

Studi Mekanisme Reaksi Oligomerisasi Gliserol Menggunakan Metode *Ab Initio*

Mechanism Study of the Glycerol Oligomerization Reaction using *Ab Initio* Method

Muhammad Yusuf

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Medan, Medan-Indonesia

*Korespondensi: yusuf.6423@gmail.com

Abstrak: Studi mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol dilakukan untuk memperoleh produk diglislerol yang paling mungkin berdasarkan energi teroptimasinya. Studi mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol pada penelitian ini mengikuti rute SN₂ menggunakan software *HyperChem*, metode *ab initio*, dan basis set 6-31G*. Berdasarkan hasil perhitungan mekanisme reaksi, tingkat energi interaksi katalis basa (NaOH) dengan gliserol pada posisi α maupun β -gliserol anionik adalah sama (529,38 kJ/mol). Hasil ini menunjukkan bahwa pada tahap interaksi katalis basa (NaOH) dengan gliserol pada posisi α maupun β -gliserol anionik memiliki peluang yang sama untuk terbentuk. Sementara, berdasarkan hasil perhitungan produk diglislerol diperoleh bahwa $\alpha\alpha'$ -diglislerol linear lebih mungkin terbentuk disebabkan tingkat energinya yang paling rendah (-0,19 kJ/mol) dibandingkan $\alpha\beta$ -diglislerol bercabang dan $\beta\beta'$ -diglislerol bercabang. Hasil ini menunjukkan bahwa pada tahap serangan cepat gliserol pada karbon dari gliserol kedua akan lebih mudah terbentuk jika produknya adalah $\alpha\alpha'$ -diglislerol linear. Tahap selanjutnya adalah pembentukan triglislerol linear dari $\alpha\alpha'$ -diglislerol linear dimana selisih energinya dengan gliserol adalah sebesar 6,83 kJ/mol.

Kata kunci: *ab initio*, diglislerol, *HyperChem*, oligomerisasi

Abstract: The mechanism study of the glycerol oligomerization reaction was performed to obtain the most possible diglycerol product based on its optimized energy. The mechanism study of the glycerol oligomerization reaction has been investigated regarding to SN₂ type route with using *HyperChem* computer software, *ab initio* method, and 6-31G* basis set for all atom. Based on the computational calculation results, the energy level of the interaction between base catalyst (NaOH) with glycerol was similar in the α or β -anionic glycerol position (529.38 kJ/mol). These results indicate the interaction of base catalyst (NaOH) with glycerol in the α or β -anionic glycerol position shows same possibility energetically favored. However, based on the computational calculation of diglycerol product, $\alpha\alpha'$ -linear diglycerol more possible formed than $\alpha\beta$ -branched diglycerol and $\beta\beta'$ -branched diglycerol due to its lowest energy (-0.19 kJ/mol). These results show that the fast attack of polarized glycerol to a carbon of a second glycerol will easier develop when the product is a $\alpha\alpha'$ -linear diglycerol. The next step is formation of linear triglycerol from $\alpha\alpha'$ -linear diglycerol which the difference of energy with glycerol is 6.83 kJ/mol.

Keywords: *ab initio*, diglycerol, *HyperChem*, oligomerization

PENDAHULUAN

Meningkatnya penggunaan biodiesel sebagai pengganti petroleum yang disebabkan semakin menipisnya cadangan minyak bumi, mendorong berbagai peneliti untuk meningkatkan nilai tambah gliserol hasil samping biodiesel yang bersumber dari minyak kelapa sawit mentah (CPO). Setiap ton produksi biodiesel menghasilkan 100 kg gliserol dengan nilai ekonomis rendah (Sivaiah *et al.*, 2012). Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian mengenai gliserol sehingga nilai ekonomisnya meningkat.

Beberapa peneliti telah mengembangkan gliserol menjadi poliglislerol yang digunakan untuk berbagai keperluan karena sifatnya yang tidak beracun, mudah diperoleh dan

merupakan senyawa yang mudah terurai (Gholami *et al.*, 2014). Penggunaan poliglislerol sebagaimana telah diketahui adalah sebagai bahan kosmetik, pengemulsi, pelumas, medis, plastik (Taghizadeh *et al.*, 2013), dan kemasan yang dapat terdegradasi. Poliglislerol juga telah dapat menggantikan fungsi dari polietilen glikol karena sifatnya yang biokompatibel dan multifungsi (Thomas *et al.*, 2014).

Gliserol dari hasil samping pabrik biodiesel juga telah dikembangkan untuk menggantikan pemlastis yang bersifat racun, menimbulkan kanker, dan tidak dapat terurai di alam. Pemlastis tersebut adalah poliglislerol asetat dan poliglislerol akrilat yang digunakan sebagai bahan pemlastis pada matriks PVC.

Berdasarkan analisis gugus fungsi menggunakan FT-IR, telah terlihat adanya gugus karbonil yang merupakan gugus spesifik untuk ester dan memberikan informasi bahwa poligliserol asetat telah terbentuk (Wirjosentono dkk., 2007). Campuran pemlastis poligliserol asetat dengan matriks PVC juga memperlihatkan terjadinya penyebaran pemlastis pada matriks PVC (Yusuf, 2008). Sementara berdasarkan analisis uji tarik, kemuluran, dan DTA memperlihatkan bahwa campuran pemlastis PG akrilat-DOP merupakan pemlastis yang lebih baik pada matriks PVC dibandingkan dengan pemlastis PG akrilat, PG asetat, dan DOP (Yusuf, 2016).

Selain uji fisik, telah dilakukan juga uji toksisitas dari poligliserol asetat dengan pengamatan LD₅₀ menggunakan hewan mencit. Hasil uji toksisitas menunjukkan bahwa poligliserol asetat dan DOP termasuk bahan pemlastis dengan kategori tidak toksik. Namun dalam waktu yang lama, pemlastis komersil seperti DOP dapat menyebabkan penyakit kanker dan penyakit lainnya yang dapat berpengaruh pada kesehatan manusia (Yusuf, 2010).

Reaksi polimerisasi gliserol terjadi karena adanya kondensasi atau dehidrasi diantara dua molekul gliserol gugus α -hidroksil menghasilkan ikatan eter antara molekul dan dibebaskan air. Reaksi polimerisasi gliserol menggunakan katalis kemudian dipanaskan pada temperatur tinggi. Beberapa katalis yang pernah digunakan adalah katalis kalsium heterogen oksida (Gholami *et al.*, 2015), Li – Mg/ SBA-15 (Admiral & Abdullah, 2014), natrium karbonat (Bookong *et al.*, 2015), logam oksida turunan MgFe hidrotalkit (Urbaneja *et al.*, 2014), kalium metoksida dan kalium hidroksida (Ionescu & Petrovic, 2010), *green carbon* (Kannan *et al.*, 2014), litium zeolit Y (Ayoub *et al.*, 2014), dan asam basa logam alkali (Sivaiah *et al.*, 2012).

Poligliserol yang dihasilkan menggunakan katalis melewati tahapan dimerisasi gliserol yang kemudian menghasilkan digliserol linear, bercabang, dan siklik (Martin & Richter, 2011; Krisnandi *et al.*, 2008). Untuk menentukan kestabilan produk digliserol berdasarkan energinya dapat ditentukan dengan perhitungan komputasi. Pemodelan kimia komputasi dapat membantu para kimiawan untuk mendesain awal proses reaksi sintesis, mempelajari mekanisme reaksi,

melakukan simulasi reaksi dalam komputer, dan menentukan sifat-sifat dari molekul pereaksi maupun produk yang dihasilkan. Sedangkan kimia komputasi adalah cabang ilmu kimia yang menggunakan hasil kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya termasuk selisih energi, frekuensi getaran, dan besaran spektroskopi (Priyanto, 2005).

HyperChem adalah salah satu software berbasis komputasi kimia yang dapat digunakan untuk menghitung mekanisme reaksi dan pemodelan molekul. Software HyperChem juga mampu menampilkan visualisasi dan animasi tiga dimensi hasil perhitungan kimia kuantum, mekanika dan dinamika. Selain itu, HyperChem juga mampu mengkaji konsep permukaan energi potensial dengan tiga metode perhitungan yaitu single point, optimasi geometri, dan dinamika molekul (Pranowo, 2000).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengkaji mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol menggunakan katalis NaOH. Mekanisme reaksi juga akan menggambarkan bagaimana interaksi molekul NaOH dengan gliserol serta perubahan energi yang terjadi selama reaksi berlangsung. Selain itu kajian mekanisme reaksi dapat memberikan gambaran produk digliserol (linear atau bercabang) yang paling mungkin terbentuk berdasarkan perhitungan energi teroptimasinya.

METODE

Bahan dan alat

Bahan yang digunakan pada perhitungan komputasi studi *ab initio* mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol menggunakan *software* HyperChem versi 8.0 untuk Windows 7 professional 64-bit. Basis set yang digunakan untuk menghitung adalah 3-21G dan 6-31G* untuk semua atom Na, C, O, dan H. Algoritma yang digunakan adalah *Polak-Ribiere (Conjugate Gradient)* dengan 32767 *maximum cycles*. Visualisasi hasil perhitungan dilakukan menggunakan perangkat lunak HyperChem versi 8.0 dan ChemDraw versi 8.0. Sedangkan alat yang digunakan adalah seperangkat komputer dengan spesifikasi Intel (R) core (TM) i3-4130T, 2,90 GHz (4CPUs) dan Memory 4098 MB RAM.

Perhitungan komputasi gliserol, keadaan antara, dan oligogliserol

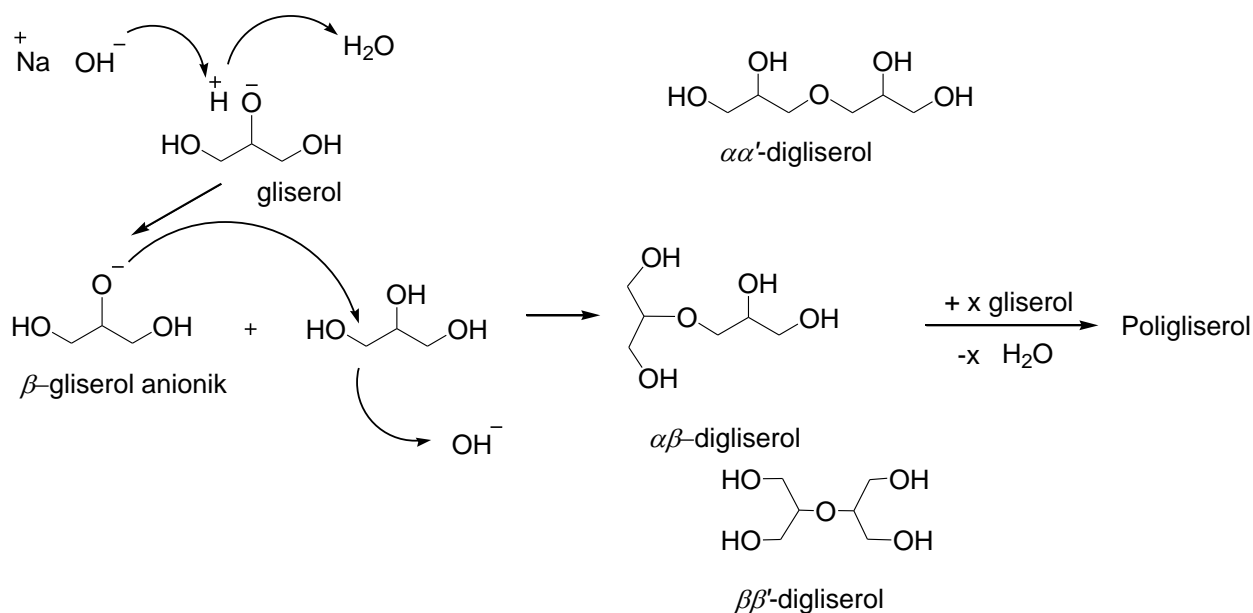
Perhitungan komputasi dilakukan untuk menghitung optimasi geometri gliserol, keadaan antara, dan oligogliserol. Perhitungan optimasi geometri untuk memperoleh energi minimum melalui beberapa tahapan yaitu:

1. Molekul sampel dimodelkan melalui *toolbar draw*. Kemudian dipilih dua kali atau memilih *default element* pada *menubar build* untuk memunculkan SPU. Selanjutnya dipilih atom-atom yang diinginkan dan menghubungkannya satu per satu untuk membentuk molekul. Untuk membuat ikatan rangkap ditekan dua kali pada ikatan.
2. Diubah gambar molekul dari 2D menjadi 3D dengan memilih menu *invoke model builder*. Setelah itu dihitung energi molekul dengan memilih menu *Setup, Ab-Initio* dan memilih basis set small (3-21G) atau medium (6-31G*).
3. Menu *compute* dipilih, kemudian *geometry optimization* untuk menghitung optimasi geometri. Nominal 32767 ditulis pada kotak dialog *maximum cycles*, dipilih *OK* dan ditunggu hingga *converged = yes* (tertera pada status bar).
4. Setelah semua energi hasil optimasi molekul diperoleh, grafik koordinat

reaksi vs energi digambar menggunakan software ChemDraw.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi oligomerisasi gliserol mengikuti rute SN2 dimana terjadi interaksi katalis basa NaOH dengan gliserol sehingga melemahkan salah satu ikatan OH pada gliserol dan meningkatkan karakter nukleofilik dari oksigen hidroksilnya. Tahap selanjutnya, terjadi serangan cepat gliserol pada karbondari gliserol kedua sehingga terbentuk ikatan eter antara molekul gliserol menghasilkan digliserol dan melepaskan air. Digliserol yang terbentuk menghasilkan tiga kemungkinan struktur yaitu (1) digliserol linear yaitu $\alpha\alpha'$ -digliserol. $\alpha\alpha'$ -Digliserol terjadi apabila ikatan eter yang terbentuk berada pada posisi α dan α' gliserol pertama dan kedua. (2) digliserol bercabang yaitu $\alpha\beta$ -digliserol dan $\beta\beta'$ -digliserol. $\alpha\beta$ -Digliserol terjadi apabila ikatan eter yang terbentuk berada pada posisi α dan β' -gliserol pertama dan kedua. Sedangkan $\beta\beta'$ -digliserol terjadi apabila ikatan eter yang terbentuk berada pada posisi β dan β' -gliserol pertama dan kedua dan (3) digliserol siklik. Pada penelitian ini hanya dilakukan perhitungan digliserol linear dan bercabang. Reaksi pembentukan digliserol linear dan bercabang ditunjukkan pada Gambar 1.



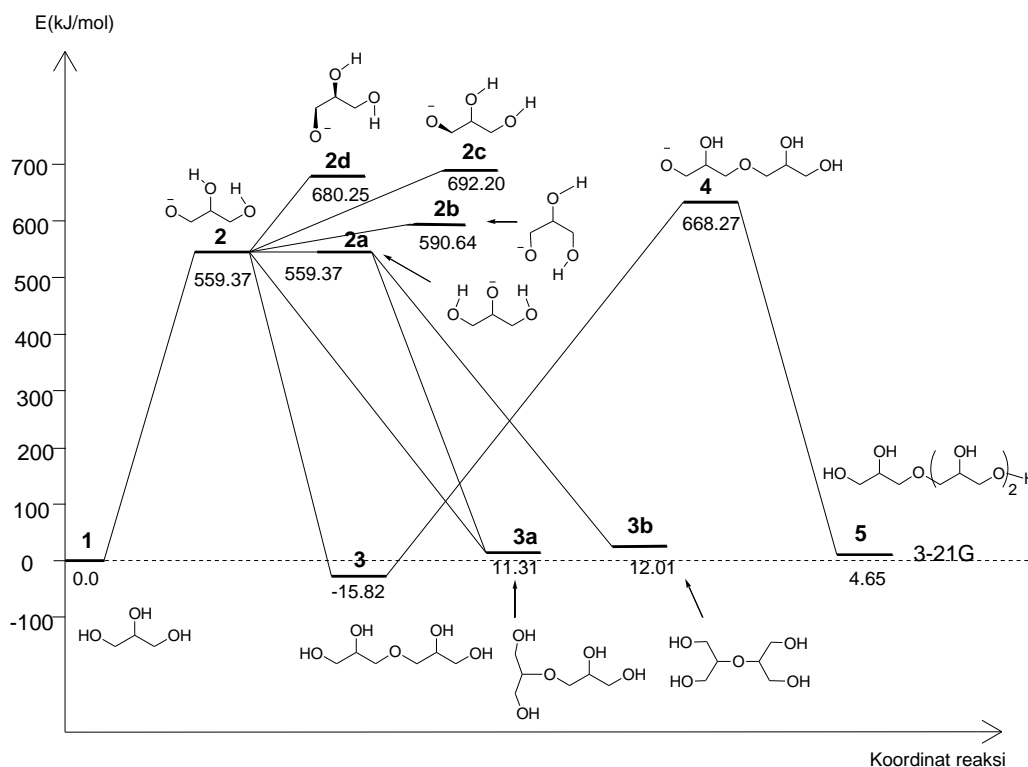
Gambar 1. Dimerisasi gliserol linear dan bercabang (Martin&Richter, 2011)

Perhitungan mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol dilakukan untuk memperoleh usulan struktur molekul digliserol yang paling stabil berdasarkan hasil perhitungan energi optimasinya. Hasil perhitungan mekanisme reaksi keadaan antara oligomerisasi gliserol disajikan pada Tabel 1, dimana setiap molekul gliserol,

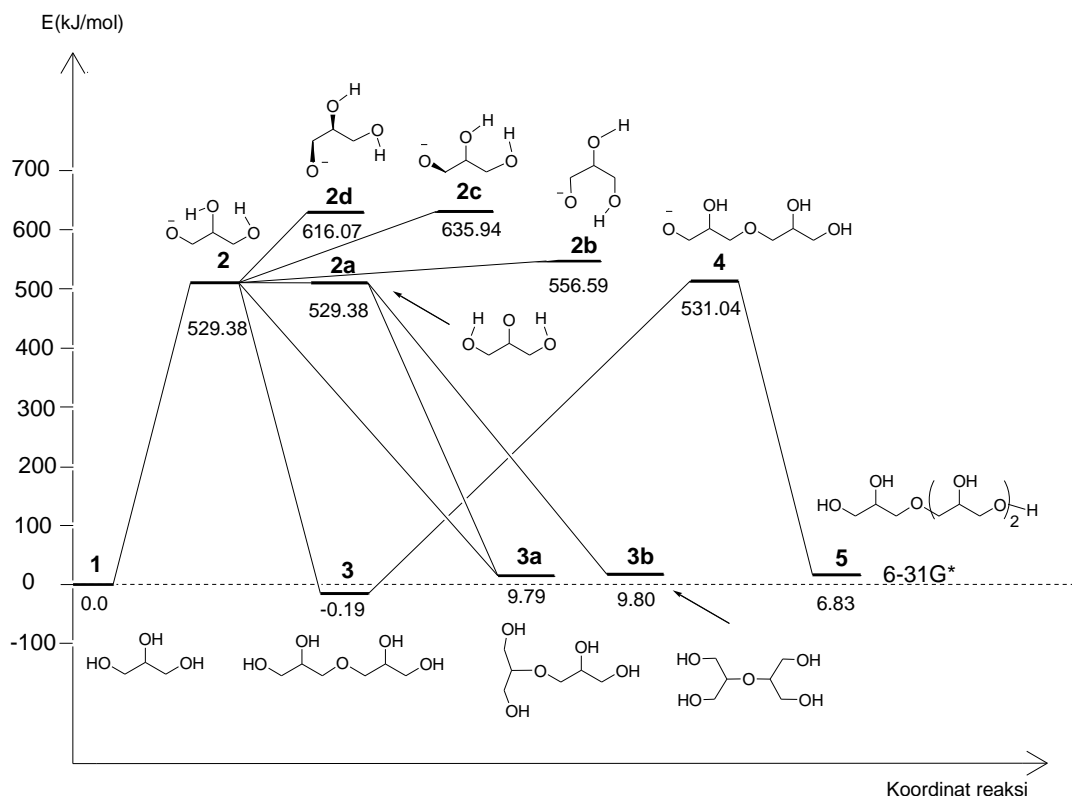
gliserol anionik, digliserol, digliserol anionik dan trigliserol memiliki jumlah molekul yang sama sehingga energi totalnya dapat dibandingkan. Berdasarkan energi elektronik molekul- molekul zat antara yang disajikan pada Tabel 1, maka disusunlah tingkat-tingkat energi seperti ditunjukkan pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Tabel 1. Energi teroptimasi keadaan antara oligomerisasi gliserol

No	Senyawa	kode	3-21G		6-31G*	
			kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
1	NaOH		-148009.9667		-148890.7579	
2	Na ⁺		-100824.3054		-101442.7421	
3	H ₂ O		-47430.9091		-47697.4669	
4	gliserol (zero point)	1	-213929.2944	0.00	-215119.7102	0.00
5	α -gliserol anionik	2	-213550.3540	559.37	-214743.7333	529.38
6	β -gliserol anionik	2a	-213550.3538	559.37	-214743.7333	529.38
7	α -gliserol anionik	2b	-213542.8814	590.64	-214737.2315	556.59
8	α -gliserol anionik	2c	-213518.6076	692.20	-214718.2649	635.94
9	α -gliserol anionik	2d	-213521.4624	680.25	-214723.0146	616.07
10	$\alpha\alpha'$ -digliserol	3	-380431.4617	-15.82	-382541.9998	-0.19
11	$\alpha\beta$ -digliserol	3a	-380424.9765	11.31	-382538.6388	9.79
12	$\beta\beta'$ -digliserol	3b	-380424.8094	12.01	-382536.5298	9.80
13	$\alpha\alpha'$ -digliserol anionik	4	-380022.7108	668.27	-382165.5798	531.04
14	trigliserol	5	-546924.9531	4.65	-549962.5634	6.83



Gambar 2. Perhitungan Usulan Mekanisme Reaksi Oligomerisasi Gliserol dengan Basis Set 3-21G.

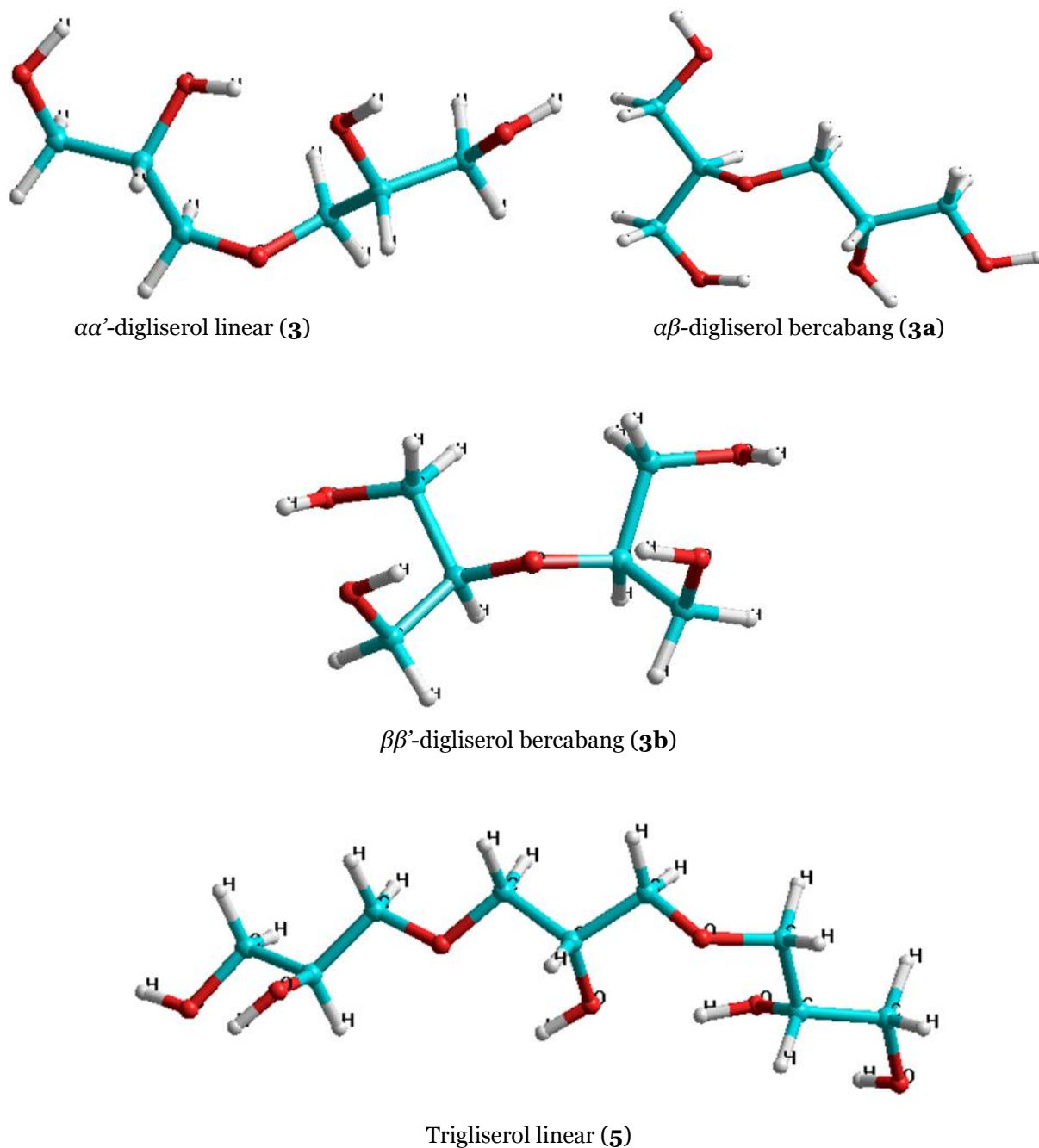


Gambar 3. Perhitungan Usulan Mekanisme Reaksi Oligomerisasi Gliserol dengan Basis Set 6-31G*.

Perhitungan komputasi dilakukan dengan menggunakan dua basis set yang berbeda yaitu 3-21G dan 6-31G*. Profil energi yang dihasilkan memiliki kesamaan antara basis set 3-21G dan 6-31G* seperti disajikan pada Gambar 2 dan Gambar 3. Akan tetapi hasil perhitungan menggunakan basis set 6-31G* menghasilkan tingkat energi yang lebih akurat dibandingkan 3-21G sehingga hasil perhitungan menggunakan basis set 3-21G pada perhitungan ini hanya digunakan sebagai pembandingan.

Berdasarkan perhitungan mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol menggunakan basis 6-31G*, tingkat energi interaksi katalis basa (NaOH) dengan gliserol memiliki kesamaan pada posisi α maupun β -gliserol anionik (**2** dan **2a**) yaitu sebesar 529,38 kJ/mol. Hasil ini menunjukkan bahwa peluang terbentuknya keadaan antara struktur α -gliserol anionik maupun β -gliserol anionik adalah sama. Tahap selanjutnya adalah terjadinya serangan cepat gliserol anionik pada karbondari gliserol kedua sehingga terbentuk ikatan eter antara molekul gliserol

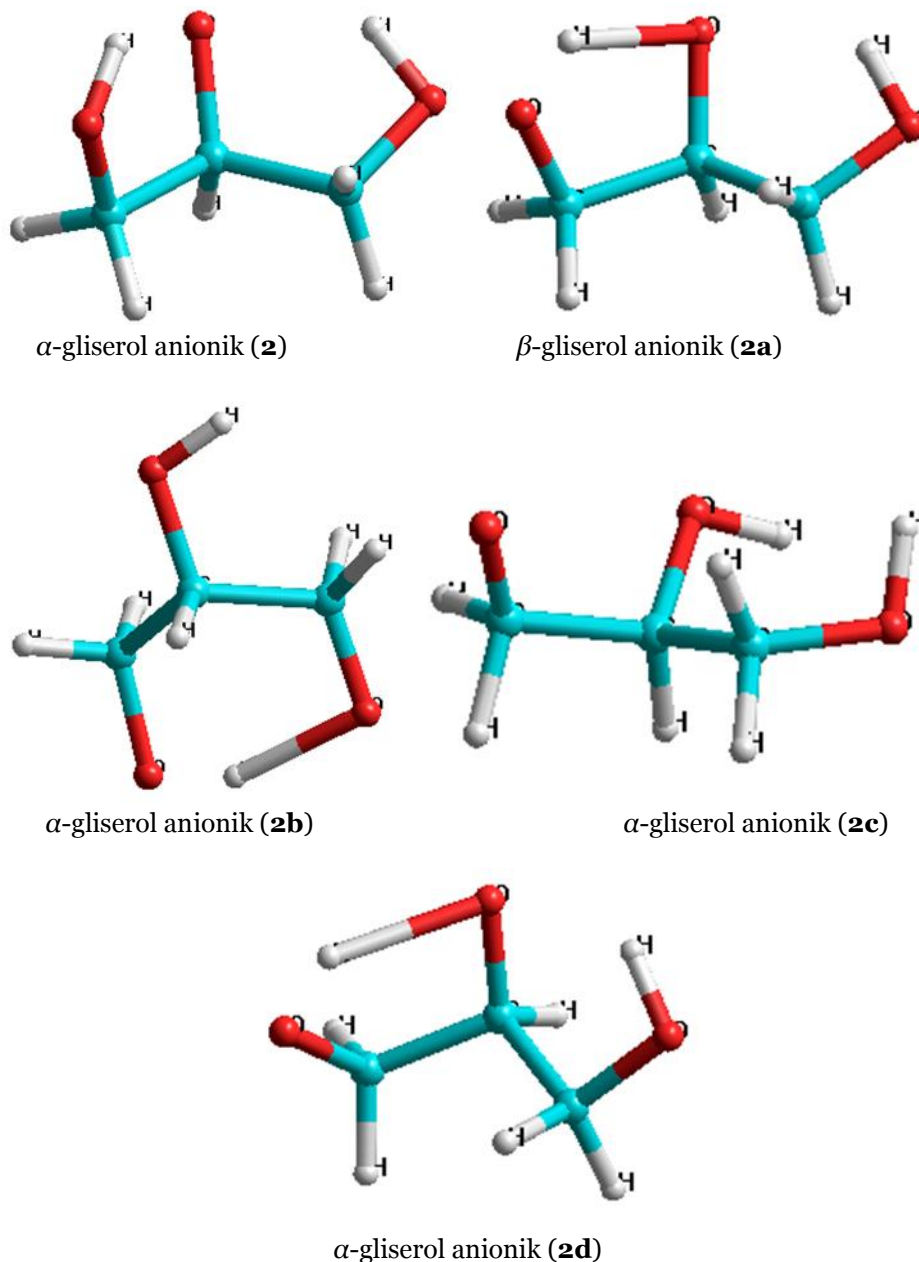
dan menghasilkan digliserol. Berdasarkan perhitungan komputasi, tingkat energi produk $\alpha\alpha'$ -digliserol linear (-0,19 kJ/mol) lebih rendah dibandingkan dengan $\alpha\beta$ -digliserol bercabang dan $\beta\beta'$ -digliserol bercabang (9,79 kJ/mol dan 9,80 kJ/mol). Hasil ini menunjukkan bahwa produk digliserol yang paling mungkin terbentuk adalah $\alpha\alpha'$ -digliserol linear (**3**), kemudian $\alpha\beta$ -digliserol bercabang (**3a**) dan $\beta\beta'$ -digliserol bercabang (**3b**). Setelah digliserol terbentuk akan terjadi lagi interaksi katalis NaOH dengan digliserol sehingga meningkatkan karakter nukleofilik dari oksigen hidroksilnya. Selanjutnya terjadi serangan cepat digliserol pada karbon dari gliserol kedua sehingga terbentuk ikatan eter antara molekul gliserol dan digliserol menghasilkan trigliserol. Pada penelitian ini hanya dihitung trigliserol linear dengan selisih energi terhadap gliserol sebesar 6,83 kJ/mol. Reaksi polimerisasi gliserol akan terus terjadi sampai interaksi antara gliserol dengan NaOH terhenti. Struktur teroptimasi dari digliserol dan trigliserol disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur teroptimasi dari diglisierol dan triglisierol.

Struktur α -glisierol anionik yang lain juga dihitung menggunakan basis set 6-31G* dengan tujuan untuk mengetahui glisierol anionik yang paling mungkin terbentuk. Berdasarkan hasil perhitungan, molekul α -glisierol anionik **2b**, **2c**, dan **2d** memiliki energi yang lebih tinggi (556,59 kJ/mol, 635,94 kJ/mol, dan 616,07 kJ/mol)

dibandingkan α -glisierol anionik **2** dan β -glisierol anionik **2a** (529,38 kJ/mol) sehingga interaksi katalis basa NaOH dengan glisierol akan lebih mungkin terjadi jika keadaan antara yang terbentuk adalah α -glisierol anionik **2** dan β -glisierol anionik **2a**. Struktur teroptimasi dari glisierol anionik disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur teroptimasi dari gliserol anionik.

Penelitian mengenai perhitungan studi mekanisme reaksi dimerisasi gliserol telah pernah dilaporkan oleh Krisnandi *et al.* (2008) menggunakan metode *density functional theory* (DFT). Produk yang paling mungkin terbentuk berdasarkan energi teroptimasinya adalah $\alpha\alpha'$ -digliserol linear (**3**), kemudian $\alpha\beta$ -digliserol bercabang (**3a**) dan $\beta\beta'$ -digliserol bercabang (**3b**) dengan perbandingan 4:2:1. Hasil ini sesuai dengan hasil perhitungan pada penelitian ini yang dilakukan menggunakan metode *ab initio*

dimana produk yang paling mungkin terbentuk adalah $\alpha\alpha'$ -digliserol linear (**3**).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil perhitungan komputasi menggunakan metode *ab initio* dan basis set 6-31G* diperoleh beberapa kesimpulan, yaitu: (1) profil energi usulan mekanisme reaksi oligomerisasi gliserol menggunakan basis set 3-21G dan 6-31G* adalah sama. (2) Peluang terbentuknya keadaan antara molekul α -gliserol anionik dan β -gliserol anionik adalah sama disebabkan tingkat energinya juga sama

(529,38 kJ/mol). (3) Produk digliserol yang paling mungkin terbentuk adalah $\alpha\alpha'$ -digliserol linear disebabkan tingkat energinya yang paling rendah (-0,19 kJ/mol) dibandingkan $\alpha\beta$ -digliserol bercabang dan $\beta\beta'$ -digliserol bercabang. (4) Produk trigliserol linear yang dibentuk dari $\alpha\alpha'$ -digliserol linear dan gliserol memiliki selisih energi dengan gliserol sebesar 6,83 kJ/mol.

DAFTAR PUSTAKA

- Admiral, A., & Abdullah, A.Z. (2014). Shape selectivity effects in etherification of glycerol to diglycerol isomers in a solvent-free reaction system by Li-Mg/SBA-15 catalyst, *Catal. Lett*, 144: 211 – 215.
- Ayouba, M., Abdullah, A.Z., Ahmad, M., & Sultan, S. (2014). Performance of lithium modified zeolite Y catalyst in solvent-free conversion of glycerol to polyglycerols. *J. Taibah Univ. for Science*, 8:231–235.
- Bookong, P., Ruchirawat, S., & Boonyarattanakalin, S. (2015). Optimization of Microwave-assisted Etherification of Glycerol to Polyglycerols by Sodium Carbonate as Catalyst. *Chemical Engineering J*, 275:253-261.
- Gholami, Z., Abdullah, A. Z., & Lee, K.T. (2015). Catalytic Etherification of Glycerol to Diglycerol over Heterogeneous Calcium-Based Mixed Oxide Catalyst: Reusability and Stability. *Chem. Eng. Commun*, 202(10):1397-1405.
- Gholami, Z., Abdullah, A. Z., & Lee, K.T. (2014). Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renew Sust Energ Rev* 39, p. 327–341.
- Ionescu, M., & Petrovic Z.S. (2010). High Functionality Polyether Polyols Based on Polyglycerol. *J. Cellular Plastics*, 46:223-237.
- Kannan, C., Jeyamalar, I. J., & Maybel, M.A.S. (2014). Green Catalytic Synthesis of Polyglycerol Over Green Carbon. *Int. J. Current Research*, 6(05):6588-6593.
- Krisnandi, Y.K., Eckelt, R., Schneider, M., Martin, A., & Richter, M. (2008) Glycerol Upgrading over Zeolites by Batch-Reactor Liquid-Phase Oligomerization: Heterogeneous versus Homogeneous Reaction. *ChemSusChem*, 835-844.
- Martin, A., & Richter, M. (2011). Oligomerization of glycerol- a critical review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 113:100–117
- Sivaiah, M.V., Manuel, S.R., Valange, S., & Barrault, J. (2012). Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catal. Today*, 198:305-313.
- Urbaneja, P.G., Sancho, C.G., Tost, R. M., Robles, J. M., Gonzalez, J.S., Lopez, A.J., & Torres, P.M. (2014). Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metaloxides derived from MgFe hydrotalcites. *Appl. Catal. A: General*, 470:199–207.
- Taghizadeh, A., Sarazin, P., Favis, B. D. (2013). High Molecular Weight Plasticizers in Thermoplastic Starch/ Polyethylene Blends, *J. Mater. Sci.*, 48:1799 – 1811.
- Thomas, A., Muller, S.S., & Frey, H. (2014). Beyond Poly(ethylene glycol): Linear Polyglycerol as a Multifunctional Polyether for Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Biomacromolecules*, DOI:10.1021/bm.5002608.
- Pranowo, H.D. (2000). Kimia Komputasi. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Priyanto, B. (2005). Irridasi Sitosin: Study Dehidrogenasi Dengan Kehadiran Radikal OH Menggunakan Program CPMD. Lapran Hasil Penelitian. Lapan.
- Wirjosentono, B., Herawan, T., Darnoko, Erningpraja, L., & Yusuf, M. (2007). Penyediaan Poligliserol Asetat dari Residu pabrik Biodiesel Sebagai Plastisiser Yang Tidak Beracun dan Bersahabat Bagi Lingkungan. *Jurnal PPKS*, 15(III). Medan.
- Yusuf, M. (2016). The Compatibility of Polyglycerol Acrylic as Plasticizer for Polyvinyl Chloride Matrix. *Jurnal Pendidikan Kimia*, 8(2):1-7.
- Yusuf, M. (2010). Microscopic (Histopathological) Test Plasticizers Polyglycerol Acetate and DOP Used as a Product in Plastic Plasticizers, Proceeding Seminar Himpunan Polimer Indonesia Sumut, ISBN , Pustaka Bangsa Press, Medan.
- Yusuf, M. (2008). Penggunaan Pemplastis Poligliserol Asetat Pada Matriks Polivinil Klorida. *J. Saintika*, 8(II).