

D.S. Handayani, T. Kusumaningsih, Muslimin

SINTESIS KOPOLI(ANETOL-DVB) SULFONAT SEBAGAI BAHAN ALTERNATIF RESIN PENUKAR KATION

Desi Suci Handayani, Triana Kusumaningsih dan Muslimin

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Sebelas Maret, Surakarta

ABSTRACT

A synthesis of copolymer anethole-divinylbenzene (DVB) by cationic polymerization followed with sulfonation reaction has been done. The aim of this research is to synthesize of copolymer as cation exchange resin.

Cationic copolymerization of anethole-DVB was done by using $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ catalyst, without medium and under nitrogen atmosphere condition. Sulfonation reaction was done by H_2SO_4 reagent and Ag_2SO_4 catalyst. The structural prediction of the synthesis yield was done by functional groups analysis with FTIR spectrophotometer, while characterization of copolymer was done by thermal analysis using DTA (Differential Thermal Analysis). The relative molecular weight of copolymer was determined by viscometry method. The copolymer tested as cation exchange resin by exchanging H^+ (SO_3H group) with Ca^{2+} in a column. The level of cationic exchanging capacity of copoly(anethole-DVB) sulfonat resin was determined by measuring the Ca^{2+} that replace H^+ at resin using AAS.

Result of copolymerization of anethole-DVB was moon green coloured solid with relative molecular weight equal to 24,789 g/mole. Result of sulfonation was purple colored solid. Result of DTA analysis showed that degradation of copoly(anethole-DVB) begin at 550 °C, while degradation of copoly(anethole-DVB) sulfonate begin at 840 °C. AAS analysis showed the exchanging capacity of copoly(anethole-DVB) sulfonate equal to 296.756 meq Ca^{2+} ion/g of copolymer.

Keywords : Anethole, cationic copolymerization, sulfonation reaction, cation exchange resin, copoly(anethole-DVB) sulfonate

PENDAHULUAN

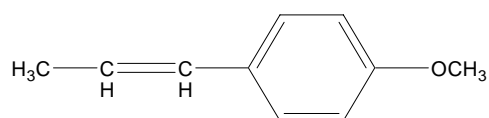
Polimer adalah makromolekul yang tersusun dari molekul-molekul yang berukuran lebih kecil (monomer) dalam jumlah yang besar. Polimer dapat tersusun dari ratusan, ribuan atau bahkan lebih besar dari puluhan ribu monomer yang saling terikat (O dian, 1992).

Polimer ditinjau dari asal pembuatannya dibagi menjadi dua, polimer alam dan polimer sintesis manusia. Polimer alam mencakup protein (sutera, serat otot, enzim), polisakarida (pati dan selulosa), karet alam dan asam nukleat. Sedangkan polimer yang telah dikembangkan manusia sangat banyak ragamnya, sebagai contoh kain (polyester), kursi (vinil), permadani (poliakrilat, polyester atau poli-propilena), payung (nilon), cat (lateks), piring (melamin), dan banyak produk polimer yang kita gunakan sehari-hari (kantong plastik, sikat, penyekat listrik, Teflon, dll) (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Manfaat polimer dirasakan di seluruh aspek kehidupan manusia, telah mendorong adanya penelitian-penelitian sintesis polimer.

Komponen utama minyak adas adalah anetol, dengan struktur kimia seperti pada Gambar 1

(<http://www.asiamaya.com/jamu/isi/adasofoeniculumvulgare.htm>).



Gambar 1. Struktur Anetol

Sudri (1989) telah melakukan studi polimerisasi metilisoegenol dengan katalis boron trifluorida dieter kompleks. Keberhasilan polimerisasi metilisoegenol ini telah mendorong penelitian sintesis polimer secara kationik dengan katalis boron trifluorida dieter kompleks dalam media ataupun tanpa media (Baki, 1997).

Polimer dengan sejumlah besar muatan ionik atau biasa dikenal sebagai polielektrolit dapat diaplikasikan sebagai katalis, membran ataupun resin penukar ion. Polimer yang diaplikasikan sebagai resin penukar ion harus memiliki gugus aktif pada rantai polimernya, seperti gugus $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, dan R_3NH (Khopkar, 1990).

Andrea (1989) memanfaatkan polistirena yang disulfonasi sebagai resin penukar ion. Van der

Maarel (1996) mempelajari penggunaan poli (stirena sulfonat) yang disambungsilangkan dengan divinil bensen (DVB) sebagai resin penukar ion. Setyowati (1999) mempelajari sifat pertukaran kation kopoli-eugenol-DVB. Handayani dan Triana (2003) melakukan sintesis kopoli(eugenol sulfonat)-DVB yang dimanfaatkan sebagai resin penukar kation. Handayani dan Triana (2004) juga telah mensintesis Kopoli (p-Hidroksi Anisol)-DVB sebagai bahan alternatif resin penukar kation.

Struktur anetol mirip dengan eugenol dan stirena yang tersusun dari satu cincin aromatis dan adanya gugus alil yang memiliki karbon ikatan rangkap dua, sehingga pada penelitian ini, anetol dipolimerisasi kationik dan diaplikasikan sebagai resin dengan menambahkan gugus aktif pada rantai polimernya. Penambahan gugus aktif dapat dilakukan dengan mensubstitusikan gugus SO_3H melalui reaksi sulfonasi. Peningkatan kapasitas resin dapat dilakukan dengan menyambungsilangkan polimer yang terbentuk dengan DVB (Divinil benzena).

Air sadah adalah air yang mengandung ion logam Ca^{2+} yang melebihi ambang batas. Salah satu metode terbaik dalam melunakkan air sadah adalah melalui proses pertukaran ion, sehingga resin kopoli(anetol-DVB) sulfonat dapat diaplikasikan untuk mengatasi masalah air sadah (Petrucci, 1985).

Tujuan dari penelitian ini adalah sintesis kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai bahan alternatif resin penukar kation, dimana akan diujikan pada pertukaran ion Ca^{2+} .

POKOK MASALAH

Anetol sebagai komponen utama dari minyak adas memiliki gugus fungsi alil dan metoksi pada rantai sampingnya. Gugus alil merupakan gugus aktif untuk reaksi polimerisasi, sehingga anetol dapat disintesis menjadi homopolimer ataupun kopolimer secara ionik. Reaksi polimerisasi kationik dilakukan dengan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Sintesis kopolimer anetol dilakukan dengan disambungsilangkan dengan senyawa diena yakni divinil benzena (DVB).

Pemanfaatan kopoli(anetol-DVB) sebagai bahan alternatif resin penukar ion dilakukan dengan mensubstitusikan gugus aktif sebagai pusat pertukaran ion, yakni gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$) yang ditambahkan melalui reaksi sulfonasi. Reaksi ini menggunakan pereaksi H_2SO_4 pekat dan katalis Ag_2SO_4 pada suhu 90°C .

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan mempunyai spesifikasi E.Merck, kecuali yang disebut khusus : Anetol (isolasi minyak adas Schimmel Rect-DAB), Divinil-benzena (DVB), $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Aldrick), Ag_2SO_4 , dietil eter, metanol, Na_2SO_4 anhidrous, H_2SO_4 , toluena dan CaCl_2

Alat

Alat yang digunakan : Seperangkat alat refluks, Spektrofotometer FTIR Shimadzu 8201, Spektrometer Serapan Atom Shimadzu AA-6650, DTA-50 Shimadzu, Alat ukur viskositas larutan tipe Ostwald dan alat gelas.

Metode :

Sintesis Kopolimerisasi anetol-DVB

Anetol dimasukkan dalam labu leher tiga dan ditambahkan DVB 2 % (dari berat anetol) kemudian ditambahkan $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dibawah kondisi atmosfer nitrogen. Setelah reaksi berlangsung selama 1 jam, polimerisasi dihentikan dengan menambahkan metanol. Hasil polimerisasi dilarutkan dalam dietil eter dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Fase organik dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous, dan pelarutnya diuapkan. Residu dikeringkan dalam desikator, selanjutnya polimer dianalisis dengan spektrofotometer FTIR, berat molekul rata-rata dan DTA.

Sulfonasi Kopoli(anetol-DVB)

Sebanyak 30 mL H_2SO_4 pekat dimasukkan ke dalam labu leher tiga 100 mL kemudian ditambahkan 0,04 gram Ag_2SO_4 secara hati-hati hingga larut. Campuran dipanaskan pada suhu 90°C dalam penangas uap kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit 3,0 g kopoli(anetol-DVB). Campuran tetap di panaskan dan diaduk selama 4 jam. Campuran didinginkan pada suhu kamar kemudian ditambahkan 150 mL H_2SO_4 6M dalam keadaan dingin. Larutan disaring kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam desikator. Analisis pendekatan struktur polimer dengan spektrofotometer FTIR dan karakterisasinya dengan DTA.

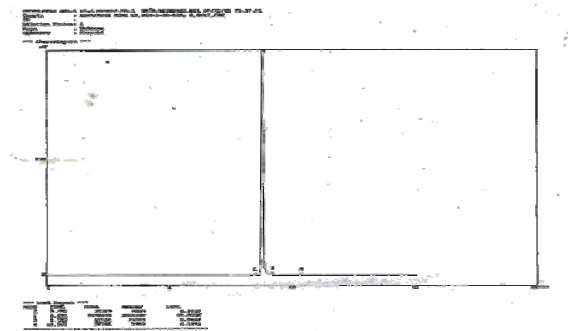
Pemanfaatan Kopoli(Anetol-DVB)Sulfonat sebagai Resin Penukar Kation

Glass wool dimasukkan ke dalam ujung kolom, kemudian 0,08 g Kopolimer dimasukkan dalam kolom. Kolom dialiri akuabides secukupnya sampai pH netral untuk menghilangkan sifat keasaman dari ion H_3O^+ . Selanjutnya didalam kolom dimasukkan larutan $CaCl_2$. Eluat ditampung dalam gelas piala sebagai V_1 . Kolom dicuci dengan akuabides berkali-kali hingga eluat hasil pencucian diuji dengan AAS untuk menunjukkan respon negatif yang berarti sudah tidak mengandung ion Ca^{2+} . Eluat hasil pencucian ditampung sebagai V_2 . Selanjutnya V_1 dan V_2 digabung dan dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kandungan Ca^{2+} yang tidak terikat pada resin.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Kopoli(Anetol-DVB)

Bahan awal anetol dengan tingkat kemurnian 97,3 %, seperti yang ditunjukkan kromatogram Gambar 2. Sintesis kopoli(anetol-DVB) dilakukan dengan mereaksikan anetol dengan divinilbenzena (2 % dari berat anetol). Reaksi dikatalis senyawa $BF_3O(C_2H_5)_2$ (asam lewis dalam media eter) yang ditambahkan dua kali selama proses polimerisasi guna mengefektifkan proses katalisasi. Katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ merupakan garam yang tersusun dari asam dan basa lewis.

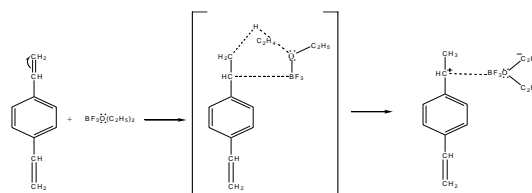


Gambar 2. Kromatogram anetol

Reaksi polimerisasi dilakukan dibawah atmosfer nitrogen. Pengaliran gas nitrogen berfungsi untuk menghilangkan uap air atau gas lain yang dapat mengganggu proses polimerisasi. Adanya air atau molekul berproton yang lain dapat bereaksi dengan $BF_3O(C_2H_5)_2$ yang menyebabkan reaksi hidrolisis sehingga katalis menjadi tidak aktif.

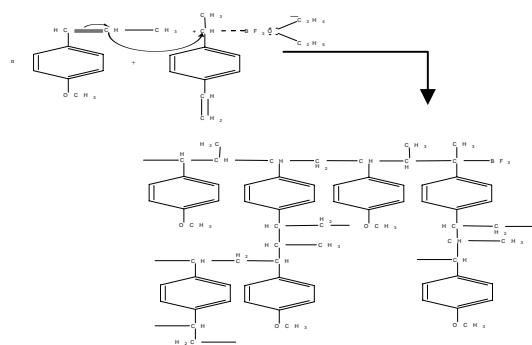
Reaksi polimerisasi dapat diamati dengan berubahnya warna larutan dari bening menjadi kuning kecoklatan hingga berwarna coklat dan larutan menjadi padat. Katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ bere-

aksi dengan DVB, karena DVB memiliki reaktivitas yang lebih besar daripada anetol, namun karena sedikitnya jumlah DVB (2 %), maka memungkinkan juga terjadinya reaksi katalisasi pada monomer anetol. Reaksi antara $BF_3O(C_2H_5)_2$ dengan monomer DVB ditunjukkan pada Gambar 3. Reaksi dapat teramati dengan munculnya warna kuning kecoklatan pada larutan. Reaksi ini dikenal dengan tahap inisiasi.



Gambar 3. Reaksi Antara $BF_3O(C_2H_5)_2$ dengan DVB

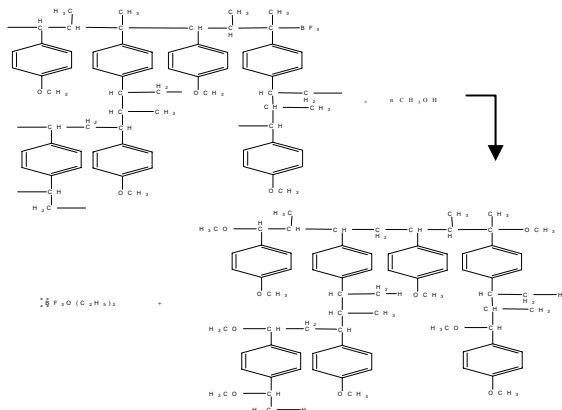
Reaksi antara DVB yang telah mengalami reaksi inisiasi dengan anetol atau juga memungkinkan terjadinya reaksi antara DVB yang telah terinisiasi dengan DVB yang belum terinisiasi akan memperpanjang rantai polimer. Reaksi antara DVB terinisiasi dengan anetol ditunjukkan pada Gambar 4. Reaksi yang terjadi dapat diamati dari warna larutan berwarna coklat yang terus bertambah dan terbentuk endapan/padatan. Reaksi ini dikenal dengan tahap propagasi



Gambar 4. Reaksi Antara Anetol dengan DVB Terinisiasi

Proses polimerisasi dilakukan selama 1 jam, kemudian reaksi diakhiri dengan penambahan metanol, sehingga pertumbuhan rantai polimer dapat dihentikan. Reaksi ini ditandai dengan tidak bertambahnya warna coklat pada larutan. Reaksi ini dikenal dengan tahap terminasi. Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 5. Hasil polimerisasi ditunjukkan Tabel 1.

Hasil analisis spektrofotometer FTIR anetol dan kopoli(anetol-DVB) ditampilkan pada Gambar 6, sedangkan analisis gugus fungsi dari spektra FTIR Gambar 6 disajikan pada Tabel 2.



Gambar 5. Kemungkinan Reaksi Terminasi Kopolimerisasi Anetol-DVB

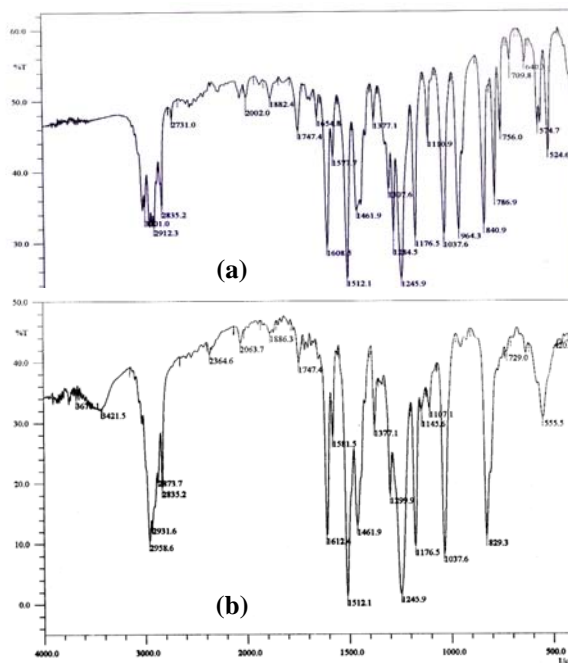
Tabel 1. Hasil Kopolimerisasi Anetol-Divinilbenzena (DVB)

No	Parameter	DVB	Anetol	Kopoli (Anetol-DVB)
1	Berat	0,2 g	10 g	6,918 g
2	Warna	Kuning muda	Tak berwarna	Kuning muda kehijauan
3	Bentuk	Cair	Cair	Padatan
4	Berat molekul rata-rata	130,9	148,20	24.789
5	Rendemen	-	-	67,82 % b/b

Tabel 2. Analisis gugus fungsi dari spektra FTIR Anetol dan Kopolimer(Anetol-DVB)

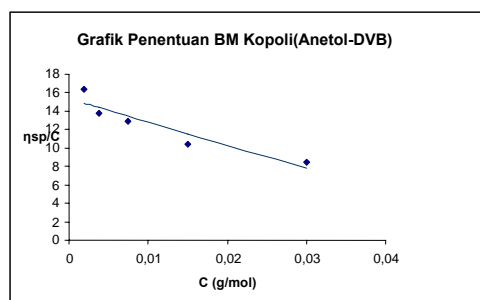
Tipe vibrasi	Serapan Anetol	Serapan Kopolimer(Anetol-DVB)
C-O-C asimetris aril eter	1245	1245
C-O-C simetris aril eter	1037	1037
Tekukan C-H pada bidang(aromatis)	1110,1176,1307.	1107,1145, 1176,1299
Uluran C-H (metil)	2835, 2929,3000, 3300	2835,2873, 2931, 2958
Uluran C = C aromatis	1608 1461	1612 1461
Tekukan C-H keluar bidang (aromatis)	640,709,756,786 , 840,964	729, 829,
C-C	1512	1512
=C-H trans anetol	964,3	-
C=C alifatik	1654,8	-

Apabila dibandingkan antara spektra FTIR senyawa anetol dan senyawa kopolimer(anetol-DVB) terlihat hilangnya pita serapan 964,3 cm⁻¹ yang menunjukkan serapan dari vibrasi =C-H, yang menunjukkan bahwa telah terjadi kopolimerisasi.



Gambar 6. Spektra FTIR : (a) Anetol (liquid), (b) Kopolimer(Anetol-DVB) (pelet dengan KBr)

Penentuan berat molekul rata-rata ditentukan dengan membuat grafik antara viskositas spesifik / Konsentrasi (η_{sp}/C) lawan Konsentrasi (C), seperti pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva η_{sp}/C Vs C larutan polimer kopolimer(anetol-DVB)

Dari grafik pada Gambar 7 diperoleh persamaan garis $y = - 251,28 x + 15,31$. Kemiringan dari kurva linear ini akan menghasilkan nilai viskositas intrinsik ($[\eta]$) larutan polimer. Nilai kemiringan grafik adalah 15,31 (merupakan nilai $[\eta]$), dan dengan menggunakan persamaan Mark-Houwink-Sakurada :

$$\text{Log } [\eta] = \text{log } K + a \text{ log } \overline{M}_v$$

Harga K : 0,01050 dan a : 0,72000 (Diambil dari konstanta polistirena dengan menggunakan pelarut

toluen, T : 20 – 30 °C; Allock,1981). Diperoleh harga berat molekul rata-rata kopoli(anetol-DVB) (M_v) sebesar 24.789 g/mol dengan derat polimerisasi (DP) sebesar 89.

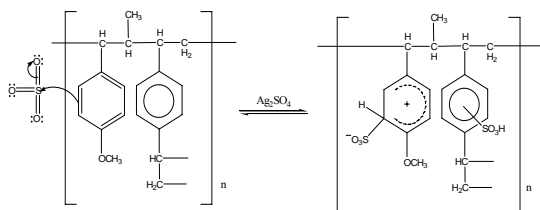
Sintesis Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat

Kopoli(anetol-DVB) sulfonat disintesis melalui reaksi substitusi elektrofilik dengan memasukan gugus -SO₃H pada cincin kopoli(anetol-DVB). Reaksi dilakukan dengan mereaksikan H₂SO₄ pekat dengan katalis Ag₂SO₄ yang ditambahkan pada larutan Kopoli(Anetol-DVB) pada suhu 90°C.

Kopoli(anetol-DVB) memiliki gugus fungsi metoksi(-OCH₃) dan propenil (-H₂C-CH=CH₂) yang terikat pada cincin aromatik, kedua gugus tersebut adalah pengarah substitusi orto dan para pada substitusi berikutnya. Gugus propenil (-H₂C-CH=CH₂) memiliki kekuatan pengaruh pengarah orto/para lebih kecil daripada gugus metoksi(-OCH₃) (alkil < OR; Sykes,1986). Sehingga substitusi gugus SO₃ menempati posisi orto terhadap gugus -OCH₃. Tidak masuknya gugus SO₃ selain pada posisi orto terhadap gugus -OCH₃, karena posisi yang lain kurang reaktif dan karena halangan sterik.

Atom S pada SO₃ memiliki momen dipol positif karena kerapatan elektron ditarik ke arah atom O yang memiliki nilai keelektronegatifan 3,5 sedangkan keelektronegatifan S hanya 2,5 sehingga terjadi serangan elektron π dari ikatan rangkap aromatik ke elektrofil sulfur, mendorong muatan keluar dari elektronegatif O, membentuk senyawa antara.

Terjadinya interaksi antara elektrofil dengan orbital-orbital yang terdelokasi yang membentuk awan elektron pi(π) sehingga membentuk kompleks pi(π), atom S²⁺ terikat secara kovalen pada awan elektron pi(π) cincin aromatis, ditampilkan pada Gambar 8.

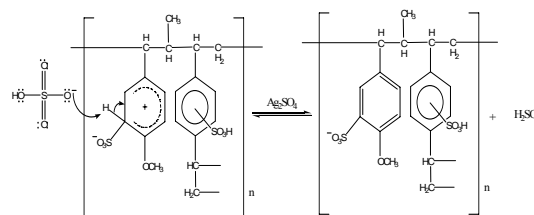


Gambar 8. Reaksi Antara SO₃ dengan Kopoli(Anetol-DVB)

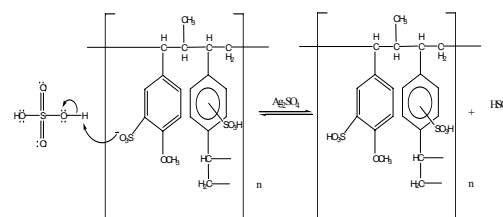
Serangan HSO₃⁻ pada proton cincin aromatik (yang dekat dengan gugus SO₃⁻) membentuk ikatan C=C pada sistem aromatik, seperti pada Gambar 9.

Protonasi dari basa konjugasi dari asam sulfonik oleh asam sulfat menghasilkan asam sulfonik kembali dan gugus -HSO₃ telah tersubstitusi pada

kopoli(anetol-DVB) seperti ditunjukkan pada Gambar 10.

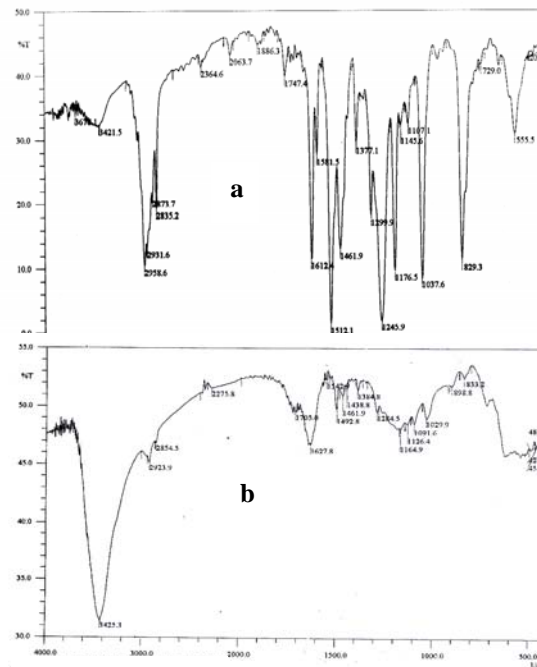


Gambar 9. Reaksi Antara HSO₄⁻ dengan Kopoli(Anetol-DVB) yang Tersubstitusi SO₃⁻



Gambar 10. Reaksi Protonasi H₂SO₄ pada Kopoli(Anetol-DVB) yang Tersubstitusi SO₃⁻

Hasil analisis kopoli(anetol-DVB) sulfonat dengan spektroskopi FTIR ditunjukkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Spektra FTIR : (a) Kopoli(Anetol-DVB) (pelet dengan KBr), (b) Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat) (pelet dengan KBr)

Spektra FTIR kopoli(anetol-DVB) sulfonat menunjukkan beberapa serapan baru yang tidak ter-

dapat pada spektra IR kopoli(anetol-DVB). Serapan pada 1164 cm^{-1} dan 1384 cm^{-1} yang menunjukkan pita serapan S=O simetris dan asimetris pada gugus $-\text{SO}_3\text{H}$, selain itu juga tampak jelas spektra hidroksil (-OH) gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ pada pita serapan 3425 cm^{-1} , selain itu juga terlihat serapan gugus fungsi C-O-C, C=C dan CH. Hasil sulfonasi kopoli(anetol-DVB) ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Sulfonasi kopoli(Anetol-DVB)

No	Parameter	Kopoli(Anetol-DVB)	Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat
1	Berat	3,00 g	0,289 g
2	Warna	Kuningmuda kehijauan	Ungu tua
3	Bentuk	Padatan	Serbuk padat
4	Berat molekul rata-rata	24.789 g/mol	-
5	Rendemen	-	9,63 % b/b
6	Mulai terdegradasi (dari data DTA)	550,94 °C	840,33 °C

Aplikasi Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat sebagai Resin Penukar Kation Ca^{2+}

Data hasil pertukaran ion Ca^{2+} pada resin kopoli(anetol-DVB) sulfonat ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Pertukaran Ion Ca^{2+} pada Resin Kopoli(Anetol-DVB) Sulfonat

No	Parameter	Hasil
1	Massa polimer	0,08 g
2	Masa Ca^{2+} yang terikat	5,946 g/ 1 g polimer
3	Kapasitas resin	296,754 meq ion Ca^{2+} / 1 g polimer

Dari data tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa polimer turunan anetol dapat dimanfaatkan sebagai bahan alternatif resin penukar kation.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang dilakukan dapat diambil kesimpulan :

1. Anetol dapat di kopolimerisasi secara kationik dengan disambungsilangkan dengan divinil benzena (DVB) menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
2. Kopoli(anetol-DVB) dapat disulfonasi dengan menggunakan pereaksi H_2SO_4 pekat dan Ag_2SO_4 sebagai katalis.

3. Kopoli(anetol-DVB) sulfonat dapat dimanfaatkan sebagai bahan alternatif resin penukar kation. Kopolimer ini memiliki kapasitas pertukaran terhadap ion Ca^{2+} sebesar 296,756 meq ion Ca^{2+} dalam 1 gram kopolimer.

DAFTAR PUSTAKA

- Allcock, H.R. and Lampo, F.W., 1981, *Contemporary Polymer Chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Andrea, E.H and R.P. Pinnel. 1989. *Sulfonation of Polystyrene : Preparation and Charactrization of An Exchange Resin in the Organic Laboratory*. Journal of Chemical Education. Vol 66.
- Baki, 1997, *Polimerisasi Kationik Anetol dengan Katalis Boron Trifluorida Dietil Eter Kompleks*, Skripsi S1, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Fessenden & Fessenden, 1982, *Kimia Organik*, Jilid 1, Edisi Ke-3, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Handayani, D.S., dan Triana K.,2003, *Sintesis Kopoli(Eugenol Sulfonat)-DVB sebagai Resin Penukar Kation yang Selektif*, Laporan Penelitian Dasar, Lembaga Penelitian UNS, Surakarta.
- Handayani,D.S., dan Triana K., 2004, *Kopoli(p-Hidroksi Anisol)-DVB sebagai Bahan Alternatif Resin Penukar Kation*, Laporan Penelitian Dasar, Lembaga Penelitian UNS, Surakarta.
- Khopkard, S.M., 1990, *Concept of Basic Analytical Chemistry*, Diterjemahkan oleh A. Satoraharjo, 1990, Konsep Dasar Kimia analitik, Penerbit UI-Press, Jakarta.
- Odian, 1992, *Principle of Polymerization*, Third edition, John Wiley and Sons, New York.
- Petrucci, R.H., 1985, *General Chemistry, Principles and Modern application*, Collier Macmillan Inc, Diterjemahkan oleh Suminar Ahmadi, 1987, *Kimia Dasar, Prinsip dan Terapan Modern*, Jilid 3, edisi ke-4, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Setyowati, L., 1998, *Pengaruh Penambahan Divinil Benzena (DVB) pada Kopolimerisasi Kationik Eugenol-DVB dan Sifat Pertukaran Kation Kopoligaramnya*, Tesis, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Sykes, P., 1986, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, Longmans, London.
- <http://www.asiamaya.com/jamu/isi/adasfoeniculumvulgare.htm>, diakses tanggal 14 Oktober 2005.
- Van der Maarel, J.R.C. 1996. *Structure and Change Distribution in Poly(styrene-Sulfonat) Ion Exchange Resins*. Journal of American Chemical Society, Vol 29, No 06, 2039-2045.

