



PENENTUAN KADAR KROMIUM DALAM LIMBAH INDUSTRI DENGAN METODE KOPRESIPITASI MENGGUNAKAN Cu-PIROLIDIN DITIOKARBAMAT

Devi Tataning Pratiwi*), Agung Tri Prasetya dan Woro Sumarni

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Oktober 2013
Disetujui Oktober 2013
Dipublikasikan November 2013

Kata kunci:
APDC
Cr(VI)
kopresipitasi

Abstrak

Salah satu jenis industri yang menggunakan bahan berbahaya dan beracun (B3) pada proses produksi adalah industri penyamakan kulit yang menggunakan senyawa kromium (Cr). Peneliti mencoba analisis krom di dalam limbah industri dengan metode kopresipitasi menggunakan Cu(PDC)₂. Variasi yang dilakukan meliputi variasi pH dari 3-8, volume APDC dari 1-6 mL, waktu pengadukan dari 10-25 menit dan dipelajari pengaruh adanya ion logam Cd(II) sebagai interferensi terhadap hasil analisis Cr(VI). Hasil optimasi yang diperoleh yaitu pH larutan optimum dicapai pada pH 4, volume APDC optimal 6 mL, waktu pengadukan optimal 20 menit dan besar % recovery variasi konsentrasi Cr(VI) pada kondisi optimum sebesar 94,2%. Sebagai interferensi, Cd(II) dapat mengganggu Cr dengan perbandingan 1:1. Kondisi optimum diaplikasikan dalam limbah industri dan diperoleh kadar krom sebesar 1,5454 ppm. Metode analisis Cr(VI) menggunakan metode kopresipitasi hanya cocok untuk kadar Cd(II) yang lebih rendah dari pada kadar Cr(VI) atau harus dilakukan pemisahan terlebih dahulu.

Abstract

One of the industries that use hazardous and toxic (B3) on the production process is leather tannery industry, with a compound (Cr). Researchers tried to analysis chromium in the waste industry by coprecipitation method using Cu(PDC)₂. Variations are made include, variations of pH 3-8, 1-6 mL volume of APDC, stirring time of 10-25 minutes and studied the influence of the metal ion Cd(II) as the interference analysis results Cr(VI). Optimization results obtained by the solution pH optimum is achieved at pH 4, the volume of 6 mL APDC optimal, optimal stirring time at 20 minutes and the % recovery variations of concentration Cr(VI) at optimum condition as 94,2%. As interference, Cd(II) can interfere Cr (VI) with comparison 1:1. Optimum condition applied in industrial waste and chromium levels obtained at 1.5454 ppm. Cr(VI) analysis method using coprecipitation method is suitable only for Cd(II) level lower than levels Cr(VI) or separation must be done first.

Pendahuluan

Perkembangan sektor industri menyebabkan peningkatan berbagai kasus pencemaran terhadap sumber air, tanah dan udara. Banyak industri yang tidak menyadari bahwa limbah yang mereka hasilkan berbahaya jika tidak dilakukan pengolahan terlebih dahulu terhadap limbah yang akan dibuang ke lingkungan. Limbah yang dikeluarkan industri-industri seperti industri tekstil, penyamakan kulit dan elektronik biasanya mengandung logam berat yang dihasilkan dari berbagai proses industri.

Keberadaan logam-logam berat dalam kadar berlebih dapat menimbulkan masalah bagi kelangsungan hidup makhluk hidup, baik itu tanaman, hewan maupun manusia. Hal ini disebabkan oleh sifat logam berat yang tidak dapat terurai dan dapat terakumulasi di dalam organ tubuh.

Kromium merupakan salah satu logam berat yang mencemari lingkungan karena bersifat toksik dalam kadar yang berlebih. Di lingkungan, kromium terdapat dalam tiga bentuk teroksidasi, yaitu Cr(II), Cr(III) dan Cr(VI) (Slamet; 2003). Dalam penyamakan kulit, limbah padat dan cair mengandung Cr(III) dan Cr(VI). Hexavalent chromium (Cr(VI)) lebih bersifat toksik daripada trivalent chromium (Cr(III)). Di alam logam krom dapat mengalami transformasi bila kondisi lingkungannya sesuai (Triatmojo S; 2001).

Dalam analisis kimia selalu melibatkan proses pelarutan sampel padatan, penyaringan, pra pemisahan dan pemekatan kadar. Proses pemekatan kadar suatu larutan kompleks seringkali dilakukan dengan cara kopresipitasi, ekstraksi, kromatografi dan pengendapan. Proses pemekatan kadar dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan ketelitian sehingga hasil yang diperoleh mendekati harga yang sebenarnya. Salah satu proses pemekatan yang digunakan untuk pembentukan kompleks yaitu dengan penambahan ligan. Ligan-ligan yang sering digunakan dalam proses kopresipitasi antara lain seperti dialkilditiokarbamat, piroolidin ditiokarbamat, ditizon dan masih banyak lagi lainnya (Snell and Effrey; 1976). Ligan-ligan tersebut dapat membentuk senyawa kompleks dengan logam transisi seperti Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) dan Fe(III).

Menurut Leyva, *et al.*; (2011) salah satu ligan pengompleks yang dapat bereaksi dengan ion logam adalah APDC. APDC jika direaksikan dengan Cr(VI) akan membentuk kompleks

$[\text{Cr}(\text{PDC})_6]$, $[\text{Cr}(\text{PDC})_5]^+$, $[\text{Cr}(\text{PDC})_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{PDC})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^{4+}$ atau $[\text{Cr}(\text{PDC})]^{5+}$, atau tergantung dari konsentrasi Cu dengan ligan. Sedangkan jika direaksikan dengan Cu(II) akan membentuk kompleks $\text{Cu}(\text{PDC})_2$.

Metode analisis krom yang pernah dilakukan oleh Sunaryo (1993) yaitu menggunakan proses biofiltrasi menggunakan tanaman eceng gondok. Rini (2004) dengan menggunakan tanaman kayambang. Salah satu metode analisis krom secara kopresipitasi melalui pembentukan kompleks dengan menggunakan APDC. Akan tetapi, ligan tersebut juga dapat bereaksi dengan Cd^{2+} sehingga akan menyebabkan interferensi (Sang, *et al.*; 1999).

Beberapa faktor yang mempengaruhi proses kopresipitasi adalah pengaruh variasi pH, variasi waktu pengadukan dan keberadaan logam-logam transisi seperti Cd(II) dengan konsentrasi tinggi sebagai interferensi. Variasi pH berpengaruh dalam proses kopresipitasi karena variasi pH akan menyebabkan perubahan harga absorbansi senyawa kompleks. Waktu pengadukan juga berpengaruh dalam proses kopresipitasi, semakin lama waktu pengadukan maka hasilnya semakin sempurna (Ristiani; 2010). Keberadaan logam Cd(II) sebagai interferensi karena di dalam limbah industri penyamakan kulit selain mengandung krom juga dapat mengandung kadmium.

Penelitian ini mempelajari tentang faktor yang mempengaruhi proses kopresipitasi yaitu pengaruh variasi pH, waktu pengadukan dan keberadaan logam Cd(II) sebagai kajian interferensi dan penentuan kadar krom dalam limbah industri yang diperoleh dari hasil penelitian pada kondisi optimal.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) model Aanalyst100 buatan Perkin Elmer, neraca analitik merck AND HR-200, pH meter Cyberscan pH 110, alat-alat gelas, *waterbath* memmert dan *stirrer* model 1262-1. Bahan-bahan yang di gunakan dalam penelitian ini mempunyai *grade pro analysis* buatan Merck meliputi kalium dikromat, kadmium nitrat, tembaga nitrat, APDC, asam nitrat, NaOH, HCl, aquademin dan sampel limbah industri.

Untuk optimasi pH, diambil 50 mL Cr(VI) 2 ppm, 5 mL Cu(II) 100 ppm dan 1 mL APDC 2%, pHnya diatur menjadi 3. Kemudian larutan diaduk sampai terjadi pengendapan. Endapan

kemudian disaring dan dicuci dengan aquademin. Endapan dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 pekat, sehingga endapan larut dan larutan menjadi jernih. Larutan yang terjadi diencerkan dengan aquademin sampai volume 10 mL, kemudian diukur absorbansinya dengan SSA. Diulangi cara kerja diatas dengan mengatur pH menjadi 4, 5, 7 dan 8.

Selanjutnya untuk mencari optimasi volume diambil 50 mL Cr(VI) 2 ppm, 5 mL Cu(II) 100 ppm, 2 mL APDC 2%, pH optimal dari percobaan sebelumnya, kemudian larutan diaduk selama 5 menit sampai terjadi pengendapan. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan aquademin. Endapan dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 pekat, sehingga endapan larut dan larutan menjadi jernih. Larutan yang terjadi diencerkan dengan aquademin sampai volume 10 mL, kemudian diukur absorbansinya menggunakan SSA. Diulangi cara kerja di atas dengan memvariasi volume APDC sebanyak 3, 4, 5, 6, 7 dan 8 mL.

Mencari waktu pengadukan optimal diambil 50 mL Cr(VI) 2 ppm, 5 mL Cu(II) 100 ppm, APDC 2% optimal, dan pH optimal dari percobaan sebelumnya, kemudian larutan diaduk selama 10 menit sampai terjadi pengendapan. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan aquademin. Endapan dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 pekat, sehingga endapan larut dan larutan menjadi jernih. Larutan yang terjadi diencerkan dengan aquademin sampai volume 10 mL, kemudian diukur absorbansinya menggunakan SSA. Diulangi cara kerja di atas dengan memvariasi waktu pengadukan selama 15, 20 dan 25 menit.

Dilakukan uji interferensi Cd(II) terhadap Cr(VI) yaitu dengan mengambil 50 mL Cr(VI) 2 ppm, 5 mL Cu(II) 100 ppm, APDC 2% optimal, pH optimal dari percobaan sebelumnya ditambah 1 mL Cd(II) 10 ppm, kemudian larutan diaduk pada waktu optimal sampai terjadi endapan. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan aquademin. Endapan dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 pekat, sehingga endapan larut dan larutan menjadi jernih. Larutan yang terjadi diencerkan dengan aquademin sampai volume 10 mL, kemudian diukur absorbansinya menggunakan SSA. Diulangi cara kerja di atas dengan memvariasi konsentrasi Cd(II) 1 mL sebanyak 20, 30, 40 dan 50 ppm.

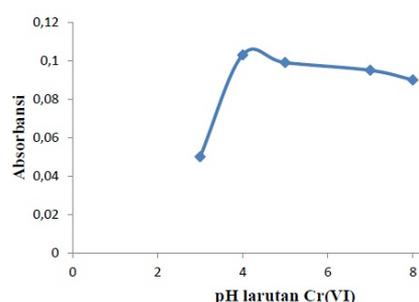
Variasi konsentrasi Cr(VI) dilakukan pada kondisi optimum dengan menambahkan 50 mL Cr(VI) 2 ppm, 5 mL Cu(II) 100 ppm, APDC 2%

optimal dan pH optimal, waktu pengadukan optimal sampai terjadi pengendapan. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan aquabides. Endapan dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 pekat, sehingga endapan larut dan larutan menjadi jernih. Larutan yang terjadi diencerkan dengan aquabides sampai volume 10 mL, kemudian diukur absorbansinya. Absorbansi yang diperoleh diplotkan ke dalam persamaan regresi dari kurva kalibrasi. Diulangi cara kerja di atas dengan memvariasi konsentrasi Cr(VI) menjadi 4 dan 6 ppm.

Penentuan kadar krom dalam limbah industri di analisis dengan cara diambil 50 mL sampel limbah industri, 0 mL larutan standart Cr(VI) 25 ppm, Cu(II) 100 ppm optimal, volume APDC 2% optimal, pH optimal, kemudian masing-masing larutan diaduk pada waktu optimal sampai terjadi pengendapan. Endapan dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 pekat, sehingga endapan larut dan larutan menjadi jernih. Larutan yang terjadi diencerkan dengan aquademin sampai volume 10 mL, kemudian diukur absorbansinya dengan SSA. Selanjutnya ditentukan kadar krom sampel limbah industri dengan cara absorbansi yang diperoleh diinterpolasikan pada persamaan regresi linier kurva kalibrasi standar Cr(VI). Diulangi cara kerja di atas dengan memvariasi volume standart Cr(VI) menjadi 5 dan 10 mL.

Hasil dan Pembahasan

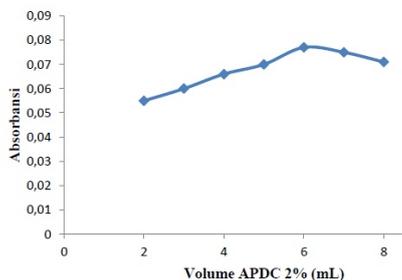
Hasil yang diperoleh dari optimasi pH yaitu absorbansi optimum terjadi pada pH 4. Hasil pengamatan pH optimum ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva hasil optimasi pH larutan dalam proses kopresipitasi

Hal ini berarti pada pH 4 Cr(VI) dengan $\text{Cu}(\text{PDC})_2$ berada dalam keadaan stabil. Pada pH 3 sampai pH 4 terlihat absorbansi naik. Sedangkan pada pH lebih dari 4 atau dari pH 4 sampai pH 8 absorbansinya mulai turun tetapi cenderung stabil. Maka untuk analisis selanjutnya dengan berbagai variasi digunakan pH 4 sebagai pH optimal. Untuk analisis selanjutnya

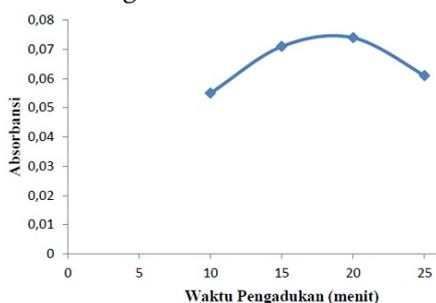
digunakan pH 4 sebagai pH optimum. Kemudian untuk optimasi volume APDC 2% diperoleh hasil yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva hasil optimasi volume APDC 2%

Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa semakin besar volume APDC 2% yang ditambahkan akan menghasilkan absorbansi semakin besar pula dan mencapai maksimal pada penambahan volume APDC 6 mL. Sedangkan pada penambahan volume 7 dan 8 mL absorbansi mulai menurun. Dengan demikian keadaan optimal terbentuk pada penambahan volume APDC 2% sebanyak 6 mL.

Terjadinya peningkatan absorbansi Cr(VI) pada penambahan volume APDC 2% disebabkan karena Cr(VI) yang terkopresipitasi terhadap Cu(PDC)_2 semakin banyak, hal ini dikarenakan Cu(PDC)_2 yang terbentuk juga semakin banyak. Setelah mencapai volume maksimal yaitu 6 mL, absorbansinya mulai menurun. Hal ini disebabkan karena terbentuknya Cu(PDC)_2 sudah mencapai maksimal. Sehingga dengan adanya penambahan volume akan menyebabkan penurunan harga absorbansi.



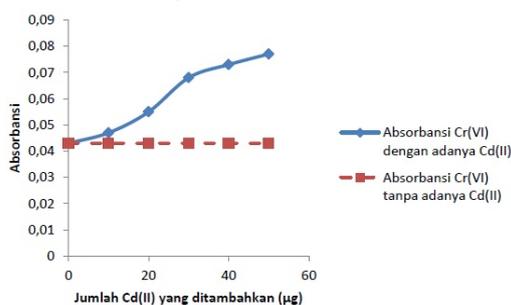
Gambar 3. Kurva hasil optimasi waktu pengadukan

Selanjutnya setelah diperoleh pH dan volume APDC 2% optimum dilakukan juga optimasi terhadap waktu pengadukan. Dari Gambar 3 menunjukkan bahwa absorbansi meningkat dengan bertambahnya waktu pengadukan. Pada waktu 20 menit baru memberikan hasil optimum. Hal ini berarti proses kopresipitasi Cr(VI) dengan Cu(PDC)_2 berlangsung cukup lama. Terjadinya peningkatan absorbansi Cr(VI) disebabkan karena Cr(VI) dan

Cu(II) sama-sama membentuk kompleks dengan APDC. Setelah mencapai keadaan optimum harga absorbansi mengalami penurunan. Hal ini disebabkan kompleks Cr(VI) dan Cu(II) dengan APDC mulai terurai.

Setelah diperoleh kondisi kopresipitasi optimum yaitu pH larutan 4, volume ligan APDC sebanyak 6 mL dan waktu pengadukan selama 20 menit, agar metode tersebut dapat diterapkan dalam sampel yang sesungguhnya, perlu dilakukan pula pengamatan tentang efek keberadaan ion logam lain yang berpotensi memberikan interferensi yaitu Cd^{2+} . Menurut Hermawanti (2008), bahwa suatu ion dianggap mengganggu apabila ion tersebut dapat memberikan sumbangan kesalahan pengamatan lebih besar dari $\pm 10\%$ absorbansi jika dibandingkan dengan data pengamatan yang bebas ion pengganggu. Absorbansi Cr(VI) meningkat karena adanya Cd^{2+} . Dengan adanya penambahan konsentrasi Cd^{2+} yang semakin besar maka akan menyebabkan pula bertambahnya harga absorbansi Cr(VI). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Cd^{2+} yang sedikit akan tetap mengganggu analisis Cr(VI).

Gambar 4 menunjukkan Interferensi atau gangguan dari logam Cd(II) terhadap logam Cr(VI) yang mulai mengganggu banyak pada titik ke- 3 yaitu pada penambahan 1 mL Cd(II) 20 ppm atau 20 μg dengan absorbansi sebesar 0,055. Selisih absorbansi pada titik ke- 3 yaitu titik absorbansi Cr(VI) dengan adanya Cd(II) dengan titik absorbansi Cr(VI) tanpa Cd(II) adalah sebesar 0,012.

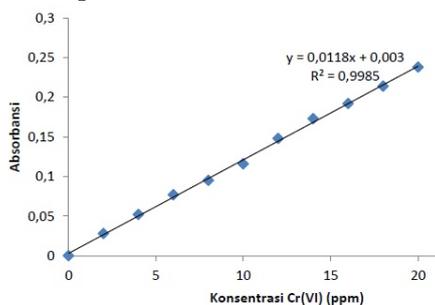


Gambar 4. Kurva hasil kajian interferensi Cd(II) terhadap Cr(VI)

Dengan adanya penambahan ion Cd(II) maka akan mengganggu keberadaan Cr(VI), sehingga menaikkan harga absorbansi Cr(VI). Hal ini terjadi karena selain dapat membentuk kompleks dengan Cr(VI), ligan APDC juga dapat membentuk kompleks dengan Cd(II) yang berupa larutan. Hal ini dikarenakan Cr(VI) dan Cd(II) memiliki sifat yang mirip, diantaranya yaitu: sifat logam krom dan kadmium yang mudah teroksidasi dengan udara, tidak larut

dalam basa, larut dalam HCl dan memiliki ketahanan korosi yang tinggi.

Pengaruh variasi konsentrasi Cr(VI) bertujuan untuk mengetahui kondisi optimum konsentrasi Cr(VI). Dalam menentukan jumlah Cr(VI) yang mengendap, sebelumnya disiapkan kalibrasi larutan standar dengan mengalurkan ordinat (sumbu y) sebagai absorbansi dan absis (sumbu x) sebagai konsentrasi larutan standar. Konsentrasi larutan standar Cr(VI) divariasikan yaitu 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 dan 20 ppm. Absorbansi larutan standar diukur menggunakan alat AAS. Hasil absorbansi larutan standar tersebut dibuat kurva kalibrasi dengan tujuan untuk mengetahui apakah hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi larutan standar tersebut linier atau tidak. Data absorbansi larutan standar Cr(VI) dapat dibuat kurva kalibrasi seperti Gambar 5.



Gambar 5. Kurva kalibrasi larutan standar Cr(VI)

Gambar 5 merupakan kurva kalibrasi larutan standar Cr(VI) dengan persamaan regresi linier $y = 0.011x + 0.003$ dengan $R^2 = 0.998$. Berdasarkan persamaan regresi linier tersebut maka dapat dihitung Cr(VI) yang terukur.

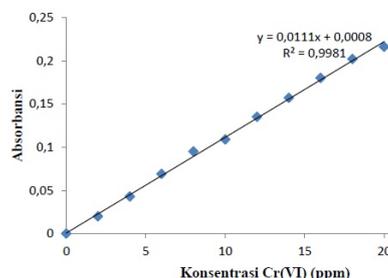
Tabel 1. Data pengamatan variasi konsentrasi Cr(VI)

No	Cr (VI) (µg)	Cu(II) 100 ppm (mL)	APDC 2% (mL)	pH	Pengadukan (menit)	Kadar Cr(VI) (ppm)	% Temu balik
1	100	5	6	4	20	2,1818	96,03
2	200	5	6	4	20	4,2727	95,95
3	300	5	6	4	20	6,0909	90,62

Dari Tabel 1 telah diperoleh % temu balik variasi konsentrasi Cr(VI) sebesar 94,2%. Hasil perolehan % temu balik relatif tinggi, namun logam Cr(VI) tidak semuanya larut, sebagian masih berada dalam larutan sehingga akan mengurangi harga absorbansi. Hal ini berarti analisis Cr(VI) dengan metode kopresipitasi menggunakan Cu(PDC)_2 cukup baik.

Setelah dilakukan optimasi pH, volume APDC 2% dan waktu pengadukan kemudian diaplikasikan dalam limbah industri. Dalam penentuan kadar krom tersebut, sebelumnya disiapkan kalibrasi larutan standar dengan

mengalurkan ordinat (sumbu y) sebagai absorbansi dan absis (sumbu x) sebagai konsentrasi larutan standar. Konsentrasi larutan standar Cr(VI) divariasikan yaitu 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 dan 20 ppm. Data absorbansi larutan standar Ni(II) dapat dibuat kurva kalibrasi sebagai berikut:



Gambar 6. Kurva kalibrasi larutan standar Cr(VI)

Berdasarkan persamaan regresi linier tersebut maka dapat dihitung kadar Cr(VI) dalam limbah industri yang dianalisis dengan metode kopresipitasi dengan menambahkan 0, 5 dan 10 mL Cr(VI) 25 ppm, 5 mL Cu(II) 100 ppm, volume APDC 2% optimal, pH optimal, dan waktu pengadukan optimal. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data pengamatan kadar krom dalam limbah industri dengan metode kopresipitasi

No	Sampel (mL)	Standar Cr (VI) (µg)	Absorbansi	Cs (ppm)	Cp (ppm)
1	50	0	0,017	1,5454	0
2	50	125	0,041	3,7272	2,5
3	50	250	0,067	6,0909	5,0

Dari hasil yang diperoleh penentuan kadar krom dalam limbah industri dengan metode kopresipitasi didapatkan kadar Cr(VI) dalam limbah industri sebesar 1,5454 ppm.

Simpulan

Hasil penelitian membawa kepada kesimpulan bahwa kondisi optimum yang diperoleh dari penentuan kadar Cr(VI) dengan Cu(PDC)_2 meliputi pH larutan dicapai pada pH 4, volume ligan APDC 2% sebanyak 6 mL dan waktu pengadukan selama 20 menit. Keberadaan logam lain yaitu Cd(II) di dalam analisis Cr(VI) menyebabkan nilai absorbansi semakin naik dan mengganggu pengendapan Cr(VI) yang terkopresipitasi dengan Cu(PDC)_2 . Untuk kadar Cr(VI) dalam limbah industri yang dianalisis menggunakan metode kopresipitasi didapatkan hasil akurasi sebesar 92,60%, sehingga metode kopresipitasi ini baik digunakan untuk menentukan kadar Cr(VI) dalam limbah industri.

Daftar Pustaka

Hermawanti G.R. 2008. *Analisis Tembaga Melalui Proses Kopresipitasi Menggunakan Nikel Dibutilditiokarbamat secara Spektrofotometri*

- Serapan Atom*. Tugas Akhir II. Semarang: FMIPA UNNES
- Leyva D., Esteves J. and Montero A. 2011. *Separation and determination of selenium in water samples by the combination of APDC coprecipitation: X-ray fluorescence spectrometry*. Akademiai Kiado. Budapest. Hungary
- Rini L.W. 2004. *Pengaruh Konsentrasi Krom, Waktu Detensi dan pH Media terhadap Penyerapan Krom dalam Larutan oleh Kayambang (Salvinia molesta, Mitchell)*. Laporan Tugas Akhir. Jurusan Kimia - FMIPA. ITS. Surabaya
- Ristiani J. 2010. *Analisis Timbel Dalam Limbah Industri Melalui Proses Kopresipitasi Menggunakan Nikel-Dietilditiokarbamat Dengan Metode Spektrofotometri Serapan Atom*. Skripsi. Semarang: FMIPA UNNES
- Slamet R.S. dan Wahyu D. 2003. *Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) Dengan Fotokatalis TiO₂*. *MAKARA TEKNOLOGI*. VOL. 7. No. 1
- Snell F.D. and Effrey C.S. 1976. *Encyclopedia Of Industrial Chemical Analysis*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons
- Sunaryo, Mulati S., Sutiyasmi S. 1993. *Pnurunan Bahan Pencemar Dalam Air Limbah Samak Krom Dengan Eceng Gondok*. *Majalah BBKPP*. No. 15. Vol VIII. Yogyakarta
- Triatmojo S., D.T.H. Sihombing, S. Djojowidagdo, T.R. Wiradarya. 2001. *Bio-sorpsi Reduksi Krom Limbah Penyamakan Kulit Dengan Biomassa Fusarium sp Dan Aspergillus niger*. *Manusia dan Lingkungan*. Vol VIII(2). 70-81. Pusat Studi Lingkungan Hidup. Yogyakarta: UGM