

Bab 4

Kinetika Adsorpsi

Memprediksi kecepatan penyerapan suatu polutan dalam sistem padat/cair adalah salah satu faktor terpenting untuk desain sistem adsorpsi yang efektif. Banyak upaya telah dilakukan untuk merumuskan ekspresi matematika umum, yang akan mampu menggambarkan secara memadai kinetika adsorpsi dalam sistem tersebut. Tetapi, kemajuan dalam pengembangan model matematika kinetika adsorpsi belum memberikan hasil yang terlalu memuaskan jika dibandingkan dengan pengembangan pada bidang kesetimbangan adsorpsi. Hal ini dikarenakan fenomena kinetika adsorpsi jauh lebih rumit daripada fenomena pada kesetimbangan adsorpsi (Plazinski dkk., 2009).

Fenomena adsorpsi yang terjadi dari suatu adsorbat pada suatu adsorben secara garis besar dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Perpindahan adsorbat dari dalam cairan menuju ke permukaan film dari cairan yang mengelilingi adsorben.
2. Difusi dari adsorbat pada film menuju ke permukaan adsorben.
3. Difusi dari adsorbat pada cairan yang mengisi pori-pori adsorben dan sepanjang dinding pori (difusi intrapartikel).
4. Adsorpsi molekul-molekul adsorbat pada permukaan dinding pori-pori adsorben.

Sedangkan fenomena desorpsi adalah kebalikan dari proses adsorpsi. Laju kecepatan adsorpsi dan desorpsi secara keseluruhan utamanya dikendalikan salah satu atau kombinasi dari fenomena-fenomena tersebut di atas (Plazinski dkk., 2009). Pada sebagian besar proses adsorpsi dilakukan pengadukan secara mekanis sehingga perpindahan adsorbat dari cairan menuju ke permukaan film bukan faktor yang mengendalikan proses adsorpsi. Dari fenomena ke 2 sampai ke 4, yang paling banyak digunakan oleh para peneliti untuk mengembangkan persamaan matematika kinetika adsorpsi adalah fenomena ke 4 yang lebih dikenal dengan 'reaksi permukaan'. Beberapa persamaan kinetika adsorpsi yang digunakan untuk mewakili data-data kinetika adsorpsi fase cair dijelaskan pada sub-bab berikut ini.

4.1. Model kinetika Langmuir

Model kinetika Langmuir merupakan model kinetika yang pertama kali dikembangkan berdasarkan konsep reaksi permukaan. Model ini dikembangkan oleh Langmuir (1918) untuk penyerapan gas pada permukaan kaca, mika, dan platina, dan saat ini seperti model-model pada kesetimbangan adsorpsi, model ini juga diaplikasikan untuk adsorpsi pada fase cair. Model kinetika Langmuir mempunyai bentuk matematis sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a C(q_m - q_t) - k_d q_t \quad (4-1)$$

q_t adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t , k_a dan k_d adalah konstanta yang berhubungan dengan isoterm adsorpsi dan desorpsi, q_m adalah kapasitas *monolayer*, C adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan. Jika kondisi kesetimbangan tercapai, $dq_t/dt = 0$, persamaan (4-1) berubah menjadi (3-1). Berbeda dengan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir (persamaan (3-1)), persamaan (4-1) jarang digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi pada fase cair.

4.2. Persamaan orde-satu semu

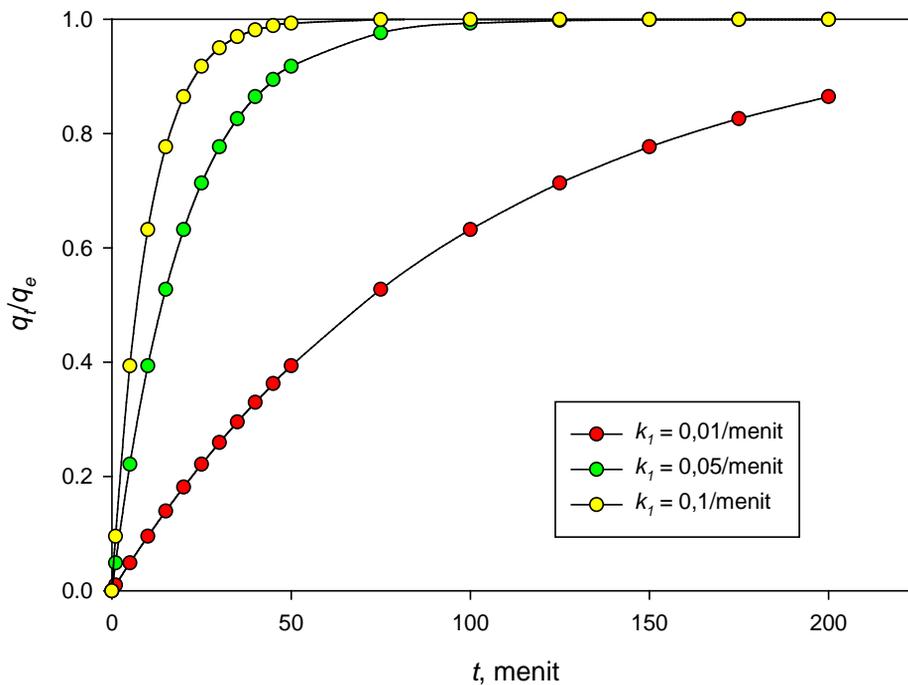
Pada akhir abad ke-19, Lagergren mengembangkan persamaan empiris untuk kinetika adsorpsi asam okalat dan malonat pada arang (Plazinski dkk., 2009). Persamaan ini, yang disebut persamaan orde-satu semu atau persamaan Lagergren, dan merupakan persamaan yang paling awal yang dapat menggambarkan laju adsorpsi dalam sistem fase cair. Interpretasi teoritis persamaan orde-satu semu memiliki kesamaan asumsi bahwa proses penyerapan secara keseluruhan dikendalikan oleh laju proses adsorpsi/desorpsi yang diasumsikan sama dengan reaksi kimia pada permukaan adsorben. Persamaan orde-satu semu merupakan persamaan yang sangat populer untuk menggambarkan kinetika adsorpsi berbagai macam sistem. Bentuk turunan dari persamaan orde-satu semu adalah sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4-2)$$

Pada saat $t = 0$, $q_t = 0$, dan pada saat $t = t$, $q_t = q_t$. Berdasarkan kondisi batas tersebut, integrasi persamaan (4-2) akan menghasilkan

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4-3)$$

Parameter q_e menyatakan jumlah adsorbat yang terserap adsorben pada kondisi kesetimbangan, dan parameter k_1 merupakan faktor skala waktu yang menyatakan seberapa cepat sistem mencapai kesetimbangan. Plot teoritis pengaruh parameter k_1 terhadap waktu tercapainya kesetimbangan dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Plot teoritis persamaan orde-satu semu

Dari Gambar 4.1 dapat dilihat semakin besar harga k_1 semakin cepat sistem mencapai kondisi setimbang. Harga k_1 dapat bergantung dan tidak tergantung pada kondisi operasi yang digunakan. Pada banyak kasus, konstanta k_1 dapat dipengaruhi oleh konsentrasi awal larutan dan suhu. Konsentrasi awal adsorbat memberikan pengaruh yang signifikan terhadap waktu kesetimbangan. Semakin tinggi konsentrasi awal, semakin lama waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kesetimbangan (Laysandra dkk., 2018).

4.3. Persamaan orde-dua semu

Kinetika orde-dua semu biasanya dikaitkan dengan situasi ketika laju proses adsorpsi/desorpsi langsung mengontrol keseluruhan kinetika adsorpsi (diasumsikan seperti reaksi kimia). Persamaan matematika yang dapat menggambarkan fenomena tersebut pertama kali dikembangkan oleh Blanchard dkk. (1984) untuk menggambarkan kinetika adsorpsi logam berat pada zeolit alam. Pada model tersebut diasumsikan bahwa laju reaksi pertukaran ion pada permukaan bertanggung jawab terhadap kinetika penghilangan, dan orde reaksi untuk reaksi tersebut adalah 2 terhadap jumlah situs adsorpsi yang tersedia untuk pertukaran ion.

Persamaan kinetika orde-dua semu dapat ditulis dalam bentuk persamaan diferensial sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4-4)$$

Dimana k_2 adalah konstanta persamaan kinetika orde-dua semu yang juga merupakan faktor skala waktu. Integrasi persamaan (4-4) diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (4-5)$$

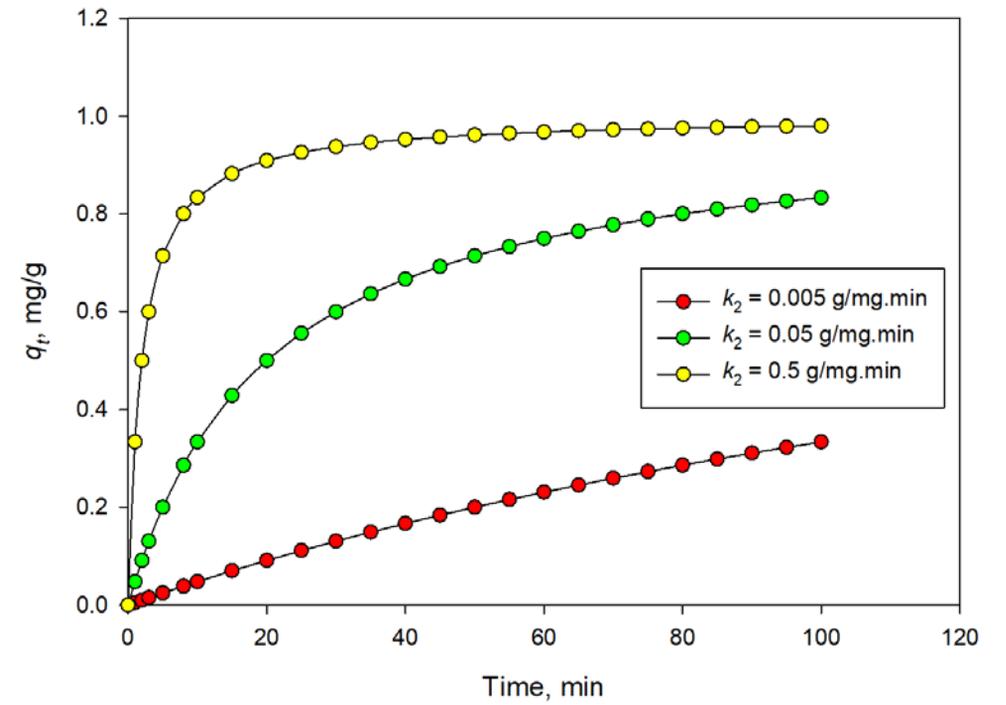
q_e dan k_2 biasanya diperoleh dengan menggunakan regresi non-linear dengan menggunakan berbagai macam program komersial yang tersedia. Namun jika program regresi non-linear tidak tersedia, persamaan (4-5) dapat juga dinyatakan dalam bentuk linear sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4-6)$$

Harga parameter q_e dan k_2 diperoleh dari slop dan intersep dari plot antara t/q_t vs t .

Penggunaan secara intensif persamaan orde-dua semu untuk mewakili kinetika adsorpsi berbagai macam system adsorpsi menunjukkan bahwa nilai k_2 sangat dipengaruhi oleh kondisi operasi yang digunakan. Pada banyak sistem, harga parameter k_2 sangat dipengaruhi oleh konsentrasi awal larutan. Harga

parameter k_2 ini akan turun dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan. Fenomena ini menunjukkan bahwa parameter k_2 merupakan suatu faktor skala waktu. Semakin besar harga parameter k_2 maka waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi kesetimbangan makin cepat. Secara teoritis, pengaruh parameter k_2 terhadap waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kondisi setimbang dapat dilihat pada Gambar 4.2 berikut ini:



Gambar 4.2. Plot teoritis persamaan orde-dua semu

Dalam banyak kasus, persamaan orde-dua semu dapat menggambarkan kinetika adsorpsi lebih baik dibandingkan dengan persamaan orde-satu semu.

Pengaruh suhu terhadap nilai parameter k_2 telah kami pelajari pada beberapa sistem adsorpsi (Kurniawan dkk., 2011; Soetaredjo dkk., 2017; Soetardji dkk., 2015; Suwandi dkk., 2012). Jika adsorpsi fisika yang mengontrol, nilai parameter k_2 akan menurun dengan meningkatnya suhu. Waktu yang dibutuhkan oleh sistem untuk mencapai kesetimbangan akan lebih lama. Jika adsorpsi kimia yang mengontrol, nilai parameter k_2 akan bertambah besar dengan meningkatnya suhu, dan waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan akan makin singkat dengan meningkatnya suhu adsorpsi.

4.4. Persamaan Elovich

Persamaan Elovich adalah persamaan laju reaksi, yang dikembangkan oleh Roginsky dan Zeldovich pada tahun 1934 (Plazinski dkk., 2009) untuk menggambarkan kinetika adsorpsi karbon monoksida pada mangan dioksida. Bentuk matematika persamaan Elovich adalah sebagai berikut:

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt) \quad (4-7)$$

A dan B adalah konstanta persamaan Elovich. Karena bentuknya yang sederhana, persamaan ini juga cukup populer digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi berbagai macam polutan pada berbagai macam adsorben (Alkurdi dkk., 2021; Andreas dkk., 2021; Fang dkk., 2021; Maaloul dkk., 2021; Pashaei-Fakhri dkk., 2021; Soares dkk., 2021).

Persamaan (4-7) sering dihubungkan dengan linearitas data percobaan berdasarkan plot q_t sebagai fungsi dari $\ln(t + 1/AB)$. Jika nilai AB yang dipilih betul, maka data percobaan akan memberikan garis lurus. Jika nilai AB jauh lebih besar dari 1, plot q_t sebagai fungsi dari $\ln(t + 1/AB)$ juga akan memberikan garis lurus. Salah satu kelemahan dari persamaan Elovich adalah penyimpangan fenomena fisik pada waktu adsorpsi yang lama. Hal ini terjadi karena persamaan Elovich mengabaikan laju desorpsi yang terjadi secara bersamaan. Sehingga persamaan Elovich hanya cocok diterapkan pada saat-saat awal proses adsorpsi berlangsung.

4.5. Model difusi intrapartikel

Persamaan kinetik untuk difusi intrapartikel ini didasarkan pada model dari Weber dan Morris (1963) tentang adsorpsi senyawa aromatik sederhana pada karbon aktif. Hasil percobaan yang mereka lakukan menunjukkan konsentrasi adsorbat adalah fungsi linear dari akar dua waktu kontak ($t^{1/2}$)

$$q_t = K_D \sqrt{t} + I \quad (4-8)$$

Dimana K_D adalah konstanta laju difusi intrapartikel, dan I adalah suatu konstanta. Persamaan difusi intrapartikel ini juga cukup populer digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi pada fase cair (Andreas dkk., 2021; Fang dkk., 2021).