



Selektivitas Ligan di-2-etilheksil fosfat (D2EHPA) Untuk Ekstraksi Logam Tanah Jarang Dengan Simulasi Dinamika Molekuler

Ratna Sari Dewi, Universitas Negeri Medan, Indonesia
Hafni Indriati NST, Universitas Negeri Medan, Indonesia
Minda Syafina Syafei, Universitas Negeri Medan, Indonesia
Surya Julius Sembiring, Universitas Negeri Medan, Indonesia
Ela Riana Br Ginting, Universitas Negeri Medan, Indonesia
Putri Karmina, Universitas Negeri Medan, Indonesia
Husein H. Bahti, Universitas Padjajaran
Ari Hardianto, Universitas Padjajaran
R.S. Janitra, Universitas Padjajaran
Muhammad Yusuf, Universitas Padjajaran

ABSTRACT

Rare Earth Metals (REEs) are useful in a variety of high-tech applications. The need for LTJ is increasing over time. Separating and purifying REEs is difficult because REEs have similar properties to one another. So it is necessary to develop methods for separating and purifying REEs from their minerals. One of the separation methods uses the ligand Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) which has many advantages as an extractant in extraction. The aim of this research is to find out the ligand with the highest selectivity for REE separation using molecular dynamics and to find out which ligand can be better distributed into the organic phase. The methodology was carried out using BIOVIA Discovery Studio 2016 molecular modeling and energy optimization using the AMBER18 program. Computational studies can be performed to find starting points for synthesis in the laboratory. The REE complex with the D2EHPA ligand and three waters can be used in REE separation because it is more efficient and the stability of the complex is greater.

ARTICLE HISTORY

Submitted 16/11/2024
Revised 30/11/2024
Accepted 02/12/2024

KEYWORDS

Complex stability; rare earth elements; D2EHPA ligand; molecular dynamic; extraction

CORRESPONDENCE AUTHOR

✉ rsd_kimia@yahoo.co.id

DOI: <https://doi.org/10.30743/cheds.v7i1.10177>

1. PENDAHULUAN

Logam tanah jarang merupakan unsur yang sangat langka atau keterdapatannya sangat sedikit. Keberadaan logam tanah jarang di alam biasanya berupa senyawa kompleks, umumnya senyawa kompleks fosfat dan karbonat. Sehingga untuk pemanfaatannya, logam tanah jarang harus dipisahkan terlebih dahulu dari senyawa kompleks tersebut (Suwargi, *et al.*, 2010). Pemisahan logam unsur tanah jarang dapat menggunakan berbagai metode pemisahan, salah satunya dengan menggunakan ligan pengompleks dengan teknik ekstraksi pelarut dan pertukar anion (Abreu, R. D. & C. A. Morais, 2010).

Logam La, Tb, dan Lu adalah salah satu jenis lantanida dari unsur tanah jarang. Unsur ini telah diisolasi pada beberapa tahun terakhir dengan menggunakan ekstraksi pelarut dan teknik pertukaran ion. Oleh karena itu pengekstrakan logam La, Tb, dan Lu terus dikembangkan untuk mendapat metode yang lebih baik (Rusnadi & Buchari, 2007). Logam ini memiliki valensi yaitu berbentuk ion 3^+ (trivalen) yang sama dengan logam La, Tb, dan Lu, sehingga saat pengekstrakan logam La, Tb, dan Lu masih bercampur sehingga diperlukanlah metode atau ligan pengekstrak lain agar dapat memisahkan logam tersebut (Mura, C., & McAnany, C.E., 2014). Logam tanah jarang dapat membentuk senyawa kompleks dengan beberapa ligan, seperti menggunakan D2EHPA. Namun efektivitas dan efisiensinya masih dirasa kurang (Setiawan, D., 2013).

Asam di-2-etilheksil fosfat (D2EHPA) telah digunakan secara luas dalam bidang industri hidrometalurgi tanah jarang sejak tahun 1960 (Shengting *et al.*, 2017). D2EHPA merupakan salah satu ekstrak yang mempunyai gugus fosforil P=O dan umumnya digunakan untuk pemisahan LTJ ringan (*Light rare earth element*) (Fattah *et al.*, 2016). Di



Industri, ekstrakтан D2EHPA semakin banyak digunakan untuk ekstraksi karena mempunyai selektifitas dan efisiensi yang tinggi (Handini *et al*, 2017).

Kimia komputasi merupakan cabang ilmu kimia yang menggunakan hasil kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya. Pada awalnya, kimia dikenal sebagai bidang ilmu yang berdasarkan hasil percobaan. Seiring berjalannya waktu, ditemukan bidang studi kimia komputasi yang dapat meramalkan reaksi atau proses kimia lainnya tanpa percobaan langsung (Anggit, A., 2013).

Teknologi kimia komputasi yang didukung dengan kemajuan perangkat keras dan ketersediaan perangkat lunak untuk aplikasi pemodelan, saat ini dapat digunakan untuk pemodelan molekul yang belum pernah disintesis serta peramalan sifat-sifat molekulnya. Hal ini dapat lebih dioptimalkan dengan menggunakan pendekatan pemodelan molekul menggunakan teknik perhitungan-perhitungan kimia komputasi (C. Mura and C. E. McAnany . , 2014). Hasil eksperimen jelas akan memberikan hasil yang lebih akurat dari suatu senyawa namun membutuhkan waktu dan biaya yang relatif lebih besar bila dibandingkan dengan pemodelan menggunakan teknik kimia komputasi. Selain itu, kajian komputasi dapat dilakukan untuk menemukan titik awal untuk sintesis dalam laboratorium. Pendekatan pemodelan akan dapat memberikan perkiraan mengenai sifat senyawa model dengan efisiensi biaya dan waktu meskipun ketepatan data akan sangat bergantung pada pendekatan teoritik yang dilakukan (M. P. Allen. NIC Series. ,2004).

Penerapan dinamika molekuler pada sistem pelarut/zat terlarut memungkinkan dilakukannya perhitungan sifat sistem seperti koefisien difusi atau fungsi distribusi radial untuk digunakan dalam perhitungan mekanika statistik (H. D. Pranowo.,2013). Pada umumnya skema perhitungan pelarut/zat terlarut dimulai dengan sistem yang terdiri atas sejumlah molekul dengan posisi dan kecepatan awal (U. Saqib and M. I. Siddiqi., 2008), Energi dari posisi yang baru dihitung relatif terhadap posisi sebelumnya untuk perubahan waktu yang kecil dan proses ini berinteraksi selamarianbutan langkah sedemikian hingga sistem mencapai keseimbangan (M. L. Teodoro et al .,1990).

Gd dan Sm sudah banyak digunakan untuk aplikasi industri, kajian selektivitas untuk unsur ini sudah banyak digunakan. Berdasarkan penelitian Ibnu Khaldun *et al* (2008), Gd telah berhasil diekstraksi dengan ligan D2EHPA, namun mekanisme pada tingkat atomik dan pada level molekuler belum jelas. Berdasarkan penelitian Ulfa dan Ikbar (2016), telah dilakukan kajian yang menunjukkan adanya pengaruh radius ukuran pada selektivitas yang mempengaruhi ligan pengompleks, sehingga Sm tiga kali lebih selektif dari Gd. Untuk mengatasi kesulitan tersebut, perlu digunakan ekstrakтан yang lebih selektif. Oleh karena itu perlu dilakukan secara kajian teori kimia komputasi untuk meningkatkan hasil *recovery* yang lebih baik untuk meningkatkan hasil efisiensi ekstraksi di laboratorium.

Berdasarkan pada penjelasan di atas, maka akan dilakukan penelitian untuk melihat selektifitas ligan D2EHPA sebagai ekstrakтан LTJ (La, Tb, dan Lu) . Untuk meminimalkan biaya dan waktu, digunakan kajian secara kimia komputasi dinamika molekuler. Kajian yang dilakukan, yaitu menguji kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA dengan menggunakan simulasi dua pelarut secara eksplisit. Diharapkan dengan dibuatnya perbandingan ini akan di peroleh ligan yang selektif untuk pemisahan dan pemurnian logam tanah jarang sehingga dapat meningkatkan hasil efisiensi ekstraksi yang didapat.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Jenis Penelitian

Penelitian ini menggunakan metode kimia komputasi dengan modeling ligan yang disimulasikan dengan molekuler Dinamik

2.2 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan di Laboratorium Kimia Komputasi Departemen Kimia FMIPA Universitas Padjadjaran, Jalan Singaperbangsa No. 2 Bandung pada bulan Maret sampai Desember 2023.

2.3 Alat dan Bahan

2.3.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini dibagi dalam dua kelompok, yaitu perangkat keras (*hardware*) dan perangkat lunak (*software*). Perangkat keras terdiri dari seperangkat PC (*Personal Computer*) dengan spesifikasi sebagai berikut:

1. Prosesor Core i7 CPU 980 @3,33 GHz.
2. Memori RAM 8 GB.

3. GPU NVIDIA *Ge Force GTX 970* 4 GB.
4. *Hardisk* 1 TB.

Perangkat lunak terdiri dari:

1. *BIOVIA Discovery Studio* 2016.
2. AMBER 18.
3. *AmberTools* 17.
4. Sistem operasi Linux.
5. *Visual Molecular Dynamics* (VMD).

2.3.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah model ligan D2EHFA dan logam tanah jarang (La, Tb, dan Lu)

2.4 Prosedur

2.4.1 Preparasi Ligan D2EHFA

Struktur ligan D2EHFA dibuat dengan menggunakan *software BIOVIA Discovery Studio 2016* dan dilakukan optimisasi energi. Struktur ligan yang dibuat kemudian disimpan dalam format file pdb.

2.4.2 Preparasi Struktur Kompleks La, Tb, dan Lu dengan Ligan D2EHFA

Struktur ligan D2EHFA yang telah dibuat kemudian dihubungkan dengan masing-masing atom pusat La, Tb, dan Lu menggunakan *software BIOVIA Discovery Studio 2016* dan dilakukan optimisasi energi. Kemudian disimpan dalam format file pdb.

2.4.3 Simulasi Dinamika Molekuler Kompleks Ligan D2EHFA dan Tiga Air

Dilakukan simulasi dinamika molekuler pada kompleks La, Tb, dan Lu dengan ligan D2EHFA yang telah dibuat. *Input file* untuk simulasi dinamika molekuler dipersiapkan dengan menggunakan modul LEaP dan menambahkan kloroform sebagai pelarut organik dalam *AmberTools* 17 yang meliputi minimisasi, pemanasan, ekuilibrasi, dan produksi menggunakan modul *pmemd* dalam program AMBER 18. Simulasi ini dilakukan dengan menggunakan pelarut eksplisit selama 100 ns dengan *timesteps* selama 1 fs.

2.4.4 Analisis Hasil Simulasi Dinamika Molekuler

Dilakukan analisis dari hasil simulasi dinamika molekuler pada kompleks La, Tb, dan Lu dengan ligan D2EHFA pada sistem dua pelarut meliputi analisis trajektori dinamika molekul dan visualisasi dengan menggunakan *software* VMD. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan hasil analisis jarak atom donor, RDF, dan energi kompleks La, Tb, dan Lu dengan ligan D2EHFA.

2.5 Teknik Pengumpulan Data

Teknik Pengumpulan data penelitian dilakukan dengan Metodologi yang dilakukan secara komputasi menggunakan program pemodelan molekul *BIOVIA Discovery Studio 2016* meliputi preparasi ligan D2EHFA terlebih dahulu dengan mengoptimasikan ligannya kemudian menghubungkan ligan yang sudah dioptimasi yang berupa senyawa-senyawa kompleksnya dengan Logam Tanah Jarang (La, Tb, dan Lu). Selanjutnya disimulasikan dengan sistem dua pelarut selama 100 ns secara eksplisit dan dioptimisasi energinya menggunakan program AMBER18. Struktur ligan D2EHFA dibuat secara manual pada *software Marvin Sketch* lalu diminimisasi dan dihitung nilai pKa untuk mengetahui gambar struktur D2EHFA yang mungkin. Selanjutnya struktur D2EHFA beserta digambar menggunakan *software Discovery Studio 2016* yang dihubungkan dengan masing-masing atom pusat La, Tb, dan Lu dan dilakukan minimasi energi. Kemudian disimpan gambar struktur dengan format file pdb. Dibuka gambar struktur format file pdb yang sebelumnya dengan menggunakan *software geany* dan diberi nama residu serta nomor residu. Dalam paket program tersebut digunakan perhitungan semi-empiris *am-1* dan modul LEaP yang meliputi minimisasi, pemanasan, ekuilibrasi, dan produksi menggunakan modul *pmemd*.

2.6 Teknik Analisis Data

Teknik Analisa Data penelitian dilakukan pada penelitian ini yaitu berupa analisis jarak atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dan atom donor S pada ligan D2EHPA, Analisis RDF pada LTJ (Sm, Eu, Gd, Tb, dan Dy) dengan D2EHPA dan Analisis Energi. Adapun Analisis semua dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pergerakan ikatan kompleks antara atom pusat dengan ligan D2EHPA, untuk mengamati distribusi senyawa kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA serta untuk mengamati distribusi senyawa kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA. Dari analisis data ini akan diperoleh data untuk ligan D2EHPA yang selektif sehingga ligan tersebut bisa digunakan untuk ekstraksi logam tanah jarang.

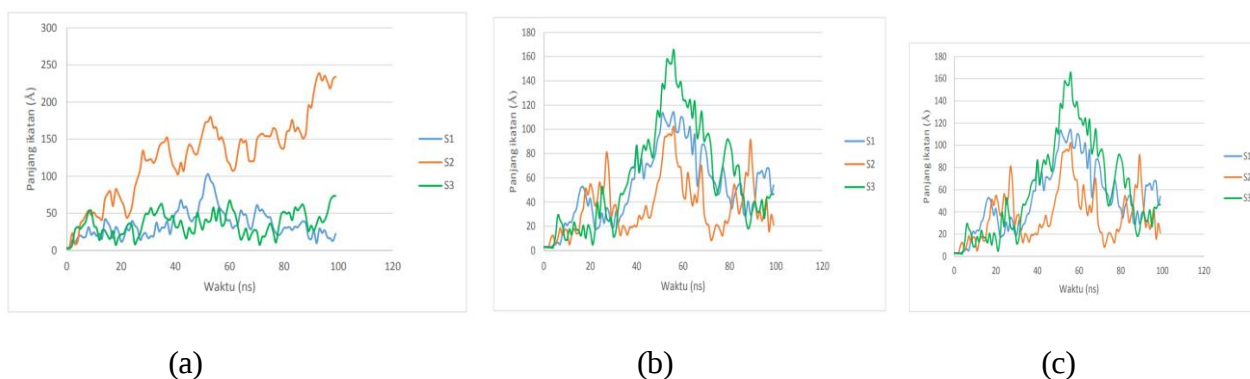
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Analisis Simulasi Dinamika Molekuler

Dilakukan analisis hasil simulasi dinamika molekuler pada masing-masing struktur kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA pada sistem dua pelarut dari trajektori dinamika molekuler dengan menggunakan software VMD. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan hasil analisis jarak atom donor, RDF, dan energi kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA.

3.1.1 Analisis Jarak Atom Pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dan Atom S pada Ligan D2EHPA

Dilakukan analisis jarak atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dan atom donor S pada ligan D2EHPA. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pergerakan ikatan kompleks antara atom pusat dengan ligan. Apabila selama simulasi dinamika molekuler pergerakannya tidak menunjukkan fluktuasi yang signifikan, maka senyawa kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan merupakan kompleks yang stabil. Fluktuasi jarak atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan atom donor S pada ligan D2EHPA dapat dilihat pada gambar di bawah ini.

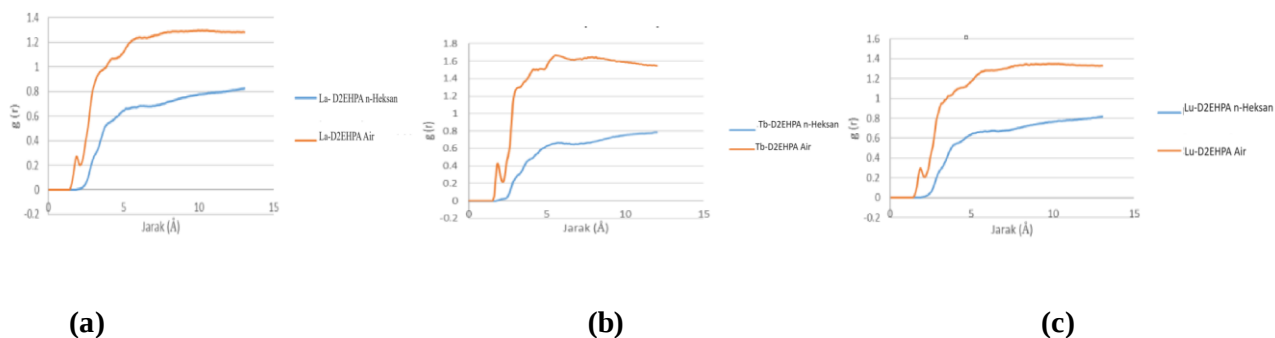


Gambar 1. (a) Grafik jarak antara La-S pada kompleks La- D2EHPA Hasil simulasi selama 100 ns, (b) Grafik jarak antara Tb-S pada kompleks Tb- D2EHPA Hasil simulasi selama 100 ns (c) Grafik jarak antara Lu-S pada kompleks La- D2EHPA Hasil simulasi selama 100 ns

Gambar 1 a,b dan c menunjukkan perubahan jarak atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan atom donor S pada ligan D2EHPA (Å) terhadap waktu (ns). S1 merujuk pada atom donor S ligan DBDTK dan D2EHPA nomor 1. S2 merujuk pada atom donor S ligan D2EHPA nomor 2, dan S3 merujuk pada atom donor S ligan D2EHPA nomor 3. Berdasarkan grafik tersebut, maka seluruh kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA tidak membentuk kompleks yang stabil. Hal itu dapat dilihat dari tingginya fluktuasi jarak atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan atom donor S pada ligan D2EHPA. Jadi dapat disimpulkan bahwa pada waktu kurang dari 10 ns saja, semua ligan sudah lepas dari kompleks yang ditunjukkan dengan bertambahnya jarak atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan atom donor S pada ligan D2EHPA secara signifikan. Sehingga dengan hasil tersebut, kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA tidak dapat membentuk suatu kompleks yang stabil dan telah mengalami dekomposisi terhadap lamanya waktu simulasi dinamika molekuler.

3.1.2 Analisis RDF pada LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan D2EHFA

Analisis RDF (*Radial Distribution Function*) digunakan untuk mengamati distribusi senyawa kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA. Analisis RDF ini dipilih karena lebih universal untuk mencari tahu bagaimana merepresentasikan suatu molekul dengan pelarut yang lebih dari sistem satu pelarut. Karena pada kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA tidak membentuk kompleks yang stabil, maka pada analisis RDF ini yang dibandingkan hanya distribusi atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA pada pelarut air dan n-heksan. Hasilnya ditunjukkan pada gambar di bawah ini.



Gambar 2. (a) Grafik perbandingan RDF pada La dengan ligan D2EHFA, (b) Grafik perbandingan RDF pada Tb dengan ligan D2EHFA, (c) Grafik perbandingan RDF pada Lu dengan ligan D2EHFA

Gambar 2 a,b, menunjukkan bahwa semua atom pusat LTJ (La, Tb, dan Lu) lebih banyak terdistribusi ke dalam pelarut air dibandingkan dengan pelarut organik. Begitu pula dengan ligan D2EHFA yang lebih terdistribusi ke dalam pelarut air dibandingkan dengan pelarut organik. Namun perbedaan distribusi pada ligan D2EHFA tidak terlalu jauh, perbedaannya hanya sekitar 0,7. Hal ini dikarenakan ligan D2EHFA bersifat sedikit larut dalam air, tetapi larut sempurna dalam pelarut organik. Sehingga dapat disimpulkan bahwa ligan D2EHFA mempunyai sifat semi polar.

3.1.3 Analisis Energi

Analisis energi dilakukan untuk mengetahui kestabilan kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA dari energi pada kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA. Pada perhitungan energi ini digunakan metode GBSA (*Generalized Born Surface Area*) yang mana metode ini dapat digunakan untuk menghitung energi interaksi muatan pada media pelarut dan beberapa istilah pada permukaan, seperti interaksi hidrofobik, interaksi van der Waals, dan lain sebagainya (Höltje *et al.*, 2008). Hasil perhitungan energi pada kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA ditunjukkan pada Tabel berikut ligan D2EHFA yang memiliki kestabilan yang paling tinggi.

Tabel 1.1 Perhitungan energi pada kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHFA menggunakan metode GBSA (*Generalized Born Surface Area*)

LTJ	ΔG (Kkal/mol)	Standard Deviasi	Standard Error
La	87.45	6.51	1.23
Tb	-45.43	8.98	0.12
Lu	-36,78	12.56	0.21

Dari Tabel 1.1 menunjukkan bahwa untuk perhitungan dari penggunaan pelarut air sebagai pelarut eksplisit ini yang memiliki perbedaan yang cukup signifikan pada ligan D2EHFA adalah pada atom La ,Tb dan Lu. Pada sistem pelarut Ligan DBDTK dengan logam tanah jarang La , Tb dan Lu kurang stabil dibandingkan dengan Ligan D2EHFA dengan logam tanah jarang La ,Tb dan Lu. Ini terjadi mungkin karena adanya efek dari perubahan air dari sebelum disimulasi dan setelah disimulasi sehingga kesetabilan kompleksnya terganggu mungkin karena Ligan D2EHFA pada ketiga atom ini (La, Tb dan Lu) kurang selektif pada perubahan nomor residu air. Ini dapat dilihat pada Lantanum memiliki nilai energi ikatan terkecil sedangkan Terberium memiliki nilai energi terendah yaitu -45.43 pada ligan D2EHFA sehingga menunjukkan Tb-D2EHFA lah yang lebih stabil yang energi ikatannya -45,43.

4. SIMPULAN DAN SARAN

4.1 Simpulan

Kompleks LTJ (La, Tb, dan Lu) dengan ligan D2EHPA dan tiga air dapat digunakan dalam pemisahan logam tanah jarang lebih efisien sebab memiliki kestabilan lebih besar.

4.2 Saran

Perlu perlakuan lebih lanjut untuk melakukan simulasi dinamika molekuler untuk kompleks berbagai ligan pengeksrak menggunakan variasi pH dan konsentrasi dan penggunaan pelarut eksplisit organik untuk mengetahui pelarut mana yang lebih stabil antara pelarut organik dan pelarut air.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Komputasi Universitas Padjadjaran, khususnya rekan-rekan di kelompok unsur tanah jarang Universitas Padjadjaran atas bantuannya dan penulis mengucapkan terima kasih atas dukungan dana dari Universitas Negeri Medan untuk tahun anggaran 2023, dalam penelitian dasar, Nomor Kontrak: 0138/UN 33.8/KPT/PD/2023

6. DAFTAR PUSTAKA

- Abreu, R. D. & C. A. Morais. (2010). *Minerals Engineering*. 23, pp. 536-540 .
- Anggit, A. (2013), Universitas Negeri Semarang. Semarang .
- C. Mura and C. E. McAnany . (2014), *Journal Molecular Simulation*, vol. 40, no. 10-11, pp. 732-764
- Fattah, A.N.A., A.S. Sadeek, B.H. Ali, A.A. Abdo & H.L. Weheish., (2016), Spectrophotometric Determination Of Praseodymium By 1,4-Dihydroxyanthraquinone After Its Selective Separation From Rosetta Monazite Rare Earth Concentrate By Solvent Extraction. *The International Journal Of Science & Technoledg*. Vol 4. 180-188
- H. D. Pranowo. (2013), “Metode Kimia Komputasi”, Kasmui, Malang,
- Handini, T., EHB. Bambang & S. Sukmajaya. (2017). Ekstraksi Y, Dy, Gd Dari Konsentrat Itrium Dengan Solven TBP dan D2EHPA. *Ganendra Journal of Nuclear Science and Technology*. Vol 20. 49-55
- Höltje, H. D., W. Sippl, D. Rognan & G. Folkers. (2008), *Molecular Modeling*. The Federal Republic of Germany.
- Khaldun, I., Buchari., Amran, M.B., & Sulaeman, A., (2008) *Pengaruh Komposisi Asam Bis (2-Etilheksil) Fosfat (D2EHPA) dan Tributyl Fosfat (TBP) dalam Resin Amberlite Xad-16 terhadap Sorpsion-Ion La (III), Nd (III) dan Gd (III)*. Universitas Syiah Kuala. Banda Aceh.
- M. P. Allen. *NIC Series*. (2004), vol. 23, no. ISBN 3-00-012641-4, pp. 1-28.
- M. L. Teodoro, G. N. Phillips Jr, and L. E. Kavraki. (1990), “Moleculasand of Degrees of Freedom Docking: A Problem With Thou”.
- Mura, C., & McAnany, C.E. (2014), *Molecular Simulation*. 40, pp.10-11.
- Rusnadi & Buchari. (2007), *Program Studi Kimia Institut Teknologi Bandung*. Bandung .
- Setiawan, D. (2013), *Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri*. Bandung .
- Shengting, K., Z. Zhifeng, L. Yanling , W. Haiqin, & L. Wuping. (2017). Synergistic extraction and separation of rare earths from chloride medium by the mixture of HEHAPP and D2EHPA. *Hydrometallurgy*. 10.1016/j.hydromet.2017.09.011
- Suprpto, S. J.) .(2009), *Buletin Sumber Daya Geologi*. 4 (1)
- Suwargi. E., B Pardiarto dan T. Ishlah. *Buletin Sumber Daya Geologi*. 5(3), pp.131-140
- U. Saqib and M. I. Siddiqi. (2008), *International Journal of Integrative Biology*, vol. 2, no. 2, pp. 116