

APLIKASI REAKSI KATALISIS HETEROGEN UNTUK PEMBUATAN VANILI SINTETIK (3-HIDROKSI-2-METOKSIBENZALDEHIDA) DARI EUGENOL (4-ALLIL-2-METOKSIFENOL) MINYAK CENGKEH

Widajanti Wibowo, Wahyudi Priyono Suwarso, Triesye Utari dan Henny Purwaningsih

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

Abstrak

Katalis heterogen telah diketahui memiliki beberapa kelebihan apabila dibandingkan dengan katalis homogen. Penelitian ini mencoba memanfaatkan katalis heterogen untuk reaksi alternatif sintesis vanili dari eugenol minyak gagang cengkeh. Sintesis vanili dari eugenol membutuhkan dua tahap reaksi, yaitu reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dan dilanjutkan dengan reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanili. Katalis heterogen yang digunakan adalah (1) padatan superbasa, yang digunakan untuk studi katalisis heterogen pada reaksi isomerisasi eugenol, dan (2) katalis transfer fase [18]-crown ether-6, yang digunakan untuk reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanili. Padatan superbasa dibuat dari γ - dan η -alumina yang diberi perlakuan NaOH dan logam Na. Alumina yang digunakan dalam penelitian ini dibuat dari bahan baku kaolin dari pulau Belitung dengan proses asam dengan hasil perolehan 9,0% γ -Al₂O₃ dan 10,28% η -Al₂O₃. Studi katalis heterogen pada reaksi isomerisasi eugenol menunjukkan, bahwa reaksi isomerisasi dapat berlangsung pada suhu rendah. Demikian pula, studi perbandingan aktivitas katalis padatan superbasa γ -Al₂O₃/NaOH/Na menunjukkan aktivitas katalis yang lebih baik dari η -Al₂O₃/NaOH/Na maupun dari γ -Al₂O₃ (E.Merck)/NaOH/Na dengan hasil persentase konversi produk *trans*-isoeugenol 64,4% dan *cis*-isoeugenol 6,1% pada kondisi reaksi : suhu 10°C dan waktu reaksi 9 jam untuk 25 mmol minyak gagang cengkeh per 2 g katalis. Studi katalisis reaksi oksidasi isoeugenol dengan oksidator KMnO₄ menggunakan katalis transfer fase [18]-crown ether-6 memberikan indikasi bahwa senyawa vanili yang terbentuk masih bercampur dengan senyawa-senyawa lain. Rendemen vanili hasil oksidasi isoeugenol dalam suasana asam (pH 2) adalah 0,021%, dalam suasana netral (pH 7) adalah 0,028% dan dalam suasana basa (pH 9) adalah 0,015%.

Abstract

An Application of heterogenous catalysis reaction for synthesis of synthetic vanillin (3-hydroxy-2-methoxybenzaldehyde) from eugenol (4-allyl-2-methoxyphenol) of clove oil. It has been already known, that heterogeneous catalysts have more advantages compared to homogeneous catalysts. This research tried to utilize heterogeneous catalysts for an alternative reaction on synthesis of vanillin from eugenol of clove stem oil. This synthesis needs two steps reactions, isomerization reaction of eugenol to produce isoeugenol and oxidation reaction of isoeugenol to produce vanillin. Two types catalysts were used: (1) solid superbase, which was used on eugenol isomerization, and (2) phase transfer catalyst [18]-crown ether-6, which was used on oxidation of isoeugenol. Solid superbase catalyst was prepared using γ - and η -alumina, treated with sodium hydroxide and sodium metal. Alumina was extracted from kaolin from Belitung island by acid process, and the yield of aluminas were 9.0% γ - Al_2O_3 and 10.28% η - Al_2O_3 . Heterogeneous catalysis study on eugenol isomerization showed that the reaction could proceed at low temperature. The eugenol isomerization reaction conditions were : temperature 10°C , reaction time 9 hours, clove stem oil 25 mmol, and solid catalyst superbase γ - Al_2O_3 /NaOH/Na 2 g. The result of products conversion were 64.42% *trans*-isoeugenol and 6.11% *cis*-isoeugenol. This study included the comparison activities study of three solid superbase catalysts : γ - Al_2O_3 /NaOH/Na, η - Al_2O_3 /NaOH/Na, and γ - Al_2O_3 (E.Merck)/NaOH/Na, which showed that γ - Al_2O_3 /NaOH/Na had better activity than those two latter solid superbase catalysts. Study on isoeugenol oxidation reaction using KMnO_4 as an oxidizing agent and phase transfer catalyst [18]-crown ether-6, gave the indication that vanillin was produced mixed with other compounds. The yield of vanillin in acid medium (pH 2) was 0.021%, in neutral medium (pH 7) was 0.028% and in basic medium (pH 9) was 0.015%.

Keywords: vanillin, heterogeneous catalysis, superbase catalyst; phase transfer catalyst

1. Pendahuluan

Vanili dan eugenol tergolong bahan-bahan pemberi rasa 142 dan aroma (*flavor*) makanan, minuman dan lain-lain. Secara alami, vanili diperoleh melalui suatu proses penyimpanan (proses fermentasi) buah vanila yang membutuhkan waktu lama. Vanili yang dihasilkan selama proses penyimpanan tersebut terbentuk melalui reaksi pemutusan glikosida secara enzimatis. Proses alami ini hanya menghasilkan 2-3% vanili murni. Produksi vanili sintetis dari lignin yang berasal dari limbah industri *pulp* telah dibatasi di negara-negara maju, sehingga perlu dicari senyawa alternatif untuk sintesis vanili, dan salah satu senyawa tersebut adalah eugenol. Eugenol adalah komponen utama dalam minyak cengkeh dan sintesis vanili dari eugenol berlangsung dalam dua tahap reaksi, yaitu reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dan dilanjutkan dengan oksidasi isoeugenol menjadi vanili, seperti dapat dilihat pada Gambar 1.

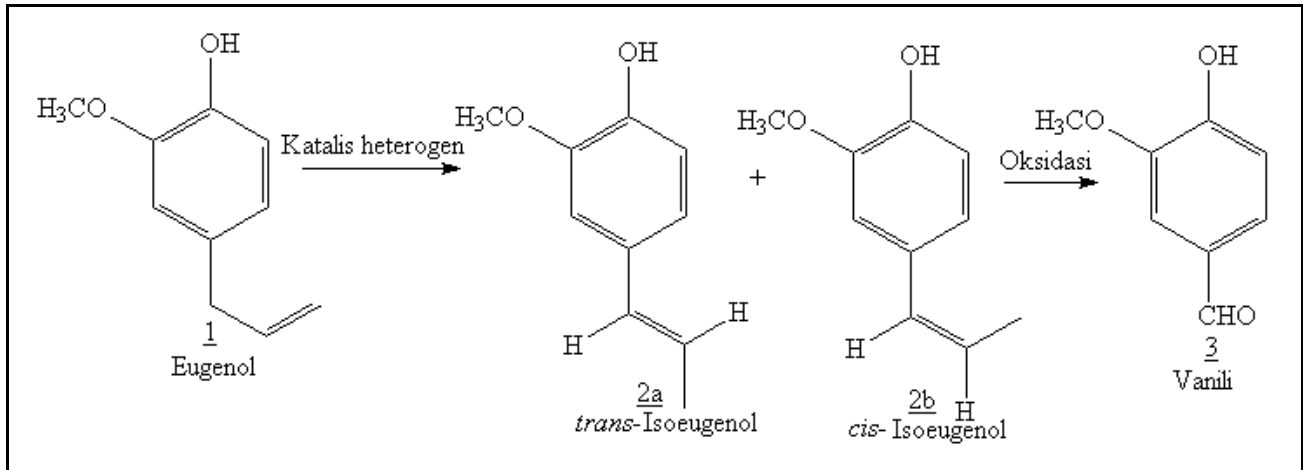
Pada penelitian ini dipilih reaksi katalisis heterogen, yaitu menggunakan katalis padatan superbasa dengan penyangga alumina untuk reaksi isomerisasi eugenol dan dilanjutkan dengan reaksi oksidasi isoeugenol dengan KMnO_4 menggunakan katalis transfer fase [18]-crown ether-6. Penyangga katalis γ - Al_2O_3 dan η - Al_2O_3 yang digunakan pada penelitian ini, dibuat dari kaolin yang berasal dari Pulau Belitung.

2. Metode Penelitian

Kaolin setelah dikalsinasi pada suhu 750°C selama 2 jam, selanjutnya direfluks menggunakan larutan HCl 3 M selama 2 jam. FeCl_3 yang terdapat dalam filtrat hasil refluks yang berwarna kekuningan, dihilangkan dengan ekstraksi menggunakan dietil eter. Filtrat kemudian diuapkan sampai jenuh dan terbentuk kristal, yang selanjutnya dimurnikan dengan larutan HCl pekat, sehingga terbentuk kristal murni $\text{AlCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Kristal $\text{AlCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquadest kemudian ditambahkan larutan NH_4OH pekat sampai basa (pH 8) dan terbentuk gel $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Untuk pembuatan γ - Al_2O_3 , gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ segera disaring, dipanaskan pada suhu 120°C selama 50 jam supaya terbentuk boehmite, $\text{AlO}(\text{OH})$. Selanjutnya boehmite dikalsinasi pada suhu 500°C selama 24 jam sehingga terbentuk γ - Al_2O_3 . Sedangkan untuk pembuatan η - Al_2O_3 , setelah gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ terbentuk dengan sempurna, gel didiamkan selama 4 jam, kemudian disaring dan dicuci sampai netral. Selanjutnya gel tersebut direndam dalam air (proses aging) selama 12 jam supaya terjadi polimerisasi gel Al-hidroksida. Gel kemudian disaring dan dipanaskan pada suhu 120°C selama 72 jam supaya terbentuk bayerite. Bayerite kemudian dipanaskan pada suhu 250°C selama 16 jam dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 24 jam sehingga terbentuk η - Al_2O_3 .

Katalis padatan superbasa dibuat berdasarkan metode Suzukamo *et al.* [1], yaitu dengan menambahkan pada 20 g γ -Al₂O₃ atau η -Al₂O₃ sebanyak 3 g NaOH, dan dipanaskan pada suhu 310-320°C sambil diaduk serta dialiri gas N₂ selama 3 jam. Selanjutnya ke dalam campuran reaksi tersebut ditambahkan 0,8 g logam Na sambil diaduk selama 1 jam. γ -Al₂O₃, η -Al₂O₃ dan padatan superbasa dianalisis dengan difraktometer sinar X, dan selanjutnya dilakukan karakterisasi permukaannya dengan autosorb gas sorption (BET).



Gambar 1. Semi-sintesis vanili dari eugenol melalui isoeugenol

Reaksi isomerisasi eugenol dilakukan dengan 25 mmol eugenol dan 1 g katalis padatan superbasa yang dipanaskan pada suhu 10°C selama 9 jam sambil diaduk dan dialiri gas N₂. Hasil reaksi dibuat menjadi asam, kemudian diekstraksi dua kali dengan air. Fasa organik dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat, disaring dan kemudian pelarutnya diuapkan. Hasil isomerisasi dianalisis dengan kromatografi gas.

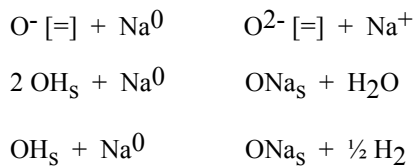
Hasil isomerisasi eugenol ditambah dengan 0,9 g [18]-crown ether-6 dalam 50 mL benzena dan oksidator KMnO₄ (0,12 mol/50 mL air), diaduk selama 3 jam pada suhu kamar. Campuran hasil reaksi dipisahkan antara padatan dan larutannya. Larutan kemudian diekstraksi dua kali dengan 30 mL benzena. Fase organiknya diuapkan dengan menggunakan rotavapor, setelah itu ditambahkan 30 mL larutan NaHSO₃ 10%. Campuran diaduk selama 30 menit dan dicuci dengan air yang mengandung alkohol, lalu ditambahkan asam. Selanjutnya dilakukan ekstraksi dua kali dengan 50 mL kloroform dan ke dalam fase organik ditambahkan Na₂SO₄, disaring dan pelarutnya diuapkan. Analisis hasil oksidasi dilakukan dengan kromatografi gas.

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisis kualitatif kaolin dari Pulau Belitung yang diperoleh dari PT Kaolindo Sakti Perkasa, dengan metode XRF, menunjukkan kandungan unsure Al sebesar 33,3% dan Si sebesar 56,1%, sedangkan hasil difraktogram XRD menunjukkan bahwa kaolin terdiri dari mineral kaolinite dan halloysite. Alumina diekstraksi dari kaolin menggunakan larutan HCl dan pembuatan γ -Al₂O₃ dan η -Al₂O₃ dibedakan dari pembentukan gel Al(OH)₃ yang merupakan suatu proses polimerisasi. Produk hasil polimerisasi yang diatur berjalan cepat akan menghasilkan boehmite, sedangkan polimerisasi yang berlangsung secara lambat akan menghasilkan struktur cincin yang mirip dengan bayerite atau gibbsite. Kalsinasi masing-masing boehmite dan bayerite pada suhu 500°C menghasilkan γ -Al₂O₃ dan η -Al₂O₃ dengan hasil perolehan ditampilkan pada Tabel 1, sedangkan hasil analisis XRD dibandingkan dengan data JCPDS dapat dilihat pada Tabel 2. Alumina memiliki sifat amfoter, dan perolehan kedua macam alumina dari kaolin menunjukkan kemampuan adsorpsi uap H₂SO₄ yang lebih banyak dibandingkan dengan adsorpsi uap NH₄OH (Tabel 3).

Metode preparasi sangat mempengaruhi sifat permukaan alumina yang dihasilkan. Hasil pengukuran sifat permukaan alumina pada Tabel 4 menunjukkan nilai yang lebih rendah bila dibandingkan dengan γ - dan η -Al₂O₃ yang dibuat oleh Maciver *et al.* [2], yaitu mempunyai luas permukaan 204 dan 210 m²/g dan ukuran pori rata-rata 29,4 dan 21,6 Å. Demikian pula luas permukaan padatan superbasa γ -Al₂O₃/NaOH/Na yang dibuat dengan metode Suzukamo *et al.* [1] diperoleh lebih kecil bila dibandingkan dengan padatan superbasa yang dibuat oleh Zhu dan Koo [3] menggunakan metode preparasi yang sama. Luas permukaan γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃/NaOH/Na yang dihasilkan Zhu dan Koo adalah masing-masing 212 dan 244 m²/g.

Alumina yang dicampur dengan NaOH pada suhu 310-320°C akan membentuk β -natrium aluminat [4]. β -natrium aluminat yang terbentuk pada alumina akan memiliki lubang-lubang kationik, sehingga logam Na yang kemudian ditambahkan diperkirakan mengisi lubang-lubang kationik tersebut. Selanjutnya logam Na akan terionisasi dan elektron yang terlepas akan berpindah ke atom oksigen yang berada di dekat lubang kationik. Atom oksigen dengan muatan negatif yang lebih tinggi akan menghasilkan kemampuan donor elektron yang kuat. Mekanisme perpindahan elektron dari logam Na pada permukaan alumina adalah dijelaskan sebagai berikut :



[=] adalah lubang yang terperangkap pada anion oksigen dan OH_s adalah gugus hidroksil pada permukaan alumina. Reaksi pertama adalah reaksi perpindahan elektron dari logam Na ke atom oksigen yang berada dekat lubang kationik. Atom oksigen yang memiliki jumlah elektron yang lebih banyak akan mempunyai kemampuan donor elektron yang lebih tinggi dan mempunyai sifat kebasaaan yang tinggi pula. Semakin banyak atom oksigen yang bermuatan -2, maka sifat kebasaaan katalis akan semakin tinggi. Perpindahan elektron juga terjadi melalui pengikatan ion Na⁺ ke gugus OH yang berada di permukaan, sesuai dengan reaksi kedua dan ketiga [5].

Reaksi katalisis isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol menghasilkan campuran isomer *cis* dan isomer *trans*. Isomer *trans* lebih stabil secara termodinamik dan terbentuk pada suhu rendah, sedangkan isomer *cis* kurang stabil dan terbentuk pada suhu lebih tinggi. Katalis padatan superbasa γ -Al₂O₃/NaOH/Na telah dibuktikan memiliki aktivitas selektivitas katalitik yang sangat baik untuk reaksi dan selektivitas katalitik yang sangat baik untuk reaksi isomerisasi, khususnya isomerisasi ikatan rangkap dari olefin [1,6-9].

Tabel 1. Hasil perolehan alumina dari kaolin

	γ -Al ₂ O ₃ (g)	η -Al ₂ O ₃ (g)
Kaolin	240,00	240,00
AlCl ₃ .XH ₂ O	145,30	193,20
Al ₂ O ₃	21,61	24,67
Persentase hasil (%)	9,00	10,28

Tabel 2. Data 2 θ dari γ -Al₂O₃, η -Al₂O₃ dibandingkan dengan γ -Al₂O₃ E.Merck

2 θ (JCPDS)		2 θ		
γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ (E.Merck)
66,76	66,76	67,17	67,53	67,03
45,79	46,03	45,83	45,13	45,77
37,60	37,44	37,03	38,03	37,37

Tabel 3 : Hasil adsorpsi uap NH₄OH dan H₂SO₄ pada alumina

	γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃
NH ₄ OH yang teradsorpsi (mmol/g)	8,00	6,57
H ₂ SO ₄ yang teradsorpsi (mmol/g)	23,98	12,14

Tabel 4 : Sifat permukaan alumina dan padatan superbasa

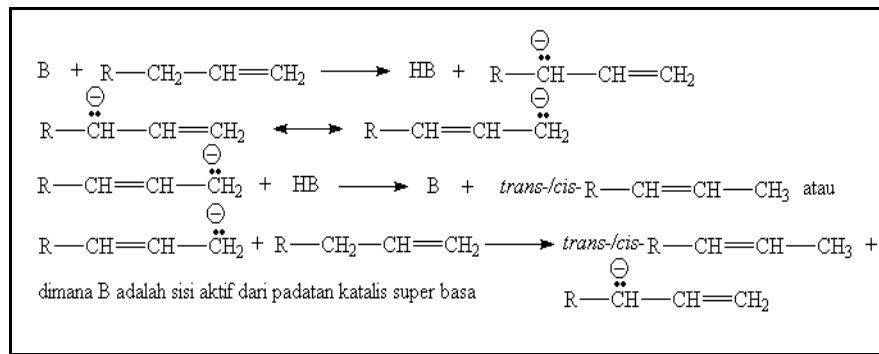
	Luas Permukaan (m ² /g)	Volum Pori Total (cm ³ /g)	Ukuran Pori Rata-rata (Å)
γ -Al ₂ O ₃	118,80	4,209 x 10 ⁻²	7,085
γ -Al ₂ O ₃ (E.Merck)	130,70	4,612 x 10 ⁻²	7,057
η -Al ₂ O ₃	201,60	7,610 x 10 ⁻²	7,550
γ -Al ₂ O ₃ /NaOH/Na	32,96	1,150 x 10 ⁻²	6,979
γ -Al ₂ O ₃ /NaOH/Na (E.Merck)	16,04	0,565 x 10 ⁻²	7,045
η -Al ₂ O ₃ /NaOH/Na	66,87	2,403 x 10 ⁻²	7,186

Mekanisme reaksi isomerisasi dibedakan berdasarkan reaksi dengan pusat aktif yang memiliki kemampuan donor satu electron yang berlangsung melalui senyawa radikal sebagai zat antara, sedangkan pusat aktif yang memiliki kemampuan donor dua elektron berlangsung melalui pembentukan karbanion [8]. Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol dengan padatan superbasa dapat dilihat pada Gambar 2.

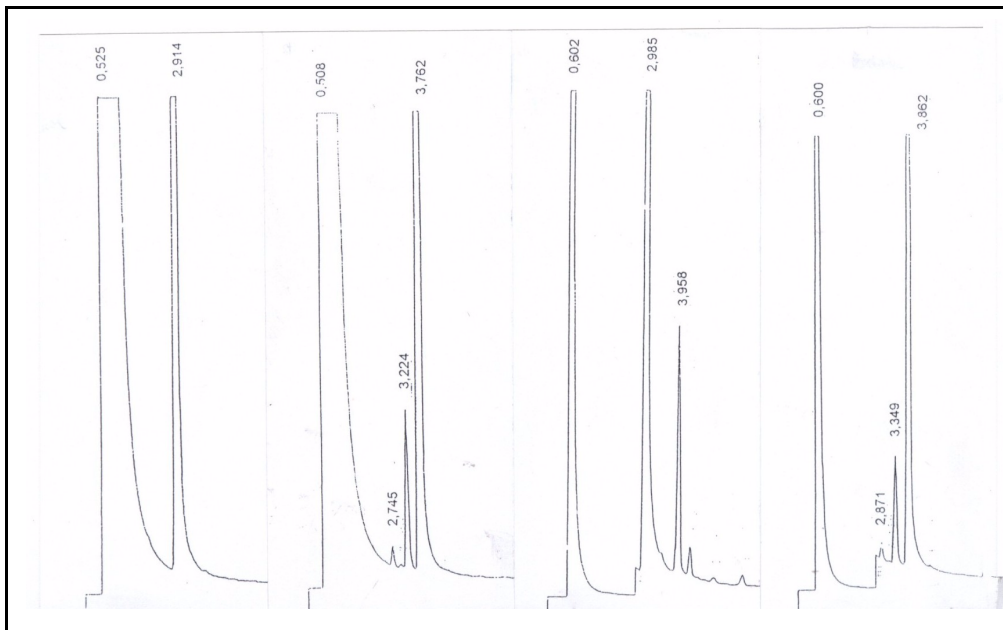
Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan terdapat dalam bentuk campuran *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol. Dari kromatogram yang terdapat pada Gambar 3 ditunjukkan bahwa minyak gagang cengkeh yang digunakan pada reaksi ini, tidak mengandung *cis*-isoeugenol, tetapi setelah reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 10°C, waktu reaksi 9 jam dengan katalis padatan superbasa γ -Al₂O₃/NaOH/Na sebanyak 2 g dan minyak gagang cengkeh 25 mmol, kromatogram menunjukkan puncak *cis*-isoeugenol pada waktu retensi, $t_r = 3,349$ menit. Kandungan *trans*-isoeugenol lebih besar dibandingkan dengan *cis*-isoeugenol dengan persentase masing-masing produk adalah 64,42% *trans*-isoeugenol dan 6,11% *cis*-isoeugenol. Total isoeugenol yang diperoleh dalam penelitian ini, lebih kecil dari total isoeugenol yang diperoleh Aristiteka [10], yang melakukan reaksi isomerisasi pada suhu 50°C dengan padatan superbasa 3 g dan minyak cengkeh 55 mmol. Presentase konversi produk *trans*-isoeugenol yang diperoleh adalah 13,5% dan 79% *cis*-isoeugenol. Hasil ini sesuai dengan kondisi suhu reaksi yang lebih rendah akan menghasilkan isomer *trans* yang lebih stabil secara termodinamika.

Hasil penelitian yang dilakukan untuk membandingkan aktivitas 3 macam padatan superbasa menunjukkan bahwa γ -Al₂O₃ (E.Merck)/NaOH/Na dan η -Al₂O₃/NaOH/Na tidak menunjukkan aktivitas pembentukan *trans*-isoeugenol yang berarti.

Reaksi oksidasi isoeugenol dilakukan langsung dengan produk hasil isomerisasi eugenol menggunakan oksidator KMnO₄. Reaksi oksidasi ini berlangsung dalam fase organik, sehingga untuk membawa oksidator KMnO₄ ke fase organik dibutuhkan katalis transfer fase [18]-crown ether-6. Katalis ini dipilih, karena



Gambar 2. Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol

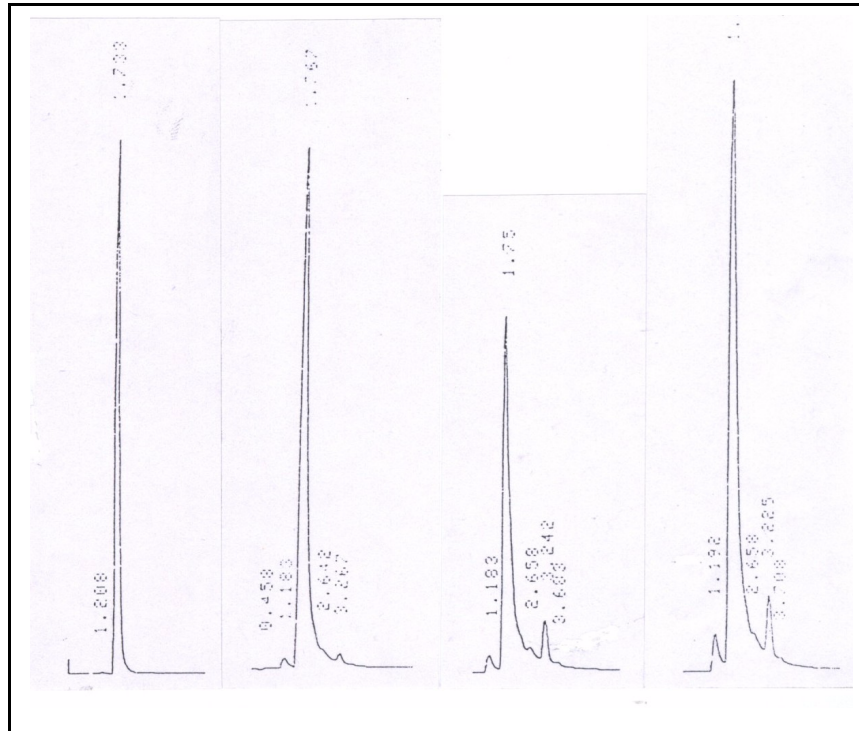


Gambar 3 : Kromatogram eugenol murni ; isoeugenol ; minyak gagang cengkeh dan produk isomerisasi

Keterangan:

t _R	Identifikasi Puncak	t _R	Identifikasi Puncak	t _R	Identifikasi Puncak	t _R	Identifikasi Puncak
0,525	Etanol (pelarut)	0,508	Etanol (pelarut)	0,602	Etanol (pelarut)	0,600	Etanol (pelarut)
2,914	Eugenol	2,745	Eugenol	2,985	Eugenol	2,871	Eugenol
		3,224	<i>cis</i> -Isoeugenol			3,349	<i>cis</i> -Isoeugenol
		3,762	<i>trans</i> -Isoeugenol	3,958	<i>trans</i> -Isoeugenol	3,862	<i>trans</i> -Isoeugenol

diameter rongga [18]-crown ether-6 (2,60-3,20 Å) sesuai dengan jari-jari ion K⁺ (2,66 Å). Kemampuan oksidasi KMnO₄ tergantung pada kondisi reaksi, seperti suasana asam, basa atau netral. Hasil analisis kromatografi gas berdasarkan waktu retensi (t_R) memperoleh nilai t_R = 1,733 menit untuk standar vanili, t_R = 1,767 menit, t_R = 1,75 menit dan t_R = 1,792 menit untuk masing-masing hasil reaksi pada suasana asam, basa dan netral (Gambar 4). Rendemen hasil reaksi oksidasi isoeugenol ini sangat kecil, yaitu 0,021% dalam suasana asam, 0,015% dalam suasana basa dan 0,028% dalam suasana netral.



Gambar 4.

Kromatogram standar vanili dan kromatogram produk reaksi oksidasi isoeugenol dalam suasana asam, basa dan netral

Keterangan:

	Waktu retensi (t _R)	Luas area
Vanili standar	1,733 menit	489524
Suasana asam	1,767 menit	906700
Suasana basa	1,750 menit	642984
Suasana netral	1,792 menit	1213631

4. Kesimpulan dan Saran

- Kaolin dapat dijadikan bahan baku untuk pembuatan alumina, γ -Al₂O₃ dan η -Al₂O₃ yang berguna sebagai katalis maupun penyangga katalis. Persentase hasil perolehan alumina yang rendah dapat ditingkatkan dengan memakai konsentrasi asam yang lebih tinggi dan waktu refluks yang lebih lama. Kemampuan katalisis yang lebih baik mungkin dapat diperoleh dengan menggunakan asam HNO₃ untuk mengambil alumina dari kaolin
- Padatan superbasa γ -Al₂O₃/NaOH/Na menunjukkan aktivitas katalisis yang lebih baik dari η -Al₂O₃/NaOH/Na maupun dari γ -Al₂O₃ (E. Merck)/NaOH/Na pada kondisi reaksi isomerisasi : suhu 10°C dan waktu reaksi 9 jam untuk 25 mmol minyak gagang cengkeh per 2 g katalis. Reaksi isomerisasi ini masih perlu dilakukan pada suhu yang lebih tinggi untuk mendapatkan konversi produk *cis*-isoeugenol yang lebih dominan, sehingga dapat diketahui isomer *cis* atau *trans* yang lebih mudah dioksidasi menjadi vanili.
- Penggunaan katalis transfer fase dengan oksidator KMnO₄ mungkin kurang cocok untuk reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanili, sehingga perlu dicari katalis lain yang mampu berperan mempercepat melakukan reaksi oksidasi terhadap ikatan rangkap (*cleavage oxidation*) di dalam senyawa olefina.

Daftar Acuan

- [1] G. Suzukamo, M. Fukao, M. Minobe. Chem. Lett. (1987) 585.
- [2] D.S. Maciver, H.H. Tobin, R.T. Barth. J. Catal. 2 (1963) 485.
- [3] W.D. Zhu, A.N. Ko. J. Chin. Chem. Soc. 47 (2000) 1237.
- [4] K. Tanaka, H. Yanashima, M. Minobe, G. Suzukamo. App. Surf. Sci. 121/122 (1997) 461.
- [5] S. Malinowski, In: B. Imelik (Ed.) Catalysis by Acids and Bases, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1985, p.57.
- [6] H. Hattori, In: M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchele, D. Duprez, G. Perot, C. Montassier, Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III, Stud. Surf. Sci. Catal., vol.78, Elsevier, Amsterdam, 1997, p.35
- [7] K. Tanabe, In: B. Imelik (Ed.) Catalysis by acids and bases, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1985, p.1
- [8] J. Kijeski, R. Hombek, J. Catal. 167 (1997) 503
- [9] J.H. Zhu, Y. Chun, Y. Wang, Q.H. Xu, Materials Lett. 33 (1997) 207
- [10] R. Aristetika, Karya Utama Sarjana, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Indonesia, Depok, 2000.