

# Bab 3

## Kesetimbangan Adsorpsi

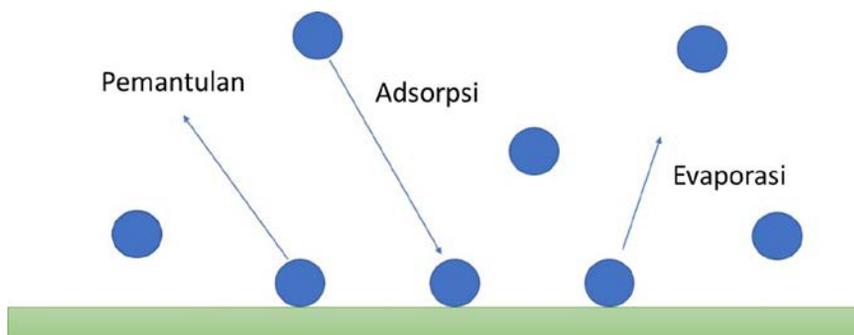
---

### 3.1. Pendahuluan

Analisis dan desain yang tepat dari proses adsorpsi membutuhkan kesetimbangan adsorpsi yang relevan sebagai salah satu informasi penting. Dalam kesetimbangan, hubungan tertentu berlaku antara konsentrasi zat terlarut dalam larutan dan pada keadaan teradsorpsi dalam suatu adsorben. Hubungan antara konsentrasi kesetimbangan dan jumlah zat yang terserap dalam padatan dalam suatu adsorpsi adalah fungsi dari suhu. Oleh karena itu, hubungan kesetimbangan adsorpsi pada suhu tertentu disebut sebagai isoterm adsorpsi. Beberapa isoterm adsorpsi yang awalnya digunakan untuk adsorpsi fasa gas dapat digunakan untuk menghubungkan kesetimbangan adsorpsi pada fasa cair.

### 3.2. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir adalah salah satu persamaan isotherm yang paling banyak digunakan untuk menggambarkan kondisi kesetimbangan pada adsorpsi fase cair. Persamaan isoterm Langmuir ini sangat populer digunakan karena bentuknya yang sederhana. Langmuir (1918) adalah orang pertama yang mengusulkan teori adsorpsi yang koheren ke permukaan datar berdasarkan sudut pandang kinetik. Pada teori ini tumbukan atom atau molekul pada plat datar dan penguapan molekul dari plat datar berlangsung secara terus menerus sehingga laju akumulasi sama dengan nol (Gambar 3.1).



**Gambar 3.1.** Skema penyerapan pada permukaan padat menurut Langmuir (Do, 1998)

Tiga asumsi dasar yang digunakan oleh Langmuir untuk mengembangkan persamaan isoterm adsorpsi adalah sebagai berikut (Do, 1998):

1. Permukaan padatan adalah homogen dengan energi adsorpsi konstan di semua situs aktif.
2. Adsorpsi di permukaan terlokalisasi, yaitu atom atau molekul yang teradsorpsi diadsorpsi di lokasi tertentu yang terlokalisasi.
3. Setiap situs adsorpsi yang aktif hanya dapat mengakomodasi satu molekul atau satu atom.

Berdasarkan asumsi-asumsi diatas dan sedikit modifikasi untuk penerapan pada proses adsorpsi fase cair, persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut:

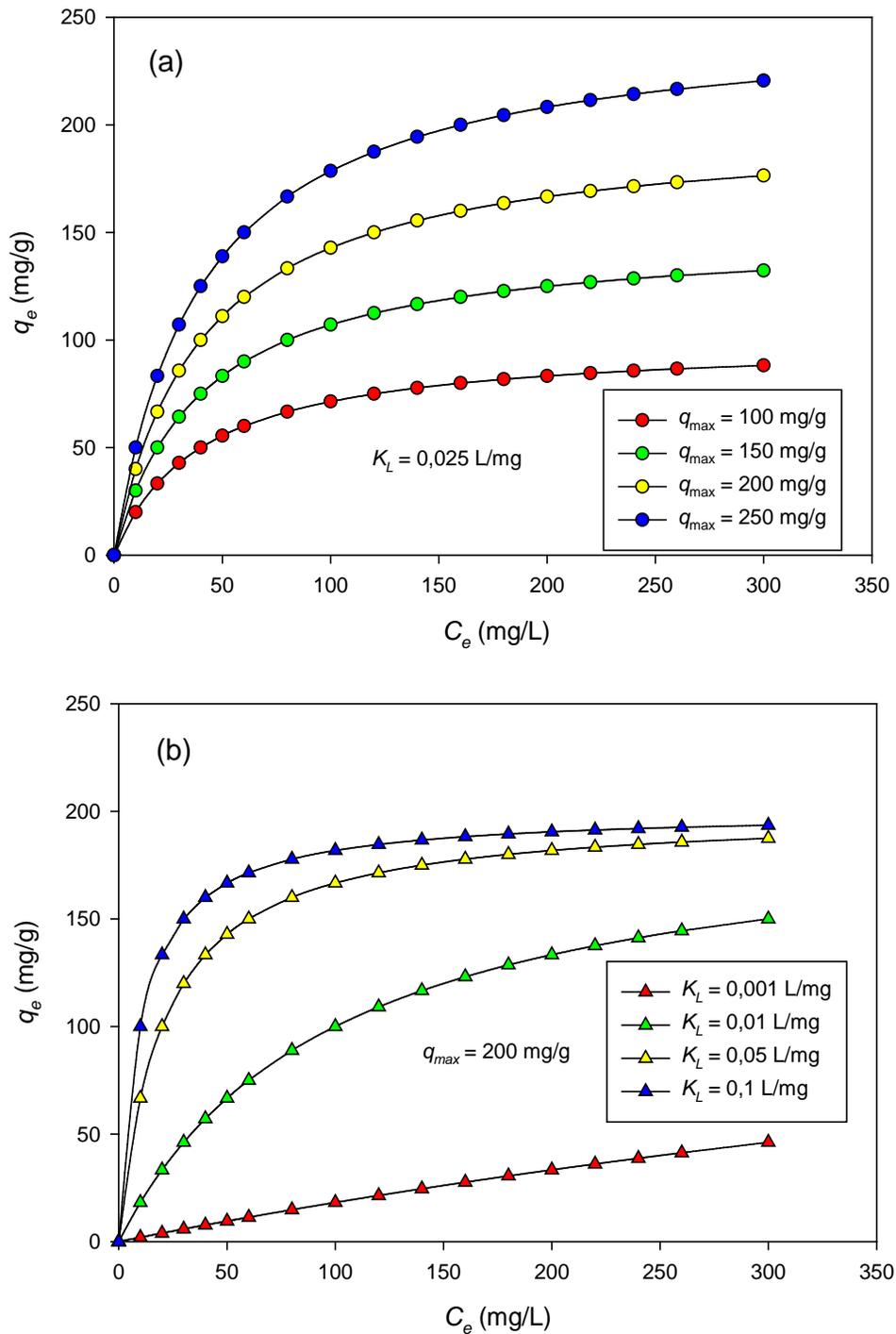
$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-1)$$

Parameter  $q_{\max}$  adalah kapasitas adsorpsi (mg/g) suatu adsorben terhadap suatu adsorbat tertentu. Parameter  $K_L$  (L/mg) adalah konstanta afinitas atau sering juga disebut konstanta Langmuir. Parameter  $K_L$  ini menyatakan seberapa kuat molekul adsorbat tertarik ke permukaan adsorben. Konsentrasi adsorbat dalam larutan pada keadaan setimbang dilambangkan dengan  $C_e$  (mg/L) dan jumlah adsorbat yang terserap adsorben pada kondisi kesetimbangan dinyatakan dengan simbol  $q_e$  (mg/g).

Secara teoritis, perilaku persamaan Langmuir dapat digambarkan pada Gambar 3.2. Gambar 3.2 (a) menampilkan plot teoritis persamaan Langmuir pada berbagai macam variasi parameter  $q_{\max}$  pada harga  $K_L$  0,025 L/mg. Gambar 3.2 (b) menampilkan plot teoritis persamaan Langmuir pada berbagai macam variasi parameter  $K_L$  pada harga  $q_{\max}$  200 mg/g. Semakin besar harga  $q_{\max}$  maka semakin besar jumlah adsorbat yang dapat terserap oleh adsorben (Gambar 3.2 (a)). Jika harga konstanta afinitas ( $K_L$ ) meningkat, permukaan adsorben lebih tertutupi oleh molekul-molekul adsorben sebagai akibat meningkatnya daya tarik molekul adsorbat ke permukaan adsorben (Gambar 3.2 (b)). Pada harga  $K_L$  yang sangat rendah, molekul adsorbat akan sulit terserap pada permukaan adsorben, dan kurva isoterm mendekati linear.

Salah satu keuntungan dari penggunaan persamaan Langmuir ini adalah persamaan ini mempunyai bentuk hukum Henry pada konsentrasi yang sangat rendah dan mempunyai bentuk kapasitas saturasi pada konsentrasi kesetimbangan yang sangat tinggi. Pada konsentrasi yang sangat rendah harga

$K_L C_e \ll 1$ , sehingga  $1 + K_L C_e \sim 1$ , maka persamaan (3-1) akan tereduksi menjadi  $q_e = q_{max} K_L C_e = H C_e$  (isoterm hukum Henry).



**Gambar 3.2.** Plot teoritis persamaan isoterm adsorpsi Langmuir

Pada kondisi ini, jumlah adsorbat yang terserap oleh adsorben akan meningkat secara linear dengan meningkatnya konsentrasi kesetimbangan  $C_e$ , dan fenomena ini sesuai dengan kondisi atau batasan yang diminta oleh termodinamika statistic. Pada konsentrasi kesetimbangan yang tinggi ( $K_L C_e \gg 1$ ), harga  $1 + K_L C_e \sim K_L C_e$  sehingga persamaan (3-1) berubah menjadi  $q_e = q_{\max}$ . Pada kondisi ini jumlah adsorbat yang terserap mencapai kapasitas saturasi, semua situs aktif dari adsorben tertutupi oleh molekul-molekul adsorbat, dan fenomena ini disebut sebagai monolayer coverage ( $q_e/q_{\max} = \theta = 1$ ).

Meskipun perkembangan komputer semakin maju, dan penyelesaian persamaan-persamaan non-linier dapat diselesaikan secara mudah dan cepat dengan bantuan berbagai macam aplikasi program komputer, namun, banyak peneliti yang masih menggunakan bentuk linier dari persamaan Langmuir untuk memperoleh nilai parameter  $q_{\max}$  dan  $K_L$  (Chen dan Pan, 2021; Egbosiuba dkk., 2021; Naushad dkk., 2021; Pavithra dkk., 2021; Singh dkk., 2021; Ullah dkk., 2021). Beberapa bentuk linier persamaan isotherm adsorpsi Langmuir adalah sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3-2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{K_L q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3-3)$$

$$q_e = q_{\max} - \left( \frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (3-4)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\max} - K_L q_e \quad (3-5)$$

Ciri-ciri esensial persamaan isotherm Langmuir direpresentasikan melalui konstanta tak berdimensi yang disebut parameter kesetimbangan,  $R_L$ , yang dapat diekspresikan dengan persamaan berikut

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3-6)$$

dimana  $C_o$  adalah konsentrasi zat terlarut awal dalam fase cair. Klasifikasi parameter  $R_L$  sebagai sifat adsorpsi adalah sebagai berikut: *favorable* - isotherm cembung ( $0 < R_L < 1$ ), isotherm cekung, *non-favorable* ( $R_L > 1$ ), linier ( $R_L = 1$ ) atau sangat *favorable* / non-reversibel ( $R_L = 0$ ). Pada kondisi nyata, jika data-

data percobaan kesetimbangan adsorpsi dapat diwakili oleh persamaan Langmuir, harga  $K_L$  selalu  $> 0$  (positif) dan harga  $R_L$  selalu di antara 0 dan 1, sehingga persamaan (3-6) sebetulnya tidak berguna.

Beberapa studi terbaru yang menggunakan persamaan Langmuir untuk mewakili data-data kesetimbangan adsorpsi dapat dilihat pada Tabel 3.1.

**Tabel 3.1.** Penerapan persamaan Langmuir pada berbagai sistem adsorpsi

Sistem	Persamaan Langmuir	Referensi
<i>Aspergillus niger</i> dan <i>Aspergillus flavus</i> – Cu(II) dan <i>reactive green 6</i>	Memenuhi	Saravanan dkk., 2021(a)
Cu <sub>2</sub> O nanopartikel – Cr(VI), rodamin B, metil merah	Memenuhi	Kangralkar dkk., 2021
Grafin dan zirkonia – arsen organik	Memenuhi	Zou dkk., 2021
Karbon aerogel dari kertas bekas – 2-klorofenol	Memenuhi	Pham dkk., 2021
Kitosan terfungsionalisasi - palladium, platina, dan ruthenium	Tidak memenuhi	Grad dkk., 2021
Komposit magnetic zeolitic imidazolate frameworks - arsen	Memenuhi	Huo dkk., 2021b
LDH/MOF – Cd(II) dan Pb(II)	Memenuhi	Soltani dkk., 2021a
<i>Multi-wall carbon nanotubes</i> (MWCNTs) termodifikasi – logam berat Cr(VI), Ni(II), Fe(II) dan Cd(II)	Memenuhi	Egboosiuba dkk., 2021
Serat silica termodifikasi – zat warna <i>acid fuchsine</i> dan <i>acid orange II</i>	Memenuhi	Soltani dkk., 2021b
ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) – Congo merah	Memenuhi	Cao dkk., 2021

### 3.3. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich adalah persamaan empiris yang banyak digunakan untuk mewakili isoterm adsorpsi dari berbagai macam sistem adsorpsi pada fase cair. Secara matematis persamaan isoterm Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3-7)$$

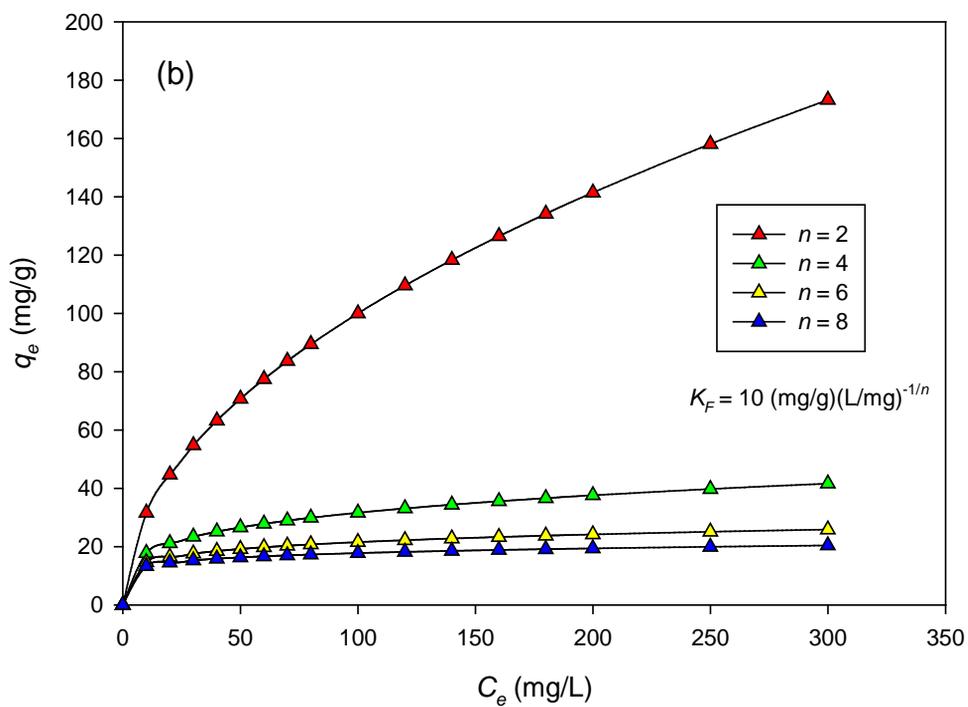
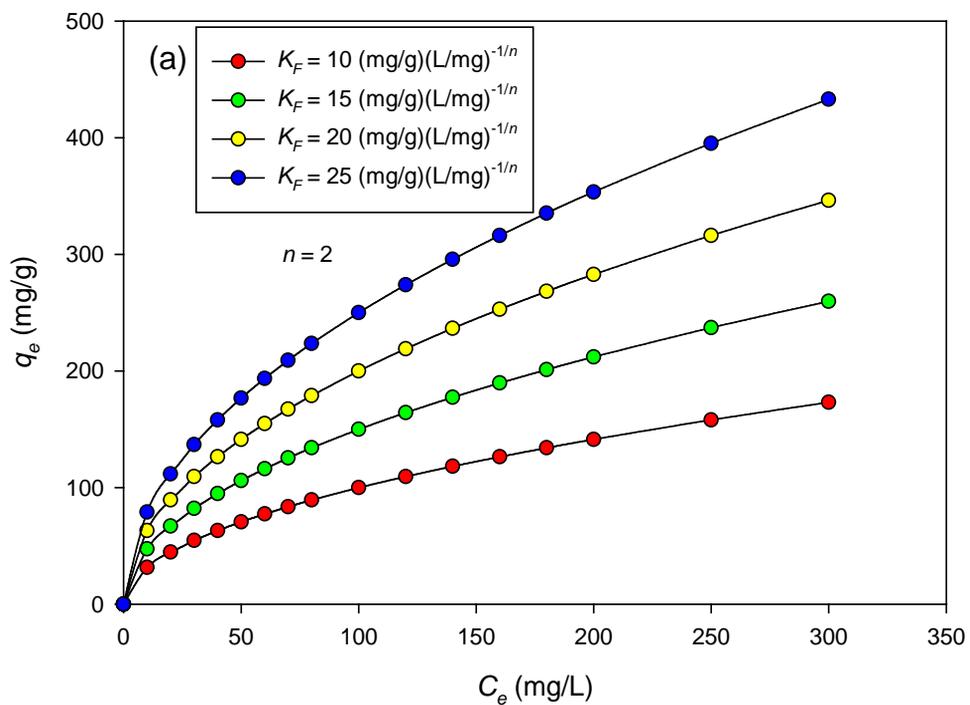
$K_F$  adalah parameter persamaan Freundlich yang mewakili kapasitas adsorpsi. Sedangkan parameter  $n$  adalah parameter yang mewakili keheterogenan suatu sistem adsorpsi. Semakin heterogen suatu sistem, semakin besar harga parameter  $n$ .

Plot teoritis yang menggambarkan persamaan isoterm Freundlich dapat dilihat pada Gambar 3.3. Persamaan Freundlich ini tidak dapat menggambarkan isoterm adsorpsi dengan baik pada konsentrasi larutan yang rendah seperti terlihat pada Gambar 3.3. Hal ini dikarenakan persamaan Freundlich tidak mempunyai bentuk hukum Henry. Kelemahan yang lain dari persamaan Freundlich ini adalah tidak adanya kapasitas saturasi, jumlah adsorbat yang terserap akan selalu meningkat dengan meningkatnya konsentrasi kesetimbangan (Gambar 3.3), titik jenuh adsorben tidak akan pernah tercapai. Hal ini bertentangan dengan kondisi adsorpsi yang sesungguhnya. Karena tidak adanya bentuk persamaan Henry pada konsentrasi yang rendah dan kapasitas saturasi pada konsentrasi tinggi, persamaan Freundlich ini hanya berlaku untuk rentang konsentrasi yang tidak terlalu luas.

Seperti persamaan Langmuir, bentuk linear (persamaan 3-8) persamaan Freundlich masih sangat sering digunakan untuk menentukan parameter  $K_F$  dan  $n$  dari data-data percobaan adsorpsi (Chen dan Pan, 2021; Egbosiuba dkk., 2021; Naushad dkk., 2021; Pavithra dkk., 2021; Singh dkk., 2021; Ullah dkk., 2021).

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (3-8)$$

Persamaan Freundlich sangat populer digunakan untuk menggambarkan isoterm adsorpsi berbagai macam polutan pada berbagai macam adsorben (Tabel 3.2).



Gambar 3.3. Plot teoritis persamaan isoterm adsorpsi Freundlich

**Tabel 3.2.** Penerapan persamaan Freundlich pada berbagai sistem adsorpsi

<b>Sistem</b>	<b>Persamaan Freundlich</b>	<b>Referensi</b>
Aerogel gellan gum/grafin oksida – metilen biru	Memenuhi	Cai dkk., 2021
Ag@ZIF-67 – metil oranye dan minosiklin	Memenuhi	Saghir dan Xiao, 2021
Biochar ampas tebu - sulfamethoxazole	Memenuhi	Prasannamedha dkk., 2021
Grafit oksida – titanium dioksida - tetrasiklin	Memenuhi	Wang dkk., 2021b
Komposit hidrogel Kitosan/kulit jeruk – Cr(VI) dan Cu(II)	Memenuhi	Pavithra dkk., 2021
Maghnite - benzodiazepine	Memenuhi	Laouameur dkk., 2021
Nano-komposit – Cu(II)	Memenuhi	Danesh dkk., 2021
<i>Ulva prolifera</i> biochar - ofloxacin	Memenuhi	Yang dkk., 2021
ZnAl/biochar – asetaminofen, ketoprofen dan ibuprofen	Memenuhi	Moreno-Pérez dkk., 2021
ZnBDC/CSC – metil oranye	Memenuhi	Niu dkk., 2021

### **3.4. Persamaan isoterm adsorpsi Dubinin Radushkevich**

Salah satu persamaan isoterm yang paling banyak digunakan dalam karakterisasi struktur pori dan deskripsi proses pengisian mikropori pada adsorben mikropori adalah persamaan Dubinin-Radushkevich (DR). Persamaan DR memiliki bentuk umum seragam yang berlaku untuk sebagian besar adsorbat (Ismadji dan Bhatia, 2001) dan dinyatakan dalam persamaan matematika berikut ini:

$$q_e = q_{\max} \exp\left(-\left(\frac{RT \ln(C_e / C_s)}{\beta E_o}\right)^2\right) \quad (3-9)$$

Parameter  $q_{\max}$  adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), parameter  $\beta$  dan  $E_o$  (Joule/mol) masing-masing menyatakan koefisien afinitas dan karakteristik energi. Simbol  $R$ ,  $T$ ,  $C_e$ , dan  $C_s$  masing-masing menyatakan tetapan gas ideal (Joule/mol K), suhu (K), konsentrasi kesetimbangan (mg/L), dan kelarutan adsorbat dalam pelarut (mg/L). Harga parameter  $\beta$  tidak tergantung suhu dan porositas adsorben. Uap benzene biasanya digunakan sebagai standar ( $\beta = 1$ ). Nilai parameter  $\beta$  untuk beberapa senyawa lain dapat dilihat pada Tabel 3.3.

**Tabel 3.3.** Nilai parameter koefisien afinitas  $\beta$  untuk beberapa senyawa (Bansal dan Goyal, 2005)

Senyawa	$\beta$	Senyawa	$\beta$	Senyawa	$\beta$
Amonia	0,28	Etil klorida	0,76	<i>n</i> -butana	0,90
Asam asetat	0,97	Etil eter	1,09	<i>n</i> -heksana	1,35
Aseton	0,88	Metanol	0,40	<i>n</i> -heptana	1,59
Benzen	1,00	Metil bromida	0,57	<i>n</i> -pentana	1,12
Dikloro metana	0,66	Metil klorida	0,56	sikloheksana	1,04
Etanol	0,61	Kloroform	0,86	toluen	1,25

Koefisien afinitas  $\beta$  dipengaruhi oleh sifat-sifat adsorbat seperti ukuran dan bentuk adsorbat, titik didih, dan sifat-sifat kimia lainnya. Nilai koefisien afinitas dapat dikorelasikan dengan sifat fisik molekul seperti *molecular parachor*, volume cairan molar, dan polarisasi molar (Ismadji dan Bhatia, 2001). Berdasarkan data polarisasi molar dari Wood (1992), Ismadji dan Bhatia (2001) mengembangkan suatu persamaan linear untuk menghitung koefisien afinitas  $\beta$  beberapa senyawa ester

$$\beta = 0,1302 + 0,0353 P_e \quad (3-10)$$

$P_e$  adalah polarisasi molar yang dapat dihitung dari persamaan berikut ini:

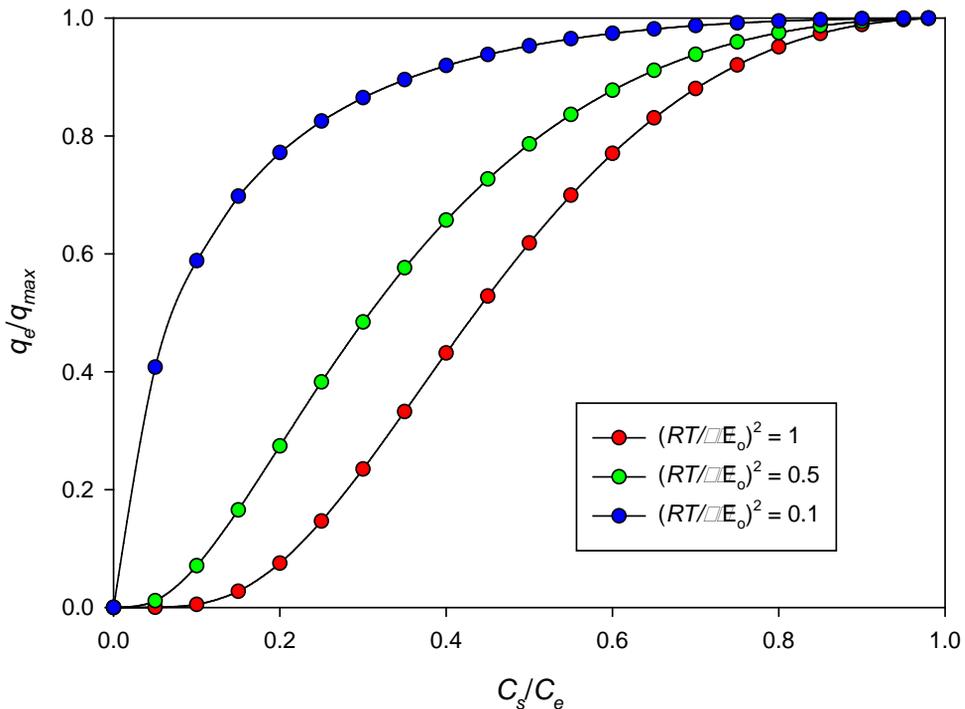
$$P_e = \left[ \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right] \frac{M}{\rho} \quad (3-11)$$

$M$  adalah berat molekul senyawa,  $\rho$  adalah densitas zat cair, dan  $n_D$  adalah indeks refraktif.

Studi teoritis tentang potensi adsorpsi antara molekul tunggal dan pori-pori model telah menunjukkan bahwa energi karakteristik,  $E_o$ , adalah fungsi dari struktur mikropori karbon aktif, dan secara empiris terkait dengan dimensi pori dan dapat dinyatakan oleh persamaan berikut ini

$$E_o = k/H \quad (3-12)$$

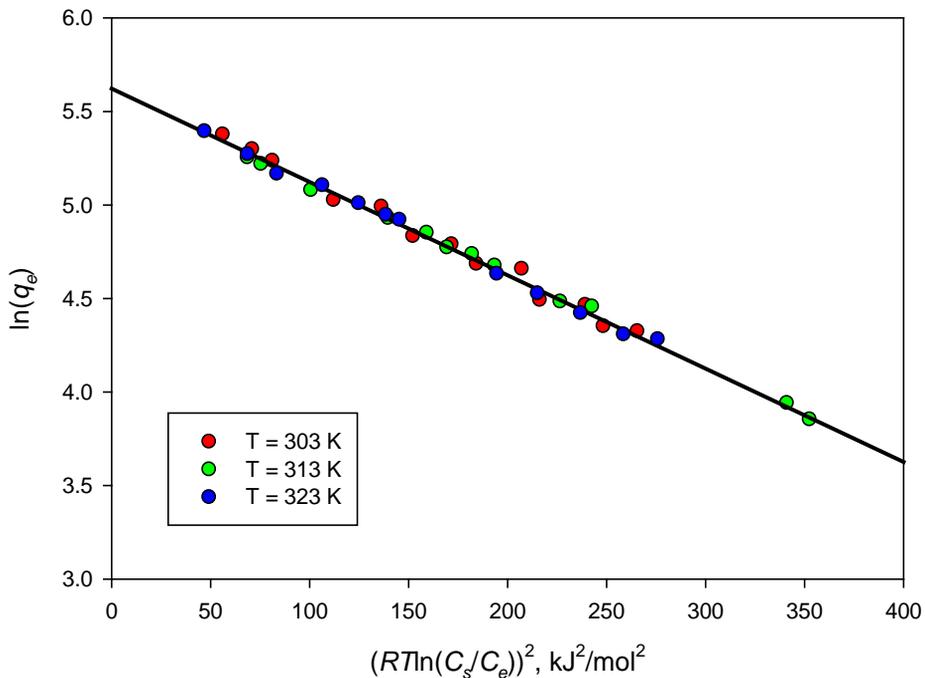
$k$  adalah karakteristik koefisien ( $\approx 24$  kJ/nm.mol) dan  $H$  adalah lebar celah pori. Plot teoritis persamaan DR dapat dilihat pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Plot teoritis persamaan DR sebagai fungsi  $\beta E_o$ .

Gambar 3.4 jelas menunjukkan bahwa energi karakteristik memainkan peran penting, dengan meningkatnya energi karakteristik, adsorbat yang terserap pada permukaan adsorben menjadi lebih tinggi karena interaksi yang lebih kuat

antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben. Dapat atau tidaknya persamaan DR mewakili data hasil percobaan dapat diketahui melalui kurva karakteristik. Kurva karakteristik ( $\ln q_e$  vs  $A^2$  dimana  $A = RT \ln (C_s/C_e)$ ) ini merupakan plot dari semua data percobaan pada berbagai suhu, jika persamaan DR dapat merepresentasikan data percobaan maka plot semua data yang ada akan berada di sekitar garis lurus seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.5.



**Gambar 3.5.** Kurva karateristik dari persamaan DR

Penerapan persamaan DR untuk adsorpsi fase cair lebih jarang dilakukan karena kompleksitas yang terkait dengan faktor lain seperti pH dan kesetimbangan ionik yang melekat dalam sistem tersebut. Selain itu, interaksi pelarut-zat terlarut sering membuat larutan menjadi non-ideal. Karena persamaan DR dikembangkan untuk adsorben yang mempunyai karakteristik mikropori seperti karbon aktif, penggunaan persamaan ini untuk mewakili isoterm adsorpsi sistem lain sering memberikan hasil yang kurang memuaskan (Tatarchuk dkk., 2021; Villen-Guzman dkk., 2021; Yilmaz dan Sahan, 2021).

### 3.5. Persamaan Temkin

Persamaan isoterm adsorpsi Temkin dikembangkan untuk adsorpsi kimia (adsorpsi gas hidrogen pada permukaan elektroda platina dalam larutan

asam). Model Temkin mengasumsikan bahwa adsorpsi adalah proses *multi-layer* (Temkin dan Pyzhev, 1940). Persamaan Temkin mempunyai bentuk matematika sebagai berikut:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (3-13)$$

Dimana  $A_T$  (L/mg) dan  $b_T$  (J/mol) adalah konstanta Temkin. Persamaan Temkin ini mirip persamaan Freundlich, tidak mempunyai hukum Henry untuk konsentrasi rendah dan kapasitas saturasi untuk konsentrasi tinggi. Nilai konsentrasi adsorbat yang sangat tinggi dan rendah dalam fasa cair diabaikan oleh persamaan Temkin. Persamaan Temkin ini juga banyak digunakan untuk menggambarkan isoterm adsorpsi pada fase cair (Fang dkk., 2021; Ghosh dkk., 2021a; Maamoun dkk., 2021; Nasrullah dkk., 2021; Renita dkk., 2021; Singh dkk., 2021; Yadav dkk., 2021). Pada sebagian besar adsorpsi senyawa berbahaya pada banyak adsorbn, isoterm Temkin tidak mampu merepresentasikan data kesetimbangan adsorpsi. Hal ini disebabkan karena isoterm Temkin adalah model empiris dan tidak memiliki basis fundamental.

### 3.6. Brunauer-Emmet-Teller (BET)

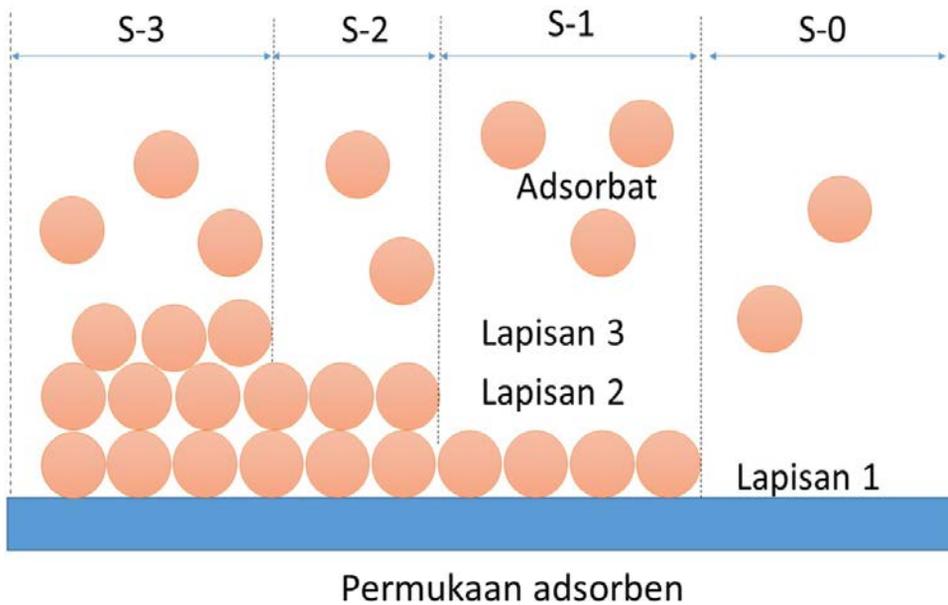
Asumsi dasar teori BET adalah bahwa isoterm Langmuir dapat diterapkan pada setiap lapisan adsorpsi. Teori tersebut menyatakan bahwa lapisan pertama molekul yang teradsorpsi bertindak sebagai dasar untuk adsorpsi molekul pada lapisan kedua, yang pada gilirannya juga akan bertindak sebagai dasar untuk lapisan ketiga, dan seterusnya, sehingga konsep lokalisasi dipertahankan di semua lapisan (Gambar 3.6). Lebih lanjut, gaya interaksi antara molekul yang teradsorpsi juga diabaikan, seperti pada pengembangan persamaan Langmuir. Secara umum, konsep teori BET merupakan pengembangan dari Langmuir.

Pada teori BET ini laju adsorpsi pada setiap lapisan sama dengan laju desorpsi dari lapisan itu. Dengan menggunakan pendekatan serupa, laju penguapan dari  $(n + 1)$  lapisan harus sama dengan laju adsorpsi ke lapisan  $n$ . Volume zat terlarut yang teradsorpsi pada permukaan datar yang ditutupi oleh satu lapisan molekul adalah fraksi yang ditempati oleh satu lapisan molekul dikalikan dengan cakupan lapisan tunggal. Karena teori yang diajukan

memungkinkan adanya lapisan tak hingga di atas permukaan datar, jumlah yang teradsorpsi harus tak terhingga bila konsentrasi zat terlarut sama dengan kelarutan zat terlarut. Berdasarkan konsep tersebut persamaan BET untuk fase cair dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{BC_e}{(C_s^* - C_e)\left(1 + (B-1)\left(C_e/C_s^*\right)\right)} \quad (3-14)$$

Parameter  $B$  dan  $C_s^*$  masing-masing menyatakan energi adsorpsi dan konsentrasi jenuh dari adsorbat.



**Gambar 3.6.** Mekanisme adsorpsi berdasarkan model BET

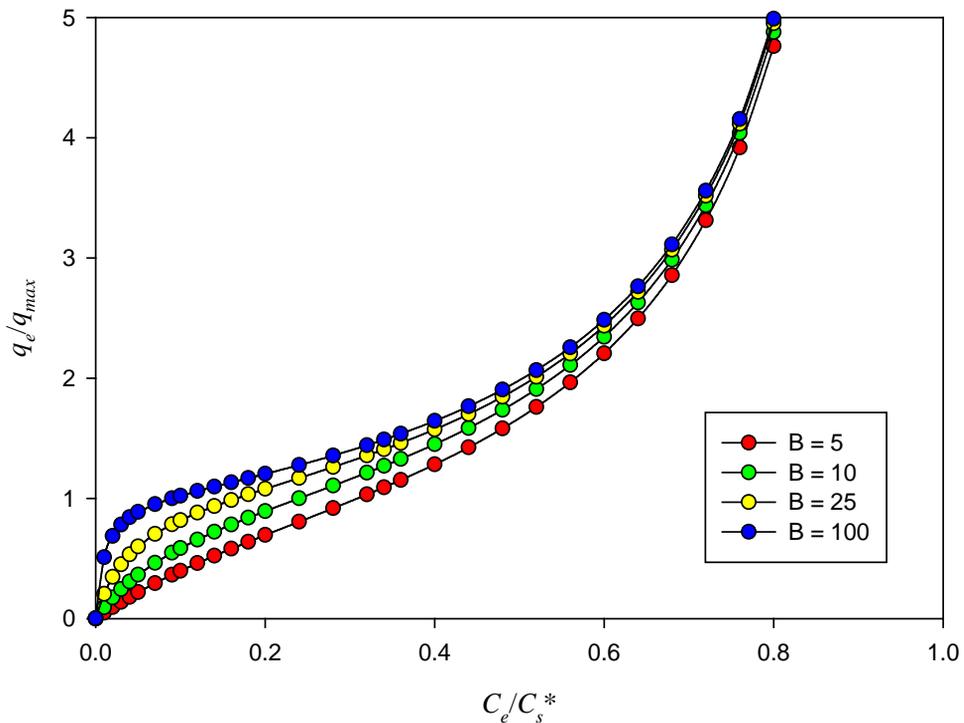
Gambar 3.7 menunjukkan plot persamaan BET,  $q_e/q_{\max}$  versus konsentrasi tereduksi ( $C_e/C_s^*$ ) pada berbagai variasi parameter  $B$ . Gambar 3.7 dengan jelas menunjukkan bahwa bentuk multilayer dari plot BET dicapai pada nilai  $B$  yang tinggi dan konveksitas isoterm meningkat menuju konsentrasi zat terlarut yang rendah. Jika  $B$  dan ( $C_e/C_s^*$ ) sangat tinggi, persamaan BET dapat disederhanakan dalam bentuk berikut ini:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{1}{1 - C_e/C_s^*} \quad (3-15)$$

Parameter  $B$  berhubungan dengan energi adsorpsi (Do, 1998) dan dapat didefinisikan sebagai

$$B = \exp\left(\frac{E_A - E_L}{RT}\right) \quad (3-16)$$

Dimana  $E_A$  adalah kalor adsorpsi di lapisan pertama dan  $E_L$  adalah kalor likuifaksi di lapisan berikutnya. Kalor adsorpsi pada lapisan pertama lebih besar dari kalor likuifaksi (Do, 1998), oleh karena itu nilai parameter  $B$  biasanya sangat besar.



**Gambar 3.7.** Plot teoritis persamaan BET untuk fase cair

Persamaan BET sangat berguna untuk menjelaskan data adsorpsi pada permukaan nonporous dan makropori (Peñafiel dkk., 2021), namun persamaan tersebut seringkali kehilangan keefektifannya dalam kasus adsorpsi pada adsorben mikropori seperti karbon aktif (Peñafiel dkk., 2021; Spessato dkk., 2021). Dalam kasus karbon aktif, yang secara energetik dan struktural tidak homogen, asumsi teori BET tidak terpenuhi sama sekali. Oleh karena itu, tidak

mengerankan bahwa plot BET menyimpang dari garis linear, bahkan di daerah penerapan persamaan BET.

### 3.7. Persamaan isoterm adsorpsi tiga parameter

Dalam beberapa kasus model isoterm dua parameter yang ada kurang dapat mengkorelasikan data eksperimen adsorpsi dengan baik, oleh karena itu diperlukan penambahan lebih banyak parameter atau modifikasi model isoterm yang ada. Saat ini terdapat beberapa model isotherm dengan tiga parameter seperti Sips, Toth, dan Redlich-Peterson.

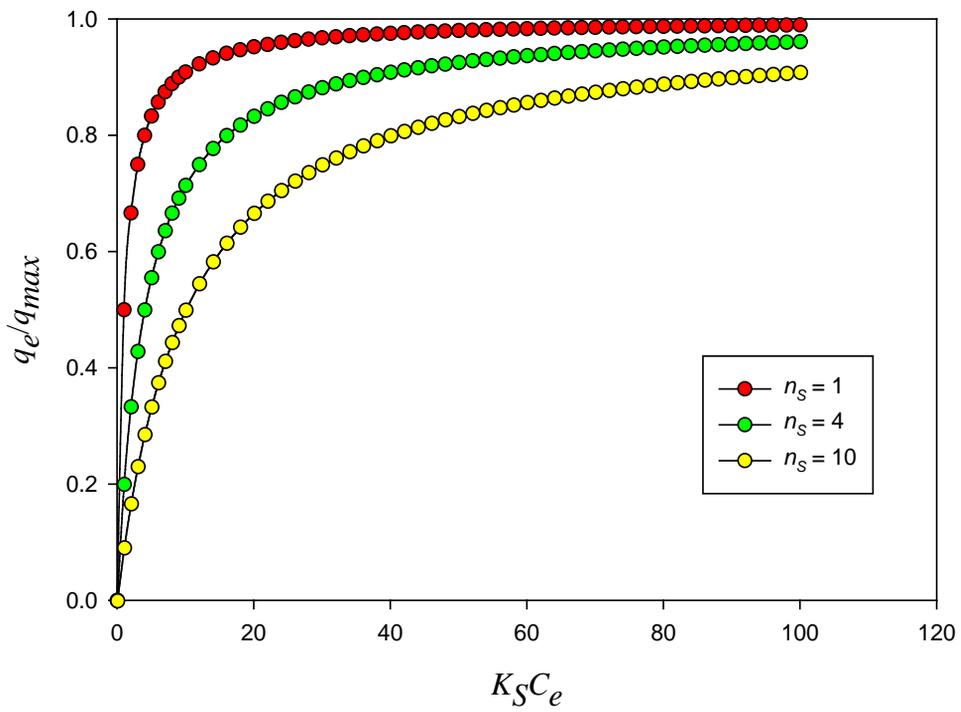
#### 3.7.1. Isoterm Sips

Isoterm Sips juga dikenal sebagai Langmuir-Freundlich diusulkan oleh Sips pada tahun 1948. Persamaan ini memiliki bentuk yang mirip dengan model Langmuir dan Freundlich. Perbaikan persamaan ini adalah memiliki kapasitas saturasi terbatas pada konsentrasi yang cukup tinggi.

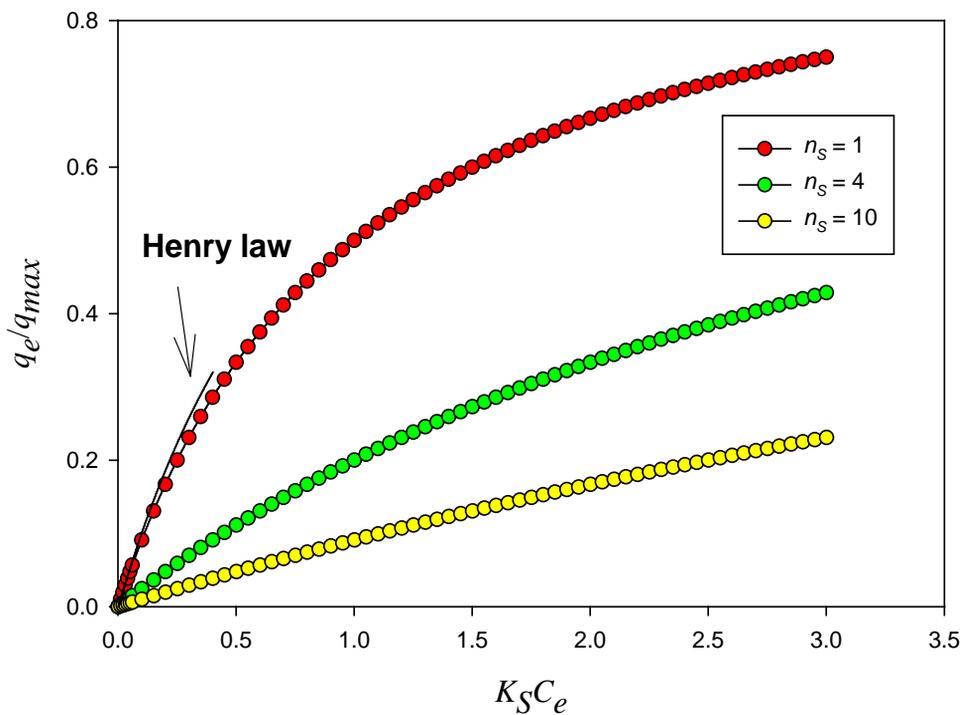
$$q_e = q_{\max} \frac{(K_S C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_s}} \quad (3-17)$$

Parameter  $K_S$  mewakili afinitas adsorpsi, sedangkan parameter  $n_S$  dianggap sebagai parameter yang mencirikan heterogenitas sistem. Heterogenitas dapat berasal dari adsorben atau zat terlarut atau kombinasi keduanya. Jika sistem homogen ( $n_S = 1$ ), Persamaan 3-17 menjadi isoterm Langmuir (Persamaan 3-1).

Perilaku isoterm Sips sebagai fungsi dari  $n_S$  digambarkan pada Gambar 3.8. Karena isoterm Sips adalah perbaikan model Freundlich, perilakunya sama dengan persamaan Freundlich kecuali bahwa persamaan Sips memiliki batas saturasi ketika konsentrasinya cukup tinggi (Do, 1998). Sedangkan perilaku persamaan Sips pada konsentrasi yang rendah digambarkan pada Gambar 3.9. Gambar 3.9 dengan jelas menunjukkan bahwa model Sips masih memiliki kelemahan utama yaitu tidak adanya hukum Henry pada konsentrasi yang sangat rendah, sehingga persamaan ini tidak dapat mewakili dengan sempurna data-data adsorpsi pada konsentrasi rendah.



Gambar 3.8. Plot teoritis persamaan isotherm adsorpsi Sips



Gambar 3.9. Perilaku persamaan Sips pada konsentrasi rendah

Persamaan Sips merupakan persamaan adsorpsi tiga parameter yang cukup populer. Beberapa peneliti yang menggunakan persamaan Sips untuk mengkorelasikan data-data percobaan adsorpsi mereka adalah sebagai berikut:

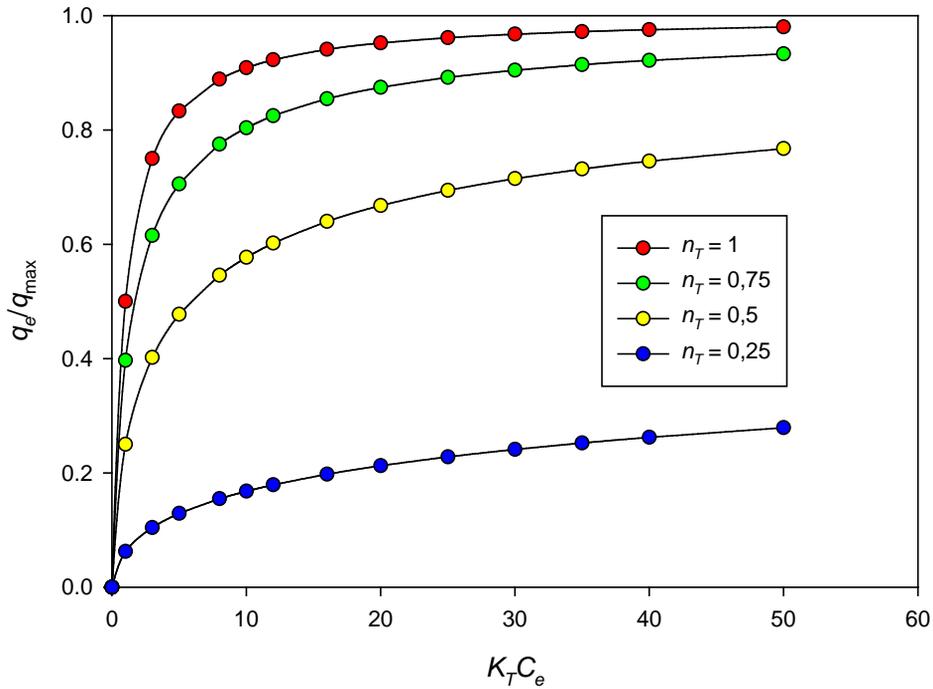
- Komposit kitosan – DB18C6 (dibenzo-18-crown-6-ether) untuk menyerap platina, paladium dan rutenium (Grad dkk., 2021).
- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+}$  (Vivas dan Cho, 2021).
- Arang tulang – As (Alkurdi dkk., 2021).
- kulit kedelai yang dimodifikasi - kalium diklofenak (de Souza dkk., 2021).
- La-doped Zn/Fe-layered double hydroxide (LDH) – tetrasiklin (Zaher dkk., 2021).
- Nanoribbon  $\text{TiO}_2$  (B) yang didoping besi – As(III) (Sarkar dan Paul, 2021).
- $\text{ZIF-8@SnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Ni(II)}$  (Roudbari dkk., 2021).
- Karbon aktif – ibuprofen, ketoprofen, paracetamol (Streit dkk., 2021).
- $\text{TiO}_2@\text{MMTNS/CMC/CS}$  hidrogel - metil biru (Wang dkk., 2020).

### 3.7.2. Model Toth

Persamaan Toth adalah model isoterm tiga parameter, yang populer digunakan untuk mendeskripsikan data adsorpsi fasa gas. Persamaan empiris ini memiliki hukum Henry yang benar untuk konsentrasi rendah dan kapasitas saturasi untuk konsentrasi tinggi. Bentuk matematika persamaan isoterm Toth adalah sebagai berikut

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{K_T C_e}{\left[1 + (K_T C_e)^{n_T}\right]^{1/n_T}} \quad (3-18)$$

Parameter  $K_T$  adalah afinitas adsorpsi, dan  $n_T$  adalah parameter yang mewakili heterogenitas sistem. Kedua parameter ini mempunyai nilai khusus untuk tiap pasangan adsorbat-adsorben. Berbeda dengan persamaan Freundlich atau Sips, parameter  $n_T$  biasanya bernilai kurang dari satu. Jika parameter ini menyimpang lebih jauh dari satu, sistem dikatakan lebih heterogen. Jika nilai parameter ini sama dengan 1, persamaan Toth tereduksi menjadi isoterm Langmuir. Secara teoritis perilaku parameter  $n_T$  terhadap unjuk kerja persamaan Toth dapat dilihat pada Gambar 3.10.



**Gambar 3.10.** Plot teoritis persamaan isoterm adsorpsi Toth

Menjadi model tiga parameter, persamaan Toth dapat menggambarkan dengan baik banyak data adsorpsi fasa cair (Gamal dkk., 2021; Georgin dkk., 2021; Kumar dkk., 2021; Saravanan dkk., 2021; Sarkar dan Paul, 2021).

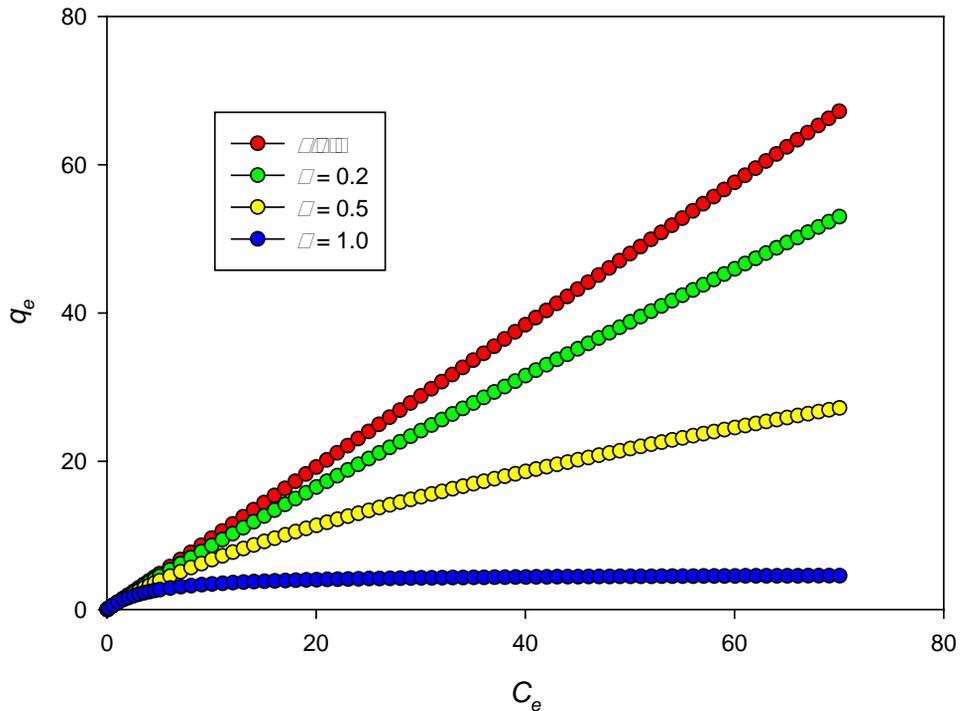
### 3.7.3. Isoterm Redlich–Peterson (R–P)

Persamaan tiga parameter lain yang mampu mewakili kesetimbangan adsorpsi pada rentang konsentrasi yang luas adalah isoterm R-P. Persamaan isoterm R-P mempunyai bentuk matematika sebagai berikut:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (3-19)$$

$K_R$ ,  $a_R$ , dan  $\beta$  adalah afinitas adsorpsi, parameter konstanta, dan parameter yang mencirikan heterogenitas sistem. Isoterm ini menggabungkan kedua karakteristik Langmuir dan Freundlich menjadi satu persamaan. Isoterm R-P tereduksi menjadi isoterm linier pada cakupan permukaan rendah dan isoterm

Langmuir ketika  $\beta$  sama dengan 1. Pengaruh parameter  $\beta$  pada perilaku isoterm adsorpsi diberikan pada Gambar 3.11.



**Gambar 3.11.** Plot teoritis persamaan isoterm adsorpsi R-P

Persamaan ini cukup populer untuk menggambarkan isoterm adsorpsi berbagai macam polutan pada berbagai macam adsorben (Ahammad dkk., 2021; Bachmann dkk., 2021; Pashaei-Fakhri dkk., 2021; Jorge Gonçalves dkk., 2021; Lopes dkk., 2021).