

Penghasilan Estolida Berasaskan Asid Risinoleik-Oleik Menggunakan Mangkin Asid Polihetero (Production of Ricinoleic-Oleic Based Estolide Using Polyhetero Acid Catalyst)

NOR ASIKIN MOHAMAD NORDIN, AINOL HAYAH AHMAD NADZRI, NADIA FARHANA
JUMAT SALIMON* & MOHD AMBAR YARMO

ABSTRAK

Kajian mengenai penghasilan estolida berasaskan kepada asid risinoleik dan asid oleik telah dilakukan. Asid polihetero, asid 12-fosfotungstik dan asid silikotungstik telah digunakan sebagai mangkin dan tindak balas dilakukan pada suhu 60 atau 90°C, selama 10 atau 24 jam. Nisbah mol antara asid risinoleik dan asid oleik ialah 2:1 dan peratus berat mangkin terhadap reaktan adalah 5%. Spektrum FTIR produk estolida telah dibandingkan dengan produk tindak balas yang menggunakan mangkin homogen asid perklorik. Pembentukan estolida ditunjukkan dengan kehadiran tiga puncak baru pada 1733 cm⁻¹ untuk kumpulan berfungsi C=O ester, 967 cm⁻¹ untuk -CH=CH- trans dan 1177 cm⁻¹ untuk C-O-C. Spektrum FTIR yang serupa juga telah diperolehi untuk produk menggunakan mangkin homogen asid perklorik. Analisis LC-MS menunjukkan terbentuk tiga puncak baru monoestolida pada masa penahanan (Rt) 8.6 (m/z 577), 10.2 (m/z 559) dan 12.1 minit (m/z 561). Hasil kajian menunjukkan tindak balas kondensasi antara oleik-risinoleik dengan menggunakan asid perklorik, pepejal asid silikotungstik dan asid fosfotungstik sebagai mangkin berjaya menghasilkan estolida masing-masing dengan peratus hasil 70.2, 70.0 dan 60.8%.

Kata kunci: Asid oleik; asid risinoleik; estolida; tindak balas kondensasi

ABSTRACT

A study on the production of oleic and ricinoleic acids based estolide was carried out. Polyhetero acid of 12-phosphotungstic and silicotungstic acids have been used in the reactions at 60 or 90°C, for 10 or 24 h. The mole ratio of ricinoleic to oleic acids was 2:1 and weight percentage of catalyst to the reactant used was 5%. The FTIR spectrum of the estolide product was compared to reaction product using perchloric acid as homogeneous catalyst. The estolide formation was shown by the existence of three new peaks at 1733 cm⁻¹ for C=O ester, 967 cm⁻¹ for -CH=CH- trans and 1177 cm⁻¹ for C-O-C, respectively. The same FTIR spectrum pattern was observed for the reaction product using perchloric acid as homogeneous catalyst. The LC-MS analysis showed that the formation of three new monoestolide peaks at retention time (Rt) at 8.6 (m/z 577), 10.2 (m/z 559) and 12.1 min (m/z 561). The results showed that the condensation reaction between oleic-ricinoleic acids by using perchloric acid, solid acid silicotungstics and phosphotungstics acid as catalysts was successfully formed the estolides with yields percentages of 70.2, 70.0 and 60.8%, respectively.

Keywords: Condensation reaction; estolide; oleic acid; ricinoleic acid

PENGENALAN

Kegunaan minyak tumbuhan dalam industri bukan makanan adalah terhad kerana kandungan triasilgliserol yang terdiri daripada kumpulan berfungsi ester dan olefin. Bagi meluaskan kegunaannya dalam industri, pengubahsuaian terhadap struktur triasilgliserol boleh dilakukan iaitu dengan penambahan atom hetero, dijadikan bercabang atau penemuan ikatan tak tepu. Penemuan ikatan tak tepu pada struktur triasilgliserol atau asid lemak yang terdapat dalam minyak dapat memperbaiki kestabilannya terhadap pengoksidaan. Salah satu kaedah yang dapat dilakukan untuk mencapai matlamat yang telah dibincangkan adalah melalui tindak balas penghasilan estolida (Cermak et al. 2007). Estolida adalah nama generik kepada poliester oligomer yang terbentuk daripada hasil pengoksidaan atau tindak balas intermolekul atau kondensasi antara suatu

olefin atau ikatan gandadua daripada suatu asid lemak tak tepu (penerima) dengan oksigen daripada kumpulan hidroksil daripada suatu asid karboksilik atau suatu asid lemak yang lain (penderma). Bilangan pengoligomeran dinyatakan sebagai bilangan estolida (EN) yang ditakrifkan sebagai bilangan purata asid lemak yang ditambah kepada asid lemak yang lain.

Kumpulan berfungsi estolida dapat ditukar secara terus kepada estolida ester melalui tindak balas pengesteran dengan penambahan alkohol (Cermak et al. 2007). Estolida wujud secara semula jadi (Plattner et al. 1979) dan boleh juga disediakan daripada homopempolimeran hidroksi asid lemak (Delafield 1965; Modak 1965; Raynor et al. 1990) atau asid lemak tak tepu estolida yang mempunyai indeks kelikatan yang tinggi, stabil terhadap pengoksidaan dan mudah terbiodegradasi. Monoestolida dibentuk apabila

kumpulan asid karboksilik daripada suatu asid lemak dihubungkan kepada karbon tak tepu suatu asid lemak yang lain melalui ikatan ester. Poliester terbentuk apabila tiga, empat atau lebih asid lemak ditambah kepada unit estolida (Cermak & Isbell 2002; Harry-O'kuru et al. 2001).

Estolida yang disintesis daripada minyak tumbuhan ini digunakan dengan meluas sebagai bahan asas dalam pelbagai industri. Bahan ini penting dalam industri kosmetik, bahan penyalutan, bahan untuk mengawal kelikatan dalam pembuatan coklat, pengemulsifier untuk margerin, minyak asas dalam proses pematangan logam, penyerak pigmen dalam cat dan dakwat dan minyak bio-pelincir. Kebanyakan kajian sebelum ini melaporkan bahawa estolida yang disintesis daripada minyak tumbuhan atau asid lemak terbitan minyak tumbuhan menunjukkan prestasi yang amat baik pada suhu rendah dan stabil terhadap pengoksidaan berbanding dengan minyak pelincir sintetik dan petroleum (Cermak & Isbell 2002).

Pada masa sekarang, minyak pelincir yang berasaskan tumbuhan atau bio-pelincir mula digemari oleh pengguna kerana kurang mencemarkan alam sekitar. Kajian terdahulu tertumpu kepada penghasilan estolida dan terbitannya daripada asid oleik. Mangkin homogen asid telah banyak dikaji dalam penghasilan estolida. Berdasarkan kajian terdahulu penghasilan estolida daripada asid oleik, didapati asid sulfurik (H_2SO_4) menghasilkan 65% estolida, manakala asid perklorik ($HClO_4$) menghasilkan 76% estolida (Isbell & Kleiman 1994, 1996) Walau bagaimanapun, kaedah sintesis estolida yang menggunakan sistem mangkin homogen pada suhu tinggi mendatangkan beberapa masalah kepada estolida, contohnya warna yang gelap atau bau yang busuk. Akibatnya bahan estolida tersebut tidak sesuai digunakan dalam industri pemakanan dan minyak bio-pelincir. Kajian penghasilan estolida dengan menggunakan mangkin heterogen terlalu sedikit dilaporkan. Mangkin asid zeolit natural dilaporkan dapat menghasilkan estolida tetapi peratus hasil estolidanya agak rendah iaitu antara julat 20-26% (Erhan et al. 1993, 1995).

Kajian ini melaporkan sintesis sebatian estolida berasaskan kepada asid risinoleik-asid oleik dengan menggunakan mangkin heterogen asid 12- fosfotungstik hidrat ($H_3O_{40}PW_{12} \cdot xH_2O$) dan silikotungstik hidrat ($H_{40}SiW_{12} \cdot xH_2O$).

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN KIMIA

Asid risinoleik (80%) dan asid oleik (90%) diperoleh daripada Sigma-Aldrich. Asid perklorik (70%), asid 12-fosfotungstik hidrat dan silikotungstik hidrat diperoleh daripada Fluka. Semua bahan digunakan tanpa proses penulenan.

KAEDAH

Tindak balas kondensasi bermangkin menghasilkan estolida menurut kaedah Cermak et al. (2007) dilakukan

dengan sedikit pengubahsuaian. Tindak balas dilakukan dalam keadaan bervakum menggunakan reaktor Carousel yang terdiri daripada kelalang bulat berleher dua yang lengkap dengan 'Dean Stark' dan kondenser untuk refluks. Suhu tindak balas ditetapkan pada 90°C untuk mangkin heterogen asid 12-fosfotungstik hidrat dan silikotungstik hidrat dan 60°C untuk mangkin homogen asid perklorik. Masa tindak balas ialah selama 10 atau 24 jam. Campuran tindak balas mengandungi 3.040 gram asid risinoleik (ar) dan 1.466 gram asid oleik (ao) iaitu nibah mol antara asid risinoleik terhadap asid oleik ialah 2:1. Kuantiti mangkin heterogen asid 12-fosfotungstik hidrat (PTA) dan silikotungstik hidrat (STA) ialah 5% daripada jisim reaktan yang digunakan, manakala mangkin homogen asid perklorik yang digunakan ialah 2%.

Hasil tindak balas yang menggunakan mangkin asid pepejal PTA dan STA dituras bagi memisahkan mangkin daripada hasil dengan menggunakan corong turas dan kertas turas Whatman #1 manakala tindak balas yang dimungkinkan asid perklorik ditambah sedikit larutan kalium hidroksida dalam 90% etanol sehingga pH larutan hasil mencapai pH6-7. Seterusnya mendakan asid lemak yang terbentuk dituras menggunakan corong turas dan kertas turas Whatman #1. Hasil yang diperoleh daripada penurasan ditambah dengan natrium sulfat kontang untuk mengeringkan air. Seterusnya pelarut heksana dimasukkan ke dalam campuran hasil supaya tidak terlalu pekat. Sebatian hasil telah dianalisis menggunakan kaedah FTIR untuk kajian ke atas ikatan dan perubahan ikatan kimia. Jenama instrumen FTIR yang digunakan ialah Perkin Elmer Model GX 1605. Sampel disediakan menggunakan teknik cakera tertekan. Dalam teknik cakera tertekan, lebih kurang 0.005 g sampel dicampurkan dengan 0.5 g kalium bromida (KBr) kontang. Kemudian campuran itu ditumbuk dan dikisar dengan menggunakan lesung batu akik. Selepas itu, campuran yang homogen ini ditekankan di bawah 10000-15000 psi sehingga membentuk satu cakera lut sinar. Nombor gelombang direkodkan daripada julat 700 hingga 4000 cm^{-1} . Turus C18 fasa terbalik, Phenomenex Jupiter (saiz 250 mm \times 2.00 mm, 5 μ C18 300A) digunakan untuk pemisahan campuran hasil tindak balas. Parameter yang digunakan untuk pemisahan adalah kadar alir 2 mL/ min: 0 kepada 4 min 80% asetonitril, 20% aseton; 6 kepada 10 min 100%; aseton; 11 to 30 min 80% asetonitril dan 20% aseton. Drif tiub ELSD diletakkan pada 55°C dengan nebulizer pada 20 psi (138 kpa). Kadar alir N_2 ialah 2.0 filter per min (SLPM). Penentuan berat molekul estolida dilakukan menggunakan LC-MS(ToF) jenis Bruker Delton q-ToF.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Hasil estolida yang berbentuk bersifat likat dan berwarna coklat keperangan. Anggaran peratus hasil bagi setiap jenis mangkin ditunjukkan dalam Jadual 1.

Analisis spektroskopi inframerah adalah untuk memastikan kehadiran kumpulan ester yang menjadi komponen penting dalam sebatian ester estolida. Jadual 2 menunjukkan data puncak serapan bagi campuran

asid risinoleik dengan asid oleik tanpa mangkin (ar+ao tanpa mangkin) dibandingkan dengan tindak balas yang menggunakan mangkin homogen asid perklorik dan mangkin heterogen STA dan PTA.

Spektrum FTIR reaktan atau campuran ar+ao (tanpa mangkin) terdiri daripada puncak pada 2926 dan 2855 cm^{-1} untuk kumpulan C-H, 1714 cm^{-1} untuk kumpulan

C=O asid lemak, 724 cm^{-1} untuk kumpulan CH=CH *cis*. Ikatan gandadua berisomer *cis* biasanya terdapat dalam asid lemak tumbuhan (Isbell & Kleiman 1996). Spektrum hasil tindak balas yang menggunakan mangkin homogen asid perklorik dan mangkin heterogen PTA atau STA sama ada 10 atau 24 jam menunjukkan puncak yang sama dengan spektrum reaktan tetapi dengan penambahan tiga

JADUAL 1. Peratus hasil bagi tindak balas yang dimungkinkan oleh asid perklorik, STA dan PTA

Bil.	Jenis mangkin (*)	Peratus hasil (%)
1	HClO ₄ (10 j)	70.2
2	PTA (10 j)	70.0
3	PTA (24 j)	75.4
4	STA (10 j)	60.8
5	STA (24 j)	65.0

HClO₄ (10 j): mangkin 2% HClO₄ masa 10 jam
 PTA (10 j): mangkin 12-fosfotungstik hidrat, masa 10 jam
 PTA (24 j): mangkin 12-fosfotungstik hidrat, masa 24 jam
 STA (10 j): mangkin silikotungstik hidrat, masa 10 jam
 STA (24 j): mangkin silikotungstik hidrat, masa 24 jam

JADUAL 2. Data puncak serapan kumpulan berfungsi bagi reaktan (ao+ar) dan hasil tindak balas

Jenis sampel	Kumpulan	Nombor gelombang (cm^{-1})	Ciri-ciri
ar+ao (tanpa mangkin) PTA(10 j), PTA(24 j), STA(10 j), STA(24 j) 2% HClO ₄	C-H	2926 dan 2855	Medium alkana (regangan, puncak yang tajam)
PTA(10 j), PTA(24 j), STA(10 j), STA(24 j) 2% HClO ₄	C=O	1733	Kumpulan karbonil ester (puncak yang tajam)
ar+ao (tanpa mangkin) PTA(10 j), PTA(24 j), STA(10 j), STA(24 j) 2% HClO ₄	C=O	1714	Karbonil bagi asid lemak (puncak yang tajam)
PTA(10 j), PTA(24 j), STA(10 j), STA(24 j) 2% HClO ₄	C-O-C	1177	Regangan C-O-C antisimetri bagi ester (puncak yang tajam)
PTA(10 j), PTA(24 j), STA(10 j), STA(24 j) 2% HClO ₄	CH=CH, trans	967	Bengkokan =CH (puncak yang tajam)
ar+ao (tanpa mangkin) PTAH(10 j), PTAH(24 j), STAH(10 j), STAH(24 j) 2% HClO ₄	CH=CH, <i>cis</i>	724	Bengkokan CH (puncak yang tajam)

puncak baru. Puncak baru itu ialah pada 1733 cm^{-1} untuk kumpulan $\text{C}=\text{O}$ ester estolida, 967 cm^{-1} untuk kumpulan $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans dan 1177 cm^{-1} untuk kumpulan $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Kewujudan puncak ikatan gandadua bergeometri *trans* menunjukkan sebatian estolida yang terbentuk terdiri daripada campuran ikatan gandadua *cis* dan *trans* dan pemerhatian ini bersesuaian dengan kajian oleh Isbell dan Kleiman (1996). Keputusan ini menunjukkan sebatian estolida disahkan terbentuk dengan kehadiran tiga puncak baru tersebut (Cermak & Isbell 2001; Erhan et al. 1996; Isbell & Kleiman 1996). Perbandingan data spektrum FTIR bagi tindak balas terlibat ditunjukkan dalam Jadual 2 dan Rajah 1.

Jadual 3 menunjukkan data untuk analisis LC/MS asid risinoleik dan asid oleik tanpa mangkin atau tindak balas kawalan (Bil. 0), tindak balas yang menggunakan mangkin asid perklorik (Bil. 1) dan mangkin heterogen asid PTA (Bil. 2 & 3) dan STA (Bil. 4 & 5). Ion kromatogram bagi reaktan atau campuran asid oleik dengan asid risinoleik (ar+ao, tindak balas kawalan) dan hasil tindak balas (Bil. 1, 2, 3, 4 dan 5) dianalisis dengan menggunakan mod ion negatif. Kromatogram bagi tindak balas kawalan dan hasil tindak balas (Bil. 1, 2, 3, 4 dan 5) masing-masing ditunjukkan dalam Rajah 2(a), (b), (c), (d), (e) dan (f). Spektrum MS bagi tindak balas kawalan (Rajah 2(a)) bagi puncak 1 menunjukkan kehadiran ion utama (M-H) dengan nilai m/z 297 iaitu asid risinoleik pada masa penahan RT 4.4

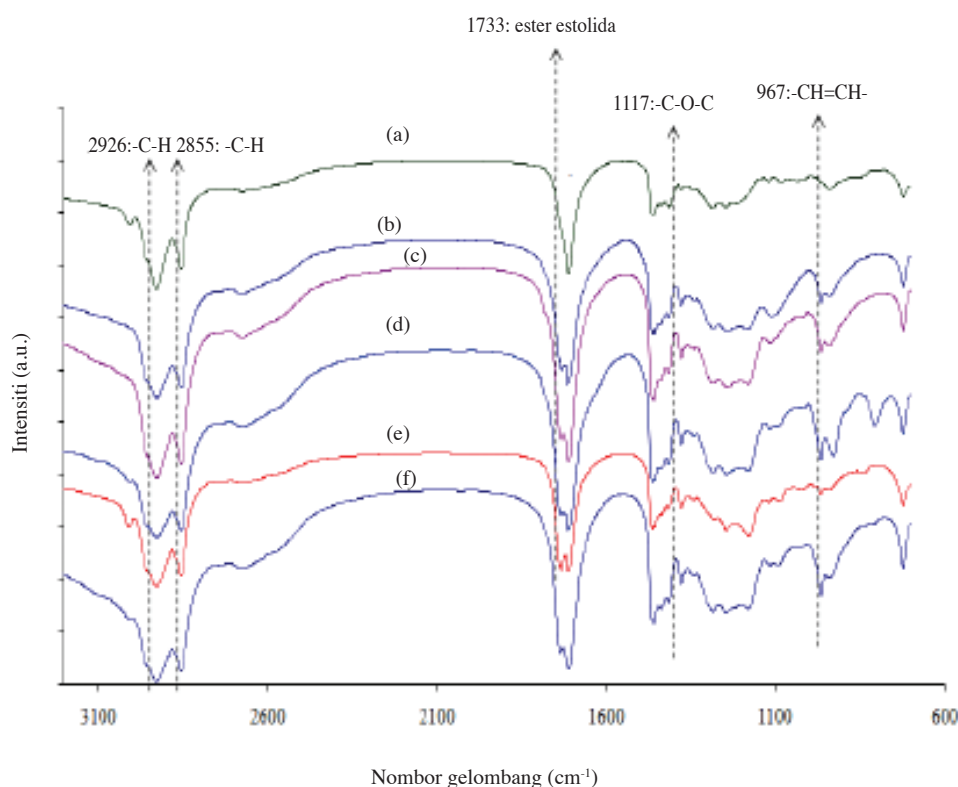
min. Puncak 2 pula (RT 5.1 min.) menghasilkan ion m/z 281 dan puncak 3 membentuk ion dengan m/z 283 (RT 5.7 min), Rajah 2(a) dikenal pasti sebagai isotopik asid oleik. Perbandingan kromatogram tindak balas kawalan (Bil.0) dengan puncak hasil tindak balas (Bil.1, 2, 3, 4 dan 5) menunjukkan tindak balas Bil. 1, 2, 3, 4 dan 5 memberikan tiga puncak baru iaitu dengan M-H m/z 577, 559 dan 561. Struktur yang dicadangkan bagi monoestolida dengan m/z 577 dan isotopik monoestolida m/z 559 dan 561 masing-masing adalah seperti Rajah 3 dan 4. Struktur yang dicadangkan bersesuaian dengan kajian terdahulu oleh Cermak dan Isbell (2002).

KESIMPULAN

Mangkin asid polihetero 12- fosfotungstik hidrat dan silikotungstik hidrat berpotensi untuk memangkin tindak balas penghasilan estolida yang berasaskan kepada asid risinoleik dan asid oleik.

PENGHARGAAN

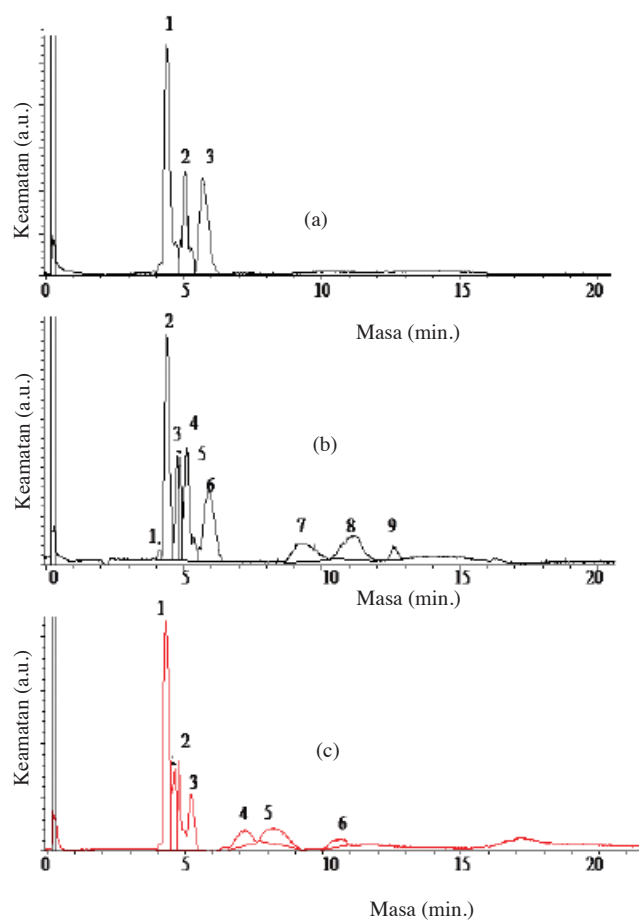
Setinggi-tinggi ucapan terima kasih diucapkan kepada pihak Kementerian Sains Teknologi dan Inovasi (MOSTI) di atas geran penyelidikan GUP 05-01-02-SF0186 dan Universiti Kebangsaan Malaysia di atas geran UKM-AP-2011-17; DPP-2013-054 dan UKM-GUP-NPT-08-27-113.



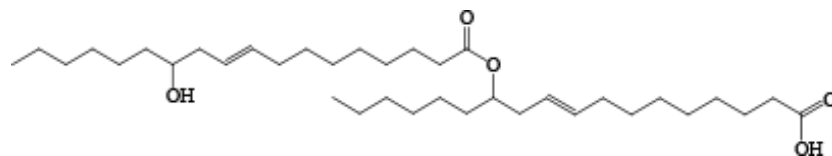
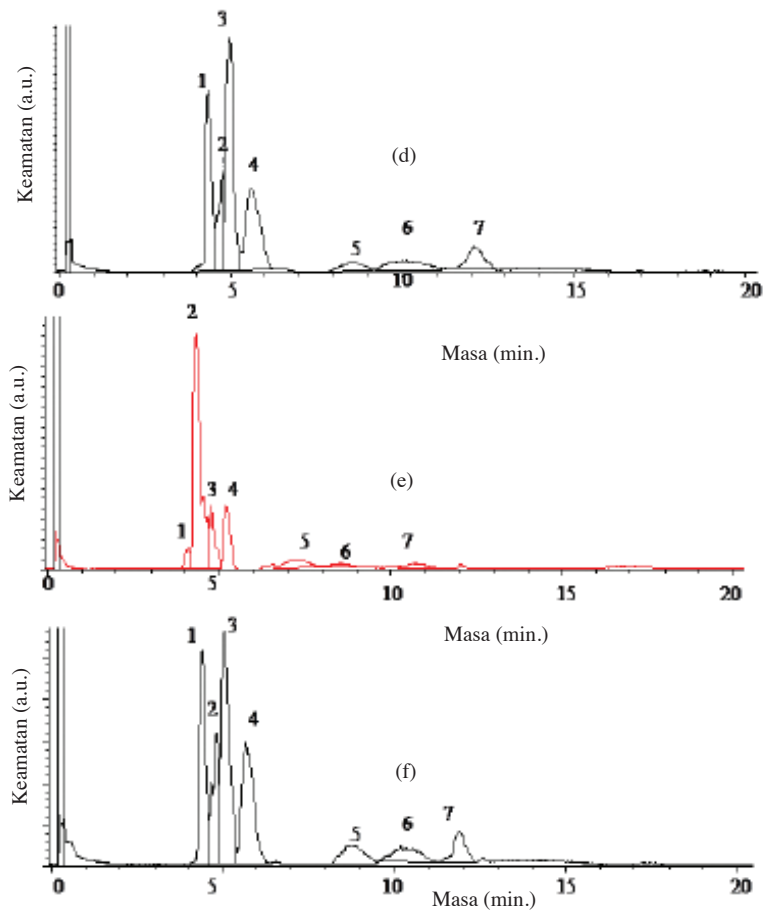
RAJAH 1. Perbandingan spektrum FTIR bagi tindak balas (a) kawalan (tanpa mangkin) (b) PTA (10 j) (c) PTA (24 j) (d) STA (10 j) (e) 2% HClO_4 (f) STA (24 j)

JADUAL 3. Data analisis LC/MS bagi tindak balas Bil. 0, Bil. 1, Bil. 2, Bil. 3, Bil. 4 dan Bil. 5

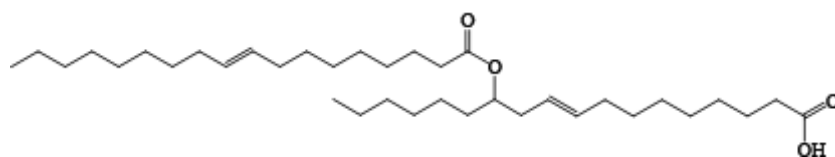
Bil.	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z	Nombor puncak./Rt (min.)/ m/z
0	1/ 4.4 / 297.24	-	-	2/ 5.1 / 281.24	3/ 5.7 / 283.26	-	-	-
1	2/ 4.4/ 297.24	3/ 4.8/ 297.24	4/ 4.9/ 279.23	5/ 5.1/ 281.25	6/ 5.9/ 283.26	7/ 9.2/ 577.48	8/ 11.2/ 559.47	9/ 12.6/ 561.48
2	1/ 4.4/ 297.24	2/ 4.7/ 279.23	-	3/ 5.3/ 281.25	-	4/ 7.0/ 577.48	5/ 8.3/ 559.48	6/ 10.6/ 561.49
3	1/ 4.4/ 297.24	-	2/ 4.8/ 279.22	3/ 5.0/ 281.24	4/ 5.6/ 283.26	5/ 8.6/ 577.47	6/ 10.2/ 559.46	7/ 12.1/ 561.49
4	2/ 4.4/ 297.24	-	-	3/ 4.8/ 281.25	4/ 5.2/ 283.27	5/ 7.2/ 577.48	6/ 8.6/ 559.47	7/ 10.7/ 561.50
5	1/ 4.4/ 297.24	-	2/ 4.9/ 279.23	3/ 5.1/ 281.25	4/ 5.7/ 283.27	5/ 8.9/ 577.48	6/ 10.2/ 559.47	7/ 11.9/ 561.48



RAJAH 2. Mod ion negatif ESI LC/MS bagi (a) Bil.0 (ar+ao, tindak balas kawalan); (b) Bil.1 (ar+ao, 2% HClO₄, 60°C, 10 j); (c) Bil.2 (ar+ao, 10% PTA, 90°C, 10 j); (d) Bil. 3 (ar+ao, 10% PTA, 90°C, 24 j); (e) Bil.4 (ar+ao, 10% STA, 90°C, 10 j); (f) Bil. 5 (ar+ao, 10% STA, 90°C, 24 j)



RAJAH 3. Struktur monoestolida risinoleik-risinoleik dengan M-H m/z 577



RAJAH 4. Struktur monoestolida oleik-risinoleik dengan M-H m/z 559 atau 561

RUJUKAN

- Cermak, S.C. & Isbell, T.A. 2001. Synthesis of estolides from oleic and saturated fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(6): 557-565.
- Cermak, S.C. & Isbell, T.A. 2002. Physical properties of saturated estolides and their 2-Ethylhexyl esters. *Industrial Crops and Products* 16(2): 119-127.
- Cermak, S.C., Skender, A.L., Deppe, A.B. & Isbell, T.A. 2007. Synthesis and physical properties of tallow-oleic estolide 2-ethylhexyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84(5): 449-456.
- Delafield, F.P., Doudoroff, N.J., Palleroni, N.J., Lusty, C.J. & Fotopoulos, R. 1965. Decomposition of Polyhydroxybutyrate by Pseudomonads. *Journal Bacteriol* 90: 1455-1466.
- Erhan, S.M., Kleiman, R. & Isbell, T.A. 1993. Estolides from meadowfoam oil fatty acids and other monounsaturated fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70(5): 461-465.
- Erhan, S.M., Kleiman, R. & Isbell, T.A. 1995. Methods for increasing estolide yields in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72(6): 671-674.
- Erhan, S.M., Kleiman, R. & Abbott, T.P. 1996. Quantitation of estolides by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73(5): 563-567.
- Harry-O'kuru, R.E., Isbell, T.A. & Weisleder, D. 2001. Synthesis of estolide esters from Cis-9-octadecenoic acid estolides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(3): 219-222.

- Isbell, T.A. & Kleiman, R. 1994. Characterization of estolides produced from the acid-catalyzed condensation of oleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71(4): 379-383.
- Isbell, T.A. & Kleiman, R. 1996. Mineral acid-catalyzed condensation of meadowfoam fatty acids into estolides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73(9): 1097-1107.
- Modak, S.N.K., J.G. 1965. Kinetics of estolide formation and decomposition. *Journal American Chemical Society* 42: 428-432.
- Raynor, M.W., Bartle, K.D., Clifford, A.A., Chalmers, J.M., Katase, T., Rouse, C.A., Markides, K.E. & Lee, M.L. 1990. Analysis of aliphatic and phenolic carboxylic acids by capillary supercritical fluid chromatography-fourier-transform infrared microspectrometry. *Journal of Chromatography A* 505(1): 179-190.

Nor Asikin Mohamad Nordin
Program Pengajian Diploma, UTMSPACE
Universiti Teknologi Malaysia Kuala Lumpur
Jalan Semarak, 54100 Kuala Lumpur
Malaysia

Ainol Hayah Ahmad Nadzri, Nadia Farhana, Jumat Salimon* & Mohd Ambar Yarmo
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: jumat@ukm.my

Diserahkan: 30 Mac 2011

Diterima: 8 Jun 2013