

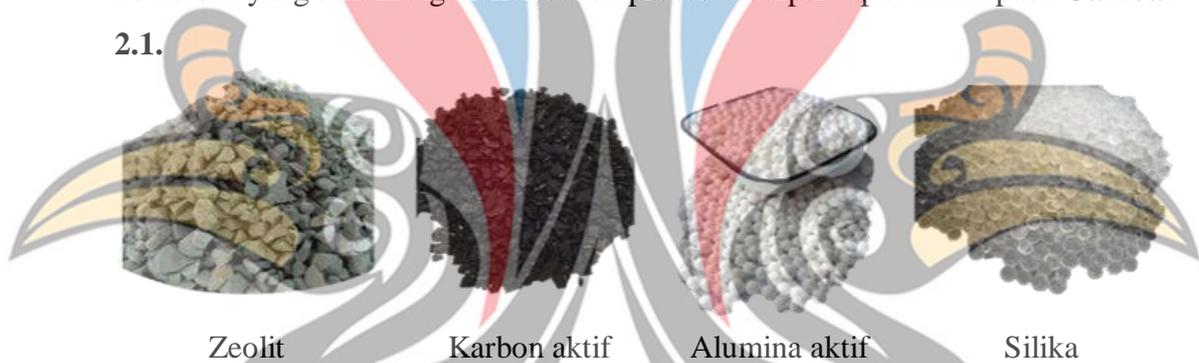
BAB 2

www.itk.ac.id

TINJAUAN PUSTAKA

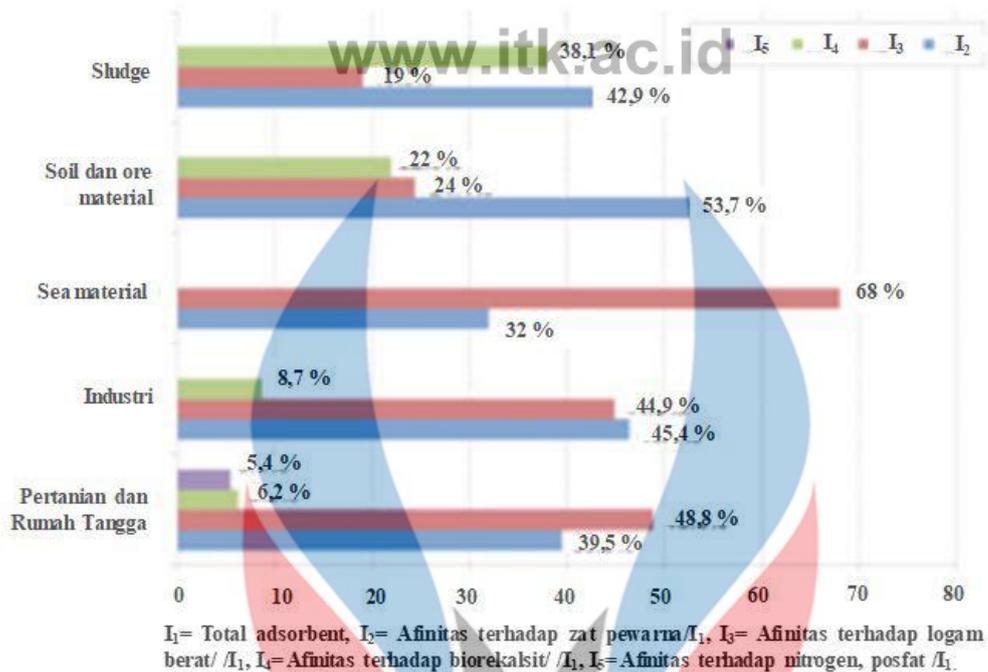
2.1 Pengembangan Material Adsorben

Adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida. Kebanyakan adsorben adalah bahan- bahan yang sangat berpori, Proses adsorpsi umumnya berlangsung pada permukaan adsorben. Proses pemisahan terjadi karena adanya perbedaan bobot molekul atau perbedaan polaritas yang menyebabkan sebagian molekul melekat pada permukaan tersebut lebih erat daripada permukaan molekul lainnya (Saragih, 2008). Beberapa adsorben komersial yang umum digunakan dalam proses adsorpsi dapat dilihat pada **Gambar 2.1.**



Gambar 2. 1 Komersial Adsorben pada Proses Adsorpsi (Saragih, 2008)

Pemanfaatan limbah sisa dari pertanian, rumah tangga, dan industri, mulai dikembangkan sebagai solusi berkelanjutan untuk menangani masalah pengolahan air limbah. Adsorben berbasis limbah sisa dikategorikan menjadi 5 kelompok yaitu: *sludge*, *soil* dan *ore material*, *sea material*, industri, pertanian dan rumah tangga. Penjelasan lebih lanjut mengenai adsorben berbasis limbah sisa dapat dilihat pada **Gambar 2.2.**



Gambar 2. 2 Pengembangan *Low Cost Adsorbent* (De Gisi dkk, 2016)

Pada **Gambar 2.2** dapat dilihat bahwa adsorben berbasis *sea material* memiliki afinitas terhadap zat pewarna dan logam berat. Sedangkan adsorben berbasis *sludge* dan *soil ore material* memiliki afinitas terhadap biorekalsitran polutan seperti mikropolutan dalam air limbah. Berbeda dengan adsorben dari limbah pertanian dan rumah tangga yang memiliki afinitas yang beragam, diantaranya afinitas terhadap zat pewarna, logam berat, biorekalsitran, nitrogen, dan fosfat.

2.2 Material Komposit

Komposit adalah suatu material yang terbentuk dari kombinasi dua atau lebih material sehingga dihasilkan material komposit yang mempunyai sifat mekanik dan karakteristik yang berbeda dari material pembentuknya. Material komposit dapat didesain untuk memenuhi kebutuhan teknologi yang berhubungan dengan biomedis, *tissue engineering*, aplikasi pengolahan limbah dan industri lainnya. Maka dari itu material komposit merupakan material teknik paling komersial

(Chung, 2010). Secara umum material komposit dibedakan menjadi 2 jenis, yaitu komposit partikel dan komposit serat.

2.2.1 Komposit Partikel

Komposit partikel merupakan komposit yang mengandung bahan penguat berbentuk partikel atau serbuk. Partikel sebagai bahan penguat sangat menentukan sifat mekanik dari komposit karena meneruskan beban yang didistribusikan oleh matrik. Ukuran, bentuk, dan material partikel adalah faktor-faktor yang mempengaruhi sifat mekanik dari komposit partikel (Sulian, 2008). Menurut definisinya partikel ini berbentuk beberapa macam seperti bulat, kubik, tetragonal atau bahkan berbentuk yang tidak beraturan secara acak, tetapi rata-rata berdimensi sama. Bahan komposit partikel umumnya digunakan sebagai pengisi dan penguat bahan komposit keramik (*ceramic matrik composites*). Bahan komposit partikel pada umumnya lebih lemah dibanding bahan komposit serat.

2.2.2 Komposit Serat

Komposit serat terdiri dari serat-serat yang terikat oleh matrik yang saling berhubungan. Bahan komposit serat ini terdiri dari dua macam, yaitu serat panjang (*continous fiber*) dan serat pendek (*short fiber* dan *whisker*). Bahan komposit serat mempunyai keunggulan yang utama yaitu *strong* (kuat), *stiff* (tangguh), dan lebih tahan terhadap panas pada saat didalam matrik (Schwartz, 1983). Serat alami terdiri dari tiga jenis, yakni serat alam yang berasal dari mineral, hewan, dan tumbuhan. Komposit partikel dan komposit serat dapat dilihat pada **Gambar 2.3**.



a. Komposit serat b. Komposit partikel
Gambar 2. 3 Komposit Serat dan Partikel (comsol.com, 2018)

2.3 Silk Fibroin

Silk fibroin umumnya disintesis dari *Bombyx mori* yang dihasilkan dari proses *degumming cocoon*. *Degumming* adalah proses penguraian serat sutera (fibroin) dari bahan perekatnya yang disebut serisin (*gum*). *Bombyx mori* tersusun dari beberapa komponen. Komposisi penyusun *Bombyx mori* dapat dilihat pada **Tabel 2.1**.

Tabel 2. 1 Komponen Penyusun pada *Bombyx mori* (Gulrajani dkk 2008)

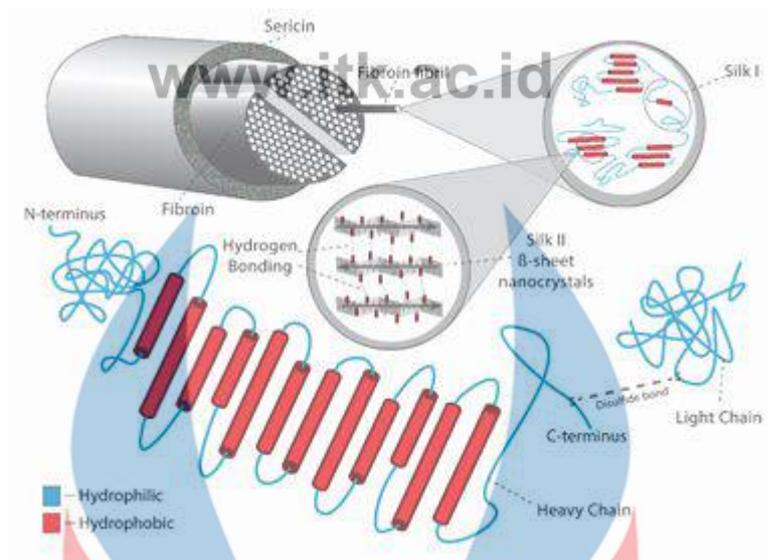
No.	Komponen	%
1.	<i>Fibroin</i>	70-80
2.	<i>Sericin</i>	20-30
	Total	100

Adapun *mechanical properties* dari *Bombyx mori* dapat dilihat pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2. 2 *Mechanical Properties* dari *Bombyx mori* (Chen dkk, 2012)

No.	<i>Properties</i>	Besaran	Satuan
1.	Ketebalan	0,4	mm
2.	Densitas	499 ± 16	kg/m ³
3.	Beban maksimum	115 ± 16	N
4.	Kekuatan	54 ± 11	MPa
5.	Breaking strain	35 ± 8	%
6.	Modulus	586 ± 111	MPa
7.	Strain max	18 ± 2	%
8.	Luas area fiber	278 ± 55	µm ²

Fibroin pada *Bombyx mori* bertindak sebagai pemberi kekuatan dan kekauan dalam *Bombyx mori*. Fibroin termasuk dalam protein fibril atau serat yang tidak larut dalam air karena mempunyai ikatan hidrogen yang kuat dalam polimernya. Beberapa penelitian telah memanfaatkan fibroin dari *Bombyx mori* sebagai biomaterial medis, diantaranya untuk *tissue engineering*, seperti penyembuhan luka, jaringan kardiak, jaringan keratomisit dan jaringan lain (Altman dkk, 2003). Sedangkan sericin adalah protein yang mengelilingi fibroin. Sericin sangat larut dalam air, yang menyebabkan sericin mudah dipisahkan dari *cocoon* dengan proses *degumming* (Qi dkk, 2017). Komponen penyusun *Bombyx mori* dapat dilihat pada **Gambar 2.4**.



Gambar 2. 4 Komponen Penyusun *Bombyx mori* (De Bari dan Abbot, 2019)

Menurut (Rastogi dan Kandasubramanian, 2020) *silk fibroin* dapat digunakan pada proses adsorpsi *heavy metal* dan zat warna. Kapasitas adsorpsi dari beberapa adsorbat dengan menggunakan *silk fibroin* sebagai adsorben dapat dilihat pada **Tabel 2.3.**

Tabel 2. 3 Kapasitas dan Efisiensi Adsorpsi dari *Silk Fibroin* (Rastogi dan Kandasubramanian, 2020)

No.	Adsorbat	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Efisiensi (%)
1.	<i>Chromium</i>	N/A	52,5
2.	<i>Cadmium</i>	N/A	81,1
3.	<i>Thorium</i>	N/A	84,2
4.	<i>Acid yellow 11</i>	88,5	N/A
5.	<i>Naphthol orange</i>	74,63	N/A
6.	<i>Direct orange S</i>	76,34	N/A

2.4 Biji Sirsak

Pemanfaatan bahan alami atau biomaterial dari limbah pertanian sebagai bahan pengganti komersial adsorben telah mulai diteliti. Karakteristik dasar dari limbah pertanian yang berpotensi sebagai adsorben untuk logam berat dan zat pewarna antara lain hemiselulosa, lignin, lipid, protein, gula, air, hidrokarbon dan pati (Bhatnagar dkk, 2015). beberapa biomaterial dari limbah pertanian yang dapat menjadi adsorben salah satunya adalah biji buah sirsak. Penjelasan mengenai kapasitas adsorpsi biji sirsak dapat dilihat pada **Tabel 2.4.**

Tabel 2. 4 Biji Sirsak dan Kapasitas Adsorpsi

No.	Adsorbat	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Efisiensi (%)	Referensi
1.	Methylene blue	136,74	N/A	Pang, 2020
2.	Tembaga (Cu)	N/A	77,6	Oboh, 2008
3.	Nikel (Ni)	N/A	68,5	Oboh, 2008
4.	Seng (Zn)	N/A	56,4	Oboh, 2008
5.	Timbal (Pb)	N/A	40,6	Oboh, 2008

Biji sirsak yang diolah menjadi adsorben harus dicuci terlebih dahulu sebelum dicacah menjadi serbuk dan dikeringkan. Tujuan dari *pre-treatment* ini adalah untuk memperkuat potensi dari gugus fungsional yang akan meningkatkan kemampuan adsorpsi (Bhatnagar dkk, 2015). Serbuk biji sirsak yang dapat dimanfaatkan menjadi adsorben dapat dilihat pada **Gambar 2.5**.



a. Sebelum aktivasi dengan HCl b. Setelah aktivasi dengan HCl

Gambar 2. 5 Serbuk Biji Sirsak sebagai Adsorben (Ashtikar dan Parkhi, 2014)

2.5 Metode Sintesis Komposit Biomaterial

Untuk mensintesis komposit berbasis biomaterial telah dikembangkan beberapa metode diantaranya presipitasi, hidrotermal, dan *sol gel*. Namun metode *wet chemical presipitasi* merupakan metode yang paling umum digunakan untuk mensintesis komposit berbasis biomaterial. Sah dalam penelitiannya, untuk mengekstrak *silk fibroin* dari *Bombyx mori* menggunakan larutan Na_2CO_3 pada Na_2CO_3 yang digunakan memiliki konsentrasi sebesar 0,02 M. Proses *degumming* dilakukan pada suhu 80 °C dalam waktu 40 menit. Proses *degumming* sangat bergantung pada konsentrasi larutan garam, suhu, dan waktu. Dalam penelitian ini, juga menggunakan larutan LiBr dengan konsentrasi 9,3 M dan memanaskan *silk fibroin*-LiBr dengan suhu 60°C selama 4 jam (Sah dan Pramanik, 2010).

2.6 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi merupakan laju penyerapan suatu fluida oleh adsorben dalam jangka waktu tertentu. Untuk menyelidiki proses adsorpsi, model kinetik yang berbeda digunakan untuk menggambarkan tingkat penyerapan adsorbat pada adsorben. Berikut ini adalah beberapa model kinetik yang umum digunakan.

2.6.1 Pseudo First Order

Model persamaan kinetika *pseudo first order* merujuk pada (Chang dkk, 2008) yang didasarkan terhadap bertambahnya adsorbat yang teradsorpsi pada padatan sebagai fungsi waktu, secara umum dinyatakan pada persamaan 2.1

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (2.1)$$

Dimana C_0 adalah konsentrasi awal adsorbat (mg/L) dan C_t adalah konsentrasi adsorbat pada waktu tertentu (mg/L). Sedangkan t adalah waktu adsorpsi (min) dan k_1 adalah konstanta laju adsorpsi (min^{-1}). Plot antara $\ln \frac{C_0}{C_t}$ vs t akan menghasilkan sebuah garis lurus untuk mendapatkan tingkat parameter. Parameter tersebut adalah koefisien korelasi (R^2).

2.6.2 Pseudo Second Order

Kinetika adsorpsi *pseudo second order* yang dikembangkan oleh Ho didasarkan terhadap laju adsorpsi pada fase padatan, yang dinyatakan dengan persamaan 2.2

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.2)$$

Dimana q_e ialah jumlah adsorbat yang terserap pada kesetimbangan (mg/g), q_t ialah jumlah adsorbat yang terserap pada waktu t (min) dan k_2 merupakan konstanta laju adsorpsi orde dua (menit^{-1}). Plot antara t/q_t vs t akan menghasilkan sebuah garis lurus untuk mendapatkan tingkat parameter. Parameter tersebut adalah koefisien korelasi (R^2), dengan $1/q_e$ dan $1/q_e^2 k_2$ sebagai *slope* dan intersep.

2.7 Adsorpsi Isotermal

Adsorpsi isotermal yaitu kurva yang menyatakan hubungan antara konsentrasi dari bahan adsorpsi pada temperatur yang tetap (isotermis). Terdapat empat tipe persamaan yang sering digunakan untuk menyatakan isotherm adsorpsi, yaitu persamaan langmuir, freundlich, dan persamaan gibbs (Tan dan Goenadi, 1991).

2.7.1 Langmuir

Pada tahun 1918, Langmuir menurunkan teori isotermal adsorpsi dengan menggunakan model sederhana berupa padatan yang mengadsorpsi fluida pada permukaannya. Model ini mendefinisikan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan homogen (Ramya dan Sudha, 2013). Secara umum, model persamaan langmuir dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.3)$$

Dimana q_e (mg/g) adalah konsentrasi adsorbat pada adsorben, C_e (mg/L) adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan, q_m dan K_L adalah konstanta langmuir yang berhubungan dengan kapasitas adsorpsi dan kecepatan adsorpsi. Ketika C_e/q_e diplotkan terhadap C_e akan menghasilkan garis linier dengan $1/q_m$ sebagai *slope* dan $1/q_m K_L$ sebagai intersep. Model persamaan langmuir, dapat dinyatakan dalam bentuk bilangan tak berdimensi yang biasa disebut sebagai parameter kesetimbangan. Parameter tersebut didefinisikan oleh Weber dan Chakkravorti (1974) dengan persamaan sebagai berikut:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.4)$$

Parameter R_L mengindikasikan bentuk isotermal sebagai berikut:

Tabel 2. 5 Parameter Kesetimbangan (R_L) (Rastogi dan Kandasubramanian, 2020)

Nilai R_L	Tipe Model Isotermal
$R_L > 1$	Tidak diharapkan
$R_L = 1$	Linier
$0 < R_L < 1$	Diharapkan
$R_L = 0$	Irreversibel

2.7.2 Freundlich

Isotermal freundlich adalah model persamaan yang paling sering digunakan karena dipandang lebih baik untuk menyatakan proses adsorpsi. Isotermal adsorpsi ini terjadi karena adanya interaksi secara fisik antara adsorbat dan permukaan adsorben. Isotermal freundlich merupakan persamaan yang terjadi pada sistem heterogen dan *multilayer* (Handayani dan Sulistiyono, 2009). Secara umum, model persamaan freundlich dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Dimana K_F dan n konstanta freundlich, dengan n sebagai indikator keberhasilan dalam proses adsorpsi, dan K_F ($\text{mg/g (L/mg)}^{1/n}$) didefinisikan sebagai kapasitas adsorpsi.

2.8 Uji Karakteristik

Berikut ini adalah uji karakteristik yang dibutuhkan dalam pembuatan bioadsorben:

2.8.1 Karakterisasi Gugus Fungsi

Spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk mendeteksi dan menganalisis hasil spektrumnya. Pengukuran FTIR bertujuan untuk mengetahui kandungan gugus fungsi dalam suatu senyawa dengan menggunakan daya tembus sinar inframerah terhadap ikatan gugus fungsi tersebut. Dimana hasil pembacaannya berupa grafik persentase (%) daya serapan suatu gugus fungsi pada panjang gelombang tertentu. Penemuan adanya gugus fungsi tersebut diidentifikasi dari puncak-puncak spesifik pada grafik tersebut yang kemudian direpresentasikan sesuai dengan klasifikasi jenis gugus sesuai dengan pada panjang gelombang.

2.8.2 Karakterisasi Morfologi Partikel

SEM adalah suatu tipe mikroskop elektron yang menggambarkan permukaan sampel melalui proses scan dengan menggunakan pancaran energi yang tinggi dari elektron. Pada SEM dilengkapi dengan mikroskop optik yang digunakan untuk mempelajari tekstur, topografi, dan sifat permukaan bubuk atau padatan dan karena ketajaman fokus dari alat SEM sehingga gambar yang dihasilkan memiliki kualitas

tiga dimensi yang pasti (West, 1999). Uji karakteristik dengan SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dan diameter partikel.

2.8.3 Karakterisasi Luas Permukaan Spesifik

Metode BET digunakan untuk penentuan specific surface area, ukuran, struktur, dan volume pori. Prinsip kerja BET didasarkan atas kemampuan sensor tekanan mengukur variasi tekanan proses yang dihasilkan pada adsorpsi dan desorpsi gas Nitrogen (N₂) saat kondisi temperatur nitrogen cair sebagai lapisan tunggal (monolayer). Metode adsorpsi gas yang dikemukakan oleh BET telah dikenal luas untuk mengidentifikasi porositas material. Hal penting yang dapat diketahui dari analisis material padatan menggunakan metode serapan gas N₂ adalah pola adsorpsi-desorpsi dan evaluasi distribusi ukuran pori serta luas permukaan spesifik material (Fatimah, 2014). Luas permukaan dapat ditentukan dari perbandingan volume/jumlah partikel teradsorpsi yang membentuk lapisan tunggal (V_m) seperti persamaan berikut:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_x}{(1-x)(1-x+C_x)} \quad (2.6)$$

Dimana $x = P/P_o$, P adalah tekanan gas yang teradsorpsi, P_o adalah tekanan gas yang membentuk *monolayer*, dan C adalah konstanta adsorpsi-desorpsi dimana $C = K_{\text{adsorpsi}}/K_{\text{desorpsi}}$ (Guido Busca, 2014).

2.9 Penelitian Terdahulu

Tabel 2. 6 Penelitian Terdahulu

No.	Nama Peneliti	Judul	Ringkasan	Hasil	Referensi
1.	Muhammad Usman Farooq	<i>Separation of Heavy Metals From Water Using Fibroin as Adsorbent</i>	Memisahkan sericin dari fibroin dengan proses <i>degumming</i> pada suhu 55-95°C. Analisis dilakukan dengan menggunakan persamaan <i>pseudo second order</i> .	Bioadsorben yang dihasilkan dapat menghilangkan lead, chromium, copper, dan cobalt	Farooq, 2013
2.	Nooshin Salman Tabrizi	<i>Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solutions by Silk Cocoon</i>	Memisahkan sericin dari fibroin <i>degumming</i> dengan merendamnya pada sodium carbonat selama 30 menit. Analisis dilakukan dengan menggunakan persamaan <i>pseudo second order</i> dan langmuir.	Bioadsorben yang dihasilkan dapat menghilangkan kristal violet dengan kapasitas adsorpsi sebesar 86,2 mg/g	Tabrizi, 2016
3.	Muhammad Raziq Rahimi Kooh	<i>Jackfruit seed as a sustainable adsorbent for the removal of Rhodamine B</i>	Biji nangka dipotong dadu dan dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 70°C. Kemudian dipotong hingga ukuran 355µm, sebelum disimpan dalam desikator. Analisis dilakukan dengan menggunakan persamaan langmuir dan Sips.	Bioadsorben yang dihasilkan dapat menghilangkan <i>rodhamine B</i> dengan kapasitas adsorpsi sebesar 37,9 mg/g	Kooh dkk, 2016

Tabel 2. 6 Penelitian Terdahulu (lanjutan)

No.	Nama Peneliti	Judul	Ringkasan	Hasil	Referensi
4.	Peng Song	<i>Preparation of Regenerated Silk Fibroin Film And Its Adsorbability to Azo Dyes</i>	Memisahkan sericin dari fibroin dengan proses <i>degumming</i> . Analisis dilakukan dengan menggunakan persamaan <i>pseudo second order</i> dan <i>langmuir</i> .	Bioadsorben yang dihasilkan dapat mendegradasi <i>acid yellow 11</i> , <i>naphthol orange</i> , dan <i>direct orange S</i> dengan kapasitas adsorpsi berturut-turut sebesar 59,71 mg/g, 48,72 mg/g, dan 34,78 mg/g	Song dkk, 2017
5.	Dwi I Hikmawati	Studi Perbandingan Kinerja Serbuk dan Arang Biji Salak Pondoh (<i>Salacca zalacca</i>) pada Adsorpsi Metilen Biru	Pembuatan adsorben dari limbah biji sirsak salak. Biji sirsak salak di treatment dengan pencucian, penggerusan menjadi serbuk, dan pemanasan didalam oven pada suhu 65°C	Bioadsorben yang dihasilkan dapat mendegradasi <i>methylene blue</i> dengan kapasitas adsorpsi sebesar 4,895 mg/g.	Hikmawati, 2018
6.	Mohammed El Marouani	<i>Application of raw and roasted date seeds for dyes removal from aqueous solution</i>	Pembuatan adsorben dari limbah biji sirsak kurma. Biji sirsak kurma di treatment dengan pencucian, penggerusan menjadi serbuk dicuci dan di oven pada suhu 60°C	Bioadsorben yang dihasilkan dapat mendegradasi <i>methylene blue</i> dan <i>methyl orange</i> .	El Marouani, 2018

Tabel 2. 6 Penelitian Terdahulu (lanjutan)

No.	Nama Peneliti	Judul	Ringkasan	Hasil	Referensi
7.	Anita Karunia Zustriani	Pengaruh Aktivasi Adsorben Biji Pepaya Terhadap Adsorpsiion Logam Besi (Fe) Dalam Air Limbah	Pembuatan adsorben dari limbah biji sirsak kurma. Biji sirsak kurma di treatment air bersih, kemudian dididihkan selama 8 jam untuk menghilangkan aril gelatin transparan. Serbuk biji pepaya kemudian di oven pada suhu 60°C selama 48 jam untuk menghilangkan lemak. Biji pepaya yang telah dikeringkan kemudian dihaluskan dan diayak. Serbuk biji pepaya (adsorben) disimpan ke dalam pengering dingin	Bioadsorben yang dihasilkan dapat mengadsorpsi Fe dengan kapasitas adsorpsi sebesar 55,8 %.	Zustriani, 2019
8.	Laura Campagnolo	<i>Silk Fibroin/Orange Peel Foam: An Efficient Biocomposite for Water Remediation</i>	Menggunakan limbah kulit jeruk sebagai adsorben dimodifikasi dengan <i>silk fibroin</i> .	Bioadsorben yang dihasilkan dapat mendegradasi <i>methylene blue</i> dengan kapasitas adsorpsi 113,8 mg/g	Campagnolo, 2019

Tabel 2. 6 Penelitian Terdahulu (lanjutan)

No.	Nama Peneliti	Judul	Ringkasan	Hasil	Referensi
9.	Chirag B Godiya	<i>Fibroin/Polyethyl enimine Functional Hydrogel for Metal Ion Adsorption and Upcycling Utilization</i>	Menggunakan adsorben berbasis low cost yang berasal dari <i>silk fibroin</i> - polyethilenimine.	Bioadsorben yang dihasilkan dapat mengadsorpsi ion logam berat diantaranya tembaga, timbal, cadmium, seng, nickel, dan perak dengan kapasitas adsorpsi sebesar, 163,9 mg/g, 185,2 mg/g, 169,5 mg/g, 125 mg/g, 140,8 mg/g, 200 mg/g.	Godiya dkk, 2019
10.	Shivani Rastogi	<i>Progressive trends in heavy metal ions and dyes adsorption using silk fibroin composites</i>	Memisahkan sericin dari fibroin dengan merendamnya pada air mendidih dengan suhu 115°C selama 3 jam. Analisis dilakukan dengan menggunakan persamaan <i>pseudo first and second order</i> dan <i>langmuir</i> .	Bioadsorben dapat mengadsorpsi <i>chromium, cadmium, thorium</i> dengan efisiensi sebesar 52,5 %, 81,1 %, dan 84,2 %.	Rastogi dkk, 2020