

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Mimba (*Azadirachta indica A.Juss*)

Pohon Mimba (*Azadirachta indica A. Juss* ) adalah pohon yang banyak ditemukan di India maupun di tempat beriklim kering lainnya. Pohon ini tumbuh baik di propinsi Nusa Tenggara Barat (NTB) dan Nusa Tenggara Timur (NTT). Pohon ini mempunyai berbagai manfaat untuk pertanian dan kesehatan. Produk mimba dapat digunakan sebagai pupuk hijau, pestisida dan insektisida. Pestisida alami yang terbuat dari mimba merupakan alternatif pestisida kimia bagi petani.

Daun mimba yang digunakan untuk praktikum diperoleh dari kebun praktikum Balai Pengembangan Sumberdaya Manusia Peternakan (BPSDM-NAK) Ungaran.

Pohon tinggi 8-15 m. Batang simpodial, kulit batang mengandung gum, pahit. Daun menyirip gasal berpasangan. Anak daun dengan helaian berbentuk memanjang lanset bengkak, panjang 3-10 cm, lebar 0,5-3,5 cm, pangkal runcing tidak simetri, ujung runcing sampai mendekati meruncing, ujung tepi daun bergerigi kasar, remasan berasa pahit, warna hijau muda. Waktu berbunga Maret-Desember. Tumbuh di daerah tropis, pada dataran rendah. Tanaman ini tumbuh di daerah Jawa Barat, Jawa Timur, dan Madura pada ketinggian sampai dengan 300 m diatas permukaan air laut (dpl), sering ditemukan di tepi jalan atau di hutan terang.

(Anonim<sup>1</sup>, 2015)

Menurut penelitian dari Shofi Mardhiastuti tahun 2003 menyebutkan bahwa analisa ekstrak mimba diketahui 500 ppm mampu menurunkan intensitas penyakit akar gada pada caisin keparahan penyakit 70,83 %.



Gambar 1. Daun mimba (*Azadirachta indica* A.Juss)

Klasifikasi ilmiah Mimba :

Kingdom : Plantae  
 Subkingdom : Tracheobionta  
 Super Divisi : Spermatophyta  
 Divisi : Magnoliophyta  
 Kelas : Magnoliopsida  
 Sub Kelas : Rosidae  
 Ordo : Sapindales  
 Famili : Meliaceae  
 Genus : *Azadirachta*  
 Spesies : *Azadirachta indica* A.Juss

(Anonim<sup>2</sup>, 2015)

## 2.2 Mindi (*Melia azedarach*)

Mindi adalah tanaman pohon dari famili Meliaceae. Mindi juga dikenal sebagai renceh (Sumatera) dan gringging, mindi, cakra-cikri (Jawa). Tanaman ini dapat tumbuh setinggi 10m - 20m, biasanya ditanam di sisi jalan sebagai pohon pelindung, kadang-kadang juga merupakan pohon liar di daerah-daerah dekat pantai dan dapat ditemukan dari dataran rendah sampai pegunungan dengan

ketinggian 1.100 m di atas permukaan laut. Kulit batang berwarna coklat tua, daunnya majemuk menyirip ganda yang tumbuh berseling dengan panjang 20 - 80 cm, sedangkan anak daunnya berbentuk bulat telur bergerigi dan berwarna hijau tua di bagian permukaan atas.

Kulit batang dan kulit akar mindi kecil mengandung toosendanin, margoside, kaemferol, resin, tannin dan triterpene kulinone sehingga dapat digunakan menyembuhkan cacingan dan hipertensi. Kandungan bahan aktif pada daun mindi adalah flavone glicoside, quercitrin, dan kaemferol, selain itu daun tumbuhan ini mengandung protein yang tinggi yang bersifat insektisidal dan bersifat penolak terhadap nematoda. Mindi kecil juga terbukti dapat menekan penyakit bengkak akar yang disebabkan oleh *Meloidogyne spp.* pada tanaman tomat.

Daun dan biji mindi telah dilaporkan dapat digunakan sebagai pestisida nabati. Kandungan bahan aktif mindi sama dengan mimba (*Azadirachta indica*) yaitu azadirachtin, selanin dan meliantriol. Namun kandungan bahan aktifnya lebih rendah dibandingkan dengan mimba sehingga efektivitasnya lebih rendah pula. Ekstrak daun mindi dapat digunakan pula sebagai bahan untuk mengendalikan hama termasuk belalang. Kulit mindi dipakai sebagai penghasil obat untuk mengeluarkan cacing usus. Kulit daun dan akar mindi telah digunakan sebagai obat rematik, demam, bengkak dan radang. Suatu glycopeptide yang disebut meliacin diisolasi dari daun dan akar mindi berperan dalam menghambat perkembangan beberapa DNA dan RNA dari beberapa virus misalnya virus polio.



Gambar 2. Daun mindi (*Melia azedarach*)

Klasifikasi ilmiah Mindi :

Kerajaan : Plantae  
Divisi : Magnoliophyta  
Kelas : Magnoliopsida  
Ordo : Sapindales  
Famili : Meliaceae  
Genus : *Melia*  
Spesies : *Melia azedarach*

(Anonim<sup>3</sup>, 2015)

### 2.3 Pengertian Ekstraksi

Ekstraksi adalah proses pemisahan satu atau lebih komponen dari suatu campuran homogen menggunakan pelarut cair (solven) sebagai separating agent.

Ekstraksi cair-cair (liquid extraction, solvent extraction): solute dipisahkan dari cairan pembawa (diluen) menggunakan solven cair. Campuran diluen dan solven ini adalah heterogen (immiscible, tidak saling campur), jika dipisahkan terdapat 2 fase, yaitu fase diluen (rafinat) dan fase solven (ekstrak).

Fase rafinat = fase residu, berisi diluen dan sisa solut.

Fase ekstrak = fase yang berisi solut dan solven.

Pemilihan solven menjadi sangat penting, dipilih solven yang memiliki sifat antara lain:

- a. Solut mempunyai kelarutan yang besar dalam solven, tetapi solven sedikit atau tidak melarutkan diluen;
- b. Tidak mudah menguap pada saat ekstraksi;
- c. Mudah dipisahkan dari solut, sehingga dapat dipergunakan kembali;
- d. Tersedia dan tidak mahal.

## **2.4 Macam-macam Metode Ekstraksi**

Jenis-jenis ekstraksi bahan alam yang sering dilakukan adalah :

### **2.4.1 Ekstraksi Cara Dingin**

Metoda ini artinya tidak ada proses pemanasan selama proses ekstraksi berlangsung, tujuannya untuk menghindari rusaknya senyawa yang dimaksud rusak karena pemanasan. Jenis ekstraksi dingin adalah maserasi dan perkolasi.

#### **2.4.1.1 Metode Maserasi**

Maserasi merupakan cara penyarian yang sederhana. Maserasi dilakukan dengan cara merendam serbuk simplisia dalam cairan penyari. Cairan penyari akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung zat aktif, zat aktif akan larut dengan karena adanya perbedaan konsentrasi antara larutan zat aktif di dalam sel dengan yang di luar sel, maka larutan yang terpekat didesak keluar. Peristiwa tersebut berulang sehingga terjadi keseimbangan konsentrasi antara larutan di luar sel dan di dalam sel.

#### **2.4.1.2 Metode Perkolasi**

Perkolasi adalah proses penyarian simplisia dengan jalan melewatkan pelarut yang sesuai secara lambat pada simplisia dalam suatu percolator. Perkolasi bertujuan supaya zat berkhasiat tertarik seluruhnya dan biasanya dilakukan untuk zat berkhasiat yang tahan ataupun tidak tahan pemanasan. Cairan penyari dialirkan dari atas ke bawah melalui serbuk tersebut, cairan penyari akan melarutkan zat aktif sel-sel yang dilalui sampai mencapai keadaan jenuh. Gerak kebawah disebabkan oleh kekuatan gaya beratnya sendiri dan cairan di atasnya, dikurangi dengan daya kapiler yang cenderung untuk menahan. Kekuatan yang berperan pada perkolasi antara lain: gaya berat, kekentalan, daya larut, tegangan permukaan, difusi, osmosa, adesi, daya kapiler dan daya geseran (friksi).

#### **2.4.2 Ekstraksi Cara Panas**

Metoda ini pastinya melibatkan panas dalam prosesnya. Dengan adanya panas secara otomatis akan mempercepat proses penyarian dibandingkan cara dingin. Metodanya adalah refluks, ekstraksi dengan alat soxhlet dan infusa.

##### **2.4.2.1 Metode Refluks**

Salah satu metode sintesis senyawa anorganik adalah refluks, metode ini digunakan apabila dalam sintesis tersebut menggunakan pelarut yang volatil. Pada kondisi ini jika dilakukan pemanasan biasa maka pelarut akan menguap sebelum reaksi berjalan sampai selesai. Prinsip dari metode refluks adalah pelarut volatil yang digunakan akan menguap pada suhu tinggi, namun akan didinginkan dengan kondensor sehingga pelarut yang tadinya dalam bentuk uap akan mengembun pada kondensor dan turun lagi ke dalam wadah reaksi

sehingga pelarut akan tetap ada selama reaksi berlangsung. Sedangkan aliran gas N<sub>2</sub> diberikan agar tidak ada uap air atau gas oksigen yang masuk terutama pada senyawa organologam untuk sintesis senyawa anorganik karena sifatnya reaktif.

#### **2.4.2.2 Metode Soklet**

Sokletasi adalah suatu metode atau proses pemisahan suatu komponen yang terdapat dalam zat padat dengan cara penyaringan berulang-ulang dengan menggunakan pelarut tertentu, sehingga semua komponen yang diinginkan akan terisolasi. Sokletasi digunakan pada pelarut organik tertentu. Dengan cara pemanasan, sehingga uap yang timbul setelah dingin secara kontinyu akan membasahi sampel, secara teratur pelarut tersebut dimasukkan kembali ke dalam labu dengan membawa senyawa kimia yang akan diisolasi tersebut.

(Anonim<sup>3</sup>, 2015)

### **2.5 Pengertian Spektrofotometer**

Spektrofotometer merupakan alat untuk mengukur *transmitan* atau *absorban* suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Sedangkan pengukuran menggunakan spektrofotometer sering disebut dengan metode spektrofotometri.

### **2.6 Jenis – jenis Spektrofotometer**

#### **2.6.1 Spektrofotometer UV (Ultra Violet)**

Pada spektrofotometri Ultraviolet (UV) berdasarkan interaksi sampel dengan sinar UV. Sinar UV memiliki panjang gelombang 190-380 nm. Sebagai sumber sinar dapat digunakan lampu *deuterium*. *Deuterium* disebut juga *heavy hidrogen*. Dia merupakan isotop hidrogen stabil yang terdapat berlimpah di laut

dan daratan. Inti atom deuterium mempunyai satu proton dan satu neutron, sementara hidrogen hanya memiliki satu proton dan tidak memiliki neutron. Nama deuterium diambil dari bahasa Yunani, *deuteros*, yang berarti 'dua', mengacu pada intinya yang menjadi dua partikel. Karena sinar UV tidak dapat dideteksi oleh mata manusia, maka senyawa yang dapat menyerap sinar ini terkadang merupakan senyawa yang tidak memiliki warna bening dan transparan. Oleh karena itu, sampel tidak berwarna tidak perlu dibuat berwarna dengan penambahan reagent tertentu. Bahkan sampel dapat langsung dianalisa meskipun tanpa preparasi. Namun perlu diingat, sampel keruh tetap harus dibuat jernih dengan filtrasi atau centrifugasi. Prinsip dasar pada spektrofotometri adalah sampel harus jernih dan larut sempurna. Tidak ada partikel koloid apalagi suspensi.

(Anonim<sup>4</sup>, 2015)

### 2.6.2 Spektrofotometri Sinar Tampak (Vis)

Cahaya atau sinar tampak (visible) adalah radiasi elektromagnetik yang terdiri dari gelombang. Seperti semua gelombang, kecepatan cahaya, panjang gelombang dan frekuensi dapat didefinisikan sebagai :

$$c = v \cdot \lambda$$

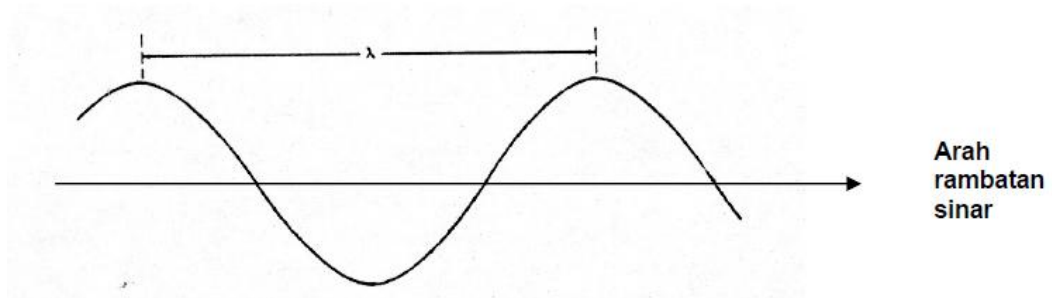
Dimana :

c = kecepatan cahaya (  $3 \times 10^8$  m/s)

v = frekuensi dalam gelombang per detik (Hertz)

$\lambda$  = panjang gelombang dalam meter

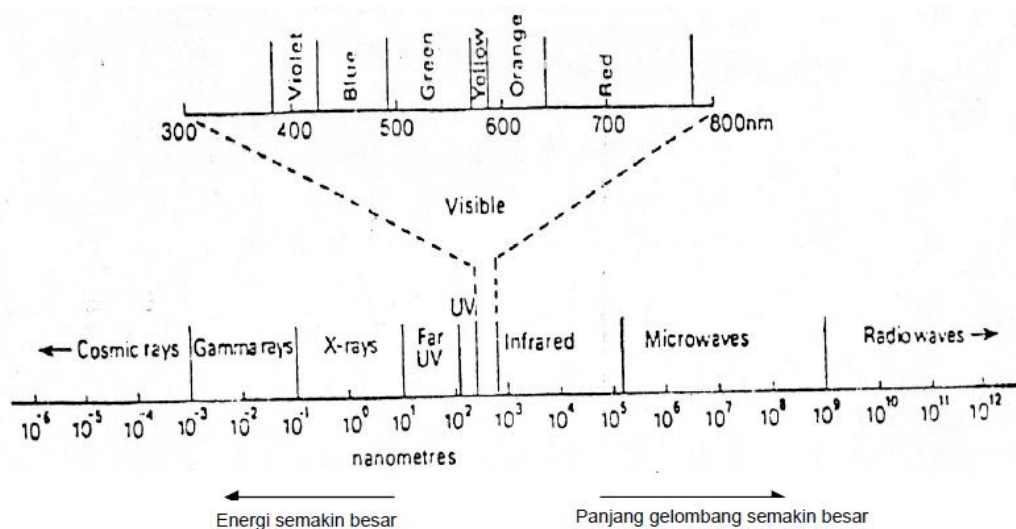




Gambar 3. Radiasi Elektromagnetik dengan panjang gelombang  $\lambda$

Cahaya / sinar tampak terdiri dari suatu bagian sempit kisaran panjang gelombang dari radiasi elektromagnetik di mana mata manusia sensitif. Radiasi dari panjang gelombang yang berbeda ini dirasakan oleh mata manusia sebagai warna yang berbeda, sedangkan campuran dari semua panjang gelombang tampak seperti sinar putih. Sinar putih memiliki panjang gelombang mencakup 400-760 nanometer (nm).

Spektrometri molekular (baik kualitatif dan kuantitatif) bisa dilaksanakan di daerah sinar tampak, sama halnya seperti di daerah sinar ultraviolet dan daerah sinar inframerah.



Gambar 4. Spektrum gelombang elektromagnetik lengkap

Persepsi visual tentang warna dibangkitkan dari penyerapan selektif panjang gelombang tertentu pada peristiwa penyinaran obyek berwarna. Sisa panjang gelombang dapat diteruskan (oleh obyek transparan) atau dipantulkan (oleh obyek yang buram) dan dilihat oleh mata sebagai warna dari pancaran atau pantulan cahaya. Oleh karena itu obyek biru tampak berwarna biru sebab telah menyerap sebagian dari panjang gelombang dari cahaya dari daerah oranye-merah. Sedangkan obyek yang merah tampak merah sebab telah menyerap sebagian dari panjang gelombang dari daerah ultraviolet-biru.

Bagaimanapun, di dalam spektrofotometer molekul tidak berkaitan dengan warna dari suatu senyawa, yaitu warna yang dipancarkan atau dipantulkan, namun berkaitan dengan warna yang telah dipindahkan dari spektrum, seperti panjang gelombang yang telah diserap oleh suatu unsur di dalam suatu larutan.

Energi gelombang seperti bunyi dan air ditentukan oleh amplitudo dari getaran (misal tinggi gelombang air) tetapi dalam radiasi elektromagnetik energi ditentukan oleh frekuensi  $\nu$  dan quantized. Terjadi hanya pada tingkatan tertentu:

$$E = h \nu$$

dimana :  $h$  = konstanta Planck,  $6,63 \times 10^{-34}$  J.s

### **2.6.3 Spektrofotometer Ultra Violet – Cahaya Tampak (UV-Vis)**

Spektrum UV-Vis merupakan hasil interaksi antara radiasi elektromagnetik (REM) dengan molekul. Radiasi Elektromagnetik (REM) merupakan bentuk energi radiasi yang mempunyai sifat gelombang dan partikel (foton). Karena bersifat sebagai gelombang maka beberapa parameter perlu diketahui, misalnya panjang gelombang, frekuensi, bilangan gelombang dan serapan. Radiasi Elektromagnetik (REM) mempunyai vektor listrik dan vektor

magnet yang bergetar dalam bidang-bidang yang tegak lurus satu sama lain dan masing-masing tegak lurus pada arah perambatan radiasi.

Semua molekul dapat mengabsorpsi radiasi daerah UV-Vis karena mereka mengandung elektron, baik sekutu maupun menyendiri yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi.

([www.google.com/macam-spektrofotometri-dan-perbedaannya.html](http://www.google.com/macam-spektrofotometri-dan-perbedaannya.html))

Tabel 1. Spektrum cahaya tampak dan warna - warna komplementer

Panjang Gelombang, nm	Warna	Warna Komplementer
400-435	Violet	Kuning-hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	Hijau-biru	Oranye
490-500	Biru-hijau	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-hijau	Violet
580-595	Kuning	Biru
595-610	Oranye	Hijau-biru
610-750	Merah	Biru-hijau

(Anonim<sup>5</sup>, 2015)

#### 2.6.4 Spektrofotometer Inframerah

Dari namanya sudah bisa dimengerti bahwa spektrofotometer ini berdasarkan pada penyerapan panjang gelombang inframerah. Cahaya inframerah terbagi menjadi inframerah dekat, pertengahan dan jauh. Inframerah pada spektrofotometer adalah inframerah jauh dan pertengahan yang mempunyai panjang gelombang 2,5-1000 nm.

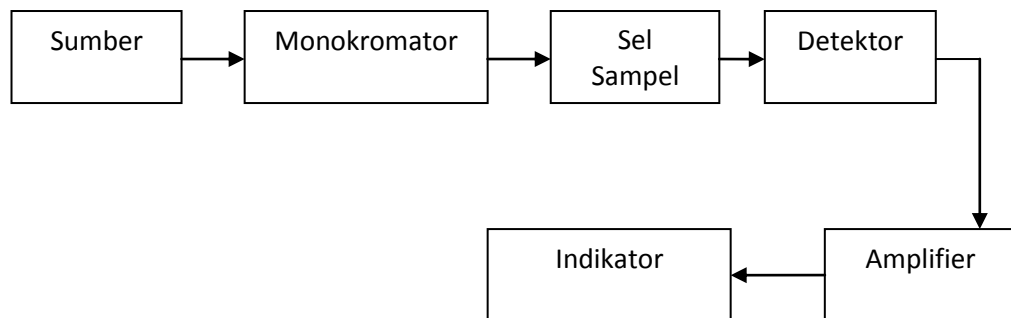
Pada spektrofotometer Inframerah (IR) meskipun bisa digunakan untuk analisa kuantitatif, namun biasanya lebih kepada analisa kualitatif. Umumnya spektrofotometer Inframerah (IR) digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada suatu senyawa, terutama senyawa organik. Setiap serapan pada panjang gelombang tertentu menggambarkan adanya suatu gugus fungsi spesifik.

### 2.6.5 Spektrofotometer Serapan Atom

Spektrofotometer Serapan Atom atau *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) adalah suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metaloid yang berdasarkan pada penyerapan absorpsi radiasi oleh atom bebas. Peristiwa serapan atom pertama kali diamati oleh Fraunhofer, ketika menelaah garis-garis hitam pada spektrum matahari. Sedangkan yang memanfaatkan prinsip serapan atom pada bidang analisis adalah seorang Australia bernama Alan Walsh pada tahun 1955. Sebelumnya ahli kimia banyak tergantung pada cara-cara spektrofotometrik atau analisis spektrografik. Beberapa cara ini sulit dan memakan waktu, kemudian digantikan dengan spektroskopi serapan atom. Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional.

Pada metode konvensional, emisi tergantung pada sumber eksitasi. Bila eksitasi dilakukan secara termal, maka ia bergantung pada temperatur sumber. Selain itu eksitasi termal tidak selalu spesifik, dan eksitasi secara serentak pada berbagai spesies dalam suatu campuran dapat saja terjadi. Sedangkan dengan nyala, eksitasi unsur-unsur dengan tingkat eksitasi yang rendah dapat dimungkinkan. Tentu saja perbandingan banyaknya atom yang tereksitasi terhadap atom yang berada pada tingkat dasar harus cukup besar karena metode serapan atom hanya tergantung pada perbandingan ini dan tidak bergantung pada temperatur. Logam-logam yang membentuk campuran kompleks dapat dianalisis dan selain itu tidak selalu diperlukan sumber energi yang besar.

## 2.7 Komponen Utama Spektrofotometer



Gambar 5. Blok diagram prinsip kerja spektrofotometer

### 1. Sumber Sinar

Sumber sinar yang biasa digunakan pada spektroskopi absorpsi adalah lampu wolfram, deuterium lampu hidrogen. Lampu wolfram digunakan untuk daerah visibel (tampak) sedangkan untuk lampu hidrogen atau deuterium digunakan untuk sumber daerah UV.

### 2. Monokromator

Monokromator merupakan serangkaian alat optik yang menguraikan radiasi polikromatik dan berfungsi untuk memunculkan garis resonansi dari semua garis yang tidak diserap yang dipancarkan oleh sumber radiasi. Alatnya dapat berupa prisma atau grating.

Macam - macam monokromator :

- Prisma
- Kaca untuk daerah sinar tampak
- Kuarsa untuk daerah UV
- Rock salt (kristal garam) untuk daerah IR
- Kisi difraksi

Keuntungan menggunakan kisi :

- Dispersi sinar merata
- Dispersi lebih baik dengan ukuran pendispersi yang sama

- Dapat digunakan dalam seluruh jangkauan spectrum

### 3. Sel Sampel

Berfungsi untuk sebagai tempat untuk meletakkan sampel.

- UV, Vis dan UV-Vis menggunakan kuvet sebagai tempat untuk memasukkan sampel. Kuvet biasanya terbuat dari kuarsa atau gelas, namun kuvet dari kuarsa memiliki kualitas yang lebih baik.
- IR untuk sampel cair dan padat (dalam bentuk pasta) biasanya dioleskan pada dua lempeng natrium klorida. Untuk sampel dalam bentuk larutan dimasukkan ke dalam sel natrium klorida. Sel ini akan dipecahkan untuk mengambil kembali larutan yang dianalisis, jika sampel yang dimiliki sangat sedikit dan harganya mahal.

### 4. Detektor

Peranan detektor penerima adalah memberikan respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang. Detektor yang digunakan dalam UV – VIS disebut “*detektor fotolistrik*”

Persyaratan - persyaratan penting untuk detektor meliputi :

1. Sensivitas tinggi hingga dapat mendeteksi tenaga cahaya yang mempunyai tingkatan rendah sekalipun
2. Waktu respon yang pendek.
3. Stabilitas yang panjang
4. Sinar elektronik yang mudah diperjelas dan sistem pembacaan.

Macam - macam detektor :

- Detektor foto
- Photocell
- Phototube
- Hantaran foto
- Dioda foto
- Detektor panas

## 5. Penguat (amplifier)

Berfungsi untuk memperbesar arus yang dihasilkan oleh detektor agar dapat dibaca oleh indikator.

## 6. Indikator

Dapat berupa :

- Recorder
- Komputer

## 2.8 Hukum Kuantitatif

### 2.8.1 *Hukum Bouguer (Lambert)*

Hubungan antara absorpsi radiasi dan panjang jalan medium penyerap pertama kali dirumuskan oleh Bouguer (1729) meskipun kadang-kadang dianggap berasal dari Lambert (Underwood;1998). Bila sebuah medium penyerap yang homogen seperti larutan kimia dibagi menjadi lapisan-lapisan maya masing-masing dengan ketebalan sama, maka tiap-tiap lapisan akan menyerap bagian yang sama dari suatu sinar radiasi monokromatik yang diarahkan melewati medium tersebut atau tiap lapisan mengurangi tenaga radiasi sinar dengan bagian yang sama.

Penemuan Bouguer dapat dirumuskan secara matematik sebagai berikut:

$$k_1 p$$

Bila persamaan tersebut diintegrasikan antara batas-batas  $p_0$  dan  $p$  dan 0 dan  $b$  akan menghasilkan persamaan :

$$\ln k_1 b$$

### 2.8.2 *Hukum Beer*

Hubungan antara konsentrasi macam-macam zat penyerap dan besarnya absorpsi dirumuskan oleh Beer pada tahun 1859. Hukum Beer analog dengan

Hukum Bouguer dalam menguraikan pengurangan eksponensial dalam tenaga transmisi dengan suatu peningkatan aritmatik dalam konsentrasi.

$$\log k_4 c$$

### 2.8.3 Hukum Gabungan Bouguer – Beer

Hukum-hukum Bouguer dan Beer bila digabung akan menghasilkan suatu persamaan :

$$\log \frac{\rho_0}{\rho}$$

Istilah  $\log (\rho_0/\rho)$  dinamakan absorbansi dan diberi tanda A. Sedangkan b, c dan k berturut-turut merupakan panjang jalan lewat medium penyerap. Konsentrasi zat penyerap dan tetapan. Bila konsentrasi (c) dalam satuan gram per liter maka tetapan tersebut disebut absorptivitas dengan tanda a. Apabila c dengan satuan mol per liter, tetapan disebut absorptivitas molar dengan tanda  $\epsilon$ . Maka sistem disarankan, hukum Bouguer – Beer dapat berupa dua bentuk :

$$A = a b c$$

atau

$$A = \epsilon b c$$

Dimana :

A = absorbansi

c = konsentrasi

a = absorpsivitas

$\epsilon$  = tetapan / absorpsivitas molar

b = panjang jalan sinar

Karena a dan b tetap maka terdapat hubungan yang linear antara A (absorbans) versus c (konsentrasi).

(Anonim<sup>5</sup>, 2015)

## 2.9 Kesalahan Dalam Spektrofotometer

Kesalahan - kesalahan dalam penggunaan alat spektrofotometer adalah:

1. Kesalahan dalam hal penggunaan alat atau pengoperasian instrumen dari alat spektrofotometer tersebut, seperti pada cara memegang sel kuvet harus



sesuai dengan petunjuk) karena sidik jari dapat menyerap pengukuran daerah ultra ungu.

2. Gelombang gas tidak ada dalam lintasan optik.
3. Penyerapan panjang gelombang dari alat harus diteliti dan ketidakstabilan dalam sirkuit harus diperbaiki.
4. Ketidak tetapan contoh dalam konsentrasi zat.

(Anonim<sup>6</sup>, 2015)