

Bab 1

Pendahuluan

Proses adsorpsi adalah suatu proses pemisahan suatu komponen dari pelarut dengan menggunakan suatu padatan berpori. Fenomena adsorpsi telah dikenal umat manusia untuk waktu yang sangat lama, dan saat ini semakin banyak digunakan untuk melakukan pemisahan berbagai macam produk dengan tujuan mendapatkan kemurnian yang diinginkan. Penerapan proses adsorpsi pertama kali dilakukan oleh orang Mesir pada tahun 1550 Sebelum Masehi, yaitu penggunaan arang untuk tujuan pengobatan untuk mengadsorpsi bau dari luka yang membusuk dari usus. Pada tahun 460 Sebelum Masehi, orang-orang Fenisia (anggota dari orang Semit yang mendiami Fenisia kuno dan koloninya) menggunakan arang untuk memurnikan air minum. Penggunaan teknik adsorpsi pada skala industri pertama kalinya dilakukan pada tahun 1794 yaitu untuk penyerapan warna dari sirup gula (Dabrowski, 2001). Saat ini, pada skala industri proses adsorpsi banyak digunakan untuk proses-proses sebagai berikut:

- Pemisahan dan pemurnian campuran gas atau cairan, produk-produk kimia, isomer, udara,
- Penyerapan air untuk mengeringkan gas dan cairan,
- Penyerapan zat pengotor dari berbagai macam produk kimia,
- Pengolahan air dan air limbah,
- Pemulihan senyawa kimia dari gas pembuangan industri,
- Penyerapan warna (β -karoten) pada industri minyak goreng,
- dan lain-lain.

Kunci keberhasilan suatu proses adsorpsi terletak pada pemilihan penyerap (adsorben) yang tepat. Adsorben yang digunakan dalam suatu proses adsorpsi harus memiliki luas permukaan spesifik dan volume pori yang cukup besar. Pada umumnya, kemampuan adsorpsi suatu adsorben akan meningkat dengan meningkatnya luas permukaan spesifik dan volume pori. Berbagai macam adsorben baik berbahan baku dari alam maupun buatan telah dikembangkan untuk mendapatkan suatu adsorben yang mempunyai kemampuan penyerapan dan efisiensi pemisahan yang tinggi. Adsorben-adsorben yang telah dipelajari ini dibuat dengan bahan baku dari limbah pertanian hingga material maju. Pembahasan lengkap jenis-jenis adsorben yang telah dikembangkan dan digunakan untuk berbagai macam proses adsorpsi disajikan, khususnya pada Bab 2.

Analisis isoterm adsorpsi sangat penting untuk desain suatu sistem adsorpsi. Isoterm adsorpsi menjelaskan bagaimana molekul adsorbat berinteraksi dengan permukaan adsorben pada kondisi kesetimbangan (Laysandra dkk., 2017). Pada umumnya, isoterm adsorpsi dinyatakan dengan persamaan-persamaan matematika yang mempunyai 2 atau 3 parameter. Sebagian persamaan isoterm adsorpsi dikembangkan secara empiris dan sebagian lagi dikembangkan melalui pendekatan termodinamika atau lainnya. Pembahasan lengkap berbagai macam persamaan isoterm adsorpsi disajikan pada Bab 3.

Memprediksi laju adsorpsi suatu senyawa dalam sebuah sistem padat/larutan adalah salah satu faktor penting untuk desain suatu sistem adsorpsi yang efektif. Banyak upaya telah dilakukan untuk merumuskan suatu ekspresi persamaan matematika yang dapat berlaku umum dan mampu menggambarkan kinetika adsorpsi dalam sistem padat/larutan secara memadai. Kemajuan dalam bidang ini tampaknya dibatasi oleh fakta bahwa deskripsi kinetika adsorpsi adalah masalah yang jauh lebih rumit daripada uraian teoretis tentang kesetimbangan adsorpsi (Plazinski dkk., 2009). Secara umum pengembangan model kinetika adsorpsi didasarkan pada dua pendekatan utama: kinetika antarmuka (*interfacial kinetics*) dan kinetika yang digerakkan oleh difusi (*diffusion-driven kinetics*). Pembahasan secara lengkap beberapa model kinetika adsorpsi disajikan pada Bab 4.

Pengkajian termodinamika adsorpsi diperlukan untuk mendapatkan gambaran lengkap dari proses adsorpsi itu sendiri. Akan tetapi, penentuan termodinamika adsorpsi tidak dapat diukur langsung dari percobaan, tetapi dapat ditentukan melalui kesetimbangan adsorpsi. Beberapa besaran termodinamika yang diperoleh dari suatu sistem adsorpsi adalah perubahan entalpi (ΔH°), perubahan entropi (ΔS°), dan perubahan energi Gibbs (ΔG°). Pembahasan termodinamika adsorpsi ditampilkan secara lengkap pada Bab 5. Pada Bab 6 ditampilkan berbagai macam aplikasi proses adsorpsi untuk proses pengolahan limbah dengan menggunakan berbagai macam adsorben, baik yang sifatnya komersial maupun non-konvensional.

1.1. Prinsip dasar proses adsorpsi

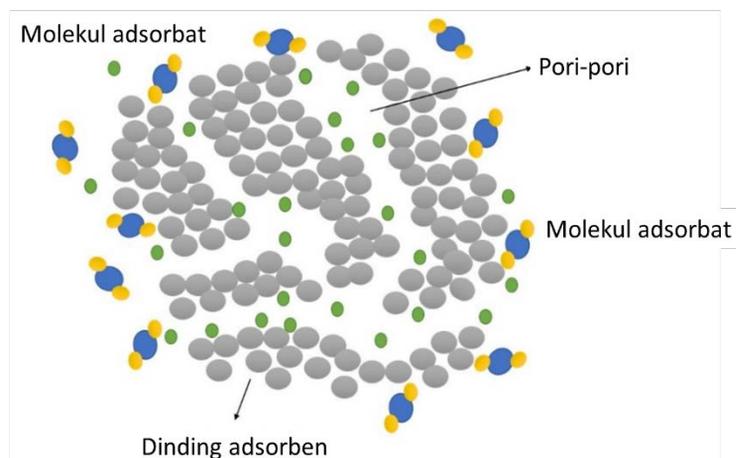
Pemisahan suatu komponen dari larutan dengan menggunakan proses adsorpsi didasarkan pada tiga mekanisme berbeda: mekanisme sterik, kesetimbangan, dan kinetik (Do, 1998). Dalam mekanisme pemisahan sterik, adsorben berpori memiliki pori-pori yang mempunyai dimensi sedemikian rupa

sehingga memungkinkan masuknya molekul kecil sekaligus menolak molekul besar untuk masuk ke dalam pori-pori adsorben (Gambar 1.1). Mekanisme kesetimbangan didasarkan pada kemampuan adsorben untuk mengakomodasi adsorbat (bahan kimia yang diserap) yang berbeda, semakin kuat interaksi adsorbat – adsorben, semakin banyak adsorbat yang dapat diserap oleh adsorben. Sedangkan untuk mekanisme kinetika didasarkan pada tingkat difusi adsorbat yang berbeda ke dalam pori adsorben; sehingga dengan mengontrol waktu pemaparan, adsorbat yang dapat berdifusi paling cepat dapat dihilangkan dengan mudah oleh adsorben.

Bergantung pada sifat gaya yang terlibat, proses adsorpsi dapat dikategorikan dalam dua jenis mekanisme utama yaitu:

- Adsorpsi Fisika atau Fisisorpsi
- Adsorpsi Kimia atau Kimisorpsi

Adsorpsi fisika terjadi jika ikatan antara adsorben dan zat yang diserap (adsorbat) adalah ikatan Van-der Waals yang lemah. Pada ikatan ini tidak terjadi transfer atau pemakaian elektron bersama antara adsorben dan adsorbat meskipun telah dicapai suatu keadaan setimbang. Fisisorpsi biasanya terjadi pada suhu rendah dan bersifat eksotermis. Panas adsorpsi yang rendah (5-40 kJ/mol) merupakan salah satu ciri Fisisorpsi (Chandra dkk., 2007). Jumlah adsorbat yang diserap oleh adsorben akan berkurang dengan meningkatnya suhu adsorpsi. Secara alamiah, Fisisorpsi bersifat reversibel, adsorbat yang telah terserap oleh adsorben dapat terlepas kembali ke larutan atau pelarut hanya dengan mengubah kondisi operasi. Adsorpsi fisika dapat mengarah pada pembentukan multilayer, ini menyebabkan ketergantungan yang lebih besar pada sifat adsorbat daripada adsorben padat.



Gambar 1.1. Mekanisme pemisahan sterik molekul-molekul adsorbat oleh suatu adsorben

Adsorpsi kimia melibatkan pembentukan ikatan kimia antara adsorben dan adsorbat. Pada adsorpsi kimia terjadi perpindahan atau pemakaian elektron bersama antara adsorben dan adsorbat. Adsorpsi kimia biasanya terjadi pada suhu yang relatif tinggi dan bersifat endotermis dengan panas adsorpsi 40-800 kJ/mol (Chandra dkk., 2007). Berlawanan dengan adsorpsi fisika, adsorpsi kimia bersifat ireversibel. Karena panas awal yang tinggi, adsorpsi kimia akan membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben, dan diikuti dengan pembentukan multilayer yang terikat oleh gaya fisik.

Adsorpsi suatu senyawa kimia pada suatu adsorben dipengaruhi oleh beberapa faktor: sifat adsorben, sifat adsorbat, sifat pelarut, suhu, dan pH larutan (Laysandra dkk., 2019). Sifat adsorben bergantung pada komposisi kimia adsorben, struktur pori, gugus fungsional permukaan, muatan permukaan dan *pretreatment* yang dilakukan. Pengaruh suhu terhadap adsorpsi suatu senyawa telah dijelaskan pada paragraf sebelumnya, untuk adsorpsi fisika suhu mempunyai pengaruh negatif terhadap senyawa yang terserap, sedangkan untuk adsorpsi kimia suhu akan memberi dampak positif terhadap senyawa yang diserap. Dalam adsorpsi fase cair, pH larutan memegang peranan yang sangat penting terhadap kemampuan adsorpsi dari suatu adsorben. Bergantung pada struktur adsorben dan pH larutan, muatan permukaan adsorben dapat positif atau negatif. Jika pH larutan lebih rendah dari pH pada saat adsorben bermuatan nol (*pH point zero charge*, pH_{pzc}), adsorben akan bermuatan positif, tetapi jika pH larutan lebih tinggi dari pH_{pzc} , adsorben akan bermuatan negatif. Sehingga dengan mengatur pH larutan, efisiensi suatu proses adsorpsi dapat ditingkatkan.

1.2. Adsorpsi pada fase cair

Adsorpsi suatu senyawa dari larutan dengan menggunakan adsorben memiliki aplikasi yang luas dalam industri makanan, farmasi, dan proses industri lainnya untuk menghilangkan komponen yang tidak diinginkan dari larutan. Fenomena yang terjadi pada adsorpsi fase cair jauh lebih kompleks dibandingkan proses adsorpsi pada fase gas. Pada adsorpsi fase cair senyawa-senyawa yang ada dalam larutan bersaing satu sama lain untuk permukaan aktif yang tersedia. Selain itu, gerakan termal molekul dalam fase cair dan interaksi timbal baliknya hingga saat ini belum dapat dipahami dengan baik. Oleh karena itu, sulit untuk menilai dengan tepat sifat fase teradsorpsi, apakah unimolekuler atau multimolekuler (Bansal dan Goyal, 2005). Adsorpsi zat terlarut nonpolar akan lebih tinggi pada adsorben nonpolar. Tetapi karena ada persaingan antara zat terlarut dan pelarut, pelarut tersebut harus bersifat polar

agar zat terlarut dapat teradsorpsi secara selektif. Faktor lain yang juga menentukan adsorpsi suatu senyawa dari larutan adalah pengaturan sterik atau struktur kimia molekul adsorbat.

Adsorpsi dari larutan dapat diklasifikasikan menjadi adsorpsi zat terlarut yang memiliki kelarutan terbatas (larutan encer) dan adsorpsi zat terlarut yang benar-benar larut dengan pelarut dalam segala perbandingan. Dalam kasus pertama, adsorpsi pelarut memiliki pengaruh kecil dan umumnya diabaikan. Dalam kasus terakhir, adsorpsi dari kedua komponen larutan memainkan peranan penting dan tidak boleh diabaikan. Adsorpsi dalam sistem seperti itu adalah resultan dari adsorpsi kedua komponen larutan. Adsorpsi dari larutan tersebut direpresentasikan dalam bentuk isoterm komposit, yang merupakan kombinasi dari isoterm untuk masing-masing komponen.