

ESTERIFIKASI GLISEROL MENJADI TRIBUTIRIN MENGGUNAKAN 4-(N,N- DIMETILAMINO)-PIRIDINA (DMAP) SEBAGAI KATALIS

by Maria Dewi Astuti .

Submission date: 18-Aug-2021 03:24PM (UTC+0700)

Submission ID: 1632767913

File name: JSTK_15_2_2021_Esterifikasi.pdf (485.45K)

Word count: 2671

Character count: 15402

ESTERIFIKASI GLISEROL MENJADI TRIBUTIRIN MENGGUNAKAN 4-(*N,N*-DIMETILAMINO)-PIRIDINA (DMAP) SEBAGAI KATALIS

Esterification of Glycerol Produce Tributyrine using 4-(*N,N*-Dimethylamino)-Pyridine (DMAP) as Catalyst

**Kamilia Mustikasari¹⁾, Maulisa Rahmah¹⁾, Devia Salastiansyah Elwaty¹⁾, Edi Mikrianto¹⁾,
Maria Dewi Astuti¹⁾, Radna Nurmasari¹⁾**

¹⁾Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lambung Mangkurat
Jl. A. Yani Km.35,8 Banjarbaru 70714
¹⁾e-mail: kmustikasari@ulm.ac.id

DOI: [10.20527/jstk.v15i2.9775](https://doi.org/10.20527/jstk.v15i2.9775)

Submitted: December 19, 2020; Revised version accepted for publication: July 23, 2021

Available online: August 9, 2021

ABSTRAK

Penelitian tentang sintesis tributirin menggunakan DMAP telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi perbandingan mol antara gliserol: butanoil klorida dan variasi DMAP terhadap reaksi esterifikasi antara gliserol dan butanoil klorida. Variasi perbandingan mol gliserol: butanoil klorida yang digunakan 1: 5; 1: 7; 1: 9; dan 1:11, sedangkan variasi DMAP yang ditambahkan adalah 0; 3,75; 5; dan 6,25%. Perbandingan rasio mol gliserol: butanoil klorida menggunakan katalis DMAP optimal pada 1: 3, dengan tributirin yang dihasilkan sebesar 55,23% (% GC). Semakin besar perbandingan mol gliserol: butanoil klorida yang ditambahkan, semakin kecil tributirin yang dihasilkan. Begitu juga dengan penambahan DMAP, semakin besar DMAP yang ditambahkan maka semakin kecil tributirin yang dihasilkan.

Kata Kunci: tributirin, gliserol, DMAP.

ABSTRACT

Research on the synthesis of tributyrin using DMAP has been done. The aims of this study to determine the effect of variation in the mole ratio between glycerol:butanoyl chloride and the effect of adding DMAP to the esterification reaction between glycerol and butanoyl chloride. Variation of the mole ratio of glycerol:butanoyl chloride used 1:5; 1:7; 1:9; and 1:11, while the DMAP variations added are 0; 3.75; 5; and 6.25%. Comparison of the mole ratio of glycerol:butanoyl chloride using optimal DMAP catalyst at 1:3, with tributyrin produced at 55.23% (%GC). The greater the mol ratio of glycerol:butanoyl chloride is added, the smaller tributyrin produced. Likewise with the addition of the DMAP, the greater the DMAP is added, the smaller the tributyrin produced.

Keywords: tributyrin, glycerol, DMAP.

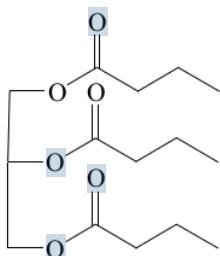
PENDAHULUAN

Gliserol merupakan senyawa polialkohol yang dapat diperoleh dari hasil samping pembuatan biodiesel, yakni sekitar

10% dari berat biodiesel (Anand dan Saxena, 2011). Dengan kata lain, dari 105 juta galon biodiesel produksi AS pada Januari 2016 dihasilkan 10,5 juta galon gliserol. Jumlah gliserol ini meningkat sampai 15,6 juta galon

pada Juni 2018 (U.S. Department of Energy Washington, 2018). Jumlah gliserol tersebut terus meningkat seiring meningkatnya produksi biodiesel, sehingga kelebihan gliserol mentah dari produksi biodiesel akan menurunkan harga gliserol (Kerr *et al.*, 2007). Oleh karena itu, pengembangan proses berkelanjutan untuk memanfaatkan gliserol sangat penting.

Gliserol dapat mengalami esterifikasi menghasilkan senyawa ester, salah satunya adalah gliserol tributiril (tributirin). Tributirin sering digunakan dalam pembuatan flavour, kosmetik, fragrans untuk parfum dan emulsifier dalam industri makanan (Tittabut & Trakampurk, 2008). Selain itu, tributirin juga berpotensi digunakan sebagai kandidat obat kanker, khususnya kanker kolon (Yan *et al.*, 2003; Perron *et al.*, 2008). Struktur tributirin seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Senyawa tributirin

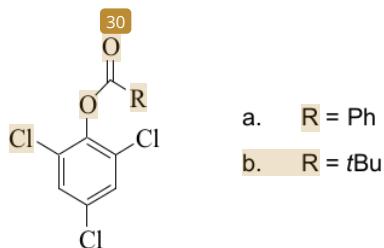
Tributirin dapat disintesis dari reaksi alkohol, dalam hal ini gliserol dengan asam karboksilat yakni asam butanoat, seperti yang dilakukan oleh Weatherby *et al.* (1925). Tetapi, karena tanpa menggunakan katalis, meskipun asam butanoat yang digunakan berlebih, waktu reaksi yang diperlukan sangat lama yakni selama 60 jam. Hal ini diduga karena asam butanoat kurang reaktif,

sehingga diperlukan katalis. Patil *et al.* (2014) berhasil mensintesis tributirin dengan mereaksikan antara gliserol dan asam butanoat menggunakan katalis enzim lipozom dengan variasi rasio molar gliserol terhadap asam butirat. Konversi terbesar tributirin yang dihasilkan sebesar 97,46% (GC) diperoleh pada rasio mol gliserol:asam butanoat (1:5), suhu 100°C, kecepatan pengadukan 1000 rpm selama 2 jam. Kaur *et al.* (2015) mempelajari sintesis tributirin dengan mereaksikan antara gliserol dan asam butanoat menggunakan katalis besi sulfat oksida, diperoleh nilai konversi asam sebesar 82,8%, akan tetapi masih merupakan campuran antara mono-, di- dan tributirin serta anhidrida O-asetilmalat sebagai produk samping. Oleh karena itu, Kaur *et al.* (2016) kembali mempelajari sintesis tributirin dengan katalis yang sama tetapi dengan variasi jumlah katalis dan rasio mol gliserol terhadap asam butanoat. Konversi terbesar tributirin yang dihasilkan sebesar 77,9% (GC) diperoleh pada konsentrasi katalis 12 g/L, rasio mol gliserol:asam butanoat (2:6), diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 6 jam pada suhu 175°C.

Selain menggunakan asam karboksilat, turunan asam karboksilat yang lebih reaktif yakni halida **asam** juga dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi. Zhigang *et al.* (2014) mereaksikan gliserol: butanoil klorida: triethyl amina dengan rasio 1: (3-3.3): 3.3 selama 3 jam pada suhu ruang, menghasilkan tributirin sebesar 80,25 – 83,76% (GC). Meskipun halida asam sangat

reaktif, akan tetapi diduga gliserol mempunyai halangan sterik, sehingga tributirin yang dihasilkan belum optimal.

Menurut Liu *et al.* (2014) DMAP (*N,N*-dimetilaminopiridina) dapat meningkatkan rendemen ester (2,4,6)-triklorofenoat. Ester tersebut diperoleh dari hasil reaksi alkohol *inert* dengan halida asam dalam pelarut toluene, pada suhu 110°C. Jika tanpa katalis DMAP, ester (2,4,6)-triklorofenoat (Gambar 2) yang dihasilkan hanya sebesar 20-30%, sedangkan dengan adanya katalis, mampu meningkatkan hasil hingga 95-97%. Oleh karena itu, pada paper ini dilaporkan tentang pengaruh variasi mol gliserol:butanoil klorida dan variasi DMAP pada sintesis tributirin.



Gambar 2. (2,4,6)-Triklorofenoat

15

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi GC-MS merk Shimadzu Tipe QP2010S, *magnetic stirrer* dan *hot plate* merk Cimarec, neraca analitik merk Ohaus, seperangkat alat-alat gelas dan alat refluks.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi gliserol (Merck, 1.04094), butanoil klorida (Sigma-aldrich), DMAP (Sigma-aldrich), *n*-heksana (Merck, 1.04374.2500), etil asetat (Merck,

1.09623.2500), akuades, dan toluena (Merck, 1.08325.2500).

Prosedur Penelitian

Sintesis tributirin dengan variasi mol gliserol terhadap butanoil klorida

Sintesis tributirin dilakukan dengan mengadopsi metode sintesis α -monolaurin yang dimodifikasi (Widiyarti & Hanafi, 2008). Gliserol dan butanoil klorida (1:3) dilarutkan dalam toluena, kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga, serta ditambahkan katalis DMAP dengan konsentrasi 3,75%. Campuran kemudian direfluks selama 30 menit pada suhu 110°C, diuapkan dengan *rotary evaporator*, dan dianalisis dengan GC-MS. Metode yang sama dilakukan dengan variasi perbandingan mol gliserol terhadap butanoil klorida (1:5; 1:7; 1:9; dan 1:11).

Sintesis tributirin dengan variasi katalis DMAP

Sintesis tributirin dilakukan dengan mengadopsi metode sintesis α -monolaurin yang dimodifikasi (Widiyarti & Hanafi, 2008). Gliserol dan butanoil klorida (1:3) dilarutkan dalam toluena, kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga, serta ditambahkan katalis DMAP dengan konsentrasi 2,5%. Campuran kemudian direfluks selama 30 menit pada temperatur 110°C diuapkan dengan *rotary evaporator*, dan dianalisis dengan GC-MS. Metode yang sama dilakukan dengan variasi katalis 0; 3,75; 5; dan 6,25%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Tributirin dengan Variasi Rasio Mol Gliserol Terhadap Butanoil Klorida

5

Sintesis tributirin dilakukan melalui reaksi esterifikasi antara gliserol dan butanoil klorida menggunakan katalis DMAP. Rasio mol gliserol dan butanoil klorida yang digunakan adalah (1:3), (1:5), (1:7), (1:9) dan (1:11), sedangkan DMAP dengan konsentrasi 3,75%. Tributirin merupakan suatu trigliserida, sehingga secara teoritis diperlukan rasio mol gliserol terhadap butanoil klorida sebanyak (1:3). Akan tetapi, reaksi esterifikasi adalah reaksi reversibel, sehingga agar kesetimbangan bergeser ke arah produk, maka salah satu reaktan harus dibuat berlebih. Campuran kemudian dilarutkan dalam toluena, dan direfluks

²⁷ selama 30 menit pada suhu 110°C. Setelah selesai, campuran diuapkan dengan *rotary evaporator* untuk menghilangkan pelarutnya dan dianalisis dengan GC-MS.

Karakterisasi produk dengan GC-MS bertujuan untuk memastikan apakah sintesis tributirin telah berhasil dan mengetahui kelimpahan relatifnya. Kromatogram GC menunjukkan terdapat 6 puncak dengan waktu retensi yang berbeda, sehingga diduga terdapat 6 senyawa pada hasil reaksi. Akan tetapi, berdasarkan pola fragmentasi dan puncak dasar yang khas, hanya 4 senyawa yang dapat diidentifikasi, seperti terlihat pada Tabel 1.

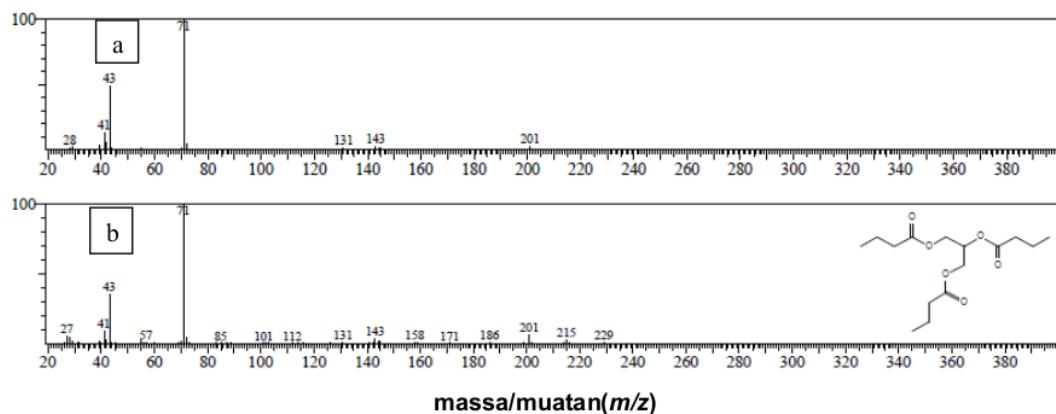
Tabel 1. Beberapa senyawa yang berhasil diidentifikasi pada produk hasil sintesis

Waktu retensi (menit)	Senyawa	SI	Nilai m/z
5,98	Asam butanoat	94	27, 41, 60, 73, 88
27,46	Anhidrida butanoat	asam	92 41, 43, 60, 71
28,17	Monobutirin		88 27, 41, 43, 71, 87, 131, 145
34,03	Tributirin	94	27, 41, 43, 71, 131, 143, 201

Sumber: Data primer yang diolah

Hasil spektrometer massa tributirin pada Tabel 1 tidak menunjukkan massa molekul relatifnya, yakni sebesar 302. Akan

tetapi, hasil tersebut sesuai dengan *library* senyawa tributirin seperti ditunjukkan pada Gambar 3.

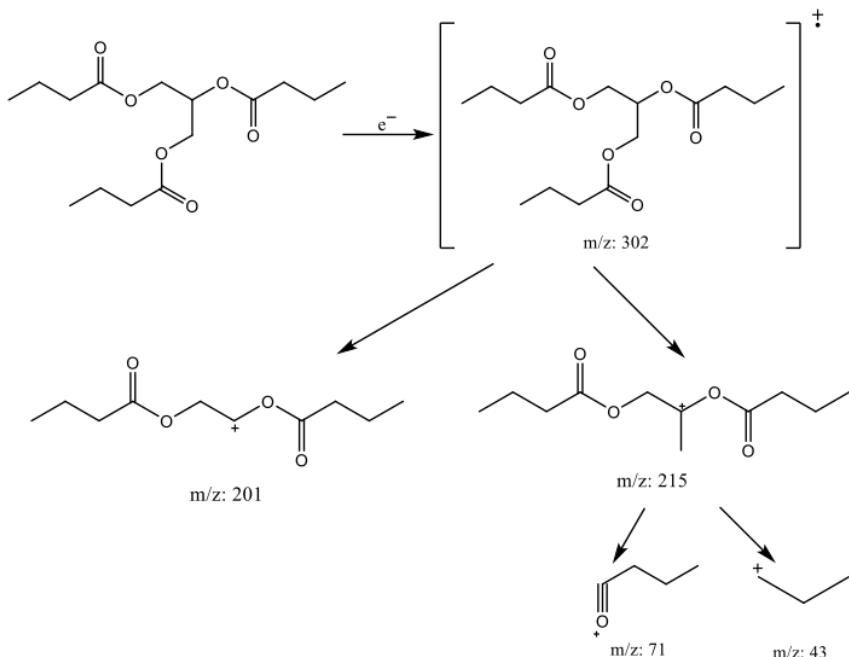


Gambar 3. Spektrum massa senyawa tributirin (a) sampel; (b) spektrum massa data *library* senyawa tributirin ($C_{15}H_{26}O_6$)

Spektrum massa pada Gambar 3 menunjukkan senyawa tributirin, dengan rumus molekul $C_{15}H_{26}O_6$. Hasil ini diperkuat dengan adanya puncak ion molekul pada m/z 201, yang merupakan fragmen $[M-CH_3(CH_2)_2COOCH_2CHOCO(CH_2)_2CH_3]^+$.

22

Puncak dasar (*base peak*) muncul pada m/z 71 yang dideteksi adanya gugus keton alifatik, dan diikuti dengan lepasnya gugus – CO menghasilkan puncak ion pada m/z 43. Fragmentasi tributirin dapat terlihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Fragmentasi tributirin yang disarankan

Rasio mol gliserol terhadap butanoil klorida terbukti mempengaruhi jumlah tributirin dan senyawa lain yang dihasilkan. Hasil kromatogram GC-MS dirangkum pada ¹⁹ grafik yang disajikan pada Gambar 5.

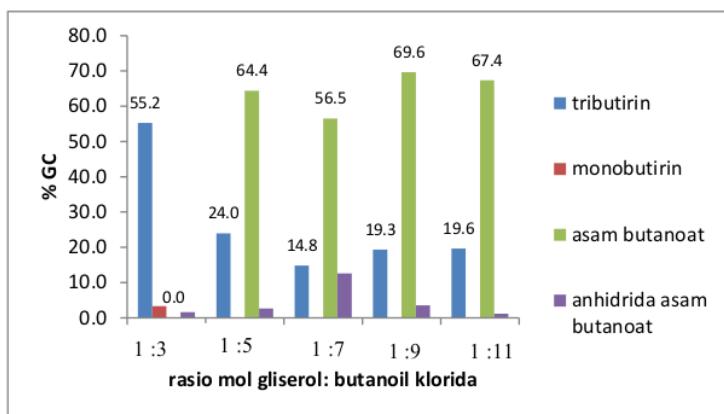
Berdasarkan Gambar 5 terlihat bahwa kelimpahan senyawa tributirin hasil sintesis paling besar pada rasio mol gliserol:butanoil klorida 1:3, yakni 55,2%. Hal ini menunjukkan bahwa rasio mol tersebut sudah optimum,

sesuai dengan perbandingan mol secara teoritis. Hasil ini berbeda dengan penelitian Patil *et al.* (2014), yang menunjukkan bahwa perbandingan rasio mol gliserol:asam butanoat pada sintesis tributirin menggunakan katalis enzim lipozom optimum pada 1:5. Gambar 5 juga menunjukkan bahwa semakin besarnya mol butanoil klorida yang ditambahkan maka presentasi tributirin ²⁸ yang dihasilkan semakin kecil, hal ini

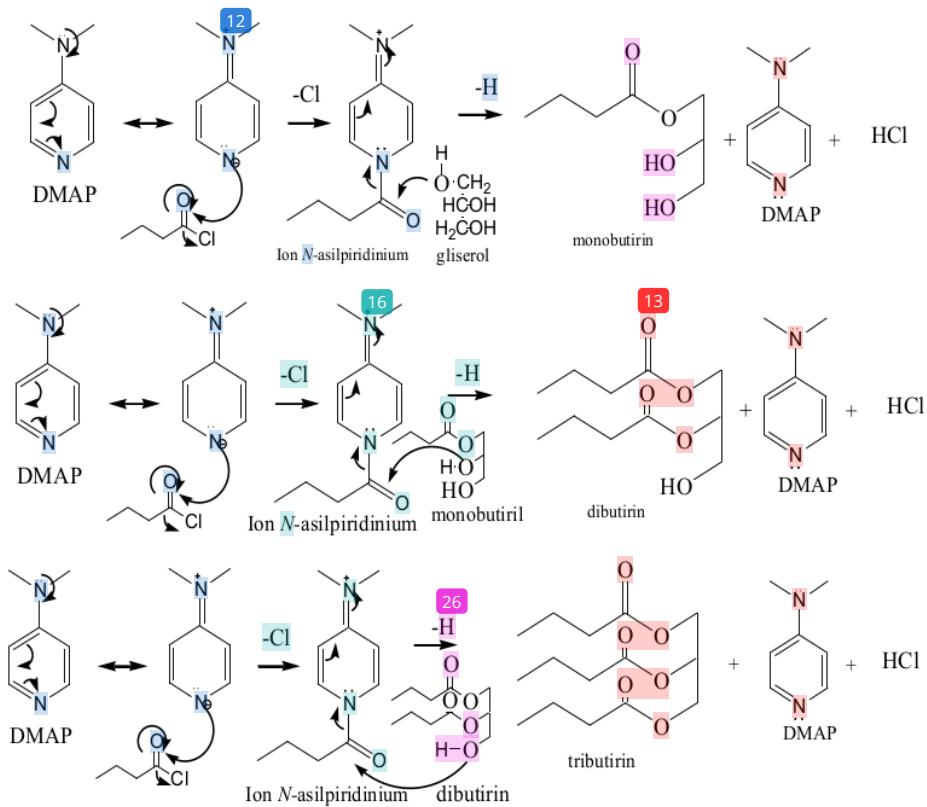
5

mungkin disebabkan karena butanoil klorida yang berlebih mengalami hidrolisis menjadi asam butanoat. Hal ini ditunjukkan dari melimpahnya asam butanoat pada semua

sampel terkecuali pada perbandingan mol 1:3. Kelimpahan asam butanoat tersebut mencapai 69,64% pada perbandingan mol 1:9.



Gambar 5. Grafik presentase kelimpahan tributirin hasil sintesis pada beberapa rasio mol gliserol:butanoil klorida



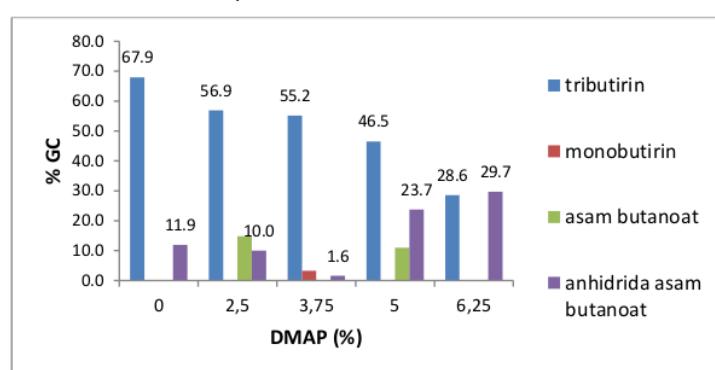
Gambar 6. Mekanisme sintesis tributirin yang disarankan

Hasil samping lainnya dari reaksi adalah senyawa anhidrida asam butanoat. Adanya anhidrida asam butanoat diduga dihasilkan dari reaksi antara asam butanoat dengan butanoil klorida yang berlebih. Selain itu juga ditemukan senyawa lainnya seperti monobutirin, yakni pada perbandingan mol 1:3. Monobutirin merupakan senyawa intermediet pada sintesis tributirin, adanya senyawa intermediet mungkin disebabkan karena tidak semua gugus hidroksi dari gliserol mengalami esterifikasi dengan butanoil klorida. Hal ini mirip dengan hasil penelitian Kaur *et al.* (2015) yang melakukan sintesis tributirin dengan mereaksikan antara gliserol dan asam butanoat menggunakan katalis besi sulfat oksida, akan tetapi dalam

penelitian tersebut selain monobutirin, terdapat senyawa intermediet lain yakni dibutirin dan anhidrida O-asetilmalat sebagai produk samping. Mekanisme sintesis tributirin dengan katalis DMAP yang disarankan dapat dilihat pada Gambar 6.

Sintesis Tributirin dengan Variasi Katalis DMAP

Sintesis tributirin dengan variasi katalis DMAP bertujuan untuk mengetahui pengaruh katalis DMAP. Konsentrasi DMAP yang digunakan adalah 0; 2,5; 3,75; 5 dan 6,25%. Rasio mol gliserol:butanoil klorida (1:3). Hasil kromatogram GC tributirin dengan variasi DMAP dirangkum seperti ditunjukkan grafik pada Gambar 7.

**Gambar 7.** Kelimpahan tributirin hasil sintesis dengan variasi DMAP, rasio mol gliserol:butanoil klorida (1:3)

Gambar 7 menunjukkan bahwa tributirin yang dihasilkan lebih melimpah tanpa penambahan DMAP, dibandingkan dengan penambahan DMAP yakni sebesar 67,9%. Bahkan cenderung terus menurun dengan semakin banyaknya DMAP yang ditambahkan, yakni sebesar 56,9% hingga

28,6%. Hal ini bertentangan dengan hipotesis, yakni DMAP dapat meningkatkan hasil esterifikasi sebagai katalis untuk alkohol *inert*. Hal ini mungkin disebabkan karena hasil samping asam klorida mengganggu produk ester yang ²⁵ dihasilkan. Oleh karena itu, pada penelitian selanjutnya perlu

ditambahkan suatu basa seperti piridina untuk menangkap asam klorida tersebut.

KESIMPULAN

Perbandingan rasio mol gliserol:butanoil klorida menggunakan katalis DMAP optimal pada 1:3, dengan tributirin yang dihasilkan sebesar 55,23% (%GC). Semakin besar rasio mol gliserol:butanoil klorida yang ditambahkan, tributirin yang dihasilkan semakin kecil. Demikian juga dengan penambahan katalis DMAP, semakin besar katalis DMAP yang ditambahkan maka semakin kecil tributirin yang dihasilkan.

UCAPAN TERIMAKASIH

29

Penulis mengucapkan terima kasih kepada FMIPA ULM yang telah mendanai penelitian ini melalui skema PNBP FMIPA ULM.

DAFTAR PUSTAKA

4

Anand, P., Saxena, R.K. and Marwah, R.G., 2011. A Novel Downstream Process for 1, 3-Propanediol From Glycerol-Based Fermentation. *Applied microbiology and biotechnology*, 90(4), pp.1267-1276.

6

Kaur, K., Wanchoo, R.K. and Toor, A.P., 2015. Sulfated iron oxide: a proficient catalyst for esterification of butanoic acid with glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(13), pp.3285-3292.

8

Kaur, K., Wanchoo, R.K. and Toor, A.P., 2016. Facile Synthesis Of Tributyrin Catalyzed By Versatile Sulfated Iron Oxide: Reaction Pathway and Kinetic Evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(9), pp.2534-2542.

3

Kerr, B.J., Dozier III, W.A. and Bregendahl, K., 2007, November. Nutritional value of crude glycerin for nonruminants.

In Proceedings of the 23rd Annual Carolina Swine Nutrition Conference. Raleigh, NC (pp. 6-18).

2

Liu, Z., Ma, Q., Liu, Y. and Wang, Q., 2014. 4-(N, N-Dimethylamino) pyridine hydrochloride as a recyclable catalyst for acylation of inert alcohols: substrate scope and reaction mechanism. *Organic letters*, 16(1), pp.236-239.

Patil, R.V., Inamdar, S.R. and Kumar, R., Enzyme Esterification Route to Prepare Glyceryl Tributyrate.

1

Perron, M.È., Plourde, F., Guérard, S., Huynh, L., Allen, C. and Leroux, J.C., 2008. An investigation on the use of tributyrin nanoemulsions for docetaxel delivery. *Journal of drug delivery science and technology*, 18(3), pp.189-195.

9

Tittabut, T. and Trakarnpruk, W., 2008. Metal-loaded MgAl oxides for transesterification of glyceryl tributyrate and palm oil. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(7), pp.2176-2181.

U.S.Department of Energy Washington, 2018. *Independent Statistics & Analysis ; Monthly Biodiesel Production Report*. <http://www.eia.gov/>, diakses Juli 2020

14

Weatherby, L. S., L. McIlvaine, & D. Matlin. 1925. Butyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 47, pp.2249–2252.

7

Widiyarti, G. and Hanafi, M., 2008. Pengaruh Konsentrasi Katalis dan Perbandingan Molaritas Reaktan Pada Sintesis Senyawa $\text{I}\pm\text{Monolaurin}$. *Reaktor*, 12(2), pp.90-97.

10

Yan, J. and Xu, Y.H., 2003. Tributyrin Inhibits Human Gastric Cancer SGC-7901 Cell Growth By Inducing Apoptosis and DNA Synthesis Arrest. *World Journal of Gastroenterology: WJG*, 9(4), p.660.

Zhigang, Z., Z. Bingchao, Y. Yalin, X. Li, H. Suxu, Z. Meichao, R. Chao, & Y. Huimin. 2014. Method for Preparing Glyceryl Tributyrate. *Paten. CN2014/0006*

ESTERIFIKASI GLISEROL MENJADI TRIBUTIRIN MENGGUNAKAN 4-(N,N-DIMETILAMINO)-PIRIDINA (DMAP) SEBAGAI KATALIS

ORIGINALITY REPORT

18%
SIMILARITY INDEX

15%
INTERNET SOURCES

14%
PUBLICATIONS

9%
STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

- | | | |
|---|---|-----|
| 1 | phm.utoronto.ca
Internet Source | 1 % |
| 2 | www.scirp.org
Internet Source | 1 % |
| 3 | Akintomiwa Olumide Esan, Ayodele Dorcas Adeyemi, Shangeetha Ganesan. "A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production", Journal of Cleaner Production, 2020
Publication | 1 % |
| 4 | Submitted to Ajou University Graduate School
Student Paper | 1 % |
| 5 | Inanda Fajarwati. "PENGOLAHAN AIR TANAH DENGAN SISTEM MULTIFILTRASI MENGGUNAKAN CANGKANG KERANG, ZEOLIT DAN KARBON AKTIF", Jurnal Teknologi Lingkungan Lahan Basah, 2015
Publication | 1 % |

- 6 Priyanka Verma, Ravinder Kumar Wanchoo, Amrit Pal Toor. "Photo - chemical Synthesis of Lactic Acid Esters at Ambient Temperature Employing Sulphonically Fuctionalized N/W Doped Nano - semiconductor", *Photochemistry and Photobiology*, 2021
Publication 1 %
- 7 ejournal.undip.ac.id Internet Source 1 %
- 8 Kamalpreet Kaur, Ravinder Kumar Wanchoo, Amrit Pal Toor. "Elementary Transformation of Glycerol to Trivalerin: Design of an Experimental Approach", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016
Publication 1 %
- 9 Submitted to Universiti Teknologi MARA Student Paper 1 %
- 10 Vitali Skoropad, Boris Berdov, Vasili Zagrebin. "Concentrated preoperative radiotherapy for resectable gastric cancer: 20-years follow-up of a randomized trial", *Journal of Surgical Oncology*, 2002
Publication 1 %
- 11 www.portalgaruda.org Internet Source 1 %
- 12 Submitted to University of Nottingham Student Paper 1 %

13

Submitted to University of Liverpool

Student Paper

1 %

14

J. W. Goodrum. "Rapid measurements of boiling point and vapor pressure of short-chain triglycerides by thermogravimetric analysis", Journal of the American Oil Chemists Society, 08/1997

Publication

<1 %

15

jurnal.untan.ac.id

Internet Source

<1 %

16

D. Mckillop, A. D. McCormick, G. S. Miles, P. J. Phillips, K. J. Pickup, N. Bushby, M. Hutchison. " metabolism of gefitinib in human liver microsomes ", Xenobiotica, 2008

Publication

<1 %

17

ojs.umrah.ac.id

Internet Source

<1 %

18

Akhiruddin Maddu, Mahfuddin Zuhri, Irmansyah .. " PENGGUNAAN EKSTRAK ANTOSIANIN KOL MERAH SEBAGAI FOTOSENSITIZER PADA SEL SURYA TiO₂ NANOKRISTAL TERSENSITISASI DYE", MAKARA of Technology Series, 2010

Publication

<1 %

19

jurnal.fkip.unila.ac.id

Internet Source

<1 %

- 20 Memen Permata Azmi. "PENERAPAN PENDEKATAN CONCRETE-REPRESENTATIONAL-ABSTRACT (CRA) BERBASIS INTUISI UNTUK MENINGKATKAN KEMAMPUAN KOMUNIKASI MATEMATIK SISWA SMP", AKSIOMA: Jurnal Program Studi Pendidikan Matematika, 2017
Publication <1 %
-
- 21 [digilib.unila.ac.id](#) <1 %
Internet Source
-
- 22 [etheses.uin-malang.ac.id](#) <1 %
Internet Source
-
- 23 [it.scribd.com](#) <1 %
Internet Source
-
- 24 [www.jove.com](#) <1 %
Internet Source
-
- 25 [www.slideshare.net](#) <1 %
Internet Source
-
- 26 "Polymer Engineering", Walter de Gruyter GmbH, 2017 <1 %
Publication
-
- 27 [eprints.umm.ac.id](#) <1 %
Internet Source
-
- 28 [jkptb.ub.ac.id](#) <1 %
Internet Source

29	xamthoneplusindonesia.blogspot.com Internet Source	<1 %
30	Frison, J.C.. "Ligand effects in aluminium-catalyzed asymmetric Baeyer-Villiger reactions", Tetrahedron, 20060712 Publication	<1 %
31	musa9hutabarat.wordpress.com Internet Source	<1 %

Exclude quotes Off

Exclude bibliography Off

Exclude matches Off