

PENGARUH TEMPERATUR DALAM PEMBUATAN KARBON AKTIF DARI KULIT SALAK (*SALACCA SUMATRANA*) DENGAN AKTIFATOR SENG KLORIDA (ZnCl_2)

Muhammad Turmuzi, Ardiano Oktavianus Sahat Tua, Fatimah
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara
Jl. Almamater Kampus USU Medan, 20155 Indonesia
Email: turmuzi@yahoo.com

Abstrak

Karbon aktif dapat dibuat dari berbagai bahan baku baik anorganik maupun organik. Salah satu bahan organik yang potensial adalah kulit salak. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh temperatur dalam pembuatan karbon aktif dengan aktivasi kimia ZnCl_2 dari kulit salak. Metodologi penelitian meliputi proses persiapan bahan baku, aktivasi, pirolisa dan pengujian. Rasio ZnCl_2 yang digunakan adalah 1:1 g/g dengan variasi temperatur aktivasi 400, 450, 500, 550 dan 600 °C serta waktu aktivasi 2 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai *iodine* meningkat dan *yield* menurun seiring meningkatnya temperatur aktivasi. Nilai *iodine* dan *yield* tertinggi diperoleh pada temperatur aktivasi 600°C dan 400°C yaitu 694 mg/g dan 30,93%.

Kata kunci: karbon aktif, kulit salak, ZnCl_2 , nilai *iodine*

Abstract

Activated carbon can be made of organic or anorganic materials. Salak peel is a potential organic material as activated carbon. This research aimed to understand the effect of temperature in activated carbon with chemical activation ZnCl_2 production from salak peel. The method included preparation of raw material, chemical activation, pyrolysis and iodine value test. The ratio of ZnCl_2 is 1:1 g/g, the activation time is 2 hours and the activation temperature variation is 400, 450, 500, 550 and 600 °C. Results showed that the iodine value increased and yield decreased as the increasing of activation temperature. The highest iodine value and yield were achieved at 600°C and 400°C, the values were 694 mg/g and 30,93%.

Keywords: activated carbon, salak peel, ZnCl_2 , iodine value

Pendahuluan

Karbon aktif adalah bahan yang mengandung karbon dengan luas permukaan internal yang besar dan struktur berpori kompleks yang banyak digunakan dalam aplikasi industri maupun pengolahan limbah [14, 32]. Karbon aktif mampu menyerap senyawa volatil, pestisida, benzena, klorin dan berbagai jenis logam [16].

Dalam beberapa tahun terakhir telah disadari pentingnya pemanfaatan limbah pertanian untuk diolah menjadi bahan yang bernilai tambah. Pemanfaatan limbah pertanian secara luas digunakan sebagai bahan baku karbon aktif. Limbah pertanian yang sudah diuji sebagai bahan baku pembuatan karbon aktif adalah biji kurma [33], sabut kelapa [7], tongkol jagung [18] dan limbah apel [27]. Selain itu, kulit salak juga berpotensi sebagai karbon aktif layak pakai [6]. Salak (*Salacca edulis Reinw*) berasal dari Asia

Tenggara. Buah ini memiliki bentuk menyerupai telur. Kulit buah berwarna coklat dan ditutupi dengan sisik yang teratur, memberikan penampilan kulit reptil. Setelah dikupas, kulitnya menjadi limbah yang mengandung unsur karbon sehingga berpotensi menjadi bahan baku karbon aktif [10].

Proses pembuatan karbon aktif terbagi dua yaitu fisika dan kimia [29]. Salah satu proses kimia yang sering digunakan adalah metode impregnasi.

Belakangan ini penelitian tentang pembuatan karbon aktif dengan proses impregnasi ZnCl_2 telah banyak dilakukan. Sabut kelapa dengan aktifator ZnCl_2 menghasilkan adsorben yang efektif untuk menghilangkan nitrat dari larutan [7]. Tempurung kelapa diaktifasi oleh aktifator ZnCl_2 menghasilkan karbon aktif yang mampu mengkatalis reduksi hexamine kobalt (III)

sehingga konversi hexamine kobalt (III) meningkat dengan adanya karbon aktif tersebut [30]. Kulit singkong dengan aktifator ZnCl_2 mampu mengadsorpsi logam Ni, Cd, Cr dan CN dari air limbah dengan efektif [21]. *Periwinkle shell* yang diaktifasi ZnCl_2 mampu mengadsorpsi *iodine* sebesar 104,95 mg/g [22]. Limbah lumpur kertas dengan aktifator ZnCl_2 menghasilkan karbon aktif dengan luas permukaan 737,6 m²/g dan nilai *iodine* 764,8 mg/g [31].

Penelitian ini membuat karbon aktif dari kulit salak dengan proses aktivasi kimia oleh ZnCl_2 . Tujuannya adalah mengetahui pengaruh temperatur dalam pembuatan karbon aktif dari limbah kulit salak dengan aktifator ZnCl_2 .

Teori

Kulit salak yang memiliki struktur dan warna sangat mirip dengan kulit reptil memberikan nama khas bagi buah salak yaitu buah ular [24]. Kulit salak mengandung air, karbohidrat, mineral dan protein [9]. Ekstrak kulit buah salak mengandung flavanoid, tanin, alkaloid dan hidrokuinon [9].

Karbon aktif didefinisikan sebagai bahan yang mengandung karbon dengan luas permukaan internal yang besar dan struktur berpori kompleks yang dihasilkan dari pengolahan bahan baku pada reaksi suhu tinggi. Karbon aktif terdiri dari 87 sampai 97% karbon tetapi juga mengandung unsur-unsur lain tergantung pada bahan baku dan metode pengolahan yang digunakan. Struktur berpori karbon aktif memungkinkan karbon aktif tersebut untuk menyerap bahan-bahan berfasa cair dan gas [14]. Volume pori karbon aktif biasanya berukuran antara 0,2 sampai 0,6 cm³/g. Sedangkan luas permukaannya berukuran antara 800 sampai 1500 m²/g [11]. Secara umum, ukuran diameter pori dalam suatu karbon aktif biasanya dikelompokkan sebagai berikut [13]:

1. Mikropori memiliki dimensi < 2,0 nm
2. Mesopori memiliki dimensi antara 2 sampai 50 nm
3. Makropori memiliki dimensi > 50 nm

Aktivasi fisika adalah proses pembentukan struktur pori-pori molekuler produk karbon dan pelebaran luas permukaannya pada temperatur tinggi antara 800-1000 °C dengan keberadaan gas-gas pengoksidasi seperti *steam*, CO_2 dan udara [2].

Aktivasi kimia dicapai dengan proses penguraian atau pelepasan molekul air (dehidrasi), biasanya pada struktur bahan baku selulosa. Aktivasi umumnya digunakan untuk

produksi karbon aktif dari serbuk gergaji, kayu atau gambut. Proses ini meliputi impregnasi bahan baku berkarbon dengan zat aktifator, biasanya kayu, dan proses karbonisasi campuran tersebut [5]. Zat aktifator memiliki fungsi sebagai agen dehidrasi yang mempengaruhi proses dekomposisi saat pirolisa. Agen tersebut menghambat pembentukan tar sehingga meningkatkan *yield* karbon dan juga kemampuan adsorpsinya [5]. Zat aktifator ada bermacam-macam seperti seng klorida, asam pospat, aluminium klorida, magnesium klorida, kalium hidroksida, natrium hidroksida dan lain sebagainya. Namun, zat yang paling umum digunakan dalam industri adalah seng klorida (ZnCl_2), asam pospat (H_3PO_4) dan kalium hidroksida (KOH) [15].

Menurut Hsu dan Teng [15] dalam pembuatan karbon aktif dengan aktivasi kimia, aktifator seperti ZnCl_2 dan H_3PO_4 lebih baik digunakan untuk material lignoselulosa seperti ampas tebu, dibandingkan dengan aktifator yang bersifat basa yaitu KOH. Hal ini karena material lignoselulosa memiliki kandungan oksigen yang tinggi dan aktifator yang bersifat asam tersebut bereaksi dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen, sedangkan untuk aktifator KOH bereaksi baik dengan karbon sehingga bahan baku yang memiliki kandungan karbon yang tinggi lebih baik menggunakan aktifator KOH.

KOH baik dalam membentuk mikropori yang lebar dan distribusi yang luas dari mikropori tersebut, namun mesopori yang dihasilkan sangat sedikit. Sedangkan, ZnCl_2 menghasilkan mikropori yang lebar dan mesopori yang kecil. H_3PO_4 membentuk mikropori namun seiring dengan terbentuknya mesopori yang lebar dan bahkan makropori [13].

Pirolisa adalah proses dekomposisi termal yang terjadi tanpa adanya oksigen. Pirolisa adalah langkah mula-mula dari pembakaran dan gasifikasi [12]. Proses ini selalu menghasilkan padatan (arang), cairan (air dan senyawa organik), dan gas (CO , CO_2 , CH_4 , H_2) [26]. Produk pirolisa dapat digunakan sebagai bahan bakar atau sebagai bahan baku untuk industri kimia. Karena sifat dari prosesnya, *yield* produk pirolisa yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan dengan *yield* produk proses lainnya. Secara umum, produk pirolisa lebih murni dan karena itu dapat digunakan dengan efisiensi yang lebih besar. Bahan baku yang cocok untuk pirolisa adalah batubara, kotoran manusia dan hewan,

sisa makanan, kertas, kardus, plastik, karet dan biomassa [28].

Metodologi Penelitian

Persiapan Bahan Baku

Kulit salak yang diperoleh dari kabupaten Tapanuli Selatan dicuci dengan air keran beberapa kali hingga bersih. Kemudian kulit salak dikeringkan pada suhu 110 °C dengan oven hingga beratnya konstan. Lalu kulit salak digerus sehingga diperoleh ukuran 50 mesh dalam *ball mill*.

Pembuatan Karbon Aktif

Pada beaker gelas 500 ml dimasukkan $ZnCl_2$ dan bahan baku dengan perbandingan 1:1 g/g. Campuran diaduk dan dijaga temperatur larutan 85°C selama 4 jam. Lalu campuran tersebut dikeringkan dalam oven hingga berat konstan. Setelah itu, campuran yang sudah kering dipirolisa dalam *furnace* dengan laju alir nitrogen 105 cm³/menit selama 2 jam dengan variasi suhu 400, 450, 500, 550 dan 600°C. Hasil pirolisa disimpan dalam desikator hingga mencapai suhu kamar. Kemudian serbuk dibilas dengan larutan HCl 0,8 N dan akuades. Pada akhirnya serbuk dikeringkan pada suhu 110 °C dengan oven selama 8 jam.

Analisa %Yield

Pada penelitian ini, data %yield karbon aktif diperoleh dengan melakukan penimbangan sampel pada awal keadaan (berat kering sampel mula-mula) dan pada akhir proses (berat kering karbon aktif). Adapun nilai %yield dapat ditunjukkan melalui persamaan (1).

$$\%Yield = \frac{\text{karbon aktif setelah pengeringan(gr)}}{\text{sampel mula-mula(gr)}} \times 100\% \dots\dots(1)$$

Analisa Nilai Iodine

Pada penelitian ini data bilangan *iodine* karbon aktif diperoleh melalui metode *European Council of Chemical Manufacturers' Federations* [3]. Persamaan yang digunakan adalah persamaan (2).

$$I_n = \frac{X}{m} \dots\dots\dots(2)$$

Dimana:

X = mg *iodine* teradsorpsi oleh karbon aktif
= (12.693 N₁) – (279,246 N₂ V)

N₁ = normalitas larutan iodine

N₂ = normalitas larutan natrium tiosulfat

V = volume natrium tiosulfat terpakai (ml)

m = massa karbon aktif (gram)

Recovery (Pemulihan) $ZnCl_2$

Recovery dilakukan dengan pencucian larutan HCl 0,8 N di dalam gelas beker pada temperatur ruang. Pemilihan konsentrasi ini karena logam Zn tidak dapat larut maksimum pada konsentrasi dibawah 0,8 N, menurut percobaan yang dilakukan. Karbon aktif hasil pirolisa didinginkan dan dimasukkan ke dalam 25 ml larutan HCl 0,8 N.

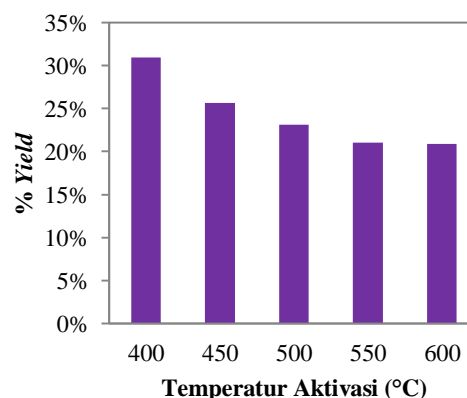
Pada penelitian ini, data %*yield recovery* $ZnCl_2$ diperoleh dengan melakukan penimbangan $ZnCl_2$ mula-mula saat melakukan aktivasi kimia, karbon aktif setelah pirolisa (X) dan berat kering karbon aktif setelah pencucian HCl serta akuades (X₁). Adapun nilai %*yield recovery* $ZnCl_2$ dapat ditunjukkan melalui persamaan (3).

$$\%Yield = \frac{X \text{ (gr)} - X_1 \text{ (gr)}}{ZnCl_2 \text{ mula-mula (gr)}} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Hasil dan Pembahasan

Yield

Yield adalah kuantitas produk yang diperoleh dari reaksi. Pengaruh temperatur aktivasi terhadap %*yield* karbon aktif dari kulit salak disajikan dalam bentuk grafik yang dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Hubungan Temperatur Aktivasi terhadap %Yield

Pada kajian ini temperatur aktivasi divariasikan pada 400, 450, 500, 550 dan 600 °C. Gambar 1 menunjukkan penurunan seiring peningkatan temperatur aktivasi. Nilai %*yield* tertinggi diperoleh pada temperatur aktivasi 400 °C sedangkan yang terendah diperoleh pada temperatur aktivasi 600 °C.

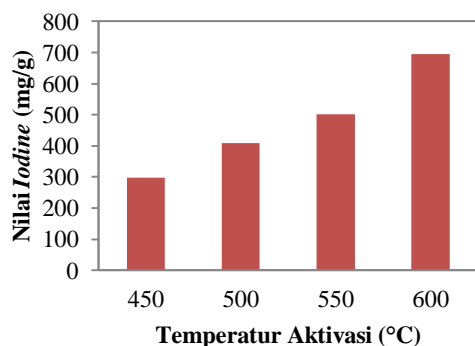
Semakin meningkat temperatur aktivasi akan mengakibatkan semakin rendah perolehan karbon aktif karena proses devolatilisasi dari bahan baku untuk membentuk pori-pori baru [8]. Menurut

Yahaya, *et al.* [19] laju reaksi karbon- ZnCl_2 dan karbon- CO_2 meningkat seiring meningkatnya temperatur aktivasi, hal ini mengakibatkan penurunan perolehan karbon. Temperatur aktivasi yang semakin tinggi akan meningkatkan proses pembentukan pori-pori sehingga senyawa volatil yang dilepaskan semakin meningkat dan *yield* semakin rendah [1, 20, 25].

Nilai maksimum %*yield* karbon aktif diperoleh pada temperatur aktivasi 400 °C yaitu, 30,93%. Hasil yang serupa juga diperoleh oleh Thajeel, *et al.* [1] yang meneliti karbon aktif dari sekam padi menggunakan aktivator ZnCl_2 pada temperatur aktivasi 500 hingga 800°C, terjadi penurunan %*yield* seiring meningkatnya temperatur aktivasi. Nilai maksimum %*yield* diperoleh pada temperatur aktivasi 500 °C dan waktu aktivasi 1,5 jam yaitu, 40%. Kajian ini menunjukkan %*yield* yang lebih kecil daripada penelitian oleh Thajeel, *et al.* [1].

Nilai Iodine

Nilai *iodine* adalah jumlah miligram *iodine* teradsorpsi dari larutan oleh 1 gram karbon aktif. Pengaruh temperatur aktivasi terhadap nilai *iodine* karbon aktif dari kulit salak disajikan dalam bentuk grafik yang dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan Temperatur Aktivasi terhadap Nilai Iodine

Kemampuan karbon aktif dalam mengadsorpsi *iodine* pada larutan diuji pada konsentrasi *iodine* 0,1 N. Gambar 2 menunjukkan bahwa nilai *iodine* mengalami penurunan seiring peningkatan temperatur aktivasi. Nilai *iodine* tertinggi diperoleh pada temperatur aktivasi 600 °C sedangkan yang terendah diperoleh pada temperatur aktivasi 450 °C.

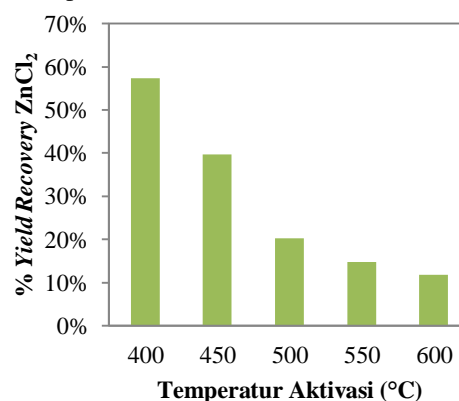
Jika temperatur aktivasi semakin meningkat, proses pirolisa akan semakin cepat berlangsung dan akan semakin banyak pori-pori aktif di permukaan karbon yang terbentuk

[17]. Temperatur aktivasi adalah parameter yang sangat berpengaruh pada struktur pori karbon aktif [14]. Rahmawati, dkk [34] menjelaskan bahwa pada temperatur aktivasi yang semakin tinggi, zat pengotor, yaitu senyawa-senyawa volatil yang menutupi pori akan semakin banyak teruapkan sehingga diperoleh luas permukaan yang semakin besar. Temperatur aktivasi yang semakin tinggi akan meningkatkan proses pembentukan pori-pori dan proses penambahan luas permukaan pori-pori [1, 20, 25].

Nilai *iodine* maksimum diperoleh pada temperatur aktivasi 600 °C yaitu 694 mg/g. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Pradhan [31] tentang karbon aktif dari lumpur kertas dan sekam padi menggunakan aktivator ZnCl_2 , bentuk grafik yang serupa dihasilkan, nilai *iodine* meningkat pada kenaikan temperatur aktivasi 500 hingga 600 °C dan mencapai maksimum pada temperatur aktivasi 600 °C yaitu 769 mg/g. Kajian ini menunjukkan nilai *iodine* yang lebih kecil daripada penelitian oleh Pradhan [31].

Recovery (Pemulihan) ZnCl_2

Pemulihan ZnCl_2 adalah banyaknya ZnCl_2 yang dapat dipulihkan untuk digunakan kembali sebagai aktivator. Analisa *recovery* ZnCl_2 terhadap temperatur aktivasi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan %Yield Recovery ZnCl_2 terhadap Temperatur Aktivasi

Hasil penelitian menyatakan bahwa %*yield recovery* ZnCl_2 menurun seiring dengan meningkatnya temperatur aktivasi. Nilai %*yield recovery* ZnCl_2 tertinggi diperoleh pada temperatur aktivasi 400 °C sedangkan yang terendah diperoleh pada temperatur aktivasi 600 °C.

ZnCl_2 memiliki titik leleh 283 °C dan titik didih 732 °C [4]. Menurunnya %*yield recovery* ZnCl_2 seiring meningkatnya

temperatur aktivasi mungkin terjadi karena ZnCl_2 telah menguap saat berfasa cairan, hal ini sesuai dengan pernyataan Pringgodigdo [23] bahwa cairan dapat berubah menjadi gas pada suhu di bawah titik didihnya dan penguapan ini dapat terjadi karena molekul-molekul pada permukaan cairan memperoleh cukup energi untuk dapat melepaskan diri dari tarikan molekul-molekul dalam cairan tersebut. Hasil yang serupa juga disampaikan oleh Alhamed [33] yang menemukan bahwa terjadi proses penguapan ZnCl_2 pada temperatur aktivasi 400-700 °C melalui analisa *thermogravimetric*. Temperatur aktivasi yang semakin meningkat mengakibatkan semakin banyaknya energi penguapan sehingga *%yield recovery* ZnCl_2 semakin menurun.

Nilai maksimum *%yield recovery* ZnCl_2 diperoleh pada temperatur aktivasi 400 °C, yaitu sebesar 76,10%. Adanya *%yield recovery* ZnCl_2 telah sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Malik, *et al.* [25] yang mendapatkan *%yield recovery* ZnCl_2 hingga 80% dan Zhu, dkk [35] yang meneliti tentang karbon aktif dari proses *chloromethylation polydivinyl benzene* dengan aktifator ZnCl_2 .

Kesimpulan

Adapun kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Meningkatnya suhu aktivasi mengakibatkan nilai *iodine* karbon aktif yang diproduksi meningkat dan *yield* karbon aktif menurun.
2. Karbon aktif dengan nilai *iodine* tertinggi yaitu 694 mg/g diperoleh pada temperatur aktivasi 600°C.
3. Karbon aktif dengan *yield* tertinggi yaitu 30,93% diperoleh pada temperatur aktivasi 400°C.
4. ZnCl_2 sebagai zat aktifator dapat di-*recovery* untuk digunakan kembali sebesar 76,10 %.

Daftar Pustaka

- [1] Abbas Sabah Thajeel, A. Z. Raheem, Mustafa M. Al-Faize, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 5, 2013.
- [2] ACS, Fuel Chem. Div. 41, 1996.
- [3] Anonim, European Council of Chemical Manufacturers' Federations, CEFIC, 1986.
- [4] Anonim, Zinc Chloride(7646-85-7), ChemicalBook, <http://www.chemicalbook.com>, diakses pada 17 Maret 2015.
- [5] B. Viswanathan, P. Indra Neel, T. K. Varadarajan, National Centre for Catalysis Research Indian Institute of Technology Madras, 2009.
- [6] Chadrudee Sirilamduan, Chakkrit Umpuch, Pairat Kaewsarn, Songklanarin Journal of Science and Technology, 33, 2011.
- [7] C. Namasivayam, D. Sangeetha, Indian Journal of Chemical Technology. 12, 2005.
- [8] D. Adinata, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Bioresource Technol. 98, 2007.
- [9] Fahrizan Manda Sahputra, Skripsi, Prodi Biokimia FMIPA IPB, Bogor, 2008.
- [10] Farhana Binti Mohamed Wazir, Skripsi, Faculty of Applied Science Universiti Teknologi Mara, Mara, 2012.
- [11] F. Beguin and E. Frackowiak, CRC Press, 2010.
- [12] Gareth J. Mayhead, Pyrolysis of Biomass, University of California, <http://ucanr.org/WoodyBiomass>, diakses pada 18 Maret 2015.
- [13] Harry Marsh, Francisco Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [14] H. Jankowska, A. Swiatkowski dan J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood Limited, 1993.
- [15] Hsu, L. Y, Teng, H, Fuel Processing Technology. 64, 2000.
- [16] J. Ray Gillespie, Home Water Treatment Using Activated Carbon, Cooperative Extension Service Michigan State University, <http://www.baycountymi.gov>, diakses pada 7 Januari 2014.
- [17] Moinuddin Ghauri, Muhammad Tahir, Tauqeer Abbas, International Journal of Applied Research. 1, 2012.
- [18] Mona-Lisa Banks, *et al.*, Conversion of Waste Corn cob to Activated Carbon for Use of Methane Storage, Alliance for Collaborative Research in Alternative Fueling Technology, <http://allcraft.missouri.edu>, diakses pada 19 Maret 2014.
- [19] Nasehir Khan E. M. Yahaya, *et al.*, International Journal of Engineering & Technology. 10, 2010.
- [20] Olafadehan O. A, *et al.*, International Journal of Applied Science and Technology. 2, 2012.
- [21] O. O. Olayiwola, International Monthly Refereed Journal of Research In Management & Technology. 2, 2013.
- [22] Owabor C. N, Iyaomolere A. I, J. Appl. Sci. Environ. 17, 2013.

- [23] Pringgogidgo, Ensikopedi Umum. Kanisius, Yogyakarta, 1997.
- [24] Reni Lestari, Georg Ebert, Challenges to Organic Farming and Sustainable Land Use in the Tropics and Subtropics, Humboldt University Berlin, <http://www.tropentag.de>, diakses pada 10 Januari 2014.
- [25] R. Malik, D. S. Ramteke, S. R. Wate, Indian Journal of Chemical Technology. 13, 2006.
- [26] Robert J. Evans, The Relation of Pyrolysis Processes to Charcoal Chemical and Physical Properties, National Renewable Energy Laboratory, diakses pada 18 Maret 2015.
- [27] Roozbeh Hoseinzadeh Hesas, *et al*, BioResources. 8, 2013.
- [28] Samy Sadaka, Pyrolysis, Iowa State University, <http://bioweb.sungrant.org>, diakses 18 Maret 2015.
- [29] Satish M. Manocha, Sadhana journal. 28, 2003.
- [30] Sodeinde O. A, International Journal of Chemical Engineering and Applications. 3, 2012.
- [31] Subhashree Pradhan, Project Report, Department of Chemical Engineering. National Institute of Technology, Rourkela, 2011.
- [32] Victor Manuel Perez Lozano, Development Of Novel Adsorbents And Catalysts Based On Activated Carbon, SGITT-OTRI, <http://sgitt-otri.ua.es.html>, diakses pada 7 Januari 2014.
- [33] Yahia A. Alhamed, JKAU: Eng Sci. 17, 2006.
- [34] YD Rahmawati, I. Prasetyo, Rochmadi, Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia “Kejuangan”, Indonesia, 2014.
- [35] Zhao-lian Zhu, *et al*, Chinese Journal of Polymer Science. 26, 2008.