

Bab 5

Termodinamika Adsorpsi

Sejumlah besar studi tentang adsorpsi disamping membahas kesetimbangan dan kinetika juga membahas tentang termodinamika adsorpsi. Parameter-parameter termodinamika yang dipelajari pada proses adsorpsi adalah perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°), perubahan entalpi (ΔH°), dan perubahan entropi (ΔS°). Biasanya ketiga parameter termodinamika tersebut dihubungkan satu dengan yang lainnya melalui persamaan:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (5-1)$$

Persamaan (5-1) dikenal sebagai persamaan Gibbs – Helmholtz. Ketiga parameter pada persamaan (5-1) adalah *state function* sehingga parameter-parameter ini hanya tergantung pada keadaan awal dan akhir dari proses adsorpsi (Chen dkk., 2021).

Persamaan van't Hoff menghubungkan ΔG° dengan perubahan konstanta kesetimbangan sebagai fungsi suhu menurut persamaan berikut:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (5-2)$$

Substitusi persamaan (2) ke persamaan (1) akan diperoleh

$$\ln(K_e^\circ) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5-3)$$

Dengan menggunakan regresi linear antara $\ln(K_e^\circ)$ vs $1/T$ akan diperoleh parameter ΔH° dan ΔS° . Untuk mendapatkan harga parameter-parameter termodinamika adsorpsi dengan persamaan (5-1) dan (5-3) tidak terlalu sulit, yang menjadi permasalahan adalah penentuan harga K_e° (Lima dkk., 2019). Perhitungan parameter termodinamika secara akurat bergantung pada ketepatan penentuan konstanta kesetimbangan K_e° . Beberapa hal yang harus diperhatikan untuk mendapatkan parameter termodinamika secara betul dan akurat adalah sebagai berikut (Tran dkk., 2017):

- Konstanta kesetimbangan (K_e°) harus tidak berdimensi.
- Koefisien regresi linier (R^2) dari persamaan van't Hoff harus tinggi.

- Konsentrasi adsorbat yang digunakan dalam studi kesetimbangan adsorpsi harus rendah atau tinggi.
- Suhu yang digunakan untuk menghitung parameter termodinamika harus dalam satuan Kelvin (K), bukan derajat Celsius.

5.1. Kesalahan penentuan harga konstanta kesetimbangan K_e^o

Berbagai macam metode untuk menentukan harga K_e^o telah tersedia di banyak literatur, meskipun metode-metode ini dirasa tidak tepat digunakan untuk menentukan harga konstanta kesetimbangan adsorpsi. Metode yang paling banyak digunakan untuk menentukan harga K_e^o adalah

$$K_e^o = \frac{q_e}{c_e} \quad (5-4)$$

Dari persamaan (5-2) dapat dilihat bahwa K_e^o adalah variabel tidak berdimensi. Sedangkan harga K_e^o jika dihitung dengan persamaan (5-4) mempunyai dimensi L/mg. Cukup banyak penelitian yang menggunakan persamaan (5-4) untuk menghitung parameter-parameter termodinamika sistem adsorpsi (Cuccarese dkk., 2021; Daradmare dkk., 2021; Nasrullah dkk., 2021; Perovskiy dkk., 2021; Rambabu dkk., 2021; Reyes-Ledezma dkk., 2020; Saravanan dkk., 2021; Shobier dkk., 2020). Beberapa peneliti (Khosravi dkk., 2018; Tran dkk., 2017; Wang dkk., 2016) melakukan sedikit modifikasi agar persamaan (5-4) menjadi tidak berdimensi:

$$K_e^o = \frac{q_e m}{c_e V} \quad (5-5)$$

Dimana m adalah massa larutan dan V adalah volume larutan.

Pendekatan lain yang sering digunakan untuk menentukan harga konstanta kesetimbangan yaitu dengan menggunakan persamaan

$$K_c = \frac{C_{ad}}{c_e} \quad (5-6)$$

Di mana C_{ad} adalah jumlah adsorbat yang terserap pada adsorben pada keadaan setimbang (mg/L) (Ahad dkk., 2021; Ghosh dkk., 2021b; Taha dkk., 2021). Persamaan (5-6) tidak memberikan harga konstanta kesetimbangan yang betul karena harga yang diperoleh dari persamaan (5-6) bukan harga konstanta kesetimbangan. Di samping menggunakan persamaan (5-4) dan (5-6) konstanta

Langmuir yang menyatakan afinitas adsorpsi K_L (L/mg) juga sering digunakan untuk menentukan parameter-parameter termodinamika suatu system adsorpsi (Akar dkk., 2021).

Tran dkk. (2017) merekomendasikan bahwa harga konstanta kesetimbangan K_e^o dapat dinyatakan dengan suatu parameter yang tidak berdimensi dengan mengalikan konstanta afinitas Langmuir (K_L) dengan 55,5 dan kemudian mengalikan kembali dengan faktor 1000.

$$K_e^o = 55,5 \times 1000 \times K_L \quad (5-7)$$

Secara matematika, persamaan (5-7) juga kurang tepat, karena secara teoritis adalah suatu hal yang tidak mungkin untuk mengalikan suatu parameter yang mempunyai satuan dengan suatu angka untuk menjadi suatu bilangan tidak berdimensi. Hal yang sama juga disarankan oleh Tran dkk. (2017) untuk menghitung konstanta kesetimbangan berdasarkan konstanta Freundlich (K_F). Untuk merubah suatu parameter dari suatu persamaan kesetimbangan adsorpsi menjadi konstanta kesetimbangan K_e^o bukanlah suatu permasalahan matematika biasa yang merubah parameter yang mempunyai dimensi menjadi konstanta tidak berdimensi. Yang harus diingat adalah setiap parameter dari persamaan isoterm adsorpsi mempunyai arti fisik, arti fisik atau kimia apa yang akan diberikan oleh parameter-parameter termodinamika yang diturunkan dari parameter-parameter isoterm adsorpsi terutama isoterm yang dikembangkan secara empiris. Persamaan (5-7) dan turunannya cukup banyak digunakan untuk menentukan besaran-besaran termodinamika dari suatu sistem adsorpsi (Pashaei-Fakhri dkk., 2021).

Chen dkk. (2021) mengembangkan perhitungan parameter termodinamika dari konstanta kesetimbangan adsorpsi. Sebagai langkah awal penurunan mereka berpedoman pada persamaan (5-4) yang mereka sebut sebagai koefisien distribusi. Mereka mengasumsikan proses adsorpsi sebagai suatu reaksi kimia yang reversibel



dimana B menyatakan produk, dan m , n , p , dan q adalah stokiometri reaksi. Berdasarkan persamaan (5-8) mereka memperoleh persamaan kesetimbangan sebagai berikut:

$$K^\theta = K(C^\theta)^{n-q} (q^\theta)^{m-p} \quad (5-9)$$

Berdasarkan persamaan (5-9) mereka menurunkan harga konstanta kesetimbangan menjadi tidak berdimensi berdasarkan persamaan isotherm adsorpsi: Linier, Freundlich, Langmuir, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Radke-Prausnitz, Khan, Frumkin, Flory-Huggins, Temkin, BET, dan Dubinin-Radushkevich. Seperti yang telah disebutkan diatas bahwa setiap parameter dari setiap persamaan mempunyai arti fisik yang berbeda-beda. Meskipun dengan konsep dari persamaan (5-9) dapat diturunkan konstanta kesetimbangan dari berbagai macam persamaan isotherm adsorpsi, namun arti fisik apa yang akan diberikan oleh parameter-parameter termodinamika yang diperoleh harus menjadi pertimbangan utama.

Lima dkk. (2019) secara komprehensif membahas kesalahan-kesalahan yang banyak dilakukan oleh peneliti dalam menentukan konstanta kesetimbangan yang digunakan pada persamaan van't Hoff (persamaan (5-2)). Kesalahan dalam penentuan atau perhitungan konstanta kesetimbangan K_e^o akan menyebabkan harga perubahan energi Gibbs yang diperoleh menjadi tidak mempunyai arti. Hal ini terjadi pada sebagian besar publikasi ilmiah yang membahas termodinamika adsorpsi. Kopinke dkk. (2018) memberikan komentar dan menunjukkan berbagai kesalahan yang dilakukan oleh Tran dkk (2017) dalam mengusulkan berbagai macam persamaan untuk menghitung konstanta kesetimbangan K_e^o . Poin penting yang diberikan oleh Kopinke dkk. (2018) serta Lima dkk. (2019) adalah perhitungan konstanta kesetimbangan tidak bisa dilakukan dengan melakukan manipulasi matematika dengan membawa parameter yang mempunyai satuan menjadi parameter yang tidak berdimensi. Arti fisik apa yang akan diberikan oleh parameter-parameter termodinamika yang diperoleh merupakan hal utama yang harus diselesaikan.

5.2. Konsep dasar penurunan konstanta kesetimbangan adsorpsi

Lima dkk. (2019) menurunkan persamaan konstanta kesetimbangan K_e^o berdasarkan konsep potensial kimia suatu kesetimbangan antara adsorbat dan adsorben sebagai berikut:



Potensial kimia (μ) untuk setiap komponen dalam sistem kesetimbangan adsorpsi pada persamaan (5-10) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\mu_{adsorben} = \mu_{adsorben}^o + RT \ln \frac{[adsorben_{(s)}]}{[adsorben_{(s)}]^o} \quad (5-11)$$

$$\mu_{adsorbat} = \mu_{adsorbat}^o + RT \ln \frac{[adsorbat]}{[adsorbat]^o} \quad (5-12)$$

$$\mu_{adsorben-adsorbat} = \mu_{adsorben-adsorbat}^o + RT \ln \frac{[adsorben-adsorbat_{(s)}]}{[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o} \quad (5-13)$$

μ^o adalah potensial kimia standar, sedangkan $[adsorben_{(s)}]^o$, $[adsorbat]^o$, dan $[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o$ masing-masing adalah konsentrasi standar adsorben, adsorbat, dan adsorben-adsorbat. Berdasarkan definisi IUPAC, konsentrasi standar ini adalah 1 mol/L. Berdasarkan konsep potensial kimia, energi bebas Gibbs untuk proses adsorpsi dapat dituliskan dengan persamaan (5-14)

$$\Delta G_{ad} = \mu_{adsorben-adsorbat} - (\mu_{adsorben} + \mu_{adsorbat}) \quad (5-14)$$

Substitusi persamaan (5-11), (5-12), dan (5-13) ke persamaan (5-14) akan diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\Delta G_{ad} = \mu_{adsorben-adsorbat}^o - (\mu_{adsorben}^o + \mu_{adsorbat}^o) + RT \ln K \quad (5-15)$$

Dimana

$$K = \frac{\frac{[adsorben-adsorbat_{(s)}]}{[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o}}{\frac{[adsorben_{(s)}]}{[adsorben_{(s)}]^o} \frac{[adsorbat]}{[adsorbat]^o}} \quad (5-16)$$

Jika

$$\Delta G_{ad}^o = \mu_{adsorben-adsorbat}^o - (\mu_{adsorben}^o + \mu_{adsorbat}^o) \quad (5-17)$$

Sehingga persamaan (5-15) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad}^o + RT \ln K \quad (5-18)$$

Pada kondisi kesetimbangan $\Delta G_{ad} = 0$, maka

$$\Delta G_{ad}^o = -RT \ln K \quad (5-19)$$

Kesetimbangan pada proses adsorpsi adalah kesetimbangan heterogen, dimana adsorbat berada dalam fase fluida dan adsorben berada dalam fase padat. Biasanya konsentrasi pada fase padat ([adsorben] dan [adsorben-adsorbat]) adalah konstan. Karena volume fase padat tidak berubah selama proses adsorpsi berlangsung. Berdasar fenomena tersebut maka persamaan (5-16) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{K \frac{[adsorben_{(s)}]}{[adsorben_{(s)}]^o}}{\frac{[adsorben-adsorbat_{(s)}]}{[adsorben-adsorbat_{(s)}]^o}} = \frac{[adsorbat]^o}{[adsorbat]} \quad (5-20)$$

Konstanta K dikalikan dan dibagi dengan suatu konstan akan menghasilkan konstanta baru K_e .

$$K_e = \frac{[adsorbat]^o}{[adsorbat]} \quad (5-21)$$

K_e adalah konstanta kesetimbangan untuk larutan ideal. Adsorpsi adsorbat pada permukaan adsorben adalah proses yang non ideal, sehingga konstanta kesetimbangan harus dinyatakan dalam *activity* atau aktivitas, bukan konsentrasi.

$$Aktivitas_{adsorbat} = [adsorbat].\gamma \quad (5-22)$$

Dimana $[adsorbat]$ adalah konsentrasi molar adsorbat (mol/L); dan γ adalah koefisien aktivitas dari adsorbat (tidak berdimensi). Sehingga persamaan (5-21) berubah menjadi:

$$K_e^o = \frac{[adsorbat]^o}{\gamma[adsorbat]} = \frac{K_e}{\gamma} \quad (5-23)$$

Sehingga persamaan van't Hoff berubah menjadi:

$$\ln \frac{K_e}{\gamma} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (5-24)$$

Lima dkk. (2019) menyarankan parameter K_e bisa diwakili oleh parameter K_L persamaan Langmuir. Sehingga persamaan (5-24) dapat ditulis

$$\ln \frac{K_L}{\gamma} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (5-25)$$

Persamaan Langmuir dikembangkan berdasarkan prinsip kesetimbangan kinetika reaksi, dimana laju adsorpsi molekul gas di permukaan adsorben sama dengan laju desorpsi molekul gas dari permukaan adsorben, konsep ini secara teoritis sesuai dengan persamaan (5-10), namun hal yang perlu diperhatikan adalah K_L/γ masih mempunyai dimensi yaitu L/mg. Meskipun secara matematis dan fundamental penurunan persamaan (5-24) adalah betul, namun penyetaraan parameter K_e dengan K_L dirasa kurang tepat. Jalan masih cukup panjang untuk dapat menghitung konstanta kesetimbangan adsorpsi K_e/γ yang secara teoritis dan praktis merupakan besaran yang tidak berdimensi.