

PEMANFAATAN AMPAS TEBU (*SACCHARUM OFFICINARUM L*) SEBAGAI ADSORBEN UNTUK PENURUNAN LOGAM BERAT KROMIUM HEKSAVALEN (Cr^{6+}) PADA LIMBAH BUATAN DENGAN MENGGUNAKAN METODE BATCH

Prinsia Hariyanti¹ dan Mohammad Razif²

^{1,2}Jurusan Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan,
Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya
e-mail: prinsiah@gmail.com

ABSTRACT

River water in Surabaya averagely contains heavy metal waste of chromium around 117,21mg/kg/1 and One sugar industry in East Java can produces resulted bagasse approximately 0.011% per day. will be the waste that can cause environmental effects. Bagasse charcoal which is made through pyrolysis (carbonization process) in a certain temperature can be used as alternative adsorbent to absorb poisonous heavy metal ion. For this reason, the researcher aimed at developing efficiency of hexavalent chromium (Cr^{6+}) removal by bagasse adsorbent by referring to the quality standard stated in the Regulation of East Java Governor No.72 in 2013. The researcher employed adsorption method through batch system with charcoal of bagasse as the adsorbent. The result was then compared with activated carbon. Batch system was employed with the stirring speed of jar test by 180 rpm for 90 minutes. Maximum condition for the strainer was 100 meshes and the mass was 15 grams. Adsorption with artificial waste of hexavalent chromium with bagasse produced Langmuir constant by 9×10^{-4} (mg adsorbate)/(mg adsorbent) and whereas activated carbon produced yielded Freundlich constant by 2.4×10^{-4} (mg adsorbate)/(mg adsorbent), with removal efficiencies of hexavalent chromium (Cr^{6+}) were 82% by bagasse and 93%. Accordingly, activated carbon still becomes efficient adsorbent for heavy metal though its price is less affordable compared to bagasse.

Keywords: Adsorbent, Bagasse, Activated carbon, Hexavalent Chromium (Cr^{6+}), Batch process.

ABSTRAK

Air sungai Surabaya rata-rata mengandung buangan logam berat Kromium sekitar 117,21 mg/kg/1 serta produksi industri gula di Jawa Timur sekitar 0,011% per hari akan menghasilkan limbah ampas tebu yang hanya menimbulkan buangan yang berdampak pada lingkungan. Arang ampas tebu yang dibuat melalui tahap pirolisis (proses karbonisasi) pada suhu tertentu dapat dijadikan alternatif adsorben untuk menyerap ion logam berat beracun. Penelitian ini bertujuan efisiensi removal kromium heksavalen (Cr^{6+}) menggunakan adsorben ampas tebu yang sesuai dengan baku mutu Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013. Penelitian ini menggunakan metode adsorpsi dengan sistem batch yang memanfaatkan arang ampas tebu sebagai adsorben dan dibandingkan dengan karbon aktif. Sistem batch dengan kecepatan pengadukan jar test 180 rpm selama 90 menit. Dengan kondisi optimum ayakan 100 mesh dan massa 15 gram. Adsorpsi kromium heksavalen terhadap ampas tebu menghasilkan konstanta *Langmuir* sebesar 9×10^{-4} (mg adsorbat)/(mg adsorben) dan terhadap karbon aktif menghasilkan konstanta *Freundlich* sebesar $2,4 \times 10^{-4}$ (mg adsorbat)/(mg adsorben). Dengan efisiensi removal ampas tebu sebesar 82 % dan karbon aktif sebesar 93%. Dengan demikian karbon aktif masih menjadi adsorben logam berat yang efisien meskipun harga kurang terjangkau dibandingkan ampas tebu.

Kata kunci: Adsorben, Ampas Tebu, Karbon Aktif, Kromium Heksavalen (Cr^{6+}), Proses batch.

PENDAHULUAN

Seiring berkembangnya kegiatan industri di wilayah Surabaya adanya kegiatan pengolahan logam berat kromium heksavalen, serta hasil buangan yang terdapat pada sungai wilayah Surabaya rata-rata buangan menghasilkan logam berat kromium heksavalen yang dibuang tanpa pengolahan dari industri. Hasil limbah dari kegiatan industri yang melepaskan logam berat dalam air seperti kromium heksavalen (Cr^{6+}) merupakan limbah kimia Bahan Berbahaya dan Beracun (B3) yang memerlukan perlakuan sangat khusus. Menurut Utomo, sungai Kalimas Surabaya tercemari oleh limbah kromium dari industri penyamakan kulit PT.X. Dimana ditemukannya kromium total dalam sedimen sebesar 75,46 mg/kg pada musim kemarau, serta pada musim penghujan sebesar 41,75 mg/kg. Jadi buangan limbah kromium belum memenuhi baku mutu yang sesuai dengan Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013 dengan batas maksimum 0,5 mg/L [9].

Salah satu alternatif lain dalam pengolahan limbah yang mengandung logam berat adalah penggunaan bahan-bahan biologis sebagai adsorben. Seiring bertambahnya produksi gula salah satu dari pabrik gula yang ada di Jawa Timur tepatnya di wilayah Sidoarjo, sekitar 0,011% per hari akan menghasilkan limbah ampas tebu yang hanya menimbulkan buangan yang berdampak pada lingkungan. Adsorben yang pada umumnya digunakan sebagai alternatif penyerapan logam berat yaitu karbon aktif. Alternatif pembuatan adsorben yang murah yaitu dengan pemanfaatan limbah ampas tebu. Arang ampas tebu yang dibuat melalui tahap pirolisis (proses karbonisasi) pada suhu tertentu dapat dijadikan alternatif adsorben untuk menyerap ion logam berat beracun. Dengan metode batch diharapkan penyerapan menggunakan ampas tebu sebagai adsorben dapat mengurangi kadar logam Kromium (Cr^{6+}). Tujuan dari penelitian ini yaitu menghitung efisiensi removal kromium heksavalen (Cr^{6+}) menggunakan adsorben ampas tebu yang sesuai dengan baku mutu Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013, menentukan kapasitas kemampuan adsorpsi dalam x/m dari

adsorben ampas tebu dengan menggunakan limbah buatan, dan membandingkan efisiensi removal dan daya serap antara ampas tebu dan karbon aktif [4].

TINJAUAN PUSTAKA

Ampas Tebu

Tanaman tebu yang mempunyai nama ilmiah *Saccharum officinarum* yang termasuk dalam family *Gramineae* sejenis kelompok rumput-rumputan. Menurut Witono, ampas tebu tanpa diarangkan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben ion logam berat seperti seng, kadmium, tembaga dan timbal dengan efisiensi berturut-turut sebesar 90, 70, 55 dan 80 % [10]. Secara kimiawi, komponen utama penyusun ampas tebu adalah serat yang didalamnya terkandung selulosa, poliosa seperti hemiselulosa dan lignin [2]. Tiga penyusun tersebut dalam ampas tebu hampir sama dengan susunan yang ada dalam tanaman monokotil berkayu lunak [8].

Adsorpsi

Adsorpsi adalah penyerapan suatu zat pada permukaan zat lain. Ada dua macam adsorpsi yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Dalam adsorpsi fisika, molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan dengan ikatan yang lemah (bersifat reversible, dengan cara menurunkan tekan gas atau konsentrasi zat terlarut). Sedangkan adsorpsi kimia melibatkan ikatan koordinasi sebagai hasil penggunaan elektron bersama-sama adsorben dan adsorbat [6]. Adsorben adalah zat yang mengadsorpsi zat lain. yang memiliki ukuran partikel seragam, kepolarannya sama dengan zat yang akan diserap dan mempunyai berat molekul besar. Adsorbat adalah zat yang teradsorpsi zat lain. Isoterm adsorpsi. Isoterm adsorpsi ada 3 macam yaitu isotherm Freundlic, isotherm Langmuir, dan isotherm BET (Brenauer Emmet Teller).

Kromium Heksavalen (Cr^{6+})

Kromium Heksavalen merupakan ion Cr^{6+} merupakan bentuk logam Cr yang paling banyak dipelajari sifat racunnya. Sifat racun yang dibawa oleh logam ini dapat mengakibatkan terjadinya keracunan kronis, akut dan dapat menyebabkan kanker. Kromium Heksavalen (Cr^{6+}) dalam sistem perairan lebih berbahaya dan beracun dari pada Cr^{3+} , hal ini disebabkan karena Cr^{6+} mempunyai kelarutan dan mobilitasnya sangat tinggi, sedangkan Cr^{3+} kelarutannya dan mobilitasnya yang rendah. Cr^{6+} bersifat sangat aktif dan beracun [7].

Isoterm Adsorpsi

Isoterm Freundlich merupakan isoterm yang paling umum digunakan dan dapat mencirikan proses adsorpsi dengan lebih baik. Isoterm Freundlich dalam hubungannya pada kelayakan adsorpsi penggunaan karbon aktif adalah nilai numerik dari n dan nilai x/m ketika $C_e = C_0$. Nilai n tidak diperhatikan untuk unit pada konsentrasi keseimbangan. Konstanta (KF) berfluktuatif terhadap unit konsentrasi keseimbangan.

Isoterm Langmuir merupakan proses adsorpsi yang berlangsung secara kimisorpsi satu lapisan. Kimisorpsi adalah adsorpsi yang terjadi melalui ikatan kimia yang sangat kuat antara sisi aktif permukaan dengan molekul adsorbat dan dipengaruhi oleh densitas elektron. Adsorpsi satu lapisan terjadi karena ikatan kimia biasanya bersifat spesifik, sehingga permukaan adsorben mampu mengikat adsorbat dengan ikatan kimia.

Isoterm BET merupakan isotherm yang berprinsip semakin besar luas permukaan karbon aktif, semakin besar pula daya adsorpsinya. Luas permukaan suatu adsorben dapat diketahui dengan alat pengukur luas permukaan yang menggunakan prinsip metode BET. Pengukuran luas permukaan dengan model BET ini biasanya menggunakan nitrogen sebagai adsorbat.

Penelitian Terdahulu

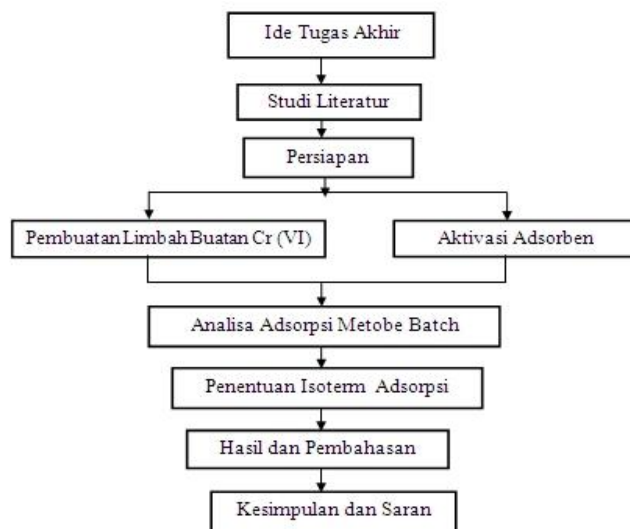
Penelitian Azahriah mengungkapkan kemampuan karbon aktif dari kulit pisang sebagai media saring dalam penurunan kadar logam berat kromium pada limbah penyamakan kulit PT.X dan limbah buatan. Hasil penelitian tersebut rata-rata penurunan kadar kromium pada media saring karbon aktif kulit pisang 64%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa karbon aktif memiliki peranan penting dalam penurunan kadar kromium limbah cair industri penyamakan kulit. Penelitian ini menunjukkan juga bahwa adsorben dari kulit pisang memiliki nilai efisien yang cukup tinggi [1].

Penelitian Permanda didapat bahwa proses adsorpsi menggunakan karbon aktif dari ampas tebu dalam mereduksi zat warna procion merah pada limbah cair industri songket. Hasil penelitian penelitian tersebut bahwa efisiensi sepana karbon aktif ampas tebu terhadap zat warna procion merah pada limbah cair industri songket yaitu sebesar 68,84%. serta karbon aktif dari ampas tebu memiliki serapan isothermal Langmuir menunjukkan serapan maksimum 0,45 mg/g. Dan disimpulkan pada penelitian ini karbon aktif dari ampas tebu dapat digunakan karbon aktif dan ampas tebu dapat digunakan untuk mengurangi zat warna procion merah dalam limbah cair industri songket [5].

Penelitian Nurdila didapat bahwa proses mengenai adsorpsi logam berat Cu dalam limbah cair buatan menggunakan nanopartikel $CoFe_2O_4$ mampu meningkatkan adsorpsi ion logam hingga 100%. Menurunkan kemampuan nanopartikel dalam mengadsorpsi ion logam hal ini terkait dengan ukuran partikel dari adsorben [3].

METODE

Diagram alir penelitian dimulai dari judul penelitian sampai mencakup persiapan alat dan bahan kemudian hasil pengamatan penelitian yang mendapatkan kesimpulan. Metode penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium dan mengacu pada studi literature yang sesuai dengan judul penelitian ini. Penelitian ini dilakukan dengan uji kemampuan adsorpsi ampas tebu adsorben pengganti karbon aktif pada air limbah buatan yang mengandung kromium heksavalen (Cr^{6+}). Metode penelitian ini menggunakan sistem batch dengan metode jar test. Adapun diagram alir yang dapat digambarkan pada Gambar 3.1 berikut:



Gambar 1. Diagram Alir Penelitian

Persiapan pembuatan limbah buatan Cr^{6+} dengan variasi 3 konsentrasi yaitu 0,5 mg/L, 1 mg/L, dan 1,5 mg/L dari larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan aquades. Proses pembuatan limbah buatan kromium heksavalen dapat dilihat pada SNI 6989.53 Tahun 2010 Tentang Air dan Air Limbah Cara Uji Krom Heksavalen (Cr-I) dalam contoh uji air dan air limbah dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Kemudian pembuatan dan aktivasi adsorben dilakukan dengan mencuci bersih dan memotong ampas tebu sekitar 2 cm kemudian keringkan dibawah sinar matahari. Setelah mengering dilakukan proses karbonisasi pada suhu 500°C selama 1 jam sampai ampas tebu berubah menjadi arang. Kemudian dilakukan proses pengayakan dengan 3 variasi ukuran yaitu mesh no. 20, mesh no.50, dan mesh no. 100.

Proses Aktivasi dilakukan menggunakan HCl dikarenakan HCl mempunyai senyawa asam yang dapat menetralkan ampas tebu karena mempunyai senyawa yang basa. Aktivasi menggunakan HCl 20% dilakukan perendaman ampas tebu selama 24 jam. Kemudian pH dinetralkan sampai mendekati angka 7.

Analisa adsorpsi secara batch dilakukan dengan 3 tahap yaitu: penentuan ukuran adsorben, penentuan massa adsorben, dan penentuan konsentrasi limbah buatan kromium heksavalen dengan nilai optimum. Dari ketiga proses batch tersebut dilakukan dengan kecepatan pengadukan 180 rpm selama 90 menit menggunakan alat jar test.

Setelah melakukan proses batch maka dapat menentukan isotherm adsorpsi dengan perhitungan 3 koefisien yaitu Penentuan isotherm adsorpsi dapat dihitung dengan 3 koefisien yaitu Isoterm Freundlich, Isoterm Langmuir, dan Isoterm BET. Rancangan perhitungan hasil adsorpsi Isoterm Freundlich dan Langmuir ampas tebu dan membandingkan dengan isotherm karbon aktif serta efisien removal ampas tebu dan karbon aktif.

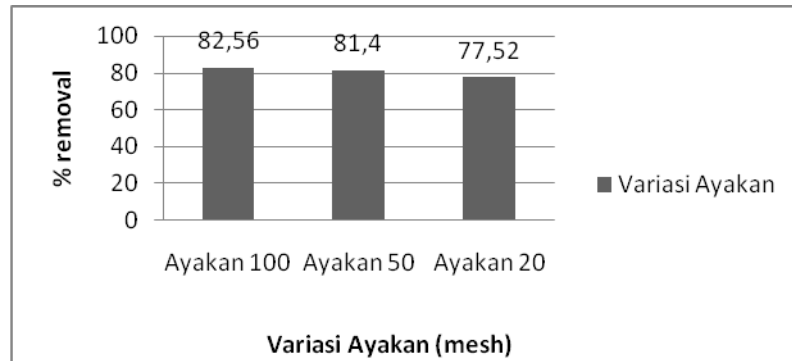
Perhitungan awal isotherm dilakukan dengan pembuatan grafik dengan memplotkan konsentrasi sebagai sumbu x serta adsorbansi sebagai sumbu y. Kemudian persamaan garis yang diperoleh digunakan untuk mencari konsentrasi ion logam kromium heksavalen (Cr VI) yang tersisa dalam filtrat. Kapasitas adsorpsi dicari dengan menggambarkan Isoterm Freundlich yaitu dengan menggabungkan grafik antara $\text{Log } C_e$ dan $\text{Log } (x/m)$. Serta untuk Isoterm Langmuir menggabungkan grafik antara $1/C_e$ dan $1/(x/m)$. Kemudian akan terlihat nilai regresi yang saling berkaitan, apabila nilai diantara 0,7 – 1 berarti Isoterm tersebut yang terbaik bagi masing-masing adsorben untuk ampas tebu dan karbon aktif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Variasi Ayakan, Massa dan Konsentrasi Limbah Buatan

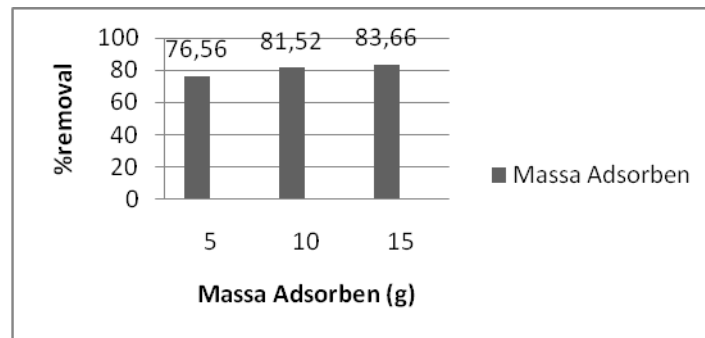
Pada Gambar 2. dibawah ini menunjukkan pada variasi ayakan no. 20, no, 50, dan no. 100 diketahui setelah proses batch ayakan yang mampu mengadsorpsi kromium heksavalen yaitu ayakan no 100. Hal ini menunjukkan bahwa semakin kecil ukuran diameter serbuk ampas tebu maka daya serap logam berat kromium heksavalen semakin besar. Ukuran adsorben juga dipengaruhi oleh struktur pori yang berhubungan dengan luas permukaan, semakin kecil pori-pori adsorben, mengakibatkan luas permukaan adsorben semakin besar. Semakin luas permukaan adsorben, maka semakin banyak zat yang teradsorpsi.. Dengan ukuran mesh yang semakin kecil maka luas permukaan juga semakin besar. Hal ini

menunjukkan Kromium Heksavalen dapat terserap adsorben ampas tebu dengan ukuran yang cukup halus dengan proses batch kecepatan pengadukan 180 rpm selama 90 menit.



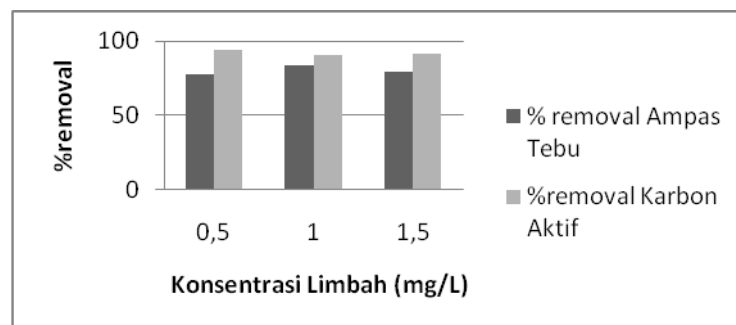
Gambar 2. Grafik Persen Removal Terhadap Variasi Ayakan
Sumber: Perhitungan pribadi

Pada Gambar 2, ukuran adsorben juga dipengaruhi oleh struktur pori yang berhubungan dengan luas permukaan, semakin kecil pori-pori adsorben, mengakibatkan luas permukaan adsorben semakin besar. Semakin luas permukaan adsorben, maka semakin banyak zat yang teradsorpsi. Dengan demikian kemampuan adsorpsi juga bertambah. Dapat dikatakan ayakan optimum yaitu ayakan mesh no.100 (0,149 mm), hal tersebut dapat digunakan sebagai penentu massa optimum menggunakan metode batch.



Gambar 3. Grafik Persen Removal Terhadap Variasi Massa Adsorben
Sumber: Perhitungan pribadi

Pada Gambar 3, diketahui bahwa persen removal atau penyerapan nilai kromium heksavalen yang paling besar pada massa adsorben 15 gram sebesar 83,66% dengan jumlah 83,66 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak serbuk ampas tebu yang di treatment pada proses batch maka daya serap logam berat kromium heksavalen semakin besar. Dapat dikatakan massa optimum yaitu 15 gram, hal tersebut dapat digunakan sebagai proses batch selanjutnya yaitu variasi konsentrasi kromium heksavalen dan perbandingan dengan karbon aktif menggunakan metode batch.



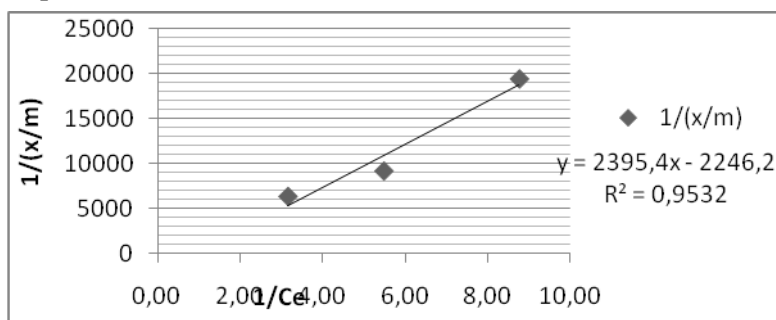
Gambar 4. Grafik Perbandingan Persen Removal Adsorben Ampas Tebu dan Karbon Aktif
Sumber: Perhitungan pribadi

Pada Gambar 4, adsorben ampas tebu menggambarkan konsentrasi 1 mg/L lebih banyak mengadsorpsi kromium heksavalen hal ini membuktikan bahwa dalam keadaan persen removal sebesar 81,76% ampas tebu mampu mengadsorpsi kromium heksavalen, dimana ada 3 variasi yang menunjukkan apabila penambahan variasi konsentrasi grafik akan

menunjukkan penurunan konsentrasi yang sudah memenuhi baku mutu. Kemudian Gambar 5 juga bahwa % removal logam Cr^{6+} diketahui pada adsorben karbon aktif yang digunakan, maka semakin besar efisiensi penyerapan terhadap ion logam kromium heksavalen. Terbukti pada konsentrasi 0,5 mg/L menjadi 93,86 mg/L, kemudian konsentrasi 1 mg/L menjadi 90,7, dan konsentrasi 1,5 mg/L menjadi 91,41 mg/L.

Penentuan Isoterm Adsorpsi Ampas Tebu dan Karbon Aktif

1. Isoterm Langmuir Ampas Tebu

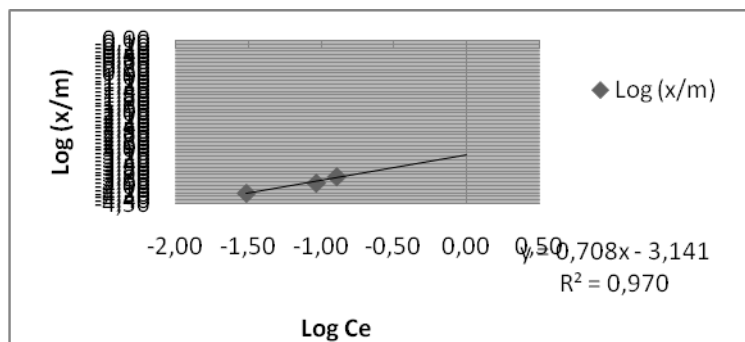


Gambar 6. Grafik Isoterm Adsorpsi Langmuir Ampas Tebu

Sumber: Perhitungan pribadi

Berdasarkan perhitungan Gambar 6 hasil nilai regresi isotherm Langmuir arang ampas tebu mempunyai nilai regresi dari 3 konsentrasi logam berat kromium heksavalen sebesar 0,9532. Dengan nilai regresi yang didapat cukup tinggi, dimana nilai regresi yang baik adalah diantara 0,7 dan hampir mendekati 1. Dengan menghasilkan konstanta Langmuir sebesar 9×10^{-4} (mg adsorbat)/(mg adsorben). Dapat dikatakan isotherm Langmuir sebab arang ampas tebu merupakan lapisan yang terbentuk tunggal atau lapisan monolayer.

2. Isoterm Freundlich Karbon Aktif



Gambar 7. Grafik Isoterm Adsorpsi Freundlich Ampas Tebu

Sumber: Perhitungan pribadi

Berdasarkan Gambar 7. hasil nilai regresi isotherm Freundlich karbon aktif yang didapat sangat baik yaitu sebesar 0,9701, dimana nilai regresi yang baik adalah diantara 0,7 hingga mendekati 1. Dengan menghasilkan konstanta Freundlich sebesar $2,4 \times 10^{-4}$ (mg adsorbat)/(mg adsorben). Dapat dikatakan isotherm Freundlich karena karbon aktif merupakan lapisan jamak (multilayer) pada permukaan karbon aktif. Sebab karbon aktif termasuk adsorben yang berasal dari bahan batu-bara yang sudah terikat dengan temperature adsorbat yang relatif rendah, maka panas adsorpsi yang dilepaskan juga rendah.

KESIMPULAN

1. Efisien removal kromium heksavalen (Cr^{6+}) dengan adsorben ampas tebu rata-rata sebesar 82% dari konsentrasi awal 1 mg/L menjadi 0,18 mg/L dan ini sudah sesuai dengan Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013
2. Kapasitas adsorpsi ampas tebu dengan limbah buatan kromium heksavalen (Cr^{6+}) dari Isotherm Langmuir adalah : $x/m = 9 \times 10^{-4}$ (mg adsorbat)/(mg adsorben)
3. Kapasitas adsorpsi karbon aktif dengan limbah buatan kromium heksavalen (Cr^{6+}) dari Isoterm Freundlich adalah : $x/m = 2,2 \times 10^{-4}$ (mg adsorbat)/(mg adsorben)

4. Perbandingan efisiensi removal dari kromium heksavalen (Cr^{6+}) dengan adsorben ampas tebu sebesar 82% dan karbon aktif sebesar 93%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Azahriah. 2012. Tugas Akhir. Pemanfaatan Kulit Kacang Tanah (*Arachis Nypogaeal*) Untuk Adsorpsi Kromium Dalam Larutan Berair Dengan Metode Batch. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- [2] Kurniasari, L. 2010. *Majalah Ilmiah*. Pemanfaatan Mikroorganisme dan Limbah Pertanian Sebagai Bahan Baku
- [3] Nurdila, F.A. 2015. Skripsi. Adsorpsi Logam Berat Tembaga, Besi, dan Nikel, dalam Limbah Cair Buatan Menggunakan Nanopartikel Cobalt Ferrite. Universitas Gajah Mada. Yogyakarta.
- [4] Peraturan Gubernur Jawa Timur Nomor 72 Tahun 2013 Tentang Baku mUtu Air Limbah Bagi Industri dan Kegiatan Industri Lain Penghasil Kromium Heksavalen
- [5] Permanda, S. M. F., Loekitowati, P. Moehadi, R. 2017. *Jurnal Penelitian*. Penggunaan Karbon Aktif Dari Ampas Tebu Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Merah Limbah Cair Industri Songket. Universitas Sriwijaya. Palembang.
- [6] Nugroho, O. Dermawan, D. Setiawan, A. 2011. Tugas Akhir. Identifikasi Waktu Kontak Karbon Aktif Sekam Padi Sebagai Adsorben Logam Berat Timbal (Pb). Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya
- [7] SNI 6989.53 Tahun 2010 Tentang Air dan Air Limbah Cara Uji Krom Heksavalen (Cr-I) dalam contoh uji air dan air limbah dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)
- [8] Sukarnen, S. F. 2015. *Penelitian*. Uji Efektivitas Pemanfaatan Limbah Ampas Tebu dan Serbuk Kayu Sebagai Adsorben Untuk Pengolahan Air Limbah Pewarnaan Jeans. Institut teknologi Adhi Tama Surabaya. Surabaya.
- [9] Utomo, Y. 2011. *Thesis*. Sungai Surabaya Tercemar Kromium. Universitas Gajah Mada. Yogyakarta.
- [10] Witono, J.A. 2003. *Produksi Furfural dan Turunannya : Alternatif Peningkatan Nilai Tambah Ampas Tebu Indonesia*. <http://www.chemistry.org/?sect=focus&ext=15>. (20 Agustus 2009).