

ANALISIS MODEL ISOTERM LANGMUIR DAN FREUNDLICH PADA PROSES ADSORPSI METILEN BIRU MENGGUNAKAN KARBON AKTIF CANGKANG KELAPA SAWIT

Deni Fadilah Akbar¹, Heny Dewajani¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang, Jl. Soekarno Hatta No. 9, Malang 65141, Indonesia
denifadilah79@gmail.com ; [heny.dewajani@polinema.ac.id]

ABSTRAK

Senyawa metilen biru banyak digunakan pada industri tekstil merupakan senyawa yang sulit terurai di dalam air. Salah satu metode yang dapat mengolah limbah ini adalah dengan proses adsorpsi. Cangkang kelapa sawit merupakan salah satu sumber biomassa yang memiliki potensi besar sebagai bahan baku untuk produksi karbon aktif. Penelitian ini dilakukan untuk menganalisis efektivitas karbon aktif berbasis cangkang kelapa sawit sebagai adsorben dalam menurunkan konsentrasi senyawa metilen biru, serta untuk mengidentifikasi model isoterm adsorpsi yang paling tepat. Karbon aktif yang digunakan diperoleh melalui tahap karbonisasi cangkang kelapa sawit pada suhu 500°C selama 3 jam. Arang hasil karbonisasi kemudian diaktivasi secara kimia menggunakan larutan H₂SO₄ 10 N pada suhu 100°C selama 3 jam. Proses adsorpsi dilakukan pada suhu kamar selama 2 jam dengan pengambilan sampel pada menit ke-30, 60, 90 dan 120 menit. Proses adsorpsi senyawa metilen biru dilakukan dengan variasi konsentrasi adsorben karbon aktif sebesar 2.000, 4.000, 6.000, dan 8.000 mg/L. Berdasarkan hasil analisis proksimat, karbon aktif memiliki kadar air sebesar 4%, kadar abu sebesar 6,67%, serta kadar *volatile matter* sebesar 37,50%. Selain itu, kemampuan adsorpsi terhadap larutan Iodin tercatat sebesar 1.205,55 mg/g. Hasil percobaan menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi adsorben berbanding lurus dengan efisiensi degradasi senyawa metilen biru. Hasil terbaik pada penelitian ini dicapai pada konsentrasi adsorben 8.000 mg/L dengan persentase penurunan kadar senyawa metilen biru tertinggi sebesar 61,91%. Proses adsorpsi senyawa metilen biru pada penelitian ini mengikuti model Isoterm Freundlich dengan kapasitas penyerapan sebesar 1,9706 mg/g serta nilai konstanta empiris sebesar 1,8843 menunjukkan bahwa adsorben belum mencapai kondisi jenuh.

Kata kunci: adsorpsi, cangkang kelapa sawit, karbon aktif, metilen biru

ABSTRACT

Methylene blue compounds, which are widely used in the textile industry, are difficult to degrade in water. One of the methods that can be used to treat methylene blue wastewater is the adsorption process. Palm shell is one of the biomass sources with great potential as a raw material for activated carbon production. This study was conducted to analyze the effectiveness of palm shell-based activated carbon as an adsorbent in reducing the concentration of methylene blue, and to identify the most suitable adsorption isotherm model. The activated carbon used was obtained through the carbonization of palm shells at a temperature of 500°C for 3 hours. The resulting charcoal was then chemically activated using a 10 N H₂SO₄ solution at 100°C for 3 hours. The adsorption process was carried out at room temperature for 2 hours with sample collection at 30, 60, 90, and 120 minutes. The adsorption process was conducted using varying concentrations of activated carbon adsorbent: 2,000, 4,000, 6,000, and 8,000 mg/L. Based on the proximate analysis results, the activated carbon had a moisture content of 4%, ash content of 6.67%, and volatile matter content of 37.50%. In addition, the iodine adsorption capacity was recorded at 1,205.55 mg/g. Experimental results showed that increasing the adsorbent concentration was directly proportional to the degradation efficiency of methylene blue. The best result in this study was achieved at an adsorbent concentration of 8,000 mg/L, with the highest reduction percentage of methylene blue concentration reaching 61.91%. The adsorption process in this study followed the Freundlich isotherm model with an adsorption

capacity of 1.9706 mg/g and an empirical constant value of 1.8843, indicating that the adsorbent had not yet reached saturation.

Keywords: adsorption, palm kernel shell, activated carbon, methylene biru

1. PENDAHULUAN

Indonesia saat ini mengalami perkembangan yang cukup pesat pada sektor industri tekstil. Berdasarkan data dari Badan Pusat Statistik Indonesia (BPS), ekspor konveksi tekstil pada tahun 2024 mencapai 299,9 ton dengan negara tujuan ekspor terbesar adalah Amerika Serikat. Nominal ini naik sekitar 20 ton dari nilai ekspor sebelumnya, yaitu 274,5 ton pada tahun 2023. Perkembangan industri tekstil berbanding lurus dengan peningkatan volume limbah cair yang dihasilkan dari aktivitas produksi. Tidak hanya di Indonesia, industri tekstil tumbuh secara masif di seluruh dunia dengan perkiraan total limbah cair harian mencapai 1-10 jutaliter [1]. Limbah cair ini membawa zat pewarna yang tidak dapat terurai secara alami dalam air dengan penyumbang warna terbanyak adalah metilen biru (MB) [1].

Metenil biru termasuk ke dalam golongan senyawa aromatik heterosiklik berbasis tiazin dan banyak digunakan sebagai zat pewarna dalam industri tekstil [2]. Dari total penggunaan senyawa metilen biru dalam industri tekstil, hanya 5% yang terserap oleh bahan tekstil, sementara 95% residunya menjadi limbah berbahaya yang dapat mencemari ekosistem perairan [3]. Metilen biru memiliki struktur cincin aromatik tiga siklik (dua cincin benzena dan satu cincin tiazina) yang bersifat hidrofobik sehingga sangat sukar larut sempurna pada air [3]. Metilen biru memiliki sifat toksik dan sulit terurai. Senyawa berbahaya seperti anilin, karsinogenik, serta senyawa aromatik yang terkandung dalam senyawa metilen biru dapat merusak sistem saraf. Paparan terhadap senyawa tersebut dapat memicu mutasi genetik, iritasi pada saluran pencernaan jika tertelan, sianosis ketika terhirup, iritasi kulit, serta berdampak negatif terhadap sistem reproduksi. Kontaminasi air oleh senyawa metilen biru juga diketahui dapat menyebabkan iritasi kulit, sianosis, serta gangguan pada sistem pencernaan apabila masuk ke dalam tubuh melalui konsumsi atau inhalasi [4].

Beberapa metode yang dikembangkan untuk reduksi MB meliputi penambahan reagen kimia, ekstraksi menggunakan pelarut, proses oksidasi-reduksi, elektrodialisis, pertukaran ion, evaporasi, floakulasi-koagulasi-sedimentasi, serta teknik adsorpsi [5]. Metode oksidasi, di antaranya menggunakan Fenton sebagai katalis cenderung efektif namun membutuhkan wadah seperti MMT clay (*Montmorillonite*) yang sulit terpisahkan dari limbah cair untuk diproses ulang [6]. Metode pemurnian limbah MB dengan floakulasi-koagulasi-sedimentasi umumnya dilakukan menggunakan PAC (*polyvinyl alumunium chloride*) yang lebih rendah biaya namun alumunium tergolong toksik, sedangkan koagulan kimia lain mengganggu pH normal perairan [7]. Metode lain yaitu ekstraksi menggunakan pelarut kimia, biodegradasi dengan mikroorganisme, membran filtrasi, dan elektrodialisis cenderung kurang *cost effective* dan membutuhkan lebih banyak waktu proses [8]. Oleh karena itu metode adsorpsi dikategorikan sebagai metode yang lebih unggul dibandingkan metode lainnya, seperti proses yang sederhana, kinerja yang efektif dan efisien, serta kemampuan regenerasi adsorben untuk penggunaan berulang [5].

Adsorpsi merupakan salah satu teknik pengolahan dan pemurnian limbah dengan cara penyerapan adsorbat dalam limbah oleh adsorben (bahan penyerap) [9]. Adsorpsi

dikategorikan menjadi adsorpsi secara fisika yang artinya tidak terjadi reaksi antara adsorben dengan adsorbat (melibatkan ikatan molekul gaya *Van der Waals*), dan adsorpsi kimia di mana terdapat reaksi antara adsorbat dengan gugus fungsi pada adsorben [10]. Jenis-jenis adsorben yang dapat digunakan di antaranya adalah zeolit, PVA (*polyvinyl alcohol*), karbon aktif dari limbah biomassa, dan lain-lain. Karbon aktif memiliki struktur pori makro- mesopori dengan luas permukaan spesifik tinggi kurang lebih 500-1500 m²/g dan kapasitas adsorpsi yang unggul berasal dari kandungan karbonnya yang mencapai 90-99%. Struktur berpori ini mengakibatkan luas permukaan karbon menjadi tinggi sehingga efektif sebagai adsorben [11].

Keunggulan karbon aktif adalah struktur pori yang lebih besar dari zeolit dan tidak seragam sehingga dapat mengikat beragap zat warna pada limbah dengan ukuran molekul berbeda [10]. Selain itu, biomassa yang melimpah di indonesia seperti cangkang kelapa sawit dengan jumlah mencapai 26 juta ton setiap tahun dapat dimanfaatkan menjadi karbon aktif yang bernilai jual berdasarkan data dari Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan pada tahun 2019. Limbah cangkang kelapa sawit mengandung lignoselulosa, yang terdiri dari susunan selulosa sebesar 37,76%, hemiselulosa 18,80%, dan lignin 34,99% [12]. Bahan organik yang memiliki kandungan lignoselulosa tinggi berpotensi menghasilkan karbon aktif dengan luas permukaan mencapai 1.206,85 m²/g, yang dapat meningkatkan kemampuan adsorpsinya. Selain itu kandungan karbon (C) dalam limbah cangkang kelapa sawit mencapai 51,6%, menjadikannya sumber potensial untuk produksi karbon aktif [12].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengevaluasi efektivitas karbon cangkang kelapa sawit sebagai adsorben karbon aktif dalam proses adsorpsi senyawa metilen biru. Proses adsorpsi dilakukan pada kondisi operasi sistem *batch* dengan konsentrasi awal senyawa metilen biru sebesar 30 ppm. Variabel berubah yang diuji pada penelitian ini adalah kadar adsorben yaitu 2.000, 4.000, 6.000, dan 8.000 ppm. Setelah didapatkan data kadar metilen biru pada setiap satuan waktu (30 menit) selama 2 jam yang dilakukan menggunakan Spektrofotometri UV-Vis, data dianalisa menggunakan pendekatan model isoterm adsorpsi Isoterm Langmuir dan model Isoterm Freundlich. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui apakah adsorpsi ini tergolong pada jenis adsorpsi kimia atau fisika, serta apakah berlangsung dalam sistem *monolayer* atau *multilayer* yang nantinya berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi maksimum karbon aktif dari cangkang kelapa sawit terhadap zat metilen biru (MB).

2. METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilakukan dengan pendekatan eksperimental kuantitatif dalam skala laboratorium. Penelitian ini diawali dengan proses sintesis karbon aktif berbahan dasar cangkang kelapa sawit, yang meliputi tahapan karbonisasi, aktivasi karbon, serta dilanjutkan dengan pengujian proksimat terhadap karbon aktif, mencakup analisis kadar air, kadar abu, kadar *volatile matter*, serta daya serap larutan Iodine untuk dibandingkan dengan standar mutu SNI 96 – 3730 – 1995. Selanjutnya, adsorben karbon aktif yang dihasilkan diuji daya serapnya pada proses adsorpsi senyawa metilen biru dengan konsentrasi awal sebesar 30 ppm. Proses adsorpsi berlangsung selama 2 jam dengan pengambilan sampel dilakukan pada menit ke- 30, 60, 90, dan 120 menit. Sampel akan diuji menggunakan perangkat instrumentasi *Vis – spectrophotometry* untuk menentukan kadar penurunan dari senyawa metilen biru.

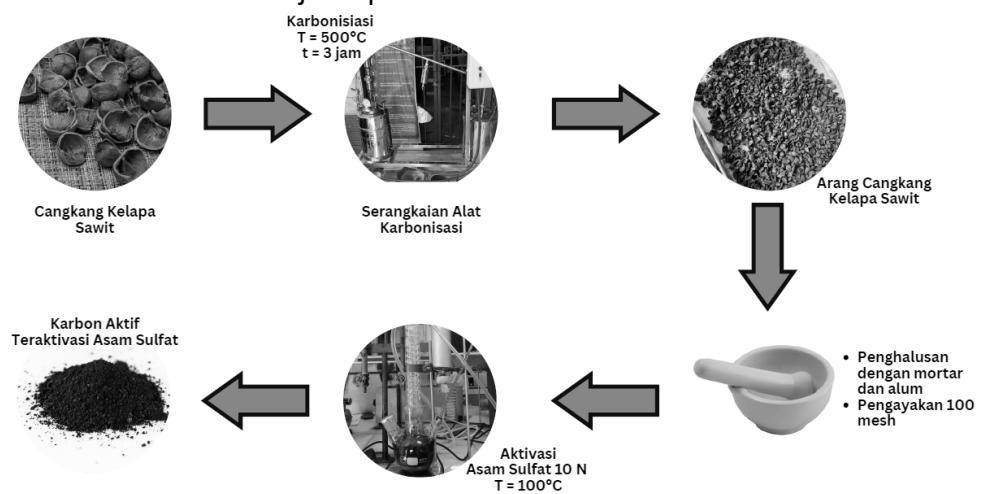
2.1. Bahan Penelitian

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: cangkang kelapa sawit diambil dari Kab. Ketapang Prov. Kalimantan Barat, larutan senyawa metilen biru 10.000 ppm, Asam Sulfat (H_2SO_4) 10 N, indikator *phenolphthalein* (PP), dan akuades.

2.2. Prosedur Penelitian

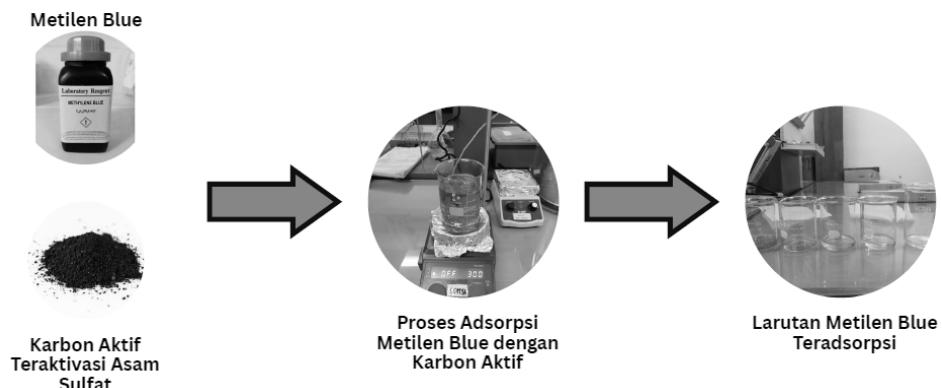
Tahapan awal dalam penelitian ini berupa proses karbonisasi cangkang kelapa sawit. Sebelumnya, cangkang kelapa sawit dibersihkan menggunakan aquadest supaya kotoran yang melekat pada cangkang terpisahkan. Setelah itu, cangkang kelapa sawit dikeringkan di dalam oven pada suhu 105°C selama satu jam untuk mengurangi kadar air yang terkandung di dalamnya.

Proses karbonisasi dilakukan pada suhu 500°C selama 3 jam dengan menggunakan serangkaian alat pirolisis. Arang yang dihasilkan kemudian diaktivasi untuk menghilangkan pengotor dan untuk memutus ikatan pada pori-pori sehingga dihasilkan permukaan arang yang luas. Proses aktivasi kimia dilakukan dengan menggunakan larutan Asam Sulfat (H_2SO_4) 10 N pada suhu 100°C selama 3 jam disertai pengadukan konstan berkecepatan 500 rpm. Setelah proses aktivasi, arang dicuci menggunakan aquadest hingga mencapai pH netral ($pH = 7$), lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama satu jam. Langkah terakhir adalah analisis proksimat karbon aktif berupa kadar air, kadar abu, kadar zat terbang, dan uji daya serap iodine kemudian dibandingkan dengan SNI karbon aktif. Skema pembuatan karbon aktif disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Proses pembuatan karbon aktif

Proses adsorpsi senyawa metilen biru dilakukan dengan konsentrasi awal sebesar 30 ppm. Adsorpsi berjalan pada kondisi suhu ruang dengan pengadukan konstan berkecepatan 200 rpm. Proses adsorpsi dilakukan selama 2 jam, dengan pengambilan sampel setiap 30 menit, yaitu pada menit ke-30, 60, 90, dan 120 menit. Skema adsorpsi senyawa metilen biru disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Proses adsorpsi metilen biru

2.3. Perhitungan Isoterm Adsorpsi

Proses adsorpsi senyawa metilen biru dianalisis menggunakan persamaan model isoterm. Model isoterm digunakan untuk menjelaskan keterkaitan antara jumlah adsorbat yang terikat pada permukaan adsorben dengan konsentrasi dalam larutan saat mencapai keadaan kesetimbangan [10]. Dua model isoterm yang paling umum diaplikasikan dalam proses adsorpsi adalah model persamaan Isoterm Langmuir dan model persamaan Isoterm Freundlich [10].

Mula-mula, kadar adsorbat metilen biru (MB) dalam solven/pelarut di analisa menggunakan spektrofotometri UV-Vis dengan panjang gelombang 600-700 nm [1]. Data yang didapatkan per satuan waktu kemudian dihitung sebagai C_e untuk kemudian dimasukkan ke dalam persamaan Isoterm. Kadar mula-mula adsorbat dituliskan sebagai C_0 . Hasil perhitungan kemudian di buat dalam kurva untuk mendapatkan kapasitas adsorpsi maksimum melalui perhitungan *slope* dan *intercept* seperti pada persamaan-persamaan berikut.

Persamaan Isoterm Langmuir [29]:

$$Q_e = \frac{b \times K \times C_e}{1 + K \times C_e} \quad (1)$$

Persamaan 1 dapat diturunkan secara linier menjadi:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b} \times C_e \quad (2)$$

Persamaan 2 dikalikan dengan $1/C_e$ sehingga menjadi:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Kb} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{b} \quad (3)$$

Keterangan:

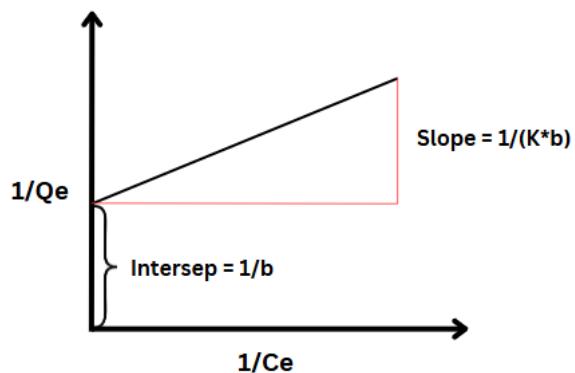
C_e = konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (ppm)

Q_e = jumlah adsorbat teradsorpsi per bobot adsorben (mg/g)

K = konstanta kesetimbangan Langmuir (L/mg)

b = kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben (mg/g)

Konstanta b dan K dalam persamaan dapat diperoleh melalui metode *plotting* linear $y = mx + c$, dimana m merupakan nilai *slope* dari kurva dan c adalah titik potong garis terhadap sumbu y .



Gambar 3. Grafik persamaan isoterm Langmuir

Persamaan Isoterm Freundlich [29]:

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (4)$$

Persamaan 4 dapat disederhanakan secara linier melalui transformasi ke dalam bentuk logaritmiknya sehingga menjadi:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Keterangan:

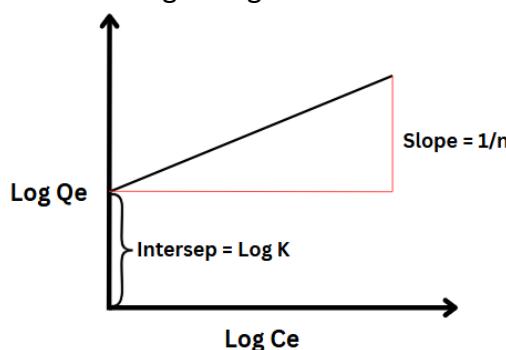
C_e = konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (ppm)

Q_e = jumlah adsorbat teradsorpsi per bobot adsorben (mg/g)

K_f = konstanta kesetimbangan Freundlich (L/mg)

n = konstanta empiris (mg/g)

Konstanta b dan n dalam persamaan dapat dihitung melalui metode plot linier $y = mx + c$, dimana m merupakan nilai slope dari kurva dan c adalah titik potong garis terhadap sumbu y. Intersep pada kurva ini sama dengan $\log K_f$.



Gambar 4. Grafik persamaan isoterm Freundlich

Parameter keberhasilan dua metode Isoterm ini didasarkan kepada R^2 pada masing-masing grafik Isoterm Langmuir dan Freundlich, dengan nilai maksimum $R^2=1$.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk menganalisis adsorben karbon aktif cangkang kelapa sawit serta mengkaji efektivitasnya dalam menyerap senyawa metilen biru melalui proses adsorpsi. Analisis karbon aktif meliputi analisis proksimat berupa uji kadar air, kadar abu, kadar *volatile matter*, dan daya serap larutan Iodine. Uji daya serap pada proses

adsorpsi dilakukan untuk mengetahui tingkat efektivitas karbon aktif sebagai adsorben pada proses adsorpsi metilen biru. Analisis model isoterm adsorpsi juga dilakukan untuk menentukan model isoterm pada proses adsorpsi senyawa metilen biru.

3.1. Analisis Proksimat Karbon Aktif

Karbon aktif yang dihasilkan selanjutnya akan dianalisis melalui uji proksimat untuk menentukan kadar air, abu, zat volatil, serta kemampuan adsorpsi terhadap larutan Iodin. Hasil analisis ini kemudian dibandingkan dengan standar mutu karbon aktif berdasarkan SNI No. 06-3730-1995, sebagaimana ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data analisis proksimat dan perbandingannya dengan SNI karbon aktif

No	Parameter*	Nilai
1.	Kadar Air	Maks. 15% 4%
2.	Kadar Abu	Maks. 10% 6,67%
3.	Kadar <i>Volatile Matter</i>	Maks 25% 37,50%
4.	Daya Serap Larutan Iodine	Min. 750 mg/g 1.205,55 mg/g

*Nilai karakteristik mengacu pada SNI No. 06-3730-1995 tentang syarat baku mutu karbon aktif [12]

Pengujian kadar air bertujuan untuk mengetahui seberapa besar kandungan air yang masih tersisa dalam karbon aktif. Kandungan air yang tinggi menandakan bahwa masih terdapat sejumlah molekul air yang dapat menyumbat pori-pori karbon aktif, sehingga menurunkan kemampuan adsorpsinya [12]. Berdasarkan hasil yang ditampilkan pada Tabel 1, nilai kadar air pada karbon aktif hasil penelitian ini mencapai 4%, yang masih berada di bawah batas maksimum menurut standar SNI No. 06-3730-1995, yaitu 15%.

Pengujian kadar abu dilakukan untuk menentukan seberapa besar kandungan oksida anorganik dalam karbon aktif. Nilai kadar abu yang rendah biasanya menandakan bahwa lebih banyak pori-pori karbon aktif yang terbuka dan tidak terhalangi oleh residu anorganik, sehingga efisiensi adsorpsi semakin tinggi [10]. Dari Tabel 1, diketahui bahwa kadar abu yang dihasilkan sebesar 6,67%, yang masih sesuai dengan batas maksimum menurut SNI No. 06-3730-1995, yaitu sebesar 10%.

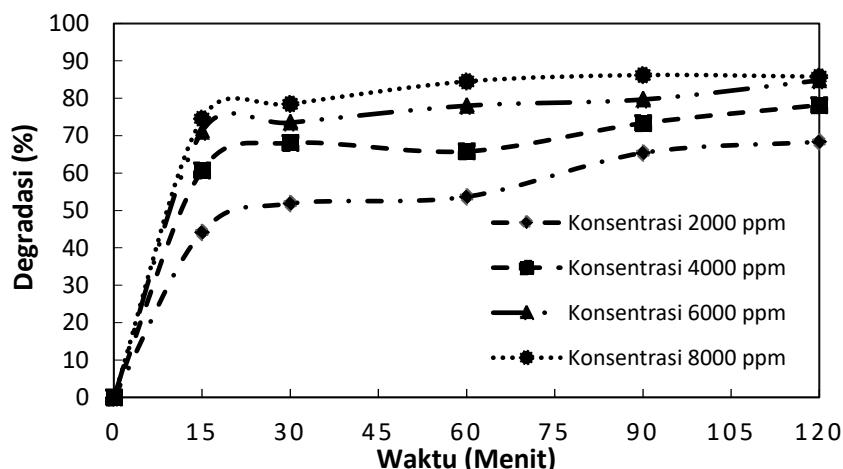
Pengujian terhadap *volatile matter* dilakukan untuk menentukan jumlah senyawa yang mudah menguap yang masih terdapat dalam bahan karbon aktif. Uji *volatile matter* bertujuan untuk mengukur zat-zat yang tidak menguap selama proses karbonisasi. Komponen-komponen tidak menguap terdiri dari gas-gas yang bersifat mudah terbakar, seperti hidrogen, karbon monoksida, dan sebagian kecil uap yang dapat menguap atau mengembun [13]. Nilai *volatile matter* yang tinggi menunjukkan adanya senyawa non-karbon dalam jumlah besar, yang dapat menghambat porositas permukaan karbon aktif sehingga mengurangi kapasitas adsorpsinya [14]. Berdasarkan data yang ditampilkan pada Tabel 1, kandungan *volatile matter* dalam sampel mencapai 37,50%, yang mana nilai ini melampaui batas maksimum yang ditetapkan oleh SNI No. 06-3730-1995, yaitu sebesar 25%. Kadar *volatile matter* yang tinggi pada karbon aktif tersebut disebabkan oleh proses karbonisasi yang dilakukan pada temperatur rendah serta durasi yang relatif singkat, sehingga senyawa non-karbon belum sepenuhnya terdekomposisi dan menguap [16].

Penelitian terdahulu yang dilakukan terhadap limbah daun teh sebagai bahan karbon aktif menunjukkan bahwa lama waktu karbonisasi menguraikan rantai karbon sehingga karbon tak murni dan senyawa non-karbon terlepas dari karbon murni pada karbon aktif [16].

Uji daya serap larutan Iodine pada karbon aktif dilakukan untuk menentukan kemampuan daya serap karbon aktif terhadap larutan Iodine. Sesuai dengan ketentuan dalam SNI No. 06-3730-1995, kapasitas adsorpsi Iodin pada karbon aktif harus memiliki nilai minimum sebesar 750 mg/g. Berdasarkan hasil analisis, karbon aktif yang dihasilkan dalam penelitian ini menunjukkan kemampuan adsorpsi Iodin sebesar 1.205,55 mg/g, yang berarti telah melampaui standar yang ditetapkan. Nilai yang tinggi ini mengindikasikan terbentuknya struktur mikropori dalam jumlah signifikan pada permukaan karbon aktif [18].

3.2. Uji Daya Serap Karbon Aktif Terhadap Metilen Biru

Proses adsorpsi merupakan salah satu metode penyerapan fluida, cairan, maupun gas dimana adsorbat (zat terserap) akan terikat oleh adsorben (zat penyerap) pada adsorben [17]. Variasi konsentrasi adsorben karbon aktif dilakukan untuk mengetahui dosis tertinggi yang dibutuhkan adsorben karbon aktif untuk menyerap adsorbat sampai terbentuknya kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan ditandai dengan adsorben yang sudah jenuh dan tidak dapat menyerap lagi adsorbat atau dalam artian proses degradasi sudah mencapai kondisi kesetimbangan. Hasil adsorpsi senyawa metilen biru dengan berbagai konsentrasi karbon aktif disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Persentase degradasi senyawa metilen biru berbagai konsentrasi adsorben

Berdasarkan gambar 5 menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi karbon aktif berbanding lurus dengan kenaikan persentase degradasi senyawa metilen biru seiring dengan lamanya proses adsorpsi. Hasil penelitian yang diperoleh sesuai dengan temuan Pasa, dkk. (2024) yang mengindikasikan bahwa peningkatan konsentrasi adsorben cenderung meningkatkan jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada adsorben [27]. Peningkatan konsentrasi karbon aktif diiringi dengan peningkatan luas permukaan karbon aktif sehingga berdampak pada efisiensi proses adsorpsi [21]. Karbon aktif dengan luas permukaan yang besar mampu menampung adsorbat dalam jumlah lebih banyak, sehingga efektivitas proses adsorpsi menjadi lebih tinggi [20]. Salah satu indikator efisiensi proses adsorpsi ini dapat dilihat dari jumlah senyawa metilen biru yang teradsorpsi. Kapasitas

adsorpsi akan meningkat seiring bertambahnya jumlah senyawa metilen biru yang menempel pada permukaan pori-pori karbon aktif. Menurut penelitian Ernawati, dkk. (2021) bahwa semakin banyak konsentrasi adsorben karbon aktif yang digunakan pada proses adsorpsi, maka senyawa metilen biru akan banyak yang terserap pada permukaan karbon aktif karena meningkatnya jumlah partikel adsorben [22]. Konsentrasi terbaik pada penelitian ini yaitu pada variasi konsentrasi 8.000 ppm dengan persentase degradasi senyawa metilen biru sebesar 61,91%.

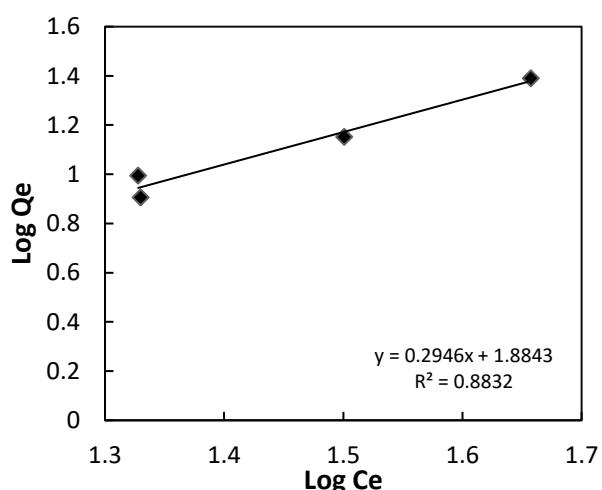
3.3. Analisis Model Adsorpsi

Proses adsorpsi senyawa metilen biru pada penelitian ini diperoleh kadar akhir pada saat kesetimbangan tercapai. Data yang diperoleh dari penelitian ini selanjutnya dianalisis menggunakan persamaan model isoterm adsorpsi yang paling sesuai, apakah mengikuti model persamaan Isoterm Langmuir atau model persamaan Isoterm Freundlich. Perhitungan menggunakan persamaan 3 untuk pendekatan dengan model Isoterm Langmuir. Sedangkan pendekatan menggunakan persamaan Isoterm Freundlich menggunakan persamaan 5. Hasil pendekatan model adsorpsi senyawa metilen biru yang diperoleh pada penelitian ini disajikan pada Tabel 2.

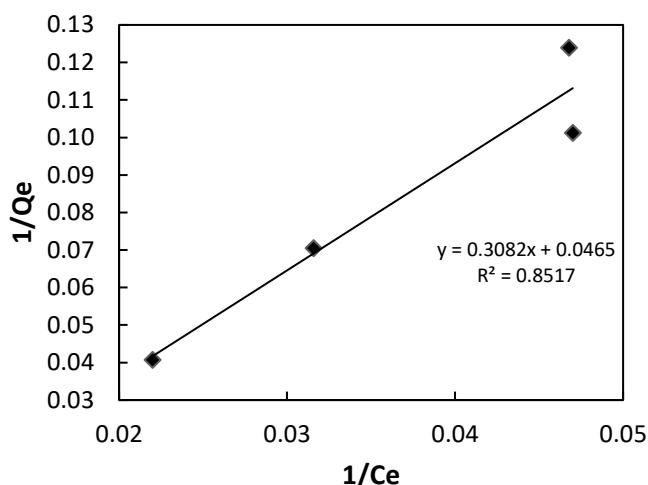
Tabel 2. Hasil data adsorpsi metilen biru untuk penentuan model persamaan isoterm adsorpsi

Massa (gram)	Waktu (menit)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	Isoterm Langmuir		Isoterm Freundlich	
				Log C_e	Log Q_e	1/ C_e	1/ Q_e
2 gram	30	30	9,4888	0,9722	0,7099	0,1053	0,1950
	60		6,5477	0,8160	0,4670	0,1527	0,3411
	90		4,7208	0,6740	0,3235	0,2118	0,4746
	120		4,4100	0,6444	0,2039	0,2267	0,6252

Visualisasi data hasil proses adsorpsi metilen biru berdasarkan bentuk linear dari model Isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich disajikan pada Gambar 6 dan Gambar 7.



Gambar 6. Plot data adsorpsi berdasarkan model Isoterm Freundlich



Gambar 7. Plot data adsorpsi berdasarkan model Isotherm Langmuir

Data hasil regresi linear dan evaluasi model Isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Konstanta Isoterm Langmuir dan Freundlich dari data proses adsorpsi

Model Adsorpsi	Persamaan Regresi	R ²	Konstanta Persamaan Adsorpsi
Isoterm Langmuir	y = 0,3082x+0,0465	0,8517	Konstanta adsorpsi Langmuir, K _L = 3,2446 (L/mg) Kapasitas adsorpsi maksimum, Q _{max} = 6,6279 (mg/g) R _L = 0,0102
Isoterm Freundlich	y = 0,2946x+1,8843	0,8832	Konstanta adsorpsi Freundlich, K _f = 1,9706 (mg/g) Konstanta empiris, 1 / n = 1,8843

Penentuan model isoterm adsorpsi dilakukan dengan mengacu pada nilai koefisien determinasi (R²) dari hasil regresi linier data pengamatan. Model Isoterm Langmuir untuk proses adsorpsi pada penelitian ini mendapatkan nilai R² = 0,8517 dengan persamaan y = 0,3082x + 0,0465. Sementara model Isoterm Freundlich pada penelitian ini mendapatkan nilai R² = 0,8832 dengan persamaan y = 0,2946x + 1,8843. Persamaan Isoterm Freundlich menunjukkan nilai R² yang lebih tinggi dibandingkan dengan persamaan Isoterm Langmuir, sehingga dapat disimpulkan bahwa proses adsorpsi senyawa metilen biru pada penelitian ini lebih sesuai dijelaskan oleh model persamaan Isoterm Freundlich. Semakin tinggi nilai koefisien determinasi (R²) yang mendekati angka 1, maka semakin baik persamaan tersebut dalam merepresentasikan mekanisme adsorpsi yang terjadi [30]. Isoterm Freundlich menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi yang terjadi bersifat fisika (fisiosorpsi), dengan pori-pori pada adsorben yang heterogen sehingga senyawa metilen biru yang teradsorpsi membentuk lapisan *multilayer* [24]. Proses adsorpsi secara fisik melibatkan interaksi yang lemah antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben, yang biasanya disebabkan oleh pengaruh gaya *van der Waals* [23].

Pada model Isoterm Freundlich, nilai K_f menunjukkan kapasitas adsorpsi. Nilai K_f menunjukkan kapasitas maksimum adsorpsi relatif yang berkaitan dengan energi ikatan

adsorben, dimana semakin tinggi nilai K_f , maka semakin besar kapasitas adsorpsinya, demikian pula sebaliknya [24]. Berdasarkan persamaan Isoterm Freundlich, diperoleh nilai K_f sebesar 1,9706 mg/g yang artinya dalam setiap gram karbon aktif cangkang kelapa sawit teraktivasi H_2SO_4 mampu menyerap 1,9706 mg metilen biru. Kapasitas adsorpsi karbon aktif cangkang kelapa sawit teraktifasi asam sulfat 10N ini lebih tinggi dari kapasitas adsorpsi arang aktif tempurung lontar teraktivasi KOH 0,5-1,5M terhadap metilen biru yaitu sebesar 1619,9 mg/g [27].

Perbedaan kapasitas adsorpsi ini sangat dipengaruhi oleh jenis aktivator karbon aktif yaitu asam ataukah basa. Aktivator asam bekerja dengan cara mendehidrasi karbon sehingga terbentuk mesopori yang berukuran 2-50 nm yang cocok untuk zat warna, sedangkan aktivator basa seperti KOH bekerja dengan cara menggerus permukaan karbon membentuk mikropori yang lebih cocok untuk adsorpsi molekul berukuran kecil [28]. Ukuran molekul metilen biru berkisar antara 1,43 nm hingga 2 nm sehingga karbon aktif berpori meso lebih efisien dalam mengikat metilen biru.

Kekuatan interaksi antara adsorben dengan adsorbat dapat dilihat melalui nilai konstanta empiris dinotasikan dengan $1/n$. Semakin kuat interaksi antara adsorben dengan adsorbat, maka nilai $1/n$ akan semakin kecil [25]. Nilai $1/n$ antara 0 – 1 menyatakan bahwa proses adsorpsi berlangsung secara heterogen dan semakin mendekati angka 0, maka ikatan antara adsorbat dan adsorben menjadi semakin kuat [25]. Pada penelitian ini, nilai $1/n$ sebesar 1,884 menunjukkan bahwa ikatan antara adsorbat dengan adsorben pada proses adsorpsi sangat lemah. Selain menunjukkan ikatan antara adsorbat dan adsorben, nilai konstanta empiris juga menunjukkan tingkat kejemuhan dari adsorben yang digunakan pada proses adsorpsi. Apabila $1/n > 1$, maka menunjukkan bahwa kejemuhan pada adsorben belum tercapai. Sementara jika $1/n < 1$ dan $1/n = 1$, maka menunjukkan adsorben sudah mencapai tingkat kejemuhan [31]. Berdasarkan perhitungan dengan persamaan Isoterm Freundlich, didapatkan konstanta empiris sebesar 1,884 menunjukkan bahwa kejemuhan pada adsorben belum tercapai sehingga memudahkan proses *recovery* adsorben untuk meningkatkan daya serapnya.

Pada adsorpsi, kejemuhan adalah kecenderungan adsorben untuk berhenti menyerap adsorbat setelah mencapai waktu tertentu atau konsentrasi adsorbat tertentu [16]. Adsorpsi *multilayer* yang dapat dianalisa menggunakan Isoterm Freundlich menunjukkan bahwa tidak diketahui secara khusus batas maksimum adsorpsi oleh adsorban, yaitu karbon aktif CKS yang digunakan pada penelitian ini. Adsorbat akan terus terserap dan menumpuk di atas lapisan-lapisan metilen biru yang berada di pori-pori karbon aktif. Adsorpsi ini dapat terjadi secara *multilayer* akibat ukuran pori-pori karbon aktif cangkang kelapa sawit yang tidak seragam dan merupakan campuran dari makro-mesopori, sehingga termasuk pori heterogen. Berbeda dengan adsorpsi secara kimia yang terjadi secara *monolayer* akibat pori adsorben yang homogen.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilaksanakan, dapat disimpulkan bahwa karbon aktif yang berasal dari cangkang kelapa sawit telah memenuhi standar mutu sesuai SNI No. 06-3730-1995. Karakteristik karbon aktif tersebut meliputi kadar air sebesar 4%, kadar

abu sebesar 6,67%, dan kemampuan adsorpsi terhadap Iodium sebesar 1.205,55 mg/g. Nilai kadar *volatile matter* belum memenuhi karena bernilai melebihi SNI yakni sebesar 37,50% diduga karena proses karbonisasi cangkang kelapa sawit dilakukan pada suhu rendah dan dalam rentang waktu yang singkat. Peningkatan konsentrasi karbon aktif mampu meningkatkan efisiensi proses adsorpsi senyawa metilen biru dibuktikan dengan proses adsorpsi senyawa metilen biru terbaik pada konsentrasi 8.000 ppm dengan persentase degradasi sebesar 61,91%. Model Isoterm Freundlich merupakan model yang paling menggambarkan proses adsorpsi metilen biru secara akurat, ditunjukkan oleh nilai koefisien determinasi sebesar 0,8832, mendekati nilai sempurna yakni sebesar 1. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi metilen biru oleh karbon aktif berbahan dasar cangkang kelapa sawit berlangsung secara fisik dengan pola *multilayer*. Berdasarkan model Isoterm Freundlich, nilai kapasitas penyerapan maksimum adsorben sebesar 1,9706 mg/g serta nilai konstanta empiris sebesar 1,8843 menunjukkan ikatan antara adsorben dan adsorbat lemah dan adsorben masih belum mencapai kondisi jenuh sehingga masih dapat menyerap lebih banyak adsorbat yaitu metilen biru.

REFERENSI

- [1] H, M, Hamad., S, Idrus. 2022. *Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review*. *Polymers*, 14(783), pp.1-39.
- [2] Achmad, R., Fauziah, S. and Zakir, M., 2020. Pembuatan dan Modifikasi Karbon Aktif Pelepas Kelapa Sawit (*Cocus nucifera L.*) Sebagai Adsorben Metilen Biru (*Preparation and Modification Of Activated Carbon From Palm Oil (Cocus nucifera L.) As Adsorbent Of Biru Methylene*). *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, 3(2), pp.1-10.
- [3] Nury, D., Luthfi, M.Z., Deviany, D., Achmad, F. dan Panjaitan, J.R.H., 2023. Pengaruh Massa Karbon Aktif dan Konsentrasi Adsorbat dalam Penyerapan Zat Warna Metilen Blue. *ISTA Online Technologi Journal*, 4(2), pp.55-
- [4] Erawati, E., dan Fernando, A. (2018). Pengaruh Jenis Aktivator Dan Ukuran Karbon Aktif Terhadap Pembuatan Adsorbent Dari Serbuk Gergaji Kayu Sengon (*Paraserianthes Falcataria*). *Jurnal Integrasi Proses*, 7(2), 58.
- [5] Muniyandi, M. dan Govindaraj, P., 2021. *Potential Removal Of Methylene Biru Dye From Synthetic Textile Effluent Using Activated Carbon Derived From Palmyra (Palm) Shell*. *Materials Today: Proceedings*, 47, pp.299-311.
- [6] Y, Zhao., S, kang., L, Qin., W, Wang., T, Zhang., S, Song., S, Komarneni. 2020. *Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction*. *Chemical Engineering Journal*, 379.
- [7] J. Dotto, M.R. Fagundes-Klen, M.T. Veit, S.M. Palácio, R. Bergamasco. 2019. *Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater*. *Journal of Cleaner Production*, 208 (2019) 656–665.
- [8] A, A, Siyal., M, R, Shamsuddin., M, I, Khan., N, E, Rabat., M, Zulfikar., Z, Man., J, Siame., & K, A, Azizli. 2018. *A Review on Geopolymers as Emerging Materials for the Adsorption of Heavy Metals and Dyes*. *Journal of Environmental Management*.
- [9] Khuluk, R.H., Rahmat, A., Buhani, B. dan Suharso, S., 2019. *Removal Of Methylene Biru*

By Adsorption Onto Activated Carbon From Coconut Shell (Cocos Nucifera L.). Indonesian Journal of Science and Technology, 4(2), pp.229-240.

[10] J, Wang., X, Guo. 2020. *Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. Chemosphere, 258.*

[11] Achmad, R., Fauziah, S. dan Zakir, M., 2020. Pembuatan dan Modifikasi Karbon Aktif Pelepas Kelapa Sawit (Cocos nucifera L.) Sebagai Adsorben Metilen Biru (*Preparation and Modification Of Activated Carbon From Palm Oil (Cocos nucifera L.) As Adsorbent Of Biru Methylene*). *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry, 3(2)*, pp.1-10.

[12] Xiang, V.M. dan Ghazi, R.M., 2019, February. *Adsorption Of Methylene Biru From Aqueous Solution Using Palm Kernel Shell Activated Carbon*. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2068, No. 1). AIP Publishing.

[13] Pratama, A. S. C., dan Sa'diyah, K. (2022). Pengaruh Jenis Biomassa terhadap Karakteristik. *Jurnal Teknologi Separasi, 8(1)*, 36–44.

[14] Marina Olivia Esterlita, dan Netti Herlina. (2015). Pengaruh Penambahan Aktivator ZnCl₂, KOH, dan H₃PO₄ dalam Pembuatan Karbon Aktif dari Pelepas Aren (Arenga Pinnata). *Jurnal Teknik Kimia USU, 4(1)*, 47–52.

[15] Asyifa, M. R. (2023). Sintesis dan Karakterisasi Karbon Aktif dari Limbah Cangkang Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis* Jacq/) sebagai Adsorben Zat Warna Metilen Biru. *Skripsi, 1–80.*

[16] B, Li., Y, Zhang., J, Xu., Y, Mei., S, Fan., H, Xu. 2021. *Effect of carbonization methods on the properties of tea waste biochars and their application in tetracycline removal from aqueous solutions. Chemosphere, 267.*

[17] Priambudi, A. dan Susanti, A., 2024. Proses Pembuatan Karbon Aktif Dari Serbuk Gergaji Kayu Dari Daerah Malang, Menggunakan Aktivator NaOH. *DISTILAT: Jurnal Teknologi Separasi, 10(1)*, pp.256-265.

[18] Sa'diyah, K., Lusiani, C.E., Chrisnandari, R.D., Witasari, W.S., Aula, D.L. and Triastutik, S., 2020. Pengaruh Proses Aktivasi Kimia Terhadap Karakteristik Adsorben dari Kulit Pisang Kepok (*Musa acuminate L.*) Effect of Chemical Activation Process on the Characteristics of Adsorbents from *Musa acuminate L.* Peel. *Jurnal Chemurgy, 4(1)*, p.18.

[19] Putri, S.A., Hanavia, M.S., Chrisnandari, R.D., Ningsih, W. dan Azkiya, N.I., 2024. Efektifitas Karbon Aktif Limbah Kulit Kacang Termodifikasi Dengan Metode Kopresipitasi Sebagai Adsorben Tembaga Dan Besi Pada Limbah Cair Elektroplating Artificial. *DISTILAT: Jurnal Teknologi Separasi, 10(4)*, pp.798-811.

[20] Meilanti, M., 2022. Karakteristik Karbon Aktif Dari Cangkang Buah Karet Menggunakan Aktivator H₃PO₄. *Jurnal Distilasi, 2(2)*, pp.1-9.

[21] Rohmah, P.M. dan Redjeki, A.S., 2014. Pengaruh Waktu Karbonisasi Pada Pembuatan Karbon Aktif Berbahan Baku Sekam Padi Dengan Aktivator KOH. *Jurnal Konversi, 3(1)*.

[22] Hartanto, S. dan Ratnawati, R., 2010. Pembuatan Karbon Aktif Dari Tempurung Kelapa Sawit Dengan Metode Aktivasi Kimia. *Jurnal Sains Materi Indonesia, 12(1)*, pp.12-16.

[23] Hendrawan, Y., Sutan, S.M. dan YR, R.K., 2017. Pengaruh Variasi Suhu Karbonisasi Dan Konsentrasi Aktivator Terhadap Karakteristik Karbon Aktif Dari Ampas Tebu (Bagasse) Menggunakan Activating Agent NaCl. *Journal of Tropical Agricultural Engineering and Biosystems-Jurnal Keteknikan Pertanian Tropis Dan Biosistem, 5(3)*, pp.200-207.

[24] Sausan, F.W. dan Puspitasari, A.R., 2021. Studi Literatur Pengolahan Warna Pada Limbah Cair Industri Tekstil Menggunakan Metode Proses Adsorpsi, Filtrasi, Dan

Elektrolisis. *Jurnal Tecnoscienza*, 5(2), pp.213-230.

[25] Rahman, A., Aziz, R., Indrawati, A. dan Usman, M., 2020. Pemanfaatan beberapa jenis arang aktif sebagai bahan absorben logam berat cadmium (Cd) pada tanah sedimen drainase kota medan sebagai media tanam. *Agrotekma: Jurnal Agroteknologi dan Ilmu Pertanian*, 5(1), pp.42-54.

[26] Dwijayanti, U., Gunawan, G., Widodo, D.S., Haris, A., Suyati, L. dan Lusiana, R.A., 2020. Adsorpsi Methylene Biru (MB) Menggunakan Abu Layang Batubara Teraktivasi Larutan NaOH. *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, 5(01), pp.1-14.

[27] M, Nitsae., H, R, L, Solle., S, M, Martinus., I, J, Emola. 2021. STUDI ADSORPSI METILEN BIRU MENGGUNAKAN ARANG AKTIF TEMPURUNG LONTAR (*Borassus flabellifer L.*) ASAL NUSA TENGGARA TIMUR. *Jurnal Kimia Riset*, 6(1).

[28] R, M, Ferriansyah., S, Hadiantoro. 2021. Penggunaan Serbuk Tulang Ayam sebagai Adsorben dengan Aktivator HCl dan NaOH untuk Mengurangi Ion Logam Kromium. *Distilat*, 7(2).

[29] Ernawati, E., Maflihah, I., Ubang, I., Podung, P.N., Nurbaiti, W. dan Lestari, S., 2021, October. Adsorpsi Metilen Biru Dengan Menggunakan Arang Aktif Dari Ampas Kopi. In *Prosiding Seminar Nasional Kimia* (pp. 173-179).

[30] Noviyanti, A.R. dan Ernawati, E.E., 2023. Sintesis, Karakterisasi, dan Uji Adsorpsi Komposit Silika/Karbon dari Limbah Sekam Padi sebagai Adsorben Tembaga (II): Synthesis, Characterization, and Adsorption Test of Silica/Carbon Composites from Rice Husk Waste as Copper (II) Adsorbent. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, 24(1), pp.058-066.

[31] Miri, N.S.S., 2022. Equation Study of Langmuir and Freundlich Isotherms on Adsorption of Heavy Metal Fe (II) with Zeolite and Activated Carbon from Biomass: Review: Kajian Persamaan Isoterm Langmuir dan Freundlich pada Adsorpsi Logam Berat Fe (II) dengan Zeolit dan Karbon Aktif dari Biomassa. *Jurnal Kimia dan Rekayasa*, 2(2), pp.58-71.

[32] Riyanti, A., Hadrah, H., Kasman, M., Marhadi, M. dan Samuel, S., 2024. Adsorben dari Lumpur Limbah untuk Penyisihan Kromium pada Fixed Bed Column. *Jurnal Ilmiah Universitas Batanghari Jambi*, 24(3), pp.2523-2529.

[33] Zhang, Y., Liu, Q., Ma, W., Liu, H., Zhu, J., Wang, L., Pei, H., Liu, Q. dan Yao, J., 2022. Insight into the synergistic adsorption-reduction character of chromium (VI) onto poly (pyrogallol-tetraethylene pentamine) microsphere in synthetic wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 609, pp.825-837.

[34] I.P. Jessica, A.I.A. Aldiansyag, S. Risky, D.P. Nanda, R.M. Markus, L. Sri, Sukemi, G. Rony, Adsorpsi Metilen Biru Dengan Menggunakan Arang Aktif Dari Daun Tanaman Doyo (*Curculigo latifolia*). *Jurnal Atomik*, 2549, p.0052.

[35] Wang, J., Ma, J. dan Sun, Y., 2022. Adsorption of methylene blue by coal-based activated carbon in high-salt wastewater. *Water*, 14(21), p.3576.

[36] Murtihapsari, M., Mangallo, B. dan Handyani, D.D., 2012. Model isoterm freudlich dan langmuir oleh adsorben arang aktif bambu andong (*G. verticillata* (Wild) Munro) dan bambu ater (*G. atter* (Hassk) Kurz ex Munro). *Jurnal Sains Natural*, 2(1), pp.17-23.

[37] Setyorini, D., Arninda, A., Syafaatullah, A.Q. dan Panjaitan, R., 2023. Penentuan Konstanta Isoterm Freundlich dan Kinetika Adsorpsi Karbon Aktif Terhadap Asam Asetat. *Eksbergi*, 20(3), pp.149-155.

[38] Utomo, W.P., Santoso, E., Yuhaneka, G., Triantini, A.I., Fatqi, M.R., Huda, M.F. dan

Nurfitria, N., 2019. Studi adsorpsi zat warna naphthol yellow s pada limbah cair menggunakan karbon aktif dari ampas tebu. *Jurnal kimia (journal of chemistry)*, 13(1), pp.104-116.

[39] Badan Standardisasi Nasional. (1995). "Arang Aktif Teknis." *SNI 06-3730-95*, 33–36.

[40] Mistar, E.M., Amni, C., Zein, I., Maulinda, M., Zulfikar, T.M. dan Hasmita, I., 2023. Adsorpsi Zat Pewarna Metilen Biru Menggunakan Karbon Berpori Teraktivasi NaOH. *Jurnal Serambi Engineering*, 8(3).

[41] Wahyuni, N., Silalahi, I.H. dan Angelina, D., 2019. Isoterm adsorpsi fenol oleh lempung alam. *Jurnal Teknologi Lingkungan Lahan Basah*, 7(01), pp.029-037.

[42] Mergbi, M., Galloni, M.G., Aboagye, D., Elimian, E., Su, P., Ikram, B.M., Nabgan, W., Bedia, J., Amor, H.B., Contreras, S. dan Medina, F., 2023. Valorization of lignocellulosic biomass into sustainable materials for adsorption and photocatalytic applications in water and air remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(30), pp.74544-74574.

[43] Miranda, V., Nugroho, W., Magdalena, H., Devy, S.D. dan Hasan, H., 2024. Efektivitas Adsorpsi Karbon Aktif Tempurung Kelapa Terhadap Kandungan Besi (Fe) dan Mangan (Mn) Serta pH Pada Pengelolaan Air Asam Tambang Batubara. *Jurnal Inovasi Global*, 2(2), pp.214-228.

[44] Miri, N.S.S., 2022. Equation Study of Langmuir and Freundlich Isotherms on Adsorption of Heavy Metal Fe (II) with Zeolite and Activated Carbon from Biomass, 2(2), pp.58-71.