

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bahan Bakar Minyak

Bensin atau petroleum adalah cairan campuran yang berasal dari minyak bumi dan sebagian besar tersusun dari hidrokarbon serta digunakan dalam mesin pembakaran sebagai bahan bakar (Mulyono et al, 2007). Karakteristik bensin yaitu densitas 0,73 g/ml, titik didik 40 – 200°C dan senyawa yang terkandung tinggi akan BTEX, monoaromatik dan *branched alkanes*, rendah akan n-alkana, alkana, cycloalkana, dan naphthalena, serta sangat rendah akan PAH (Chen, 2016).

Umumnya kendaraan di Indonesia saat ini menggunakan beberapa jenis bahan bakar dari PT. Pertamina antara lain jenis premium, pertalite dan pertamax. Premium memiliki angka oktan sebesar 88, pertalite 90 dan pertamax 92. Angka oktan pada bahan bakar digunakan sebagai pedoman untuk mengatur periode penundaan (*delay periode*) waktu nyala api busi untuk merambat ke bagian yang paling jauh dari busi. Bensin dengan angka oktan tinggi mempunyai periode penundaan yang panjang. Namun demikian, penggunaan bahan bakar dengan angka oktan yang tinggi tidak memberikan perbaikan efisiensi dan daya jika digunakan untuk mesin yang dirancang untuk menggunakan bahan bakar dengan bilangan oktan yang rendah (Budiharto dan Priangkoso, 2013)

2.2 Pertalite dan Pertamax

Pertalite adalah bahan bakar yang di produksi oleh Pertamina. Pertalite memiliki nilai RON (*Research Octane Number*) 90. Pertalite berada ditengah-tengah antara premium dan pertamax. Premium memiliki RON 88 sedangkan pertamax dengan RON 92. BBM yang diluncurkan pada tahun 2015 ini memiliki warna hijau terang. Pertalite merupakan BBM yang lebih bersih dan ramah lingkungan serta cocok untuk semua jenis kendaraan. Bahan untuk membuat pertalite adalah naphtha yang memiliki RON 65 – 70 ditambah HOMC (*High*

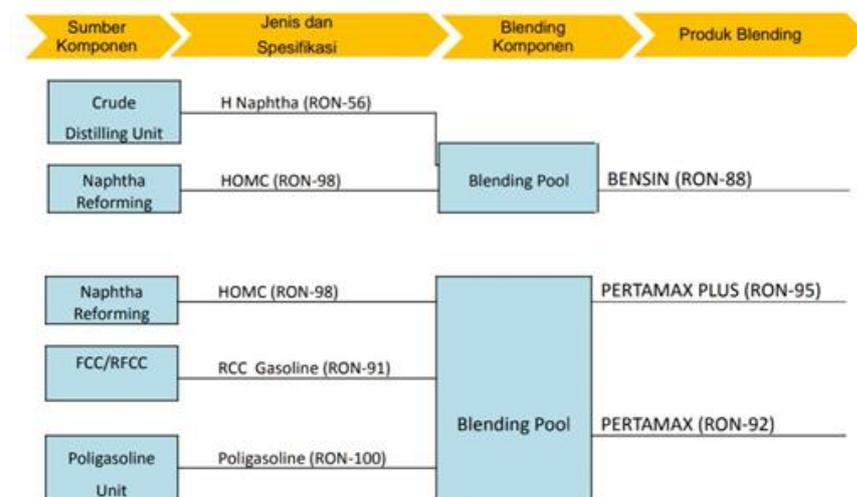
Octane Mogas Component) dan zat aditif EcoSAVE. HOMC berperan untuk meningkatkan nilai RON, sedangkan EcoSAVE untuk memperhalus mesin dan membersihkan mesin agar penggunaan BBM lebih irit.

Tabel 2.1 Data Fisik dan Kimia Peralite

No	Karakteristik	Satuan	Batasan	
			Min	Max
1	Angka Oktan Riset (RON)	RON	90	-
2	Stabilitas Oksidasi	menit	360	-
3	Kandungan Sulfur	% massa	-	0,05
4	Kandungan Timbal (Pb)	g/l	Dilaporkan (injeksi timbal tidak diijinkan)	
5	Kandungan Logam (mangan (Mn). Besi (Fe))	mg/l	tidak terdeteksi	
6	Kandungan Oksigen	% massa	-	2,7
7	Kandungan Olefin	% v/v	Dilaporkan	
8	Kandungan Aromatik	% v/v		
9	Kandungan <i>Benzene</i>	% v/v		
10	Distilasi			
	10% vol penguapan	°C	-	74
	50% vol penguapan	°C	88	125
	90% vol penguapan	°C	-	180
	Titik didih akhir	°C	-	215
	residu	% vol	-	2
11	Sedimen	mg/l	-	1
12	<i>Unwashed gum</i>	mg/100 ml		70
13	<i>Washed gum</i>	mg/100 ml	-	5
14	Tekanan uap	kPa	45	60
15	Berat jenis (pada suhu 15°C)	kg/m ³	715	770
16	Korosi bilah tembaga	menit	Kelas 1	-
17	Sulfur Mercaptan	% massa	-	0,002
18	Penampilan visual		Jernih dan terang	
19	Warna		Hijau	
20	Kandungan Pewarna	g/100 l	-	0,13

(Sumber: PT. Pertamina, 2015)

Pertamax adalah hasil olahan dari minyak bumi yang di produksi oleh Pertamina. Pertamax pertama kali diluncurkan pada tahun 1999 sebagai pengganti premix 98. BBM yang memiliki warna biru ini memiliki nilai RON 92. Pertamax terbuat dari HOMC, RCC *gasoline* dan *poligasoline*. Pembuatan pertamax menggunakan proses pencampuran produk dengan menggunakan unit pengolahan *blending pool*. Proses pembuatan pertamax ini untuk memaksimalkan *marketable* produk.



Gambar 2.1 Skema Pembuatan Produk

(Sumber: Direktorat Pengolahan Pertamina, 2015)

Pertamax menggunakan campuran timbal dalam jumlah sangat kecil, ukuran yang diperbolehkan maksimal sebesar 0,013 gram/liter. Hal ini menyebabkan berkurangnya racun gas buang kendaraan bermotor. Pertamax memiliki kandungan maksimum sulfur 0,05%, oksigen 27 % m/m, aromatik 50 % v/v, *Benzene* 5 % v/v, pewarna 0,13 gram/100 liter, titik didih 215 °C, serta massa jenis (suhu 15°C) 715 – 770 kg/m³. Secara detail karakteristik kimia dan fisika pertamax ada di tabel bawah ini.

Tabel 2.2 Data Fisik dan Kimia Pertamax

No	Karakteristik	Satuan	Batasan	
			Min	Max
1	Angka Oktan Riset (RON)	RON	92	-
2	Stabilitas Oksidasi	menit	480	-
3	Kandungan Sulfur	% massa	-	0,05
4	Kandungan Timbal (Pb)	g/l		0,013
5	Kandungan Logam (mangan (Mn). Besi (Fe))	mg/l	tidak terdeteksi	
6	Kandungan Oksigen	% massa	-	2,7
7	Kandungan Olefin	% v/v	-	-
8	Kandungan Aromatik	% v/v	-	50
9	Kandungan <i>Benzene</i>	% v/v	-	5
10	Distilasi			
	10% vol penguapan	°C	-	70
	50% vol penguapan	°C	88	110
	90% vol penguapan	°C	-	180
	Titik didih akhir	°C	-	215
	residu	% vol	-	2
11	Sedimen	mg/l	-	1
12	<i>Unwashed gum</i>	mg/100 ml	-	70
13	<i>Washed gum</i>	mg/100 ml	-	5
14	Tekanan uap	kPa	45	60
15	Berat jenis (pada suhu 15°C)	kg/m ³	715	770
16	Korosi bilah tembaga	menit	Kelas 1	-
17	Sulfur Mercaptan	% massa	-	0,002
18	Penampilan visual		Jernih dan terang	
19	Warna		Biru	
20	Kandungan Pewarna	g/100 l	-	0,13

(Sumber: PT. Pertamina, 2007)

2.3 BTEX

BTEX adalah singkatan yang digunakan untuk empat senyawa yang ditemukan dalam produk minyak bumi: *benzene*, *toluene*, *xylene* dan *ethylbenzene*. Keempat bahan kimia ini sering ditemukan bersamaan di tempat yang terkontaminasi. BTEX ditemukan secara alami dalam produk minyak bumi seperti minyak mentah, solar dan bensin, dan *ethylbenzene* yang merupakan bahan bakar bensin dan avtur dan digunakan secara ekstensif dalam proses manufaktur. Benzene digunakan dalam produksi bahan sintetis dan produk konsumen, seperti karet sintetis, plastik, nilon, insektisida dan cat. *Toluene* digunakan sebagai pelarut untuk cat, pelapis, gusi, minyak, dan resin. *Ethylbenzene* dapat hadir dalam produk konsumen seperti cat, tinta, plastik, dan pestisida. *Xylene* digunakan sebagai pelarut pada industri percetakan, karet, dan kulit.

Kelompok alkil benzen mengandung *benzene*, *toluene*, *ethylbenzene*, *p-xylene*, *m-xylene*, dan *o-xylene* (BTEX) yang merupakan aromatik beracun. Badan Penelitian Kanker Internasional mengklasifikasi benzene karsinogenik untuk manusia dan spesies BTEX lain memiliki berbagai efek kesehatan yang merugikan bahkan pada konsentrasi rendah. Efek ini terutama meliputi penyakit tidak menular, seperti reproduksi, kelainan sperma, mengurangi perkembangan janin, dan efek pada penyakit kardiovaskular, Kerusakan saluran pernafasan, asma, dan sensitisasi terhadap antigen umum (Amini, 2017).

Sumber utama kontaminasi BTEX adalah kebocoran bensin dari tangki penyimpanan bawah tanah yang rusak dan tidak terpelihara dengan baik. Sumber lain masuknya BTEX ke lingkungan melalui tumpahan di permukaan dan bocornya jaringan perpipaan, emisi kendaraan bermotor,

Karakteristik *benzene* yaitu mudah menguap ke udara, sedikit larut dalam air, sangat mudah menyala dan titik didih 80,1°C. Masuknya *benzene* ke lingkungan melalui emisi pembakaran batu bara dan minyak, pembakaran kendaraan bermotor, kebocoran UST (*Underground Storage Tank*) sehingga *benzene* masuk ke tanah dan air tanah. *Benzene* di dalam tanah dan air terurai secara lambat karena sedikit larut dalam air. *Benzene* di lingkungan tidak bisa masuk ke tanaman atau hewan. *Benzene* dengan cepat terdegradasi bila ada *toluene* dan *xylene* (ATSDR, 2007).

Toluene ditambahkan pada bensin bersamaan dengan *benzene* dan *xylene* untuk meningkatkan nilai oktan. *Toluene* cepat menguap ke udara dan terdegradasi oleh mikroorganisme di air permukaan. Titik didih toluene adalah 110,625°C. Masuknya *toluene* ke lingkungan (air, tanah, dan udara) melalui penguapan, tumpahan, ataupun kebocoran UST. Keberadaan *benzene* dan *xylene* mempengaruhi perpindahan toluene dalam tanah, kompetitif penyerapan antara komponen bensin menyebabkan penurunan interaksi antara *toluene* dengan tanah sehingga *toluene* dengan cepat meresap ke air tanah (ATSDR, 2017).

Ethylbenzene tidak dianggap sangat persisten di lingkungan. *Ethylbenzene* dapat masuk ke lingkungan (tanah, air dan udara). *Ethylbenzene* di tanah tergolong ke mobilitas sedang. *Ethylbenzene* dapat teruapkan dengan cepat dari tanah yang kering karena memiliki tekanan uap yang tergolong cukup tinggi (ATSDR, 2010)

Ada tiga bentuk dari *xylene* yaitu *meta-xylene*, *ortho-xylene*, dan *para-xylene* (*m-*, *o-*, dan *p-xylene*). Ketiga bentuk yang berbeda ini disebut sebagai isomer. Campuran *xylene* adalah campuran dari ke tiga isomer tersebut dan biasanya juga mengandung 5 – 16% *ethylbenzene*. Karakteristik dari *xylene* antara lain yaitu *xylene* mudah terbakar dan menguap, tidak bisa tercampur dengan baik oleh air akan tetapi bisa bercampur dengan alkohol. *Xylene* tidak menguap secara cepat dari tanah atau air. Sangat kecil *xylene* yang di lingkungan dapat masuk ke tumbuhan, ikan dan burung (ATSDR,2007).

2.4 Headspace dan GC-MS

Headspace ekstraksi mikro telah ditetapkan sebagai metode pilihan untuk menganalisis volatil yang dicampur dalam matriks kompleks, seperti sampel lingkungan, makanan dan biologi. Kecenderungan modern kimia analitik untuk '*going small*' telah menyebabkan keberhasilan pengembangan berbagai bahan sorbing dan teknik *microextraction*. Seperti yang diantisipasi, *microextraction* biasanya dikombinasikan dengan teknik pemisahan dan optik yang kuat yang memungkinkan perolehan kembali analit, selektifitas dan sensitivitas yang ditingkatkan (Fiamegos et al, 2009).

Penggunaan fasa uap di atas sampel (*headspace*) sebagai alat untuk melakukan proses ekstraksi memiliki keuntungan besar dari sudut pandang analitis, karena menghilangkan banyak gangguan, sebagian besar puncak pelarut, yang dapat menghambat deteksi senyawa volatil. Pendekatan klasik untuk memantau *headspace* di atas sampel dapat dibagi menjadi versi statis dan dinamis. Fraksi volatil yang dikumpulkan sesuai untuk analisis GC-MS, karena bebas dari gangguan komponen matriks berat yang sangat tidak beracun (ionik) atau matriks dengan berat molekul tinggi. Ruang utama statis terdiri dari transfer langsung volume *headspace* ke *port* injeksi GC. Ini adalah metode pengambilan sampel yang secara teratur digunakan dalam analisis BTEX (*benzene, toluene, ethylbenzene, dan xylene*) dalam air, kuantifikasi trihalomethanes dalam air minum, etanol, senyawa volatil dalam cat, penentuan pelarut residu dalam polimer dan obat-obatan, hidrokarbon di tanah, analisis minuman dan parfum, di antara banyak aplikasi lainnya. Bila konsentrasi target-analit dalam sampel sangat rendah (ppt, ppb), pengayaan (prekonsentrasi) diperlukan, dan dalam kasus ini, *headspace* dinamis adalah mode sampling yang disukai. Pada dasarnya, dengan membersihkan fase uap dengan gas inert, analit dikumpulkan dalam pelarut atau "beku" (perangkap krio) atau diserap dalam sorben dan kemudian diperoleh kembali oleh aksi suhu (desorpsi termal) atau dielusi dengan pelarut (Stashenko dan Martinez, 2014).

Metodologi GC-MS memberikan informasi yang luas mengenai komposisi sampel dan memungkinkan identifikasi senyawa yang lebih baik berdasarkan informasi struktural. Sistem ini mencatat ion tertentu pada waktu yang dipilih dan memberikan selektivitas yang lebih baik dan sensitivitas yang lebih baik (Lopes et al, 2008)

Senyawa yang akan di analisis dengan spektrometri sebelumnya harus dipisahkan dulu dari bahan campuran lainnya. Pemisahan yang sering dilakukan biasanya dengan cara penyulingan cairan dan penghabluran padatan. Kromatografi yaitu pemisahan senyawa berdasarkan perbedaan sifat jerap pada beberapa jenis cairan atau permukaan penjerap padat, biasanya adalah teknik yang dipilih untuk pemisahan yang sukar. Cara kromatografi biasanya melibatkan pemisahan oleh alir

campuran melalui kolom penjerap. Komponen keluar dari kolom pada waktu yang berlainan dan ditampung sebagai fraksi terpisah (Pine, 1988).

Spektrometri masa tidak bergantung pada transisi di antara keadaan energi. Spektrometer massa mengonversi molekul menjadi ion, memilahnya berdasarkan berat massa (m/z), dan menetapkan jumlah relatif dari setiap ion yang ada (Hart, 2003).

Teknik spektrometri SIM (*Selected Ion Monitoring*) adalah metode yang ada di dalam program MS (*Mass Spectrometer*) untuk mendeteksi ion yang dipilih melalui waktu retensinya. Ion yang diseleksi dapat berjumlah satu, dua atau lebih ion. Seleksi yang dilakukan ini akan menaikkan rasio *signal to noise* (S/N) pada senyawa yang akan dideteksi sehingga pembacaan hanya akan fokus pada ion yang dijadikan target (Joachim et al, 2012).

2.5 Linieritas, *Limit of Detection (LOD)* dan *Limit of Quantification (LOQ)*

Linearitas dan jangkauan kerja, metode yang digambarkan sebagai linear ketika ada berbanding lurus hubungan antara respon metode dan konsentrasi analit dalam matriks selama rentang konsentrasi analit (jangkauan kerja). Jangkauan kerja yang telah ditetapkan oleh tujuan metode dan mungkin mencerminkan hanya bagian dari rentang linier penuh. Sebuah koefisien korelasi yang tinggi (R^2) dari 0,99 sering digunakan sebagai kriteria linearitas. Namun, ini tidak cukup untuk membuktikan bahwa hubungan linear ada, dan metode dengan koefisien determinasi kurang dari 0.99 mungkin masih cocok untuk tujuan. Parameter ini tidak berlaku untuk metode kualitatif kecuali ada ambang batas konsentrasi untuk pelaporan hasil.

Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Rentang metode adalah pernyataan batas terendah dan tertinggi analit yang sudah ditunjukkan dapat ditetapkan dengan kecermatan, keseksamaan, dan linearitas yang dapat diterima.

Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji

analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Perlakuan matematik dalam pengujian linearitas adalah melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit.

Dalam beberapa kasus, untuk memperoleh hubungan proporsional antara hasil pengukuran dengan konsentrasi analit, data yang diperoleh diolah melalui transformasi matematik dulu sebelum dibuat analisis regresinya. Dalam praktek, digunakan satu seri larutan yang berbeda konsentrasinya antara 50–150% kadar analit dalam sampel. Di dalam pustaka, sering ditemukan rentang konsentrasi yang digunakan antara 0–200%. Jumlah sampel yang dianalisis sekurang-kurangnya delapan buah sampel blanko.

Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linier $y = a + bx$. Hubungan linier yang $r = +1$ atau -1 bergantung pada arah garis. Sedangkan nilai a menunjukkan kepekaan analisis terutama instrumen yang digunakan. Parameter lain yang harus dihitung adalah simpangan baku residual (S_y). Dengan menggunakan kalkulator atau perangkat lunak komputer, semua perhitungan matematik tersebut dapat diukur. Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Rentang metode adalah pernyataan batas terendah dan tertinggi analit yang sudah ditunjukkan dapat ditetapkan dengan kecermatan, keseksamaan, dan linearitas yang dapat diterima (Riyanto, 2014).

Batas deteksi (LOD) adalah konsentrasi analit terendah yang dapat dideteksi dan diidentifikasi dengan mengingat tingkat kepastian. Batas deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberi respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. Batas kuantitasi merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil dalam sampel yang dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. Cara menentukan LOD dan LOQ ada tiga cara yaitu:

a. *Signal-to-noise*

Dengan menggunakan metode *signal-to-noise*, puncak ke puncak kebisingan di sekitar waktu retensi analit diukur, dan kemudian, konsentrasi analit yang akan menghasilkan sinyal sama dengan nilai tertentu dari kebisingan untuk sinyal rasio

diperkirakan. Kebisingan besarnya dapat diukur secara manual pada *printout* kromatogram atau dengan autointegrator dari instrument. Sebuah *signal-to-noise ratio* (S/N) dari tiga umumnya diterima untuk memperkirakan LOD dan rasio *signal-to-noise* dari sepuluh digunakan untuk LOQ. Metode ini biasanya diterapkan untuk metode analisis yang menunjukkan suara dasar.

b. Penentuan blanko

Penentuan blanko diterapkan ketika analisis blanko memberikan hasil standar deviasi tidak nol. LOD dinyatakan sebagai konsentrasi analit yang sesuai dengan nilai blanko sampel ditambah tiga standar deviasi dan LOQ adalah konsentrasi analit yang sesuai dengan nilai blanko sampel ditambah sepuluh standar deviasi seperti yang ditunjukkan dalam persamaan berikut:

$$\text{LOD} = x + 3S_b \dots\dots\dots(2.1)$$

$$\text{LOQ} = x + 10 S_b \dots\dots\dots(2.2)$$

Dimana:

x adalah konsentrasi rata-rata blanko

S_b adalah standar deviasi dari blanko

c. Kurva Kalibrasi

Kurva kalibrasi linear, diasumsikan bahwa respon instrumen y berhubungan linier dengan konsentrasi x standar untuk rentang yang terbatas konsentrasi. Hal ini dapat dinyatakan dalam model seperti $y = bx + a$. Model ini digunakan untuk menghitung sensitivitas b dan LOD dan LOQ . Oleh karena itu LOD dan LOQ dapat dinyatakan sebagai:

$$\text{LOD} = 3S_a/b \dots\dots\dots(2.3)$$

$$\text{LOQ} = 10 S_a/b \dots\dots\dots(2.4)$$

Dimana:

S_a adalah standar deviasi dan b slope

Penentuan batas deteksi suatu metode berbeda-beda tergantung pada metode analisis itu menggunakan instrumen atau tidak. Pada analisis yang tidak menggunakan instrumen batas tersebut ditentukan dengan mendeteksi analit dalam sampel pada pengenceran bertingkat. Pada analisis instrumen batas deteksi dapat

dihitung dengan mengukur respon blangko beberapa kali lalu dihitung simpangan baku respon blangko dan formula di bawah ini dapat digunakan untuk perhitungan

$$Q = (k \times S_b) / S_l \dots \dots \dots (2.5)$$

Keterangan:

Q = LOD (batas deteksi) atau LOQ (batas kuantitasi)

k = 3 untuk batas deteksi atau 10 untuk batas kuantitasi

S_b = simpangan baku respon analitik dari blangko

S_l = arah garis linear (kepekaan arah) dari kurva antara respon terhadap konsentrasi = slope (b pada persamaan garis $y = a + bx$)

Batas deteksi dan kuantitasi dapat dihitung secara statistik melalui garis regresi linier dari kurva kalibrasi. Nilai pengukuran akan sama dengan nilai b pada persamaan garis linier $y = a + bx$, sedangkan simpangan baku blanko sama dengan simpangan baku residual ($S_{y/x}$) (Riyanto, 2014).

a. Batas deteksi (LoD)

Karena $k = 3$, Simpangan baku (S_b) = $S_{y/x}$, maka:

$$LoD = (3 S_{y/x}) / S_l \dots \dots \dots (2.6)$$

b. Batas kuantitasi (LoQ)

Karena $k = 10$, Simpangan baku (S_b) = $S_{y/x}$, maka:

$$LoQ = (10 S_{y/x}) / S_l \dots \dots \dots (2.7)$$

2.6 Penelitian Sebelumnya

Penelitian yang membahas tentang BBM dan pencemarannya, GC – MS, dan BTEX dirangkum dalam tabel berikut ini:

Tabel 2.3 Penelitian Sebelumnya

Judul	Hasil	Tahun	Penulis
<i>Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification</i>	Besarnya BTEX di <i>gasoline</i> sebesar 15–35%	2007	Wang. Z, Stout. S. A, dan Fingas. M
<i>Optimizing Sensitivity of SIM Mode of GC/MS Analysis for EPA'S TO-14 Air Toxics Methods.</i>	Teknik spektrometri SIM (<i>Selected Ion Monitoring</i>) adalah metode yang ada di dalam program MS (<i>Mass Spectrometer</i>) untuk menendeteksi ion yang dipilih melalui waktu retensinya. Ion yang diseleksi dapat berjumlah satu, dua atau lebih ion. Seleksi yang dilakukan ini akan menaikkan rasio signal to noise (S/N) pada senyawa yang akan dideteksi sehingga pembacaan hanya akan fokus pada ion yang dijadikan target	2012	Joachim. D. P, Teri. L. V, William. A. M, dan Karen. D. O
Screening Potensi Pencemaran Hidrokarbon di Kawasan Perkotaan Yogyakarta	KPY adalah Kawasan Aglomerasi Perkotaan Yogyakarta yang menjadi pusat kegiatan masyarakat sekitar	2016	Sari. W
Analisis <i>Benzene, Toluene, Ethylbenzene, dan Xylene</i> (BTEX) dalam Sampel Air Tanah di Sekitar SPBU X Kota Yogyakarta	Hasil yang positif mengandung BTEX pada sampel air sumur yang ada di 6 titik sampling di sekitar SPBU X	2017	Bariroh. A

Judul	Hasil	Tahun	Penulis
Multivariate optimization of a GC-MS Method for Determination of Sixteen Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Metodologi GC-MS memberikan informasi yang luas mengenai komposisi sampel dan memungkinkan identifikasi senyawa yang lebih baik berdasarkan informasi struktural. Sistem ini mencatat ion tertentu pada waktu yang dipilih dan memberikan selektivitas yang lebih baik dan sensitivitas yang lebih baik	2008	Lopes. W, Oliveira. F. S, dan Rocha. G. O

