



**ADSORPSI KINETIK ION LOGAM Zn^{2+} MENGGUNAKAN KARBON
AKTIF DARI TEMPURUNG KELAPA SAWIT: PERBANDINGAN
MODEL LINIER DAN NONLINIER**

Muhammad

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh
Kampus Utama Cot Teungku Nie Reuleut, Muara Batu, Aceh Utara – 24355
e-mail: mhd_14542@yahoo.com

Abstrak

Penelitian kinetik secara batch dilakukan untuk menghilangkan ion logam berat seng (Zn^{2+}) dari larutan air limbah menggunakan karbon aktif yang terbuat dari tempurung kelapa sawit (KATKS). Perbandingan model linier least-square dan nonlinier trial-and-error dalam menghitung parameter kinetik pseudo-second-order (orde-kedua-semu) dianalisa dengan menggunakan data kinetika eksperimen Zn^{2+} ke KATKS. Empat persamaan kinetik tipe linear orde-kedua-semu didiskusikan dalam paper ini. Hasil penelitian menunjukkan bahwa bentuk linier dari tipe-3 dan -4 tidak mampu menggambarkan kinetika adsorpsi dengan baik. Model kinetika linier jenis tipe-1orde-kedua-semu memiliki koefisien determinasi yang tinggi ($R^2 > 0.99$). Namun demikian hasil menunjukkan bahwa metode non-linear adalah cara yang lebih baik untuk mendapatkan parameter yang diinginkan.

Kata kunci: Adsorpsi, Kinetika, Orde-kedua-semu, Seng, KATKS

1. Pendahuluan

Dengan pesatnya perkembangan industri modern, lingkungan telah menghadapi kontaminasi lebih banyak daripada di masa lalu. Hal ini diketahui bahwa kehadiran ion logam berat dalam ekosistem perairan telah meningkatkan perhatian, karena sifat beracun dan efek samping lainnya pada kualitas perairan alami. Peningkatan jumlah ion-ion logam berat seng di lingkungan berasal dari berbagai sumber. Sumber datangnya limbah yang mengandung seng dan senyawanya timbul dari proses industri, seperti industri pelapisan logam, serat akrilik, rayon, plastik, dan karet sintesis khusus (Guin dkk., 2002). Limbah yang timbul selama proses produksi mengandung sejumlah besar seng (Zn^{2+}), dan itu menarik untuk diselidiki teknik penghapusan yang efisien untuk ion-ion logam berat dari limbah yang dihasilkan.

Bahan-bahan alami yang tersedia dalam jumlah besar, atau produk limbah tertentu dari pengolahan hasil pertanian misalnya sekam padi, jerami dan limbah kelapa sawit memiliki potensi besar sebagai adsorben murah. Adsorpsi menggunakan adsorben biaya rendah lainnya seperti kudzu (Brown dkk., 2001), kulit kacang tanah (Johnson dkk., 2002) dan gambut (Brown dkk., 2000) sudah pernah diteliti. Ketersediaan produk sampingan pertanian ini menjadi sumber yang baik untuk bahan baku karbon aktif. Kemungkinan penggunaan tempurung kelapa sebagai prekursor karbon aktif sudah dilirik oleh para peneliti (Daud dkk., 2000), dan mereka menyimpulkan bahwa produk yang baik dan berkualitas dapat diperoleh.

Penelitian kinetik perlu dilakukan dalam setiap proses adsorpsi dan sangat membantu dalam mengidentifikasi jenis adsorpsi, jalur reaksi dan laju reaksi dari sistem. Data kinetik sangat penting untuk peningkatan/pembesaran skala (*scaling up*) proses penyerapan pada persiapan industri. Untuk mengetahui mekanisme reaksi, maka adsorpsi kinetik model orde-kedua-semu (*pseudo-second-order*) telah digunakan dalam penyelidikan ini.

Selama ini kebanyakan persamaan dengan dua parameter, akurasi kesesuaian antara model dengan data eksperimen biasanya dinilai berdasarkan pada besarnya koefisien determinasi (R^2). Misalnya, data dari hasil kalkulasi memberikan nilai R^2 yang paling dekat dengan satu maka dianggap memberikan kesesuaian yang paling cocok, padahal transformasi seperti persamaan nonlinier ke bentuk linier mengubah struktur kesalahan mereka dan mungkin juga melanggar varians kesalahan dan asumsi normalitas standar kuadrat terkecil (Myers, 1990; Ratkowski, 1990).

Tujuan dari penyelidikan ini adalah untuk mengevaluasi perbedaan perhitungan terhadap parameter kinetik order-kedua-semu yang timbul dari penerapan metode regresi linier dan nonlinier pada adsorpsi kinetik, dan untuk menilai akurasi prediksinya dari metode regresi yang berbeda.

2. Metodologi

2.1 Material

Dalam penelitian ini adsorbat yang digunakan adalah Zn (NO₃)₂·6H₂O analytical grade (PA). Semua larutan ion logam dipersiapkan dengan menggunakan air deionisasi. Semua larutan ion logam yang digunakan diatur pada pH 7,0 dengan menggunakan NaOH dan HNO₃ encer. Karbon aktif dari tempurung kelapa sawit yang digunakan sebagai adsorben berbentuk butiran dengan ukuran partikel 0,25-0,60 mm.

2.2 Prosedur

Penelitian adsorpsi kinetik dilakukan pada konsentrasi yang berbeda (20, 30, dan 40 mg/L) untuk mendapatkan kinetika kesetimbangan. Ion logam berat yang dipilih untuk investigasi ini adalah seng (Zn²⁺). Serangkaian erlenmeyer (labu kerucut) 1000 mL digunakan sebagai media tempat terjadinya adsorpsi. Setiap erlenmeyer diisi dengan 500 mL larutan ion logam dari berbagai konsentrasi dan disesuaikan pada pH 7,0. Labu berbentuk kerucut dengan larutan ion logam berat kemudian diguncang dengan menggunakan *orbital incubator shaker*, yang dioperasikan pada putaran 150 rpm dan temperatur 30±1 °C. Ketika suhu yang diinginkan sudah tercapai, sejumlah adsorben ditambahkan ke dalam masing-masing erlenmeyer. Setelah periode tertentu larutan diambil dengan menggunakan mikro pipet dan disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman Cat. No. 1002 110, kemudian filtratnya dianalisis konsentrasi ion logam tersisa dalam larutan dengan menggunakan AAS (HITACHI, Ltd Z-8100, Jepang.) pada panjang gelombang maksimum () 213.9 nm (Muhammad dkk., 2011).

Konsentrasi ion logam berat pada kesetimbangan, q_e (mg/g), dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut (Muhammad dkk., 2011):

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

di mana C_0 (mg / L) adalah konsentrasi awal ion logam dalam fase cair, C_e (mg / L) adalah konsentrasi ion logam dalam fase cair pada kesetimbangan, V (L) adalah volume total larutan ion logam dan m (g) adalah massa adsorben.

3. Hasil dan Pembahasan

Untuk menyelidiki mekanisme penyerapan dan konstanta karakteristik penyerapan, maka dihitung berdasarkan persamaan kinetik orde-kedua-semu yang didasarkan pada kapasitas solid. Hal ini diasumsikan bahwa kapasitas penyerapan sebanding dengan jumlah tempat aktif (*active sites*) pada adsorben, maka hukum laju kinetik dapat ditulis sebagai berikut (Ho dan McKay, 1999):

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

dimana k_2 adalah konstanta laju penyerapan orde-kedua-semu (g/ mg min), q_e adalah jumlah ion yang teradsorpsi pada kesetimbangan (mg/g), dan q_t adalah jumlah ion yang teradsorpsi ke permukaan KATKS pada setiap waktu t (mg/g).

Dalam penelitian ini pencocokan yang paling baik (*best-fitting*) antara data eksperimen dengan data model diuji dengan menggunakan nilai koefisien determinasi (R^2) yang didefinisikan sebagai berikut (Lai dkk., 2008):

$$R^2 = \frac{\sum (q_m - \bar{q}_t)^2}{\sum (q_m - \bar{q}_t)^2 + \sum (q_m - q_t)^2} \quad (3)$$

Dimana q_m adalah jumlah ion yang teradsorpsi yang didapat dari model (mg/g), q_t adalah jumlah ion yang teradsorpsi ke permukaan KATKS pada setiap waktu t (mg/g), dan \bar{q}_t adalah q_t rata-rata.

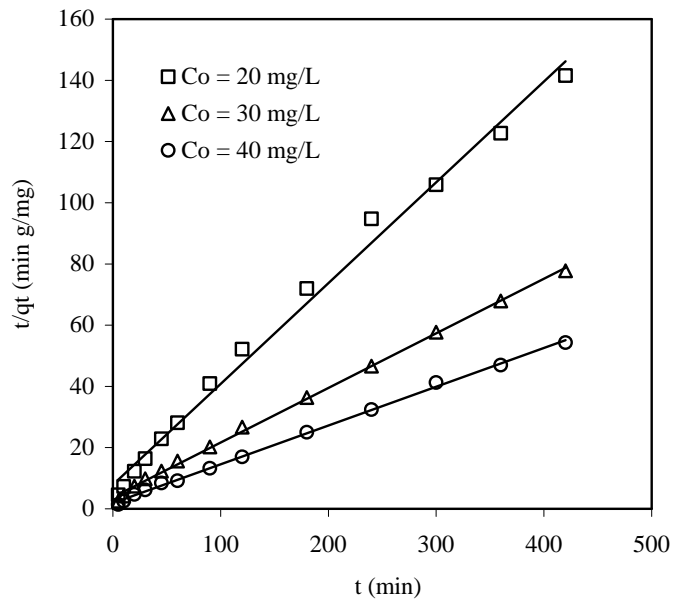
Tabel 1. Bentuk dan efek linearisasi dari kinetik model orde-kedua-semu

Tipe	Bentuk Linier	Plot	Efek linierisasi
Tipe 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	$\frac{t}{q_t}$ vs. t	<ul style="list-style-type: none"> - Pembalikan bobot relatif dari titik data karena adanya $1/q_t$ dalam variabel terikat - t dalam variabel bebas dan variabel terikat, menyebabkan korelasi palsu
Tipe 2	$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{kq_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_t}$ vs. $\frac{1}{t}$	<ul style="list-style-type: none"> - Pembalikan bobot relatif dari titik data karena $1/q_t$ pada variabel terikatnya - Variabel bebas adalah $1/t$, menyebabkan penyimpangan distribusi kesalahan.
Tipe 3	$q_t = q_e - \left(\frac{1}{kq_e}\right)\frac{q_t}{t}$	q_t vs. $\frac{q_t}{t}$	<ul style="list-style-type: none"> - q_t pada kedua variabel bebas dan terikat, menyebabkan korelasi palsu. - Adanya q_t dalam variabel bebas (q_t/t) mengenalkan kesalahan eksperimen, melanggar asumsi dasar dalam metode kuadrat terkecil. - $1/t$ pada variabel bebas, menyebabkan penyimpangan distribusi kesalahan.
Tipe 4	$\frac{q_t}{t} = kq_e^2 - kq_e q_t$	$\frac{q_t}{t}$ vs. q_t	<ul style="list-style-type: none"> - q_t pada kedua variabel bebas dan terikat, menyebabkan korelasi palsu - Adanya q_t pada variabel bebas mengenalkan kesalahan eksperimen, melanggar asumsi dasar dalam metode kuadrat terkecil

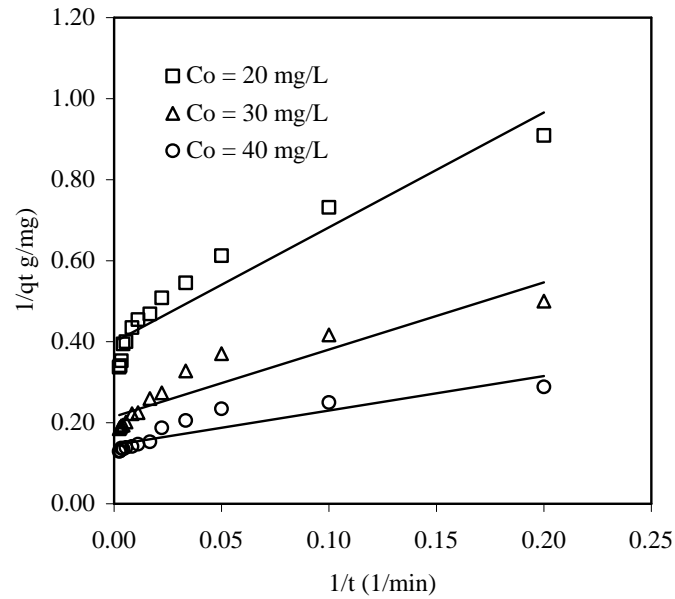
Model kinetik orde-kedua-semu seperti yang ditunjukkan pada persamaan (2) dapat dilinierisasi setidaknya menjadi empat bentuk linier yang berbeda. Rincian dari berbagai bentuk linierisasi persamaan orde-kedua-semu dan metode untuk menghitung parameternya (k_2 dan q_e) serta efek dari linearisasi ditunjukkan pada Tabel 1.

3.1 Metode linier

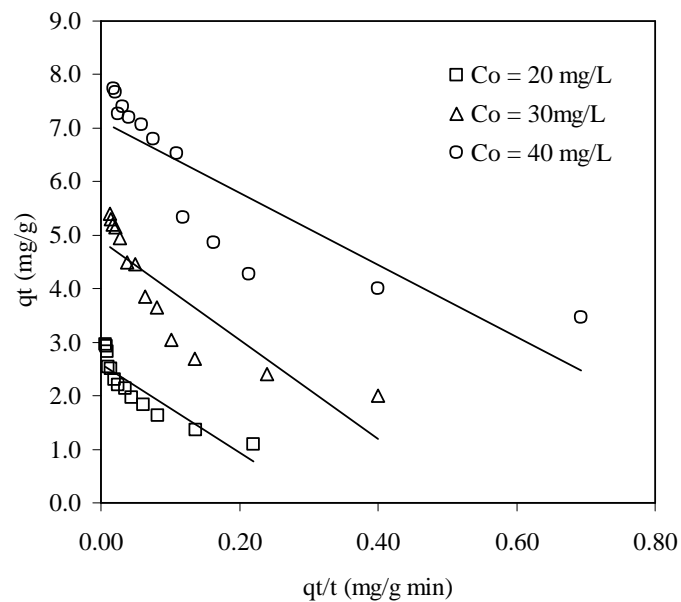
Regresi linier sering digunakan untuk menentukan gambaran terbaik dari suatu model kinetik. Kesesuaian atau gambaran terbaik dari persamaan kinetik dipilih berdasarkan fungsi kesalahan yang menghasilkan distribusi kesalahan minimum antara nilai-nilai prediksi dan eksperimen. Prediksi dari persamaan kinetik linier orde-kedua-semu untuk Jenis 1-4 ditunjukkan pada Gambar 1-4. Nilai konstanta laju orde-kedua-semu (k_2) dan q_e teoritis oleh tipe-1 orde-kedua-semu dapat dihitung dari plot t/q_t vs. t seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Demikian juga konstanta kinetik orde-kedua-semu, k_2 dan q_e teoritis dapat diperoleh dari plot $1/q_t$ vs. $1/t$, q_t vs. q_t/t dan q_t/t vs. q_t .



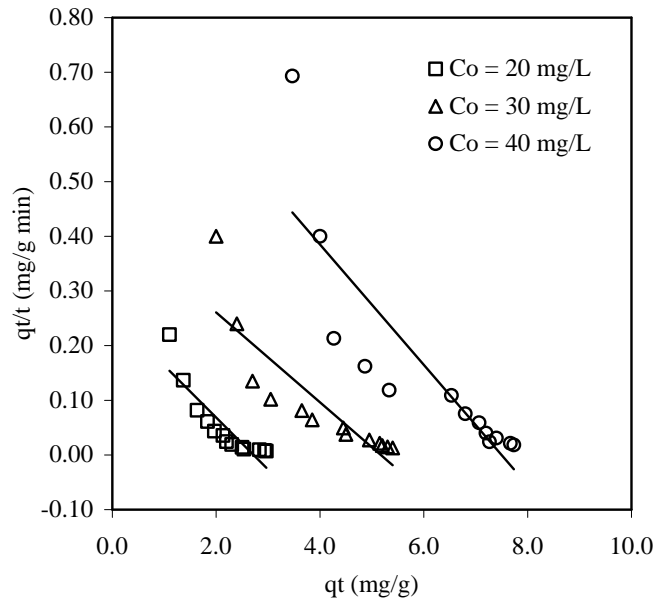
Gambar 1. Adsorpsi Zn^{2+} pada berbagai konsentrasi ke KATKS dengan menggunakan persamaan linear orde-kedua-semu tipe-1.



Gambar 2. Adsorpsi Zn^{2+} pada berbagai konsentrasi ke KATKS dengan menggunakan persamaan linear orde-kedua-semu tipe-2.



Gambar 3. Adsorpsi Zn^{2+} pada berbagai konsentrasi ke KATKS dengan menggunakan persamaan linear orde-kedua-semu tipe-3



Gambar 4. Adsorpsi Zn²⁺ pada berbagai konsentrasi ke KATKS dengan menggunakan persamaan linear orde-kedua-semu tipe-4.

Parameter dan koefisien korelasi (R^2) dari kinetik orde-kedua-semu ditabulasikan pada Tabel 2. Ini jelas bahwa nilai-nilai k_2 dan q_e yang diperoleh dari empat bentuk linier kinetik orde-kedua-semu sangat jauh berbeda. Nilai R^2 yang sangat rendah untuk tipe 3 dan 4 orde-kedua-semu menunjukkan bahwa model kedua semu tidak tepat untuk digunakan. Tipe 1 kinetik orde-kedua-semu mampu memprediksi nilai q_e teoritis untuk semua rentang konsentrasi Zn²⁺ yang dipelajari (Tabel 2). Namun dari Tabel 2 juga memerlihatkan bahwa 3 jenis kinetik orde-kedua-semu lainnya kurang mampu memprediksi nilai q_e teoritis. Dengan demikian teori kinetika orde-kedua-semu berlaku untuk sistem Zn²⁺/KATKS berdasarkan ekspresi jenis-1. Perbedaan nilai fungsi kesalahan untuk linierisasi yang berbeda dari persamaan orde-kedua-semu disebabkan oleh variasi dalam distribusi struktur kesalahan. Dengan demikian, dalam analisis linier, bentuk linier yang berbeda dari model kinetik yang sama secara signifikan mempengaruhi perhitungan terhadap parameter. Hasil yang berbeda menunjukkan kompleksitas nyata dalam memperkirakan parameter kinetik dengan

menggunakan teknik linierisasi. Temuan ini menunjukkan bahwa selama linierisasi, distribusi kesalahan akan diubah menjadi lebih baik atau lebih buruk.

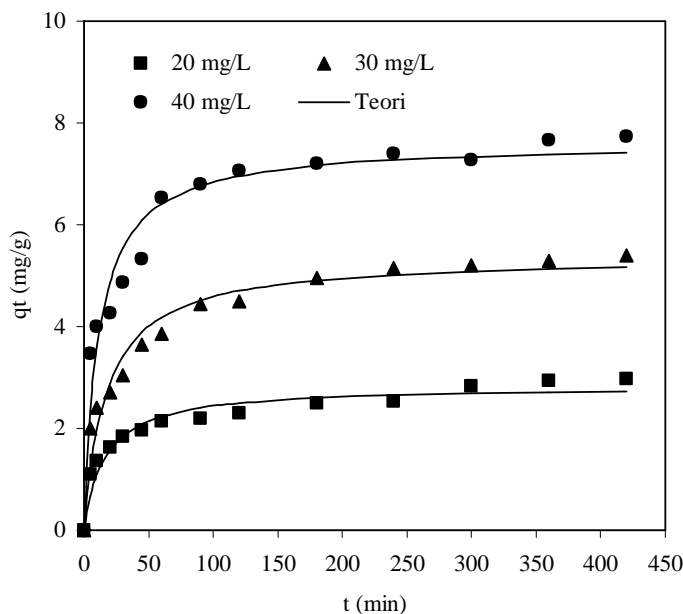
Tabel 2. parameter dan koefisien korelasi kinetik orde kedua-semu yang diperoleh dengan menggunakan metode linier

Tipe	Parameter	Konsentrasi		
		20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
Tipe 1	$q_{e,cal}$ (mg/g)	3.04	5.61	7.89
	k (g/mg min)	0.0138	0.0083	0.0086
	R^2	0.9924	0.9984	0.9986
Tipe 2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	2.51	4.65	6.89
	k (g/mg min)	0.0562	0.0279	0.0248
	R^2	0.9127	0.8603	0.8199
Tipe 3	$q_{e,cal}$ (mg/g)	2.607	4.902	7.141
	k (g/mg min)	0.0461	0.0221	0.0208
	R^2	0.7910	0.7601	0.7414
Tipe 4	$q_{e,cal}$ (mg/g)	2.720	5.170	7.495
	k (g/mg min)	0.0350	0.0159	0.0147
	R^2	0.791	0.7601	0.7414

Metode regresi linier mengasumsikan bahwa penyebaran poin di sekitar garis mengikuti distribusi Gaussian dan standar deviasi sama pada setiap nilai X . Kadang-kadang transformasi mengubah hubungan antara Y dan X (Khambhaty dkk., 2008). Metode linier menganggap distribusi kesalahan hanya sepanjang sumbu Y tanpa melihat hubungan dengan sumbu X sehingga mengakibatkan parameter yang telah ditentukan berbeda untuk empat jenis linierisasi model kinetik orde-kedua-semu untuk data eksperimen yang sama. Oleh karena itu metode linier adalah tidak tepat dalam memprediksi kecocokan kinetika untuk data eksperimen tertentu dan tidak mampu memberikan pemahaman dasar sistem adsorpsi kinetika. Ini membenarkan kemungkinan pelanggaran asumsi normalitas di balik metode regresi linier. Dengan demikian akan lebih tepat bila menggunakan metode nonlinier untuk memprediksikan parameter yang terlibat dalam laju kinetik. Metode nonlinier juga memiliki keunggulan karena distribusi kesalahan tidak bisa diubah seperti dalam teknik linier, karena semua parameter kinetik adalah tetap dalam sumbu yang sama.

3.2 Metode nonlinier

Untuk metode *non-linier*, sistim coba-coba diterapkan dengan menggunakan komputer, dikembangkan dan digunakan untuk menentukan parameter kinetik dengan meminimalkan *error*. Dengan menggunakan persamaan (3) maka nilai koefisien determinasinya (R^2) didapat dihitung. Gambar 5 menunjukkan data eksperimen dan data prediksi orde-kedua-semu kinetik dengan menggunakan metode non-linear. Nilai-nilai laju konstanta kinetik orde-kedua-semu, k_2 dan nilai prediksi q_e yang diperoleh dengan menggunakan non-linear analisis didistribusikan dalam Tabel 3. Secara keseluruhan, koefisien determinasinya (R^2) dengan menggunakan model nonlinier lebih tinggi daripada linier. Selain itu, nilai $q_{e,cal}$ (q_e hitung) dari model linier sangat menyimpang dari nilai $q_{e,exp}$ (q_e experiment).



Gambar 5. Adsorpsi Zn^{2+} pada berbagai konsentrasi ke KATKS dengan menggunakan persamaan nonlinear orde-kedua-semu.

Oleh karena itu, model kinetika nonlinear orde-kedua-semu lebih baik daripada model linier dalam adsorpsi kinetika Zn^{2+} ke KATKS. Hal ini menunjukkan bahwa hasil yang berbeda diperoleh dari regresi linier untuk model kinetik yang sama mengekspresikan kompleksitas yang terkait dalam menggunakan metode linier. Perbedaan nilai-nilai yang diperoleh dengan metode linier dan nonlinear dapat dikaitkan dengan perubahan kesalahan saat mengubah data yang mewakili kinetik nonlinear ke bentuk linier. Selain itu, bila dibandingkan dengan persamaan linear, persamaan kinetik nonlinear memiliki keuntungan untuk memperoleh parameter model dari *curve fitting*, dan tidak perlu mengetahui parameter apapun terlebih dahulu.

Tabel 2. Parameter dan koefisien korelasi kinetik orde-kedua-semu yang diprediksikan dengan menggunakan regresi nonlinear

Konsentrasi	$q_{e,exp}$ (mg/g)	parameter		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k (g/mg min)	R^2
20 mg/L	2.967	2.829	0.022	0.9397
30 mg/L	5.400	5.373	0.011	0.9386
40 mg/L	7.733	7.605	0.012	0.9098

4. Kesimpulan

Model kinetika nonlinear orde-kedua-semu dapat menggambarkan kinetika penyerapan Zn^{2+} /KATKS dengan baik. Penggunaan metode linier tidak sesuai untuk menentukan parameter kinetik terhadap model kinetik tertentu, karena mengubah model kinetik dari bentuk nonlinear ke bentuk linier cenderung mengubah distribusi kesalahan, dan dengan demikian dapat mendistorsikan parameter. Pada kondisi yang demikian, maka menjadi lebih rasional dan dapat diandalkan untuk menginterpretasikan data adsorpsi kinetika melalui proses regresi nonlinear.

Daftar Pustaka

1. Guin, R., Das, S.K. S.K. Saha (2002). Adsorption studies of zinc ions on barium titanate from aqueous solution. *Radiochimica Acta*, 90: 53-56.
2. Brown, P.A., Brown, J.M. S.J. Allen (2001). The application of kudzu as a medium for the adsorption of heavy metals from dilute aqueous wastestreams. *Bioresource Technology* 78:195–201.
3. Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J. I.A. Jefcoat (2002). Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Manage.* 22:471–480.
4. Brown, P.A., Gill, S.A. S.J. Allen (2000). Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34:3907–3916.
5. Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W. M.Z. Sulaiman (2000) The effects of carbonization temperature on pore development in palm shell based activated carbon. *Carbon*, 38:1925-1932.
6. Myers, R.H., 1990. Classical and modern regression with applications. PWS-KENT 298, 444–445.
7. Ratkowski, D.A., 1990. Handbook of non-linear regression models. Mercel-Dekker, NewYork.
8. Muhammad, Chuah, T.G., Robiah, Y., Suraya, A.R. T.S.Y. Choong (2011). Single and binary adsorptions isotherms of Cd(II) and Zn(II) on palm kernel shell based activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 29: 140-148.
9. Ho, Y.S. G. McKay (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34: 451-465.
10. Lai, Y-L., Annadurai, G., Huang, F-C., J-F. Lee (2008). Biosorption of heavy metals from aqueous solution using modified activated carbon: comparison of linear and nonlinear methods. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83:788–798.
11. Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. B. Jha (2008). Pseudo-second-order kinetic models for the sorption of Hg(II) onto dead biomass of marine *Aspergillus niger*: Comparison of linear and non-linear methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 328:40–43.