

## Pemanfaatan Surfaktan Kationik Hasil Sublasi sebagai Molekul Pengarah pada Pembuatan Material Berpori dari Sekam Padi

Endah Wulan Juni <sup>a</sup>, Arnelli <sup>a\*</sup>, Sriatun <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [arnelli@undip.ac.id](mailto:arnelli@undip.ac.id)

### Article Info

**Keywords:**  
Sublation, Cationic  
Surfactant,  
Synthesis of porous  
material

**Kata kunci:**  
Sublasi, Surfaktan  
Kationik, Sintesis  
material berpori

### Abstract

Research on the utilization of cationic surfactants from the substrate as a steering molecule on the preparation of porous material from rice husks has been performed. The purpose of this study was to determine the effect of surfactant concentration from the substrate on the character of the synthesized material. The substration process was carried out to separate the cationic surfactant from the solution and produce a cationic surfactant of the quaternary ammonium class with CMC (Critical Micel Concentration) of 2.1 g/L. The cationic surfactant varied in concentration ie below CMC (M<sub>1</sub>) = 1 g/L, at CMC (M<sub>2</sub>) = 2.1 g/L and above CMC (M<sub>3</sub>) = 10.5 g/L. The XRD results showed that the synthesis result was a crystalline solid. The BET results showed the surface area, total pore volume and pore radius of each synthesized product were 7.18 m<sup>2</sup>/g; 4.21 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g; 11,721 Å for M<sub>1</sub>; 9.81 m<sup>2</sup>/g; 5.66 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g; 11.54 Å for M<sub>2</sub> and 9.06 m<sup>2</sup>/g; 5.07 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g; 11,196 Å to M<sub>3</sub> respectively. The concentration of cationic surfactant in CMC (M<sub>2</sub>) produced porous material with the highest surface area and pore volume relative to M<sub>1</sub> and M<sub>3</sub>. The mineral composition of the synthesis material was a mixture of sodium silicate hydrate, aluminum hydrogen silicate, and sodium hydrogen silicate hydrate. The synthesized material is mesoporous with an average pore diameter of 22 Å.

### Abstrak

Penelitian pemanfaatan surfaktan kationik dari hasil sublasi sebagai molekul pengarah pada pembuatan material berpori dari sekam padi telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh konsentrasi surfaktan dari hasil sublasi terhadap karakter material hasil sintesis. Proses sublasi dilakukan untuk memisahkan surfaktan kationik dari larutan dan menghasilkan surfaktan kationik dari golongan ammonium kuarterner dengan CMC (Konsentrasi Misel Kritis) 2,1 g/L. Surfaktan kationik divariasikan konsentrasi yaitu di bawah CMC (M<sub>1</sub>) = 1 g/L, pada CMC (M<sub>2</sub>) = 2,1 g/L dan di atas CMC (M<sub>3</sub>) = 10,5 g/L. Hasil XRD menunjukkan bahwa hasil sintesis merupakan padatan kristal. Hasil BET menunjukkan luas permukaan, volume pori total dan radius pori dari masing-masing hasil sintesis berturut-turut adalah 7,18 m<sup>2</sup>/g; 4,21 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g; 11,721 Å untuk M<sub>1</sub>; 9,81 m<sup>2</sup>/g; 5,66 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g; 11,54 Å untuk M<sub>2</sub> dan 9,06 m<sup>2</sup>/g; 5,07 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g; 11,196 Å untuk M<sub>3</sub>. Konsentrasi surfaktan kationik pada CMC (M<sub>2</sub>) menghasilkan material berpori dengan luas permukaan dan volume pori paling tinggi relatif terhadap M<sub>1</sub> dan M<sub>3</sub>. Komposisi mineral material hasil sintesis berupa campuran dari natrium silikat hidrat, aluminum hidrogen silikat, dan natrium hidrogen silikat hidrat. Material hasil sintesis adalah mesopori dengan diameter pori rata-rata 22 Å.

## 1. Pendahuluan

Surfaktan (*surface active agent*) merupakan zat aktif permukaan yang mempunyai gugus hidrofil dan hidrofob yang berfungsi menurunkan tegangan permukaan air dan tegangan antar muka larutan surfaktan dengan larutan kotoran sehingga dapat melepaskan kotoran yang menempel pada permukaan bahan. Surfaktan kationik digunakan dalam berbagai produk, seperti pelembut kain, inhibitor korosi, dan agen antimikroba. Surfaktan kationik yang umum digunakan termasuk alkil amonium kuatemer, *benzylalkylammonium*, *alkylpyridinium*, dan imidazolium garam. Surfaktan kationik sering digunakan sebagai molekul pengarah dalam sintesis material berpori.

Material berpori dapat dipahami sebagai komposit dengan komponen pertama adalah bagian padat dan komponen kedua adalah fasa udara di dalam pori. Material berpori telah digunakan secara luas sebagai katalis, adsorben, dan sebagainya. Bahan dasar pembuatan material berpori adalah silika. Silika banyak terdapat di dalam abu sekam padi, merupakan limbah pertanian yang sangat melimpah. Kandungan silika di dalam abu sekam padi berkisar antara 92-97% dan memiliki luas permukaan yang besar ( $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [1].

Bhagiyalakshmi *dkk.* [2] telah berhasil membuat material mesopori dari abu sekam padi yang disintesis menggunakan natrium silikat sebagai sumber silika dan campuran surfaktan kationik sebagai molekul pengarah, campuran surfaktan yang digunakan yaitu *cetyltrimethylammonium bromide* dan *s* molekul pengarah. Surfaktan kationik hasil sublimasi yang akan divariasikan konsentrasinya yaitu pada konsentrasi misel kritis (CMC), lebih kecil dari CMC, dan lebih besar dari CMC.

## 2. Metodologi

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan yaitu peralatan gelas, neraca analitik, seperangkat alat sublimasi, cawan, *furnace*, oven, turbidimeter, spektrofotometer FTIR, difraktometer sinar X-SHIMADZHU 6000, gas sorption analyzer Quantachrome NOVA-1000. Bahan yang digunakan yaitu pelembut pakaian (MERK), akuades, gas nitrogen, etil asetat, HCl,  $\text{NaHCO}_3$ , NaCl, orange II, benzena, sekam padi, NaOH, larutan natrium silikat (MERK).

### Pengambilan Surfaktan Kationik melalui Metode Sublimasi

Larutan pelembut pakaian (1 g/L) dialirkan perlahan-lahan ke dalam tabung sublimator sebanyak 600 mL dan ditambahkan 4 gram  $\text{NaHCO}_3$  dan 80 gram NaCl. Sebanyak 25 mL etil asetat dialirkan perlahan-lahan melalui dinding tabung sublimator hingga terbentuk lapisan di atas larutan pelembut pakaian. Gas  $\text{N}_2$  dialirkan ke dalam larutan etil asetat 100 mL yang berada pada tabung lain, kemudian mengalir ke dalam larutan pelembut pakaian sehingga surfaktan kationik di dalam sampel akan terdispersi pada gelembung gas  $\text{N}_2$  yang kemudian akan pecah di larutan etil asetat yang

berada di atas sampel. Etil asetat yang telah bercampur dengan surfaktan kationik ditampung dan dipisahkan dengan cara menguapkan etil asetat.

### Penentuan Spektra FTIR Surfaktan Kationik

Penentuan spektra surfaktan kationik hasil sublimasi dilakukan dengan spektrofotometer FTIR.

### Penentuan Konsentrasi Misel Kritis dari Surfaktan Kationik

Penentuan konsentrasi misel kritis (CMC) dari surfaktan kationik menggunakan turbidimeter.

### Sintesis Material Berpori Menggunakan Surfaktan Kationik Hasil Sublimasi

Sebanyak 60 mL NaOH 1,5 M ditambahkan dalam 10 gram abu sekam padi. Kemudian diaduk dan dipanaskan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Larutan didekantir, setelah itu filtrat dipisahkan dan residu diekstrak kembali dengan 100 mL akuades. Filtrat awal dan filtrat dari residu awal dicampurkan, sehingga didapatkan larutan natrium silikat. Larutan natrium silikat yang didapatkan dianalisis dengan AAS untuk mengetahui kandungan Si.

### Sintesis Material Berpori

Sebanyak 20 mL natrium silikat dari abu sekam padi dicampurkan dengan 10 mL sumber silika tambahan yaitu larutan natrium silikat dan diaduk selama 30 menit. Kemudian ditambahkan surfaktan kationik hasil sublimasi sebanyak 15 mL dan diaduk selama 30 menit. Sampel ditempatkan dalam cawan teflon kemudian dimasukkan ke dalam oven dengan suhu  $150^\circ\text{C}$  selama 48 jam. Kristal yang didapatkan dicuci dengan akuades kemudian dikeringkan pada suhu  $60^\circ\text{C}$ . Kristal putih yang dihasilkan dikalsinasi selama 8 jam pada suhu  $550^\circ\text{C}$ .

Selanjutnya untuk penamaan sampel yaitu M1 untuk material berpori dengan penambahan konsentrasi surfaktan di bawah CMC, M2 untuk material berpori dengan penambahan konsentrasi surfaktan pada CMC, dan M3 untuk material berpori dengan penambahan konsentrasi surfaktan di atas CMC.

### Karakterisasi Hasil

Material hasil dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR, difraksi sinar-X. Metode penentuan ukuran pori dan luas permukaan menggunakan adsorpsi gas, yaitu dengan alat gas sorption analyzer Quantachrome NOVA-1000 (BET).

## 3. Hasil dan Pembahasan

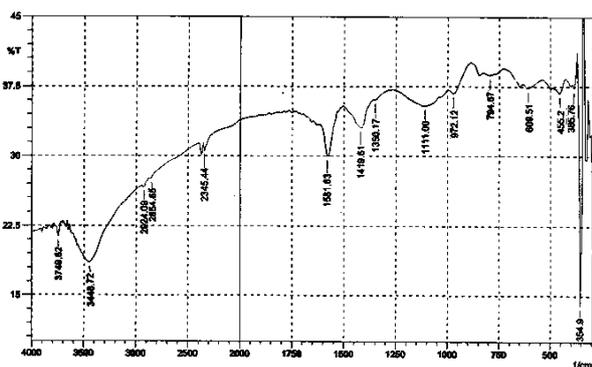
### Pengambilan Surfaktan Kationik melalui Metode Sublimasi

Metode sublimasi termasuk salah satu metode pemisahan adsorpsi selektif partikel pada gelembung gas. Proses sublimasi dilakukan dengan membuat gelembung-gelembung yang dilewatkan melalui tabung yang berisi pelembut pakaian yang ditambahkan etil asetat yang akan berada pada lapisan atas karena berat

jenis yang lebih kecil dari pada air dan sifatnya yang nonpolar. Gelembung-gelembung gas yang melewati sampel akan membawa surfaktan karena surfaktan teradsorpsi pada gas N<sub>2</sub> yang akan pecah pada fase etil asetat dan surfaktan larut pada fase ini. Pemisahan surfaktan dari etil asetat dilakukan dengan cara penguapan, sehingga yang tersisa adalah endapan berwarna putih yaitu surfaktan kationik. Proses sublimasi dilakukan dengan penambahan garam yaitu NaHCO<sub>3</sub> dan NaCl, karena surfaktan mempunyai struktur yang khas yaitu mengandung gugus hidrofob yang mempunyai gaya tarik sangat kecil dengan pelarut dan gugus hidrofil yang mempunyai gaya tarik sangat kuat dengan pelarut. Saat gelembung N<sub>2</sub> akan melewati sampel, akan terjadi tolakan antar ujung hidrofil surfaktan kationik yang bermuatan positif sehingga menghambat adsorpsi surfaktan pada gelembung gas nitrogen. Penambahan garam akan mengurangi tolakan tersebut dan surfaktan akan mudah terbawa oleh gelembung gas N<sub>2</sub> [3].

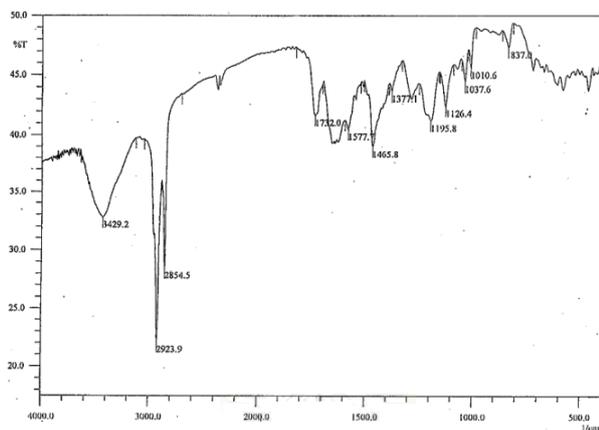
**Karakterisasi Surfaktan Kationik Hasil Sublimasi dengan Spektrofotometer FTIR**

Analisa menggunakan Spektrofotometer FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam sampel hasil sublimasi.



Gambar 1. Spektra FTIR Surfaktan Kationik

Gugus-gugus fungsi yang muncul pada spektra FTIR hasil sublimasi (Gambar 1) mirip dengan gugus-gugus fungsi yang muncul pada spektra FTIR hasil sublimasi penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Prihatiningsih [3], disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra FTIR pembanding

Gugus-gugus yang muncul pada spektra FTIR pembanding (Gambar 2) dimiliki oleh senyawa ammonium kuarterner yang merupakan golongan surfaktan kationik.

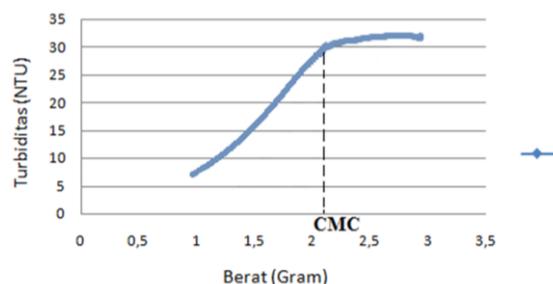
Tabel 1: Perbandingan Puncak-Puncak Spektra FTIR Hasil Sublimasi dan Pembanding yang merupakan ammonium kuarterner

Gugus fungsi	Referensi (cm <sup>-1</sup> )	Hasil Sublimasi (cm <sup>-1</sup> )	Pembanding (cm <sup>-1</sup> )
C-H sp <sup>3</sup> (gugus alkil)	2850 - 2960	2854,65 - 2924,09	2854,5 - 2923,9
C-N	800 - 1300	1111,00	1010,6-1126,4
N-H	2700 - 3800	3448,72	3429,2

Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa gugus-gugus yang muncul pada hasil sublimasi dan pembanding hampir sama yaitu gugus C-H muncul sekitar 2800-2950 cm<sup>-1</sup>, gugus C-N muncul sekitar 1100 cm<sup>-1</sup> dan N-H sekitar 3400 cm<sup>-1</sup>. Maka dapat disimpulkan bahwa hasil sublimasi merupakan golongan surfaktan kationik ammonium kuarterner.

**Konsentrasi Misel Kritis Surfaktan Kationik**

Penentuan nilai Konsentrasi Misel Kritis (CMC) dari surfaktan kationik bertujuan untuk mengetahui terbentuknya misel surfaktan kationik yang dibutuhkan pada pembuatan material berpori. Berikut adalah hasil pengujian surfaktan kationik yang disajikan pada gambar 3.



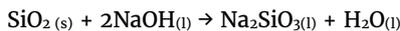
Gambar 3. Grafik nilai CMC Surfaktan Kationik Hasil Sublimasi

Konsentrasi misel kritis (CMC) merupakan konsentrasi yang optimum dari penggunaan surfaktan. Dari grafik didapatkan nilai CMC dari surfaktan kationik yang telah di uji yaitu sebesar 2,1 g/L.

Pada pembuatan material berpori, surfaktan kationik yang ditata Konsentrasi (g/L) buat variasi yaitu pada CMC, di bawah CMC, dan di atas CMC, secara berturut-turut yaitu 1 g/L (M1); 2,1 g/L (M2); dan 10,5 g/L (M3). adapun tujuannya untuk mengetahui pengaruh konsentrasi surfaktan kationik terhadap ukuran pori yang dihasilkan pada material berpori.

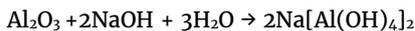
Sintesis Material Berpori dari Sekam Padi Menggunakan Surfaktan Kationik Hasil Sublimasi sebagai Molekul Pengarah

Abu sekam padi ditambahkan NaOH 1,5 M untuk membuat larutan natrium silikat [4]. Reaksinya:



Larutan yang dihasilkan dari ekstrak tersebut adalah larutan natrium silikat, yang merupakan larutan dasar untuk sintesis material berpori.

Di dalam abu sekam padi terdapat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sebanyak 2,8 % . Selain itu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dapat larut dalam basa seperti NaOH sehingga memungkinkan terjadinya reaksi antara  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan NaOH [5]. Reaksi yang mungkin terjadi saat penambahan NaOH, yaitu



Larutan natrium silikat dari abu sekam padi dicampur dengan sumber silika pendukung dan surfaktan kationik hasil sublimasi sehingga terbentuk gel. Penambahan silika pendukung bertujuan untuk meningkatkan kandungan Si. Hal ini dikarenakan kandungan Si di dalam 1 mL larutan natrium silikat hanya 3,2975%, oleh karena itu perlu ditambahkan silika pendukung. Surfaktan kationik hasil sublimasi berfungsi sebagai molekul pengarah pori. Terbentuknya gel merupakan awal dari pembentukan inti dan pertumbuhan kristal yang merupakan hal penting dalam sintesis material berpori [6].

Proses kristalisasi dilakukan dengan proses pemanasan pada suhu 150°C selama 48 jam. Selama proses pemanasan, kerangka akan tersusun kembali menjadi kristal dengan waktu pertumbuhan yang optimum. Proses berikutnya yaitu kalsinasi, kalsinasi dilakukan untuk mendekomposisi surfaktan yang tertinggal di dalam pori setelah proses pemanasan. Kalsinasi dilakukan pada suhu 550°C yang jauh di atas dekomposisi termal surfaktan kationik.

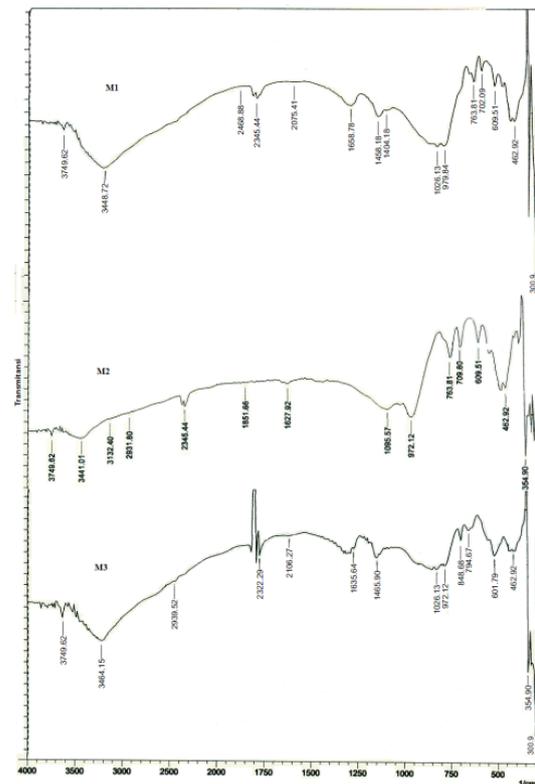
**Karakterisasi Material Hasil dengan FTIR**

Analisa material Hasil menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus yang terbentuk pada material hasil dan keberadaan molekul pengarah yang kemungkinan masih tertinggal.

Tabel 2: Data Spektra FTIR Material Hasil Sintesis

Gugus Fungsi	Referensi (cm <sup>-1</sup> )	M1 (cm <sup>-1</sup> )	M2 (cm <sup>-1</sup> )	M3 (cm <sup>-1</sup> )
vibrasi tekuk Si-O/Al-O	420-500	462,92	462,92	462,92
vibrasi ulur simetrik O-Si-O/O-Al-O	680-850	609,51-763,81	609,51-763,81	601,79-794,67
vibrasi ulur asimetrik O-Si-O /O-Al-O	900-1200	979,84-1026,13	972,12-1095,57	972,12-1026,13
C-H bending	1400	1404,18		1435,64

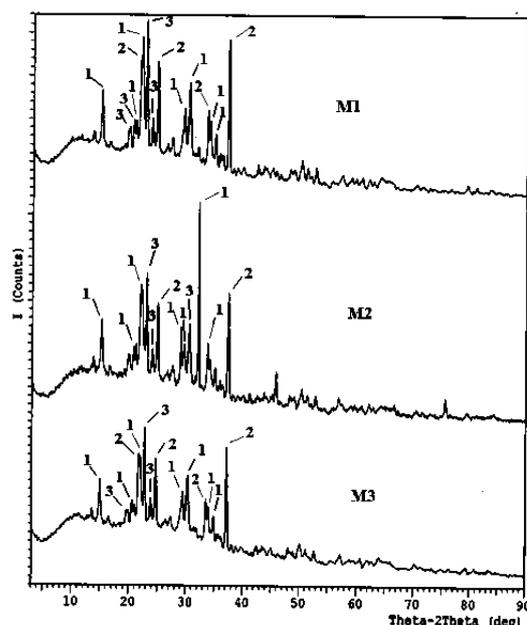
Pada spektra FTIR material hasil muncul bilangan gelombang pada 354,90 cm<sup>-1</sup>; 2345,44 cm<sup>-1</sup>; dan 3749,62 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan gelombang ini dimiliki pula oleh surfaktan kationik (Gambar 1), namun terdapat perbedaan intensitas sehingga dapat membuktikan bahwa surfaktan kationik (molekul pengarah) telah berkurang.



Gambar 4. Spektra FTIR Material Hasil Sintesis pada Konsentrasi Surfaktan 1g/L (M1); 2,1g/L (M2); dan 10,5g/L (M3)

**Karakterisasi Material Hasil dengan Difraksi Sinar-X (XRD)**

Metode XRD merupakan suatu metode analisa kualitatif yang memberikan informasi mengenai kekristalan suatu material tertentu. Difraktogram yang dihasilkan dari ketiga variasi penambahan surfaktan kationik sebagai molekul pengarah tidak terlihat perbedaan yang signifikan (Gambar 5).



Gambar 5. Difraktogram Material Hasil Sintesis pada Konsentrasi Surfaktan 1g/L (M1); 2,1g/L (M2); dan 10,5g/L (M3)

Dari difraktogram (Gambar 5), material hasil merupakan padatan berpori yang ditunjukkan dengan adanya puncak-puncak tajam yang memperlihatkan bahwa telah terbentuk material baru dengan kristalinitas yang baik disebabkan penataan ulang struktur kerangka yang terbentuk selama proses sintesis berlangsung.

Tabel 3: Perbandingan Sudut 2θ dari masing-masing material hasil

Sampel	2θ (deg)	I/I <sub>1</sub>
M1	37,1476	100
	22,7035	90
	21,9600	76
M2	32,0859	100
	37,3400	50
	22,9280	44
M3	37,1480	100
	22,7122	89
	21,6400	63

Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa intensitas terkuat difraktogram pada M1 muncul pada daerah 2θ sebesar 37,1476 dan intensitas terkuat pada M3 muncul pada daerah 2θ sebesar 37,1480. Namun terdapat sedikit perbedaan intensitas terkuat difraktogram pada M2 yaitu pada daerah 2θ sebesar 32,0859. Intensitas-intensitas tertinggi ini dibandingkan dengan data JCPDS dan didapatkan bahwa materi hasil sintesis berupa campuran antara *Sodium Silicate Hydrate* (1), *Aluminum Hydrogen Silicate* (2), dan *Sodium Hydrogen Silicate Hydrate* (3).

**Karakterisasi Material Hasil dengan BET**

Analisa material hasil menggunakan BET bertujuan untuk mengetahui ukuran pori, volume pori dan luas permukaan material hasil sintesis. Hasil karakteristik menunjukkan bahwa material hasil merupakan kristal yang memiliki radius pori berkisaran dari 7-19 Å. Dari kisaran radius pori tersebut material hasil ini termasuk material mesopori dan beberapa merupakan material mikropori yang memiliki ukuran pori kecil.

Tabel 4: Luas Permukaan, Volume Pori Total dan Rerata Jejari Material Hasil

Sampel	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Volume Pori Total (cm <sup>3</sup> /g)	Radius Pori (Å)
M1	7,1820	2,7250	11,721
M2	9,8119	3,6665	11,54
M3	9,0599	3,2833	11,196

Dari Tabel 4 dapat diketahui bahwa luas permukaan M2 paling besar dari pada luas permukaan M1 dan M3. Hal ini dikarenakan pada M2, penambahan molekul pengarah pada CMC sehingga memiliki luas permukaan yang besar, sedangkan pada M3 (lebih besar dari CMC) luas permukaannya sedikit lebih kecil dari M2 dikarenakan M3 memiliki misel yang lebih rapat, sehingga ukuran misel yang terbentuk menjadi lebih

kecil dari misel pada keadaan CMC. Pada M1, luas permukaan yang terbentuk sangat kecil karena misel belum terbentuk. Faktor lain yang mempengaruhi luas permukaan pada material yaitu waktu pemanasan dan kalsinasi yang akan meningkatkan kristalinitas sehingga pori yang terbentuk banyak dan kalsinasi yang sempurna akan meninggalkan pori yang terbuka sehingga luas permukaan material meningkat.

Dari Tabel 4 dapat dilihat pula bahwa radius pori dari ketiga material hasil sintesis yaitu pada M1 sebesar 11,721 Å (diameter = 23,442 Å), M2 sebesar 11,54 Å (diameter = 23,08 Å) dan M3 sebesar 11,196 Å (diameter = 22,392 Å). Diameter pori 20-500 Å merupakan material mesopori sehingga pada material hasil sintesis ini termasuk dalam klasifikasi material mesopori.

**4. Kesimpulan**

Dari penelitian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi surfaktan kationik pada CMC (M2) menghasilkan material berpori dengan luas permukaan dan volume pori total paling besar, berturut-turut yaitu 9,8119 m<sup>2</sup>/g dan 3,6665 cm<sup>3</sup>/g. Komposisi mineral materi hasil sintesis berupa campuran dari *Sodium Silicate Hydrate*, *Aluminum Hydrogen Silicate*, dan *Sodium Hydrogen Silicate Hydrate*. Material hasil sintesis merupakan material mesopori dengan kisaran radius pori 11Å (diameter = 22Å).

**5. Daftar Pustaka**

- [1] Supitcha Rungronmitchai, Wachira Phokhanusai, Natthapong Sungkhaho, Preparation of Silica Gel From Rice Husk Ash Using Microwave Heating, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 19, 2, (2009) 45-50
- [2] Margandan Bhagiyalakshmi, Lee Ji Yun, Ramani Anuradha, Hyun Tae Jang, Synthesis of Chloropropylamine Grafted Mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from Rice Husk Ash: Their Application to CO<sub>2</sub> Chemisorption, *Journal of Porous Materials*, 17, 4, (2010) 475-484 <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-009-9310-7>
- [3] Septi Prihatiningsih, Sublasi Surfaktan Kationik dari Larutan Pelembut Pakaian, Departemen Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [4] Raymond Peter William Scott, Silica gel and bonded phases: their production, properties, and use in LC, John Wiley & Sons Inc, 1993.
- [5] Mirawaty, S. Purnomo, Y. Purwanto, Kelarutan Bahan Aluminium pada Proses Dekontaminasi Kimia Menggunakan Larutan Asam dan Basa, Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pengelolaan Limbah VIII, Pusat Teknologi Limbah Radioaktif-BATAN, (1999).
- [6] Yashito Takeuchi, Pengantar Kimia, in, Tokyo: Iwanami Publishing, 2006.