

Pemanfaatan Pelarut Organik dari Limbah Hasil Evaporasi dalam Rangka Pengurangan Limbah Cair di Laboratorium Kimia

Utilization of Organic Solvent Waste from Evaporation in Efforts to Reduce Liquid Waste in Chemical Laboratories

Rachmawati* dan Idah Dianah Wati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Kota Surabaya, Indonesia

*corresponding author: rachmawatirachmawati@unesa.ac.id

Abstrak. Kegiatan laboratorium tidak dapat dipisahkan dari penggunaan pelarut terutama pelarut organik pada di laboratorium kimia. Pelarut organik banyak digunakan dalam kegiatan ekstraksi, dimana setelah proses ekstraksi selesai pelarut organik hasil ekstraksi tidak dipergunakan kembali dan dianggap sebagai limbah cair dikarenakan dianggap pelarut sudah tidak memiliki karakteristik yang baik. Limbah cair yang dihasilkan dari proses ekstraksi tidak sedikit, sehingga dalam pembuangannya ataupun penyimpanannya menimbulkan masalah. Pada penelitian ini bertujuan untuk melakukan pengolahan limbah pelarut organik yang paling sering digunakan yaitu *n*-heksana, etanol dan metanol dengan menggunakan metode evaporasi. Hasil dari evaporasi tersebut diukur karakterisasinya dengan parameter indeks bias, HPLC dan FT-IR, dengan menggunakan pelarut pro analysis (pa) dan teknis sebagai standar. Hasil pengujian titik didih dan indeks bias menunjukkan pelarut hasil evaporasi memiliki indeks bias yang mendekati pelarut teknis. Hal tersebut didukung dengan hasil pengujian HPLC dan FTIR yang menunjukkan kemurnian pelarut hasil evaporasi mendekati pelarut teknis. Hasil uji HPLC menunjukkan pelarut metanol hasil evaporasi memiliki tingkat kemurnian sebesar 90,43%, etanol hasil evaporasi 68,23% dan *n*-heksana hasil evaporasi 90,94%. Hasil uji korelasi FTIR menunjukkan nilai korelasi tertinggi pada pengujian metanol teknis-metanol hasil evaporasi sebesar 0.999362, etanol teknis-etanol hasil evaporasi sebesar 0,9992090, *n*-heksana teknis- *n*-heksana hasil evaporasi sebesar 0.992174.

Kata-kata kunci: evaporasi; laboratorium; pelarut organik

Abstract. Laboratory activities cannot be separated from the use of solvents, especially organic solvents in the chemistry laboratory. Organic solvents are widely used in extraction activities, where after the extraction process is complete the organic solvent extracted is not reused and is considered as liquid waste because it is considered that the solvent does not have good characteristics. The liquid waste generated from the extraction process is not small so that its disposal or storage causes problems. In this study, the aim of this study was to treat the organic solvents most frequently used, namely *n*-hexane, ethanol and methanol by using the evaporation method. The results of the evaporation were characterized by the parameters of refractive index, HPLC, and FT-IR, using pro analysis (pa) and technical solvents as standards. The boiling point and refractive index test results show that the evaporated solvent has a refractive index that is close to that of the technical solvent. This is supported by the results of HPLC and FTIR tests which show the purity of the evaporated solvent is close to that of the technical solvent. The HPLC test results showed that the evaporated methanol solvent had a purity level of 90.43%, 68.23% evaporated ethanol, and 90.94% *n*-hexane. The results of the FTIR correlation test showed the highest correlation value in the technical methanol-evaporated methanol test of 0.999362, the evaporated technical ethanol-ethanol of 0.9992090, *n*-hexane technical-*n*-hexane evaporated at 0.992174.

Keywords: evaporation; laboratory; organic solvent

1. Pendahuluan

Laboratorium Kimia terletak di gedung C5 dan C6 Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Negeri Surabaya (Unesa). Laboratorium Kimia selain melayani praktikum bagi mahasiswa S-1 Jurusan Kimia juga melayani penelitian bagi mahasiswa dan dosen.

Dalam pelaksanaan kegiatan praktikum maupun penelitian tidak lepas dari penggunaan bahan kimia dan alat laboratorium.

Kegiatan laboratorium kimia tidak dapat dilepaskan dari berbagai macam senyawa kimia, salah satunya pelarut. Pelarut merupakan cairan yang melarutkan zat lain yang umumnya padatan tanpa mengalami perubahan kimia. Pelarut dan padatan saling terikat molekulnya akibat adanya gaya tarik menarik antar molekul yang akan mempengaruhi pembentukan larutan. Zat terlarut dalam suatu pelarut akan menyebar sehingga menyebabkan zat terlarut menyesuaikan dengan bentuk pelarutnya [1].

Pelarut organik adalah senyawa kimia yang mengandung atom karbon dalam molekulnya. Pelarut organik dibedakan berdasarkan sifat kepolaran, yaitu pelarut bersifat polar dan non-polar. Proses kelarutan zat terlarut dengan pelarut didasarkan pada kemampuan koordinasi dan konstanta dielektriknya. Dalam beberapa keadaan, reaksi yang terjadi lambat sehingga diperlukan energi dengan cara pemanasan untuk mengoptimalkan kondisi kelarutan. Larutan yang dihasilkan bukannya merupakan konduktor elektrik. Pelarut organik diantaranya alkohol, eter, ester, etil asetat, keton dan sebagainya [2].

Pelarut organik banyak dipergunakan dalam proses ekstraksi bahan alam. Salah satu alat yang sering dipakai pada proses ekstraksi adalah evaporator, alat laboratorium yang memiliki fungsi untuk memisahkan suatu pelarut (*solvent*) dari sebuah larutan, sehingga akan menghasilkan ekstrak dengan kandungan atau konsentrasi lebih pekat atau sesuai kebutuhan. Proses evaporasi merupakan pemekatan larutan dengan menghilangkan zat-zat khususnya pelarut yang bersifat volatil [3]. Pelarut organik hasil ekstraksi menghasilkan limbah pelarut yang relative banyak dan tidak termanfaatkan. Hal tersebut menjadi suatu masalah yang besar di laboratorium, karena pengolahan limbah juga memerlukan biaya tidak sedikit. Namun jika tidak diolah limbah dapat merusak lingkungan sekitar.

Berdasarkan permasalahan ini mengetuk peneliti untuk mengolah limbah bekas evaporasi lalu mengkaji karakteristiknya. Penelitian ini akan mengkaji beberapa pelarut hasil ekstraksi bahan alam yang sering digunakan mahasiswa dan juga penghasil limbah terbanyak, melalui karakterisasi titik didih, indeks bias, HPLC dan FTIR yang nantinya akan dibandingkan dengan pelarut murni (p.a) dan teknis. Dengan harapan hasil penelitian dapat menjadi solusi dalam pengurangan limbah kimia di laboratorium FMIPA Unesa.

2. Metode

2.1. Alat dan Bahan

Penelitian ini menggunakan alat sebagai berikut : gelas ukur, gelas kimia, neraca analitik, pipet tetes, botol kaca, botol jirigen, termometer, corong kaca, labu dasar bulat, batu didih, penangas listrik, *rotatory evaporator (Buchi R-100)*, refraktometer (*Atago*), HPLC (*Hewlett Packard S-1050*) dan FT-IR (*Perkin Elmer*).

Penelitian ini menggunakan bahan sebagai berikut : limbah pelarut organik hasil ekstraksi (metanol, etanol dan n-heksana), methanol p.a, methanol teknis, etanol p.a, etanol teknis, n-heksana p.a, n-heksana teknis dan aquades.

2.2. Prosedur Penelitian

Penelitian yang akan dilakukan adalah dengan melakukan sampling limbah hasil evaporasi mahasiswa penelitian yang menggunakan pelarut organik etanol, metanol dan n-heksana. Sampel yang diambil yaitu limbah hasil evaporasi yang sebelumnya dilakukan proses maserasi. Setelah melalui maserasi kemudian disaring sehingga filtrate yang dihasilkan dimasukkan ke alat rotary evaporator. Alat rotary evaporator akan menghasilkan ekstrak dan pelarut hasil evaporator. Pelarut ini yang nantinya akan digunakan sebagai sampel. Selanjutnya sampel tersebut akan dibandingkan dengan pelarut murni (pro analisis) dan pelarut teknis melalui pengujian titik didih, indeks bias dengan refraktometer, kadar kemurnian dengan pengujian HPLC dan korelasi spektrum masing-masing pelarut dengan pengujian FT-IR.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pelarut organik merupakan bahan kimia yang sering digunakan dilaboratorium kimia organik untuk mengekstrak bahan alam. Ekstrak yang diperoleh selanjutnya dipisahkan dengan pelarutnya menggunakan *rotary vacuum evaporator*. Sebagian besar pelarut hasil ekstraksi jarang digunakan kembali dikarenakan dianggap kemurnian pelarut tersebut telah berkurang. Limbah pelarut hasil ekstraksi yang diuji dalam penelitian ini adalah metanol, etanol dan n-heksan. Limbah pelarut tersebut dilakukan penguapan kembali dengan evaporator sehingga dihasilkan pelarut eavaporasi ke-2. Pelarut-pelarut hasil evaporasi ke-2 dibandingkan dengan pelarut p.a dan teknis melalui uji karakterisasi dengan titik didih, indeks bias, HPLC dan FTIR.

3.1. Titik Didih

Analisis kualitatif banyak digunakan untuk mengidentifikasi karakteristik dari zat tertentu. Dalam mengidentifikasi zat organik yang berupa sampel cair dapat dimulai dengan penentuan sifat fisik dengan mengamati titik didih dan indeks bias. Titik didih merupakan suhu yang menunjukkan tekanan uap diatas permukaan zat cair sama dengan tekanan udara luar. Penentuan titik didih zat cair secara makro dilakukan pada saat pemurnian zat cair dengan menggunakan metode destilasi sederhana. Pemurnian merupakan suatu proses memurnikan suatu campuran untuk memperoleh zat-zat murni. Jarang sekali ditemukan suatu reaksi organik yang dapat memberikan hasil yang murni, yaitu suatu senyawa yang antara lain adalah hasil sampingan bahan baku yang tidak larut [4].

Tabel 1. Perbandingan Titik Didih Pelarut Hasil Evaporasi Dengan Pelarut Murni dan p.a

Sampel	Titik didih (°C)
Metanol	
Metanol p.a	64,7
Metanol teknis	65
Metanol hasil evaporasi	65
Etanol	
Etanol p.a	78
Etanol teknis	79,7
Etanol hasil evapporasi	79,8
n-heksana	
n-heksana p.a	69
n-heksana teknis	69
n-heksana hasil evaporasi	69

Berdasarkan data pengukuran titik didih menunjukkan bahwa pelarut metanol, etanol dan n-heksana dari hasil evaporasi memiliki titik didih yang hampir dengan titik didih pelarut p.a atau teknis. Hal tersebut menunjukkan karakterisasi berdasarkan titik didih dari pelarut hasil evaporator hampir sama dengan pelarut p.a dan teknis.

3.2. Indeks Bias

Analisis kualitatif dalam karakterisasi pelarut organik berdasarkan sifat fisik adalah penentuan indeks bias pelarut organik. Pengukuran indeks bias dilakukan dengan alat refraktometer. Prinsip dari refraktometer ini berdasarkan refraksi cahaya. Indeks bias pada medium didefinisikan sebagai perbandingan antara kecepatan cahaya dalam ruang hampa udara dengan cepat rambat cahaya pada suatu medium. Nilai dari indeks bias tidak pernah lebih kecil dari satu. Seberkas cahaya yang datang dan membentuk sudut terhadap permukaan, maka berkas cahaya akan dibelokkan sewaktu memasuki medium baru, dimana pembelokan cahaya tersebut dikatakan sebagai pembiasan [5].

Tabel 2. Perbandingan Indeks Bias Pelarut Hasil Evaporasi Dengan Pelarut Murni (p. a.) dan Teknis.

Pelarut	Indeks Bias		
	Murni (p.a)	Sebelum evaporasi (Teknis)	Hasil Evaporasi
Metanol	1,33154	1,33119	1,33115
Etanol	1,36141	1,36012	1,36009
n-heksana	1,37297	1,37253	1,37250

Berdasarkan data indeks bias dari beberapa pelarut organik pada tabel 2 menunjukkan bahwa pelarut n-heksana, metanol dan etanol hasil evaporasi memiliki indeks bias yang hampir sama dengan sebelum evaporasi/teknis. Hal tersebut menunjukkan bahwa karakteristik dan kemurnian pelarut hasil evaporasi hampir sama dengan pelarut teknis berdasarkan nilai indeks biasnya.

Selanjutnya, analisis secara kuantitatif pelarut organik dilakukan dengan pengujian menggunakan instrumen HPLC dan FTIR untuk mengetahui lebih lanjut karakterisasi serta kemurnian pelarut organik hasil evaporasi dibandingkan dengan pelarut p.a dan teknis.

3.3. HPLC

HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) adalah teknik pemisahan. Prinsip dasar pengujian dengan HPLC yaitu pemisahan analit berdasarkan tingkat kepolarannya. HPLC terdiri dari kolom yang bertindak sebagai fasa diam dan larutan sampel yang diuji bertindak sebagai fasa gerak. Perbedaan HPLC dengan alat kromatografi yang lain terletak pada tekanan tinggi yang difungsikan untuk mendorong fasa gerak. Campuran analit akan terpisah berdasarkan kepolaran dan kecepatan suatu analit untuk sampai ke detektor (waktu retensinya) akan berbeda, hal ini akan teramati pada spektrum yang puncak-puncaknya terpisah [6].

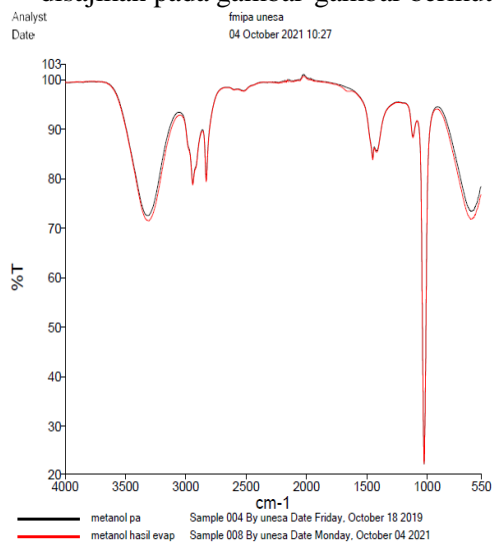
Tabel 3. Hasil HPLC dari masing-masing pelarut

Pelarut	Hasil HPLC
Heksan p.a	96,48%
Heksan teknis	90.24%
Heksan hasil evap	90,94%
Metanol p.a	98,52%
Metanol teknis	98.49%
Metanol hasil evap	98.43%
Etanol p.a	98.65%
Etanol Teknis	68,74 %
Etanol hasil evap	68,23 %

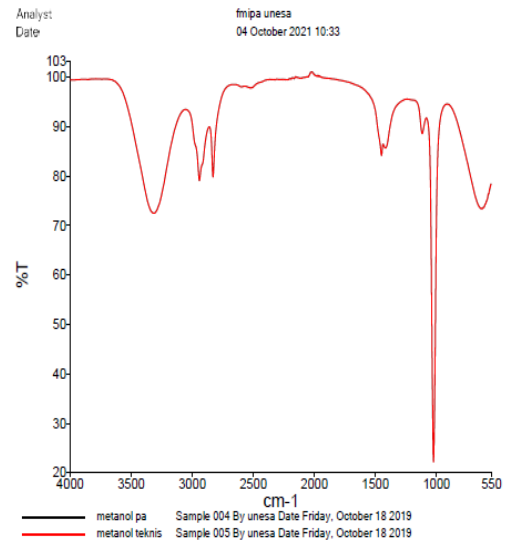
Hasil uji HPLC terhadap pelarut n-heksana diperoleh bahwa n-heksana hasil evaporasi memiliki karakteristik dan kemurnian mendekati pelarut n-heksana teknis. Begitu juga dengan pelarut metanol dan etanol hasil evaporasi memiliki kemurnian mendekati metanol teknis dan etanol teknis. Hal tersebut menunjukkan bahwa karakteristik dan kemurnian pelarut hasil evaporasi hampir sama dengan pelarut teknis berdasarkan hasil uji HPLC.

3.4. FT-IR

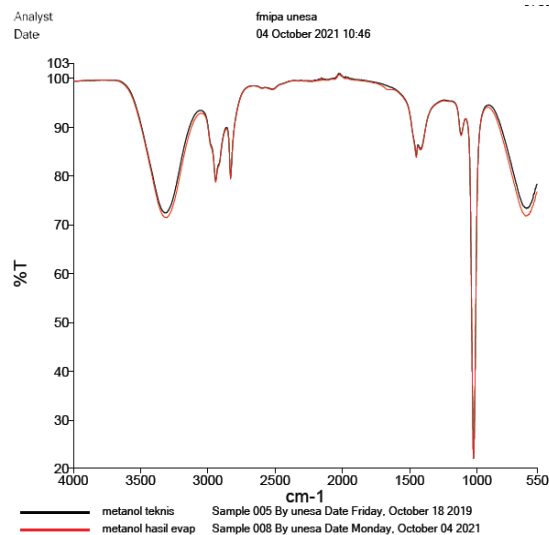
FT-IR singkatan dari *Fourier Transform Infra Red*, merupakan salah satu instrument yang berprinsip spektroskopi inframerah yang dilengkapi transformasi fourier untuk mendeteksi dan menganalisis hasil spektrum yang berguna dalam identifikasi senyawa organik karena spektrum yang dihasilkan sangat kompleks yang terdiri dari beberapa puncak. Selain itu, setiap kelompok fungsional akan menyerap sinar inframerah pada frekuensi yang spesifik. Pelarut hasil evaporasi dianalisis dengan FTIR untuk melihat gugus fungsi berdasarkan pada intensitas cahaya inframerah yang diserap selanjutnya dibandingkan dengan hasil analisis FTIR dari pelarut p.a atau teknis sehingga diperoleh angka korelasi yang menunjukkan terdapat linieritas antara pelarut hasil evaporasi dengan pelarut p.a dan teknis. Adapun hasil pembacaan spektrum dengan FTIR disajikan pada gambar-gambar berikut :



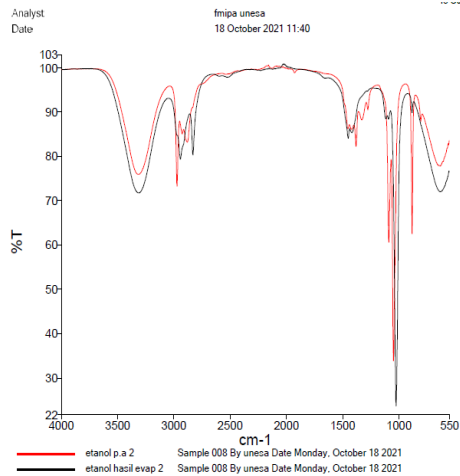
Gambar 1. Spektrum IR Metanol p.a-hasil evap



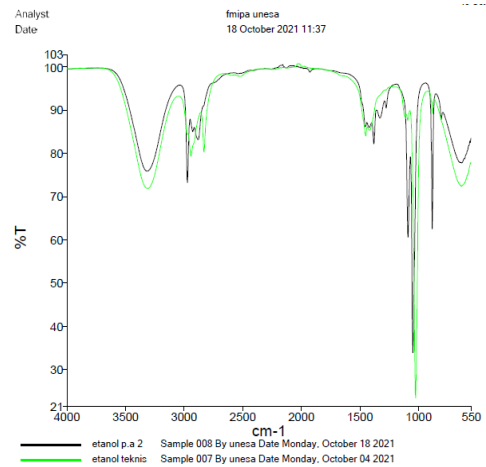
Gambar 2. Spektrum IR Metanol p.a-teknis



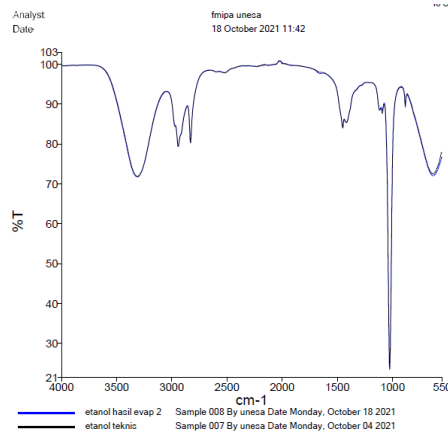
Gambar 3. Spektrum IR Metanol teknis-hasil evap



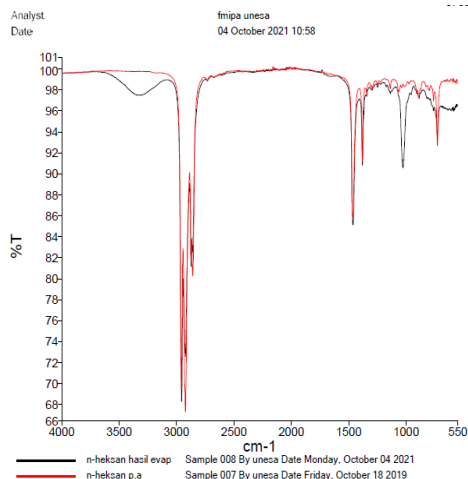
Gambar 4. Spektrum IR Etanol p.a-hasil evap



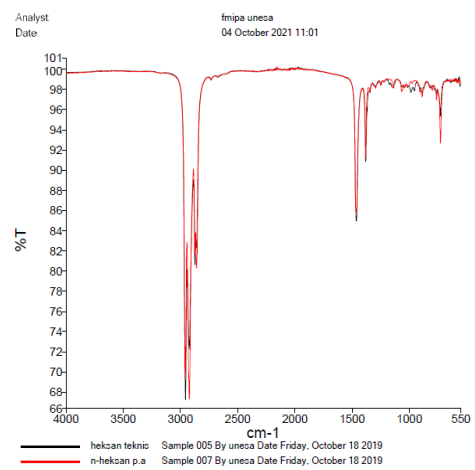
Gambar 5. Spektrum IR Etanol p.a-teknis



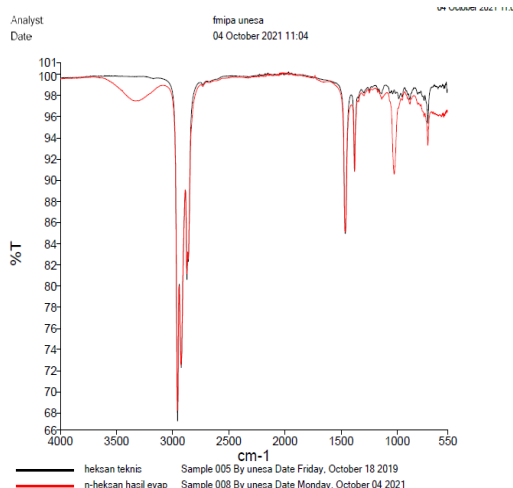
Gambar 6. Spektrum IR Etanol teknis-hasil evap



Gambar 7. Spektrum IR n-heksana p.a-hasil evap



Gambar 8. Spektrum IR n-heksana p.a-teknis



Gambar 9. Spektrum IR n-heksana teknis-hasil evap

Data spektrum yang diperoleh hasil pembacaan di daerah serapan tuah (4000-550 cm^{-1}) yang disajikan pada gambar 1-3 menunjukkan pola spektrum inframerah yang dihasilkan dari pelarut metanol p.a, teknis dan hasil evaporasi memberikan pola serapan yang hampir sama dan hanya berbeda sedikit pada nilai kuantitatif absorbansi pada masing-masing spektrumnya. Hal tersebut juga terjadi pada data spektrum pada gambar 3-6 yang menunjukkan pola spektrum inframerah yang dihasilkan dari pelarut etanol teknis-hasil evaporasi memberikan pola serapan yang mirip dan hanya berbeda pada nilai kuantitatif absorbansi masing-masing spektrumnya. Sedangkan pada pola spektrum inframerah pelarut etanol p.a-teknis dan etanol p.a-hasil evaporasi terdapat puncak-puncak lain menunjukkan adanya pengotor pada pelarut yang diuji. Begitupun dengan data spektrum yang dihasilkan pada gambar 7-9 juga menunjukkan pola spektrum inframerah yang dihasilkan dari pelarut n-heksana p.a-teknis memberikan pola serapan yang hampir sama dan hanya berbeda pada nilai kuantitatif absorbansi masing-masing spektrumnya. Sedangkan pada pola spektrum inframerah antara pelarut n-heksana p.a-hasil evaporasi dan etanol teknis –hasil evaporasi terdapat puncak-puncak lain yang menunjukkan adanya pengotor pada pelarut yang diuji. Penentuan kemurnian dari pelarut hasil evaporasi dengan pelarut p.a dan teknis dapat diketahui dari angka korelasi yang disajikan pada tabel 4.

Tabel 4. Hasil analisis FTIR Terkait Korelasi Antara Pelarut p.a, Teknis dan Hasil Evaporasi

Jenis Pelarut	Pembandingan	Angka korelasi
Metanol	Metanol p.a- teknis	0,999723
	Metanol p.a-hasil evaporasi	0,999319
	Metanol teknis-hasil evaporasi	0.999362
Etanol	Etanol p.a- teknis	0,0815532
	Etanol p.a-hasil evaporasi	0,1030900

Jenis Pelarut	Pembandingan	Angka korelasi
	Etanol teknis-hasil evaporasi	0,9992090
n-Heksana	n-Heksan p.a- teknis	0,949431
	n-Heksan p.a-hasil evaporasi	0,955294
	n-Heksan teknis-hasil evaporasi	0.992174

Pada table 4. dapat diketahui bahwa pelarut metanol memiliki karakteristik yang hampir sama antara methanol p.a, teknis dan hasil evaporasi. Hal tersebut ditunjukkan dengan uji FTIR yang menyatakan nilai korelasi menunjukkan angka mendekati satu. Akan tetapi, nilai korelasi tertinggi berasal dari penujian korealsi antara metanol p.a dengan teknis yaitu 0.999362. Hal tersebut menunjukkan bahwa karakteristik dan kemurnian metanol hasil evoporator yang hampir sama dengan metanol teknis.

Pada tabel 4 juga diketahui bahwa pelarut etanol hasil evaporasi memiliki karakteristik yang sama dengan etanol teknis ditunjukkan dengan nilai korelasi dari uji FTIR yaitu 0,9992090 yang mendekati angka satu. Sedangkan nilai korelasi antara etanol p.a dengan etanol teknis maupun etanol hasil evaporasi sangat kecil atau jauh dari nilai satu. Hal tersebut dapat dipengaruhi oleh kemurnian pelarut etanol teknis yang digunakan selama proses ekstraksi sebelum dilakukan evaporasi. Berdasarkan hasil uji FTIR dapat diketahui bahwa dalam pelarut teknis mengandung campuran atau impuritis yang mempengaruhi kemurnian etanol teknis. Impuritis yang terkandung dalam etanol seperti air memberikan pengaruh signifikan pada konsentrasi etanol. Kecurangan yang dilakukan oleh penjual etanol adalah berjualan etanol teknis 96% yang ditambahkan dengan air sehingga konsentrasi etanol teknis yang diperjualbelikan pada konsumen menurun. Kecurangan tersebut didukung dengan sulitnya membedakan antara etanol teknis dengan konsentrasi tinggi atau rendah karena massa jenis etanol ($0,8 \text{ gr/cm}^3$) [7] yang mendekati air (1 gr/cm^3) [8], sehingga sangat sulit dibedakan hanya dengan pengamatan mata.

Pada tabel 4. juga dapat diketahui bahwa pelarut n-heksana hasil evaporasi memiliki nilai korelasi dengan n-heksana p.a dan teknis dari uji FTIR yang mendekati angka satu. Namun, angka korelasi terbaik ditunjukkan pada hasil FT-IR dari n-heksana teknis-hasil evaporasi yaitu 0.992174. Hal tersebut menunjukkan pelarut n-heksana hasil evaporasi memiliki karakteristik dan kemurnian yang mendekati n-heksana teknis.

Bedasarkan hasil uji karakterisasi dengan FT-IR terkait korelasi pelarut etanol, metanol dan n-heksana dari hasil evaporasi dengan pelrut p.a dan teknis menunjukkan bahwa pelarut hasil evaporasi memiliki karakteristik dan kemurnian yang hampir sama dengan pelarut teknis. Hal tersebut didukung dengan nilai korelasi dari uji FT-IR antara pelarut hasil evaporasi dengan pelarut teknis yang mendekati angka satu dan paling tinggi dibandingkan nilai korelasi pelrut hasil evaporasi dengan pelarut p.a maupun pelarut p.a dengan pelarut teknis.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil uji karakterisasi pelarut metanol, etanol dan n-heksana dari hasil evaporasi melalui pengujian titik didih, indeks bias, HPLC dan FTIR dengan dibandingkan pelarut p.a dan teknis menunjukkan bahwa pelarut hasil evaporasi memiliki karakterisasi dan kemurnian yang mendekati pelarut teknis. Hasil uji HPLC menunjukkan pelarut metanol hasil evaporasi memiliki tingkat kemurnian sebesar 90,43%, etanol hasil evaporasi 68,23% dan n-heksana hasil evaporasi

90,94%. Hasil uji korelasi FTIR menunjukkan nilai korelasi tertinggi pada pengujian metanol teknis-metanol hasil evaporasi sebesar 0.999362, etanol teknis-etanol hasil evaporasi sebesar 0,9992090, n-heksana teknis- n-heksana hasil evaporasi sebesar 0.992174. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa pelarut hasil evaporasi dapat dipergunakan kembali dan diharapkan mampu mengurangi limbah cair dari laboratorium kimia.

Daftar Pustaka

- [1] A. Pudjaatmaka and Hadyana, *Kamus Kimia*. Jakarta: Balai Pustaka, 2002.
- [2] Anonim, "Pelarut dalam reaksi kimi," 2019. https://id.wikipedia.org/wiki/Pelarut_dalam_reaksi_kimia (accessed Jul. 30, 2021).
- [3] Sugito Bambang, dkk. 2017. Pengolahan Limbah Radioaktif cair Secara Evaporasi di Instansi pengelolaan Limbah radioaktif. PTLR Batan Gd. 50 kawasan Puspiptek Serpong. ISSN. 0852 – 2979.
- [4] M. Chandra, "Pemurnian," *Jurnal Kimia FMIPA Unes*, vol. 8, no. 1, p. 26, 2016.
- [5] M. Schulze, K. Rüdiger, M. Jung, and R. Grossfeld, "Use of refractometry as a new management tool in AI boar centers for quality assurance of extender preparations," *Animal reproduction science*, vol. 152, no. 1, pp. 77–82, 2015.
- [6] R. Ardianingsih, "Penggunaan High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Dalam Proses Analisa Deteksi ion," *Berita digantara*, vol. 10, no. 4, pp. 101–104, 2009.
- [7] R. Kurniawan, Salafudin, H. Nugraha, and F. Sandi, "Produksi Etanol Secara Sinambung Dengan Sel Tertambat Menggunakan Bioreaktor Tangki Berpengaduk," Semarang, 2010, vol. 9, pp. 1–8.
- [8] Nurlaili and M. Haiyum, "Mengukur Massa Jenis Air Dan Minyak Tanah Dengan Menggunakan Hukum Archimedes," Lhokseumawe, 2012, pp. 331–336.