

PROSES GLISEROLISIS MINYAK KELAPA SAWIT MENJADI MONO DAN DIACYL GLISEROL DENGAN PELARUT N-BUTANOL DAN KATALIS MgO

Didi Dwi Anggoro^{*)} dan Faleh Setia Budi

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP Semarang
Jl. Prof. Soedarto, SH, Tembalang, Semarang 50239, Telp.(024)7460058

^{*)}Penulis korespondensi: anggoro@alumni.undip.ac.id

Abstrak

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil minyak sawit terbesar di dunia. Lebih dari setengah produksinya digunakan untuk kebutuhan dalam negeri dan sisanya diekspor. Produk turunan minyak sawit seperti Mono-Di Acyl Gliserol (MAG-DAG) mempunyai nilai ekonomi yang tinggi dan selama ini Indonesia masih mengimpornya. MAG-DAG dibuat dari senyawa gliserida yang banyak terdapat dalam bahan minyak atau lemak, seperti minyak kelapa sawit, dengan gliserol. Tujuan dari penelitian ini adalah Studi eksperimen produksi MAG-DAG dari minyak kelapa sawit pada suhu rendah (200^oC) dengan reaktor batch skala laboratorium, dan mengetahui pengaruh variabel-variabel proses. Variabel berubah yang digunakan adalah suhu (70^oC, 90^oC, dan 110^oC), rasio gliserol/CPO (3, 4, dan 5), dan jumlah katalis (2% w, 3% w, dan 4% w). Sedangkan variabel tetapnya adalah berat total campuran reaksi 300 gram, kecepatan pengadukan 400 rpm, waktu 4 jam dan jumlah pelarut 20 ml/10 gram CPO. Dari hasil pengolahan data menggunakan program STATISTICA 6 diperoleh kondisi operasi optimum dicapai pada suhu sekitar 70-100^oC, rasio gliserol/CPO sekitar 3,5-4,5 serta katalis pada kisaran 2,5-4% dengan konversi yang diperoleh sekitar 93-98%. Dengan adanya penambahan pelarut n-Butanol, reaksi dapat dijalankan pada suhu yang lebih rendah (di bawah 200^oC) tanpa menurunkan konversi yang diperoleh.

Kata kunci : MAG-DAG, minyak kelapa sawit, MgO, n-butanol

Abstract

Indonesia is one of the biggest palm oil producing countries in the world. More than a half of its production is to fulfill internal necessity and the rest is exported. Derivative product from palm oil, such as Mono-Di-acyl Glyceride has high economic value and during this time, Indonesia gets it by importing. MAG-DAG can be formed chemically from glyceride which exist in fat or oil, such as CPO, with glycerol. The aim of this research are produced MAG-DAG from CPO at lower temperature (under 200^oC) in laboratory batch reactor, and knowing the effect of the variables.. The dependent variables are temperature (low level=70^oC, medium level=90^oC, dan high level=110^oC), glyserol/CPO ratio (low leve= 3, medium level=4, dan high level=5), dan catalyst concentration (low level=2, medium level=3, dan high level=4). And the independent variables are total weight basis 300 grams, speed of stirring 400 rpm, reaction time 4 hours and amount of solvent 20 ml/10 grams CPO. From processing data using STATISTICA version 6.0, optimum conditions are reached at 70-100^oC, glyserol/CPO ratio at 3,5-4,5 and catalyst concentration at 2,5-4%. By adding n-butanol as a solvent, reaction can be held at lower temperature without decrease final concentration. ANOVA data processing and effect analyst result mathematical model of MAG-DAG production process.

Keywords: crude palm oil, MAG-DAG, MgO, n-butanol

PENDAHULUAN

Selama ini, Indonesia masih mengimpor seluruh Mono dan di-acyl gliserol (MAG-DAG) yang dibutuhkan oleh industri. MAG dan DAG banyak

digunakan sebagai zat pengemulsi, zat pembasah, pelumas dan sebagainya di industri makanan, kosmetik, farmasi, dan lain-lain.

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil minyak sawit terbesar di dunia. Produksi minyak sawit mentah (CPO) Indonesia menunjukkan kenaikan yang sangat signifikan selama 5 tahun terakhir. Pada tahun 2002 Indonesia memproduksi minyak sawit sebanyak 9 juta ton dan mencapai 15,9 juta ton pada tahun 2006 (Jakarta Future Exchange, 2006). Lebih dari setengah produksi minyak sawit Indonesia digunakan untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri khususnya industri minyak goreng dan sisanya diekspor. Pemanfaatan minyak sawit yang kurang efektif ini dikarenakan kurang berkembangnya industri hilir minyak sawit.

MAG-DAG dibuat dari senyawa gliserida yang banyak terdapat dibahan minyak atau lemak dengan gliserol. Pada penelitian ini, bahan baku yang digunakan adalah minyak kelapa sawit mentah dan gliserol serta dengan menggunakan pelarut n-butanol dan katalis MgO.

Gliserolisis

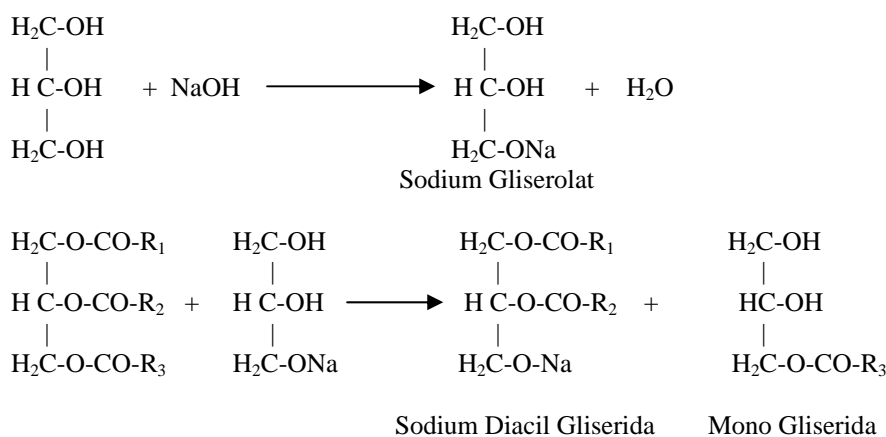
Gliserolisis adalah reaksi penting antara gliserol dengan minyak atau lemak untuk memproduksi Mono- dan Di-Acyl Gliserol. Reaksi gliserolisis akan berjalan lambat jika dilakukan tanpa menggunakan katalis. Untuk mendapatkan konversi yang tinggi dengan waktu yang relative singkat perlu adanya bantuan katalis. Reaksi dapat dijalankan dengan adanya katalis asam maupun katalis basa. Reaksi dengan katalis basa biasanya lebih cepat. (Kimmel, 2004). Katalis yang biasa digunakan dalam gliserolisis ini adalah NaOH. Persamaan reaksinya bisa dilihat di gambar 1.

Kelemahan reaksi gliserolisis dengan menggunakan katalis logam alkali adalah suhu reaksi cukup tinggi yaitu 220–250°C. Temperatur yang tinggi ini menyebabkan produk yang dihasilkan berwarna gelap dan terbentuk bau yang tidak diinginkan (Noureddini *et al*, 2004). Selain menggunakan katalis sodium gliserolat, reaksi gliserolisis bisa juga dilakukan dengan menggunakan katalis enzim. Enzim yang sering dipakai adalah enzim lipase. Temperatur yang digunakan reaksi gliserolisis dengan katalis enzim

sekitar 30°C. Hal ini disebabkan katalis enzim tidak bisa bekerja atau akan mati pada suhu yang tinggi. Oleh karena temperatur yang digunakan rendah, reaksi gliserolisis dengan katalis enzim membutuhkan energi yang rendah. Kelemahan dari penggunaan enzim sebagai katalis adalah mahalnya harga enzim (Kaewthong *et al*, 2005). Katalis lain yang bisa dipakai adalah senyawa MgO. Dalam laporannya Corma A. mengatakan (Corma *et al*, 1997) bahwa katalis MgO bisa memberikan konversi reaksi sampai 97%. Kelebihan yang dimiliki katalis MgO adalah katalis MgO mudah dipisahkan dari produk hasil reaksi karena berbentuk padat. Tetapi proses reaksi gliserolisis dengan katalis MgO ini masih dilakukan pada suhu yang tinggi untuk meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol.

Pada penelitian ini digunakan pelarut yang diperkirakan dapat meningkatkan kelarutan minyak dalam gliserol supaya reaksi gliserolisis bisa dilakukan pada suhu yang lebih rendah untuk menghindari terbentuknya warna coklat dan bau tidak sedap akibat terbakarnya bahan dan produk. Pelarut yang dapat meningkatkan kelarutan minyak dalam alkohol adalah senyawa alkohol alifatis. Senyawa alkohol alifatis yang dipilih adalah senyawa alkohol alifatis rantai panjang yang memiliki titik didih cukup tinggi (di atas 100°C). Pada penelitian ini pelarut yang digunakan adalah n-butanol. N-Butanol merupakan alkohol primer dengan 4 atom karbon. N-Butanol sering digunakan sebagai pelarut pada berbagai jenis proses kimia maupun proses textil. Pelarut ini mempunyai titik didih 117,73°C. (<http://en.wikipedia.org>)

Tujuan dari penelitian ini adalah Studi eksperimen produksi MAG-DAG dari minyak kelapa sawit pada suhu rendah (di bawah 200°C) dalam reaktor batch skala laboratorium. Mengetahui pengaruh variabel-variabel proses terhadap proses gliserolisis minyak sawit menjadi MAG-DAG, dan pembuatan model empiris dari proses produksi MAG-DAG dari minyak kelapa sawit.

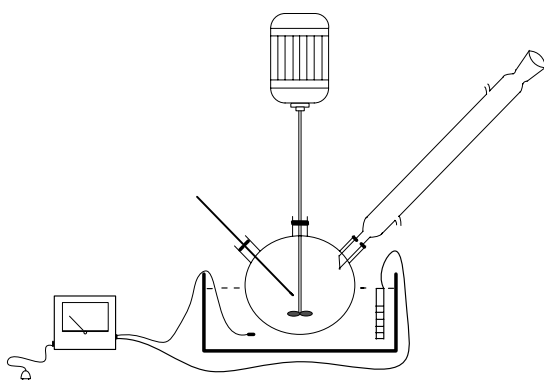


Gambar 1. Persamaan reaksi gliserolisis

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kelapa sawit yang diperoleh dari perkebunan kelapa sawit, gliserol teknis yang diperoleh dari Toko bahan kimia "Multi Kimia Raya", n-Butanol p.a yang diperoleh dari Toko bahan kimia "CV. Jurusan Maju", serta katalis MgO p.a yang diperoleh dari Toko bahan kimia "CV. Jurusan Maju". Semua toko bahan kimia tersebut berada di Semarang.

Peralatan penelitian yang digunakan antara lain motor pengaduk, pengaduk, pendingin balik, labu leher tiga, termometer, termokopel, pemanas, termokontrol, statif dan klem serta bejana minyak pemanas. Semua alat tersebut tersaji dalam gambar rangkaian alat di gambar 2.



Gambar 2. Rangkaian alat penelitian: (1) Motor pengaduk, (2) Pengaduk, (3) Pendingin balik, (4) Labu leher tiga, (5) Termometer, (6) Termokopel, (7) Pemanas, (8) Bejana minyak pemanas, (9) Kontrol suhu.

Pada penelitian ini digunakan beberapa variabel proses yaitu variabel tetap dan berubah. Variabel tetap

yang digunakan adalah basis berat total yaitu 300 gram campuran reaksi, kecepatan pengadukan 400 rpm, waktu operasi yaitu 4 jam serta jumlah pelarut n-butanol sebanyak 20 ml tiap 10 gram CPO. Variabel yang dipilih sebagai variabel bebas adalah suhu reaksi (level bawah=70°C, level tengah=90°C, dan level atas=110°C), rasio gliserol/CPO (level bawah 3, level tengah=4, dan level atas=5), dan % katalis (level bawah=2, level tengah=3, dan level atas=4). Percobaan dirancang dengan metode Central Composite Design menggunakan program STATISTICA6 dengan jumlah run sebanyak 16 kali.

Karakteristik minyak sawit yang dianalisa meliputi kadar asam lemak bebas, kandungan monogliserida, digliserida, trigliserida awal serta bilangan Iod. Analisa dilakukan dengan menggunakan metode analisa Kromatografi Kolom di laboratorium Semarang Growth Center, Bendan Duwur, Semarang

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisa karakteristik bahan baku CPO/minyak sawit adalah kandungan Asam Lemak Bebas (ALB) 9,66%, bilangan Iod 67,3438. Kandungan mono gliserida awal sebesar 4,46%, kadar digliserida awal sebesar 3,88%, serta kandungan trigliserida awal sebesar 88,23%.

Sampel hasil proses gliserolisis minyak sawit dengan menggunakan pelarut n-butanol menurut rancangan eksperimen dianalisa kadar mono dan digliserida serta trigliserida dan asam lemak bebasnya dengan menggunakan metode analisa Kolom Kromatografi di Laboratorium Semarang Growth Center, Semarang. Hasil disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisa kandungan monogliserida, digliserida, trigliserida serta asam lemak bebas.

| Run | Mono gliserida (%) | Digliserida (%) | Trigliserida (%) | ALB (%) | Konversi |
|-----|--------------------|-----------------|------------------|---------|----------|
| 1 | 68,77 | 26,99 | 3,47 | 0,77 | 0,96067 |
| 2 | 67,18 | 27,45 | 4,95 | 0,42 | 0,94389 |
| 3 | 79,26 | 16,02 | 1,68 | 1,04 | 0,95829 |
| 4 | 81,46 | 16,22 | 1,89 | 0,43 | 0,97857 |
| 5 | 86,23 | 10,44 | 3,02 | 0,31 | 0,96577 |
| 6 | 85,23 | 12,03 | 1,68 | 1,06 | 0,98095 |
| 7 | 83,24 | 13,11 | 3,15 | 0,50 | 0,96429 |
| 8 | 82,90 | 13,88 | 3,01 | 0,21 | 0,96588 |
| 9 | 87,60 | 9,03 | 1,88 | 1,49 | 0,97869 |
| 10 | 74,08 | 19,22 | 5,89 | 0,81 | 0,93324 |
| 11 | 78,22 | 16,83 | 3,85 | 1,10 | 0,95636 |
| 12 | 69,08 | 24,07 | 5,88 | 0,97 | 0,93335 |
| 13 | 78,03 | 17,08 | 3,85 | 1,04 | 0,95636 |
| 14 | 76,89 | 18,15 | 3,18 | 1,78 | 0,96395 |
| 15 | 81,04 | 15,91 | 2,15 | 0,92 | 0,97585 |
| 16 | 83,11 | 15,76 | 1,02 | 0,11 | 0,98843 |

9

Dari hasil tersebut, dapat dihitung konversinya. Aplikasi Metode Respon Permukaan menghasilkan persamaan model matematis yang merupakan hubungan empiris antara konversi dengan variabel percobaan yang diberi kode X_1 , X_2 dan X_3 , dimana X_1 adalah suhu, X_2 adalah rasio gliserol/CPO dan X_3 adalah % katalis. Dari hasil perhitungan konversi reaksi diperoleh persamaan model matematis sebagai berikut:

$$Y_p = 0,596221 + 0,003912 X_1 + 0,097125 X_2 + 0,015703 X_3 - 0,000305 X_1 X_2 + 0,000083 X_1 X_3 + 0,002934 X_2 X_3 - 0,000017 X_1^2 - 0,010028 X_2^2 - 0,005454 X_3^2$$

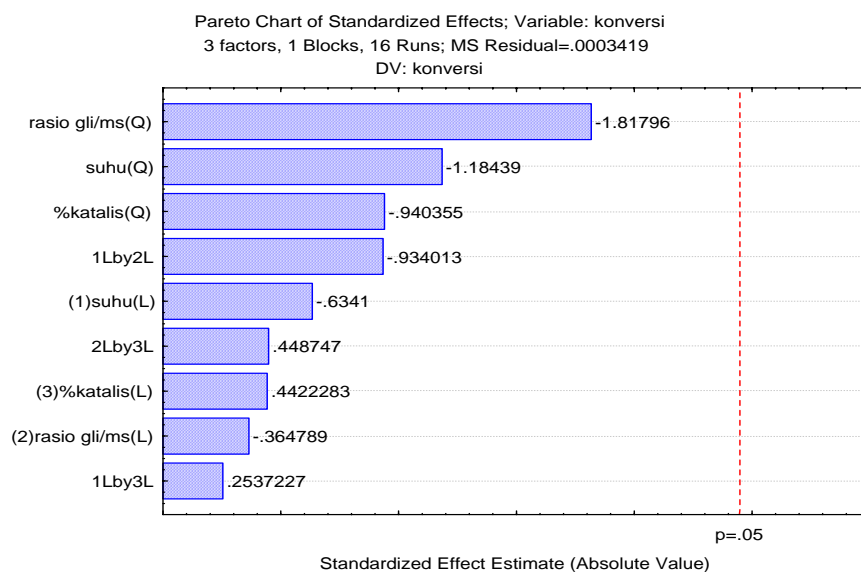
Hasil prediksi dengan persamaan model matematis dibandingkan dengan hasil percobaan tersaji dalam tabel 2.

Tabel 2. Hasil percobaan dengan rancangan komposisi tengah (central composite design) dalam pelarut n-butanol dan hasil prediksi dengan persamaan model matematis.

| Run | X_1 | X_2 | X_3 | Yo teramati | Yp prediksi | (Yo-Yp) |
|-----|--------|-------|-------|-------------|-------------|-----------|
| 1 | 70.00 | 3.00 | 2.00 | 0,960670 | 0,961600 | -0,000930 |
| 2 | 70.00 | 3.00 | 4.00 | 0,943890 | 0,956775 | -0,012885 |
| 3 | 70.00 | 5.00 | 2.00 | 0,958290 | 0,964400 | -0,006110 |
| 4 | 70.00 | 5.00 | 4.00 | 0,978570 | 0,971310 | 0,007260 |
| 5 | 110.00 | 3.00 | 2.00 | 0,965770 | 0,964256 | 0,001514 |
| 6 | 110.00 | 3.00 | 4.00 | 0,980950 | 0,966065 | 0,014885 |
| 7 | 110.00 | 5.00 | 2.00 | 0,964290 | 0,942630 | 0,021660 |
| 8 | 110.00 | 5.00 | 4.00 | 0,965880 | 0,956175 | 0,009705 |
| 9 | 55 | 4.00 | 3.00 | 0,978690 | 0,967155 | 0,011535 |
| 10 | 125 | 4.00 | 3.00 | 0,933240 | 0,956236 | -0,022996 |
| 11 | 90.00 | 2.2 | 3.00 | 0,956360 | 0,953462 | 0,002898 |
| 12 | 90.00 | 5.8 | 3.00 | 0,933350 | 0,947081 | -0,013731 |
| 13 | 90.00 | 4.00 | 1.32 | 0,956360 | 0,961167 | -0,004807 |
| 14 | 90.00 | 4.00 | 4.68 | 0,963950 | 0,970706 | -0,006756 |
| 15 | 90.00 | 4.00 | 3.00 | 0,975850 | 0,982761 | -0,006911 |
| 16 | 90.00 | 4.00 | 3.00 | 0,988430 | 0,982761 | 0,005669 |

Keterangan :

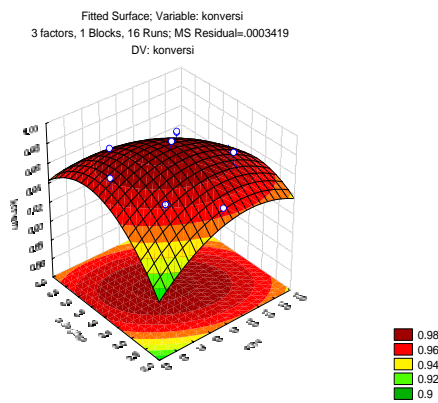
- X_1 : Variabel Suhu (°C)
- X_2 : Variabel Rasio Gliserol/CPO
- X_3 : Variabel Katalis (%)
- Yo teramati : konversi yang diperoleh dari hasil percobaan
- Yp terprediksi : konversi yang diperoleh dari hasil regresi



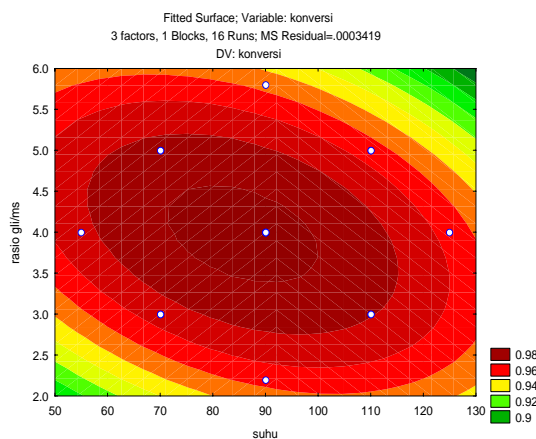
Gambar 3. Grafik pareto efek terstandarisasi dari konversi hasil

Hasil konversi yang diperoleh dari perhitungan diolah dengan metode central composite design dari program STATISTICA 6 untuk mengetahui pengaruh dari variable-variabel yang digunakan dapat dilihat dari grafik berikut.

Dari gambar 3 (grafik pareto) terlihat bahwa tidak ada variabel yang paling berpengaruh terhadap jumlah produk atau ketiga variabel sama-sama memberikan pengaruh yang signifikan terhadap jumlah hasil. Oleh karena itu ketiga variabel tersebut harus dicari kecenderungannya dan kondisi operasi optimumnya dengan menggunakan grafik optimasi 3 dimensi dan grafik kontur permukaan. Grafik optimasi 3 dimensi dan grafik kontur permukaan dari ketiga variabel tersebut bisa dilihat di gambar 4.



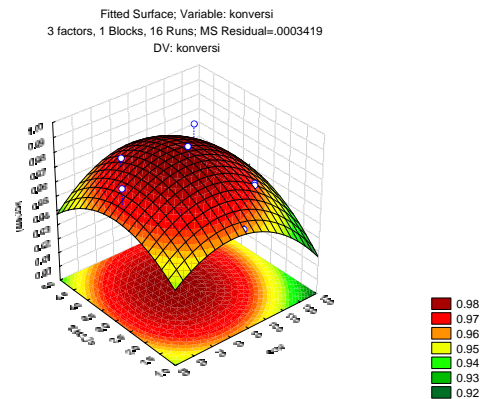
Gambar 4a. grafik optimasi 3D suhu vs rasio gliserol/CPO



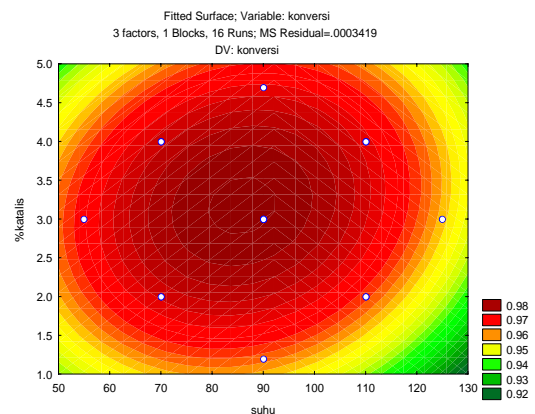
Gambar 4b. grafik kontur permukaan

Grafik optimasi dan kontur permukaan di atas menunjukkan pengaruh suhu terhadap reaksi gliserolisis ini. Pada suhu di bawah 70°C kenaikan suhu operasi akan meningkatkan konversi yang terbentuk (monogliserida dan digliserida yang terbentuk). Meningkatnya suhu akan menyebabkan molekul-molekul pereaktan mendapat energi dan

bergerak lebih aktif sehingga terjadi tumbukan yang menyebabkan reaksi. Tapi pada suhu diatas 100°C, kenaikan suhu akan menurunkan konversi disebabkan oleh menurunnya kemampuan pelarut n-butanol untuk melarutkan minyak sawit dalam gliserol. Suhu diatas 100°C telah mendekati titik didih n-Butanol (117,73°C). oleh karena itu, suhu optimum reaksi ini berada pada kisaran 70-100°C.



Gambar 4c. grafik optimasi 3D suhu vs %katalis

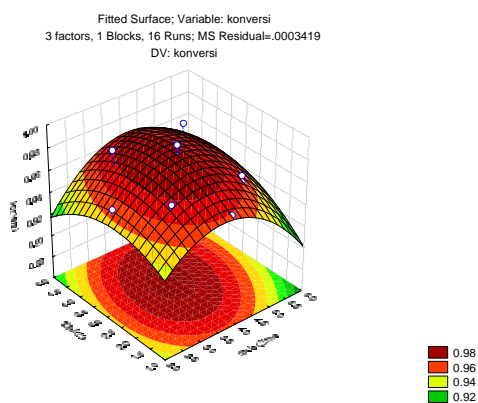


Gambar 4d. grafik kontur permukaan

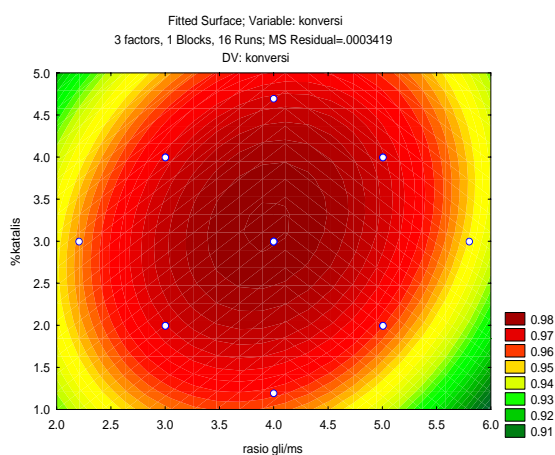
Grafik optimasi 3 dimensi dan kontur permukaan di atas menunjukkan pengaruh katalis erhadap reaksi gliserolisis. Pada % katalis di bawah 2,5% semakin banyak 5 katalis maka konversi reaksi akan meningkat. Hal ini disebabkan oleh katalis yang dapat menurunkan energi aktivasi dan mempercepat reaksi. Katalis menyerang gugus OH- pada gliserol dan membentuk hasil antara yang reaktif. Hasil antara tersebut akan lebih mudah bereaksi dengan trigliserida dalam waktu tertentu (4 jam). Maka makin banyak minyak sawit yang bereaksi dengan gliserol maka monogliserida yang terbentuk semakin banyak. Sedangkan jika di atas 4%, dengan semakin banyak penambahan katalis maka konversi yang didapat menurun. Meningkatnya jumlah katalis menyebabkan pelarut yang diadsorpsi oleh katalis

semakin banyak sehingga jumlah pelarut yang melarutkan CPO dalam gliserol semakin berkurang. Hal ini menyebabkan jumlah CPO yang larut dalam gliserol semakin berkurang dan konversi akan turun. Presentase katalis yang optimum untuk reaksi ini adalah 2,5-4 %.

Grafik optimasi 3 dimensi dan kontour permukaan di atas menunjukkan pengaruh rasio gliserol/CPO. Pada rasio gliserol/CPO di bawah 3,5, semakin besar rasio gliserol/CPO maka konversi semakin besar. Hal ini disebabkan oleh pada rasio dibawah 3,5 reaksi belum mencapai kondisi optimum sehingga jika rasio gliserol/CPO diperbesar maka semakin banyak gliserol yang bereaksi dengan minyak sawit sehingga membentuk mono gliserida yang banyak pula. Sedangkan pada rasio di atas 4,5, kenaikan rasio akan menurunkan konversi. Hal ini berarti reaksi telah mencapai kondisi optimum. Rasio gliserol/CPO yang optimum untuk reaksi ini adalah 3,5-4,5.



Gambar 4e. grafik optimasi 3D rasio gliserol/CPO vs katalis



Gambar 4f. grafik kontour permukaan

Pada penelitian yang dilakukan oleh Corma (Corma et al, 1997) kondisi operasi proses gliserolisis

yang optimum dicapai pada suhu 531 K, rasio gliserol/CPO 6-12 serta katalis 2-4% dengan konversi monogliserida dan digliserida yang diperoleh sekitar 96-97%. Sedangkan kondisi optimum proses gliserolisis dengan pelarut n-butanol pada penelitian ini dicapai pada suhu sekitar 70-100°C, rasio gliserol/CPO sekitar 3,5-4,5 serta katalis pada kisaran 2,5-4% dengan konversi yang diperoleh sekitar 93-98%. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pelarut n-butanol dapat menurunkan suhu operasi proses gliserolisis dari 258°C menjadi sekitar 70-100°C tanpa menurunkan konversi yang diperoleh. Hal ini dikarenakan pada penelitian ini menggunakan pelarut n-butanol untuk memperbesar kelarutan CPO dalam gliserol pada suhu rendah. Dengan meningkatnya kelarutan CPO dalam gliserol berarti jumlah molekul CPO dan gliserol yang bercampur semakin banyak sehingga kemungkinan terjadi tumbukan yang menghasilkan reaksi semakin banyak.

KESIMPULAN

Dari ketiga variabel yang dipilih, semua memberikan pengaruh yang signifikan terhadap konversi pada proses gliserolisis minyak sawit. Kondisi operasi optimum dicapai pada suhu sekitar 70-100°C, rasio gliserol/CPO sekitar 3,5-4,5 serta katalis pada kisaran 2,5-4% dengan konversi yang diperoleh sekitar 93-98%. Dengan adanya penambahan pelarut n-Butanol, reaksi dapat dijalankan pada suhu yang lebih rendah (sekitar 70-100°C) tanpa menurunkan konversi yang diperoleh.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Sekretariat Badan Litbang Pertanian yang telah mendanai penelitian ini dan kepada Sophie Maadin Noviani dan Yuanita Sekar Hapsari yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Anonym, (2005),”*Blueprint Rencana Pengembangan CPO dan Produk Turunannya*”, Balitbang-Deptan, Jakarta.

Anonym, (2006),”*Laporan Perdagangan CPO dan Olein*”, Jakarta Future Exchange, Jakarta.

BPS, (2000-2005),”*Statistik Perdagangan Luar Negeri Indonesia*” vol 2 Jakarta.

Budi, F.S. dkk, (2001), “Pengembangan Proses Konversi Minyak Sawit (CPO) menjadi Polyurethane”, *Thesis*, Program Pascasarjana ITB, Bandung.

Corma, A. et al, (1997),”Catalysts for the Production fine Chemicals-Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis ofa fats Solid base Catalysts”, *Journal of Catalysa* vol 173, pp. 315-321

Kimmel T. et al, (2004), "Kinetic Investigation of The Base-Catalyzed Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Ester", *Genehmigte Dissertation*, Technischen Universitat Berlin, Berlin, Germany.

Kaewthong W. et al, (2005), "Continuous Production of Monoacylglycerols by Glycerolysis of Palm Olein with Immobilized Lipase", *Journal of Process Biochemistry*, Elsevier, vol 40 pp. 1525-1530.

Kaewthong W. et al, (2004), "Glycerolysis of Palm Olein by Immobilized Lipase PS in Organic Solvent", *Journal Enzim and Microbial Technology*, Elsevier, vol 35 pp. 218-222.

Noureddini H. et al, (1997), "Glycerolysis of Fats and Methyl Esters", *Journal of Biomaterials*, University of Nebraska, Lincoln.

Noureddini H. et. al, (1992), "Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils" *Journal American Oil Chemistry Society*, vol 69.

Noureddini H. et. al, (2004), "A Continuous Process For The Glycerolysis of Soybean Oil", *Journal of American Oil Chemistry Society*, vol 81 no 2 pp. 203-207