pengaruh penggunaan berbagai macam variasi konsentrasi katalis Ni/H<sub>5</sub>NZA (1%, 2%, 3%, (b/b)), dan uji aktivitas dan selektivitas katalis terhadap hidrorengkah metil oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>). Karakterisasi katalis meliputi analisis keasaman dengan menggunakan metode gravimetri, rasio Si/Al dan Ni terimpregnasi dengan metode AAS.

Penelitian ini dilakukan beberapa tahap, yaitu ; katalis preparasi melalui teknik modifikasi zeolit alam yang berasal dari PT. Wonosari Yogyakarta dihaluskan dengan saringan lolos 100 mesh, dikalsinasi dengan dialiri gas nitrogen (500°C, 4 jam) dan dioksidasi dengan oksigen (400°C, 2 jam) sehingga diperoleh katalis NZ.



Katalis NZ direndam dalam larutan HF 1% (volume 1:2), kemudian disaring dan dicuci berulang-ulang dengan akuades (pH=6). Katalis NZ direfluks dengan HCl 3M (90°C, 30 menit). Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan pencucian dengan akuades (pH=6) sehingga diperoleh katalis NZA.

Katalis NZA direfluks dalam larutan NH<sub>4</sub>Cl 1M (volume 1:2, 90°C, 3 jam) selama satu minggu dan diaduk setiap satu jam selama pemanasan. Disaring dan dicuci dengan akuades (pH=6), dikeringkan dalam oven (120°C). Dikalsinasi (4 jam, 500°C) dalam *Muffle Furnace* (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Sampel didinginkan dan dilanjutkan dengan proses hidrotermal (500°C, 5 jam), dikalsinasi dengan gas nitrogen (500°C, 3 jam), dioksidasi dengan gas oksigen (400°C, 2 jam) sehingga diperoleh katalis H<sub>5</sub>NZA.

Pembuatan katalis Ni-Zeolit melalui impregnasi logam nikel yaitu merendam katalis H<sub>5</sub>NZA ke dalam larutan Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (90°C, 3 jam) dengan variasi konsentrasi 1%, 2% dan 3% (% b/b). Dikalsinasi dengan gas nitrogen kedalam reaktor (500°C, 3 jam) dengan kecepatan ±5 mL/detik, dilanjutkan dengan proses oksidasi dengan mengalirkan gas oksigen dengan kecepatan ±5 mL/detik (500°C, 2 jam) dan direduksi dengan mengalirkan gas H<sub>2</sub> sehingga didapatkan katalis Ni/H<sub>5</sub>-NZA.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa dengan diimpregnasikannya logam Ni sebagai katalis bifungsional mampu meningkatkan keasaman katalis, akan tetapi menurunkan rasio Si/Al. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan cara 10 mL metil oleat dimasukkan ke dalam reaktor *flow fixed bed* dialiri dengan gas hidrogen sebagai gas pembawa (450°C, ± 30 menit) hingga didapatkan produknya dalam bentuk cairan, kemudian produk tersebut dianalisis dengan menggunakan alat GC dan GC-MS untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas katalis Ni-2%/H<sub>5</sub>-NZA lebih baik dalam menghidrorengkah senyawa hidrokarbon lebih pendek yang mencapai 91.3041%. Sedangkan selektivitasnya, katalis Ni-2%/H<sub>5</sub>-NZA lebih selektif terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon rantai C<sub>5</sub> - C<sub>11</sub> yang lebih dominan pada golongan olefin.

## PRAKATA

Segala puji dan syukur kehadirat Allah SWT atas rahmat dan karunianya, skripsi dengan judul “Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H<sub>5</sub>NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek” dapat diselesaikan. Skripsi ini melengkapi persyaratan untuk meraih gelar Sarjana (S-1) di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia Universitas Jember.

Proses pelaksanaan penelitian sampai terselesainya skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu penyusun mengucapkan terimakasih kepada :

1. Ibu Novita Andarini., S.Si, M.Si selaku Dosen Pembimbing Utama dan Pembimbing Anggota, Bapak Drs. Mukh. Mintadi telah meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan, arahan, dan saran yang sangat berharga dalam penyelesaian skripsi ini,
2. Ibu Dwi Indarti., S.Si, M.Si, selaku Dosen Penguji I dan Bapak Tri Mulyono., S.Si, M.Si, selaku Dosen Penguji II yang telah meluangkan waktu untuk menguji serta memberikan kritik dan saran demi kesempurnaan skripsi ini, D. Setyawan., S.Si., M.Si., atas kepercayaannya yang telah diberikan, Drs. Ach. Sjaifullah., M.Sc, PhD selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah meluangkan waktu untuk memberikan bimbingan demi keberhasilan saya selama masih kuliah,
3. Teman-teman perkuliahan di kimia angkatan 2006 yang telah begitu banyak memberikan kesan, saat penelitian untuk kawasan “*zone zeolit*” (Haliq, Ike dan Yusro) hingga saat akhir proses penyelesaian skripsi ini. Terima kasih atas kerja samanya yang begitu baik dan berkesan.

Harapan penyusun semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca sekalian. Kritik dan saran yang konstruktif sangat diharapkan demi kesempurnaan penelitian dalam skripsi ini.

Jember, Februari 2012

Ratno Budiyanto

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN SAMPUL</b> .....	i
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	ii
<b>HALAMAN PERSEMBAHAN</b> .....	iii
<b>HALAMAN MOTTO</b> .....	iv
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	v
<b>HALAMAN PEMBIMBINGAN</b> .....	vi
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	vii
<b>RINGKASAN</b> .....	viii
<b>PRAKATA</b> .....	x
<b>DAFTAR ISI</b> .....	xi
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xiv
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xv
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xvii
<b>BAB 1. PENDAHULUAN</b> .....	1
<b>1.1 Latar Belakang</b> .....	1
<b>1.2 Rumusan Masalah</b> .....	3
<b>1.3 Tujuan Penelitian</b> .....	4
<b>1.4 Batasan Masalah</b> .....	4
<b>1.5 Manfaat Penelitian</b> .....	5
<b>BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	6
<b>2.1 Asam Oleat</b> .....	6
<b>2.2 Esterifikasi</b> .....	7
<b>2.3 Katalis</b> .....	8
2.3.1 Karakterisasi Katalis .....	10
2.3.2 Kinerja Katalis .....	11
<b>2.4 Logam Transisi Sebagai Katalis</b> .....	13
<b>2.5 Zeolit</b> .....	14

2.5.1 Struktur Zeolit .....	14
2.5.2 Zeolit Sebagai Katalis .....	16
2.5.3 Modifikasi Zeolit .....	17
<b>2.6 Reaksi Katalitik Heterogen .....</b>	<b>19</b>
<b>2.7 Reaksi Cracking .....</b>	<b>20</b>
2.7.1 Cracking.....	20
2.7.2 Hydrocracking .....	22
<b>2.8 Kromatografi Gas dan Spektrometri Massa .....</b>	<b>23</b>
<b>2.9 Spektroskopi Serapan Atom .....</b>	<b>23</b>
<b>BAB 3. METODE PENELITIAN .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Tempat dan Waktu Penelitian .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Alat dan Bahan .....</b>	<b>25</b>
3.2.1 Alat .....	25
3.2.2 Bahan .....	25
<b>3.3 Diagram Alir Penelitian .....</b>	<b>26</b>
3.3.1 Pembuatan Katalis NZ .....	27
3.3.2 Pembuatan Katalis NZA .....	27
3.3.3 Pembuatan Katalis H <sub>5</sub> NZA .....	27
3.3.4 Pembuatan Katalis Ni/H <sub>5</sub> NZA.....	28
3.3.5 Perengkahan Termal .....	28
3.3.6 Uji Aktivitas Katalitik.....	29
<b>3.4 Prosedur Penelitian .....</b>	<b>29</b>
3.4.1 Preparasi Katalis Ni/Zeolit .....	29
3.4.1.1 Preparasi katalis NZ (Zeolit Alam).....	29
3.4.1.2 Preparasi katalis NZA .....	29
3.4.1.3 Preparasi katalis H <sub>5</sub> NZA.....	30
3.4.1.4 Pembuatan katalis Ni/Zeolit (Ni/H <sub>5</sub> NZA) .....	30
3.4.2 Karakterisasi Katalis.....	31
3.4.2.1 Penentuan keasaman sampel (katalis) .....	32
3.4.2.2 Penentuan rasio Si/Al dan logam Ni .....	32
<b>3.5 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis .....</b>	<b>33</b>

<b>BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	35
<b>4.1 Karakterisasi Katalis</b> .....	35
4.1.1 Keasaman Katalis.....	35
4.1.2 Rasio Si/Al Katalis.....	37
4.1.3 Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H <sub>5</sub> NZA .....	41
<b>4.2 Hasil Analisis Metil Oleat</b> .....	43
<b>4.3 Hasil Hidrorengkah MEFA</b> .....	45
4.3.1 Hidrorengkah MEFA secara Termal .....	45
4.3.2 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis H <sub>5</sub> NZA .....	47
4.3.3 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-1%/ H <sub>5</sub> NZA .....	49
4.3.4 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-2%/ H <sub>5</sub> NZA .....	50
4.3.5 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-3%/ H <sub>5</sub> NZA .....	51
<b>4.4 Aktivitas dan Selektivitas Katalis</b> .....	53
<b>BAB 5. PENUTUP</b> .....	59
<b>5.1 Kesimpulan</b> .....	59
<b>5.2 Saran</b> .....	59
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	60
<b>LAMPIRAN</b> .....	63

## DAFTAR TABEL

	Halaman
2.1 Sifat-sifat fisik asam oleat.....	7
3.1 Perbandingan berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan zeolit.....	31
4.1 Komponen hasil esterifikasi asam oleat.....	44
4.2 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara termal.....	47
4.3 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis $\text{H}_5\text{NZA}$ .....	48
4.4 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis $\text{Ni-1\%/H}_5\text{NZA}$ .....	49
4.5 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis $\text{Ni-2\%/H}_5\text{NZA}$ .....	51
4.6 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis $\text{Ni-3\%/H}_5\text{NZA}$ .....	52
4.7 Aktivitas katalis.....	54
4.8 Persentase selektivitas produk dari masing-masing katalis terhadap pembentukan senyawa-senyawa dengan rantai hidrokarbon $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ dan $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ .....	56

## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Struktur umum dari asam oleat .....	6
2.2 Diagram energi jalur reaksi katalitik.....	8
2.3 Kerangka utama zeolit.....	15
2.4 Unit pembangun zeolit .....	16
2.5 Struktur penyusun zeolit .....	16
2.6 Perlakuan termal terhadap amonium-zeolit sehingga diperoleh bentuk H-zeolit .....	17
2.7 Dehidrasi terhadap kation multivalen pada zeolit sehingga dihasilkan situs asam Bronstead.....	17
2.8 Dehidroksilasi dua gugus yang berdekatan pada temperatur lebih besar dari 477 °C dihasilkan situs asam Lewis .....	17
2.9 Perengkahan termal metil ester melalui mekanisme radikal bebas .....	20
2.10 Mekanisme perengkahan alkana pada zeolit asam.....	21
3.1 Skema diagram alir penelitian.....	26
3.2 Reaktor flow fixed bed.....	33
4.1 Keasaman pada katalis .....	35
4.2 Perlakuan termal terhadap NH <sub>4</sub> Cl hingga diperoleh H-zeolit. ....	36
4.3 Reaksi penambahan larutan HF .....	38
4.4 Pemutusan ikatan Al-O akibat perlakuan asam .....	38
4.5 Perlakuan asam (a) proses pelepasan Al, (b) proses pelepasan Si. ....	39
4.6 Reaksi perubahan ikatan zeolit dalam proses hidrotermal.....	40
4.7 Rasio Si/Al katalis.....	40
4.8 Persentase kadar logam Ni terembankan .....	41
4.9 Impregnasi kation Ni <sup>2+</sup> dalam H <sub>5</sub> -NZA .....	43
4.10 Reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	43
4.11 Kromatogram metil oleta hasil esterifikasi asam oleat .....	44
4.12 Perkiraan skema mekanisme hidrocracking metil oleat .....	58

## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
<b>A. Gambar Susunan Alat Penelitian .....</b>	<b>64</b>
<b>B. Gambar Susunan Reaktor untuk Hidrorengkah .....</b>	<b>67</b>
<b>C. Kromatogram GCMS dan GC Katalis Ni-1%/H<sub>5</sub>NZA .....</b>	<b>68</b>
<b>D. Kromatogram GC dari Katalis Ni-1%/H<sub>5</sub>NZA, Ni-2%/H<sub>5</sub>NZA, Ni-3%/H<sub>5</sub>NZA , H<sub>5</sub>NZA dan Termal .....</b>	<b>69</b>
<b>E. Data Tabel Puncak-puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik .....</b>	<b>70</b>
<b>F. Hasil Konsentrasi Kandungan MEFA yang Dihidrorengkah dengan Perlakuan Secara Termal dan Katalis yang Dianalisis dengan GC yang Telah Disejajarkan dengan Puncak GCMS Katalis Ni-1%/H<sub>5</sub>NZA .....</b>	<b>78</b>
<b>G. Struktur dan Nama Senyawa hasil Hidrorengkah MEFA yang Telah Dianalisis dengan GCMS yang Diambil dari Similar Indeks (SI) Tertinggi ..</b>	<b>79</b>
<b>H. Jumlah Konversi Sebaran Senyawa Hasil Hidrorengkah MEFA Secara Termal dan Katalis yang Dianalisis dengan Alat GC .....</b>	<b>85</b>
<b>I. Perhitungan Rasio Si/Al, Keasaman Katalis, Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H<sub>5</sub>NZA, Perbandingan Berat Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dengan Zeolit dan Aktivitas Katalis .....</b>	<b>87</b>
<b>J. Data Hasil Selektivitas Produk Tiap Puncak Dalam Kromatogram Hidrorengkah Golongan C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> dan C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> .....</b>	<b>92</b>