



**PENYERAPAN β -KAROTEN MENGGUNAKAN KARBON AKTIF
TEMPURUNG KELAPA SAWIT: KAJIAN KINETIKA**

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

Telah diteliti kinetika adsorpsi β -karoten pada karbon aktif tempurung kelapa sawit (KATKS). Penelitian ini mempelajari tentang mekanisme adsorpsi dan pengaruh konsentrasi awal β -karoten terhadap kemampuan penyerapan dari KATKS. Upaya pengujian tingkat penyimpangan data eksperimen dengan data teoritis maka korelasinya dianalisis dengan menggunakan regresi nonlinier. Untuk mengetahui mekanisme adsorpsi kinetik diuji dengan menggunakan tiga model persamaan laju adsorpsi yaitu (1) persamaan laju pseudo-order-pertama, (2) persamaan laju pseudo-order-kedua dan (3) persamaan Elovich. Hasil kajian menunjukkan bahwa model kinetika dengan persamaan Elovich adalah yang paling sesuai diaplikasikan untuk adsorpsi β -karoten dari larutan Isopropil alcohol (IPA). Karena model Elovich mampu menginterpretasikan proses adsorpsi β -karoten dengan baik, maka sistem adsorpsi β -karoten ke KATKS dari penelitian ini adalah heterogen. Dari kinetika model Elovich diperoleh konstanta adsorpsi β -karoten sebesar $a = 0.6311$ mg/g min dan $b = 0.2419$ g/mg.

Kata kunci: Adsorpsi, Kinetika, β -karoten, KATKS, IPA

1. Pendahuluan

β -karoten ($C_{40}H_{56}$), prekursor vitamin A, termasuk dalam kelas vitamin yang larut dalam lemak. β -karoten sangat berlimpah dalam minyak sawit mentah. Antioksidan yang dimiliki oleh β -karoten telah menarik perhatian bagi banyak orang. Dari hasil penelitian mengungkapkan bahwa efektivitas β -karoten dan karotenoid lain dapat mengurangi risiko kanker tertentu dan gangguan jantung (Giovanucci, 1999).

Proses pemurnian konvensional menyebabkan kerugian besar karotenoid yang ada dalam minyak kelapa sawit. Dalam upaya untuk mengurangi atau mencegah kerugian tersebut, metode ekstraksi dan recovery β -karoten seperti ekstraksi (Nitsche dkk, 1999), transesterifikasi (Ooi dan May, 2000), adsorpsi,

adsorpsi kromatografi (Baharin dkk, 2001), superkritis karbon dioksida (Lau dkk, 2006), dan teknologi pengolahan membran (Darnoko dan Cheryan, 2006) telah dikembangkan.

Adsorpsi adalah salah satu teknologi pemisahan yang paling banyak digunakan dan teknologi alternatif murah. Adsorpsi menggunakan biosorben biaya murah seperti karbon aktif tempurung kelapa sawit (KATKS) dapat menjadi teknologi alternatif untuk penyerapan β -karoten dalam minyak sawit mentah (CPO).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui mekanisme reaksi dan pengaruh konsentrasi awal β -karoten pada adsorpsi dinamis terhadap KATKS dalam larutan isopropil alkohol. Selain itu, data eksperimen kinetik diuji menggunakan model persamaan laju pseudo-order-pertama, pseudo-order-kedua, dan persamaan Elovich.

2. Bahan dan metode

2.1 Bahan

Semua bahan kimia yang digunakan adalah kelas analitis (pro analysis). Reagen yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu β -karoten dan isopropil alkohol (IPA). Larutan stok dari β -karoten (500 mg/L) dibuat dengan melarutkan β -karoten komersial yang diperlukan dalam percobaan ini. Larutan β -karotene dengan konsentrasi awal 50, 250 dan 500 mL/g dipersiapkan dari larutan stok (500 mL/g).

Karbon aktif tempurung kelapa sawit (KATKS) disumbangkan oleh KD Teknologi Sdn. Bhd. dalam bentuk butiran dengan ukuran partikel 0,25-0,60 mm.

2.2 Metode

Serangkaian percobaan adsorpsi dilakukan dalam labu erlenmeyer 500 mL yang berisikan 250 mL larutan β -karoten, yang ditempatkan dalam penangas air yang dilengkapi dengan alat pengguncang/*shaker* (Stuart SBS40) dengan kecepatan 150 rpm. Selama eksperimen berlangsung suhu dipertahankan pada temperature $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Konsentrasi awal β -karoten untuk adsorpsi divariasikan, yaitu 50, 250

dan 500 mg/L. Sampel dari labu erlenmeyer dikumpulkan pada interval waktu tertentu menggunakan mikropipet digital (Rainin Instrumen, USA). Larutan sample yang sudah bebas dari adsorben dianalisis menggunakan UV/VIS (*Thermo Electron Corporation*) pada panjang gelombang 446 nm. Jumlah β -karoten teradsorpsi per gram KATKS pada waktu tertentu, q_t (mg / g), ditentukan dengan persamaan (1) (Muhammad dkk., 2010):

$$q_t = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad (1)$$

di mana C_0 (mg / L) adalah konsentrasi awal β -karoten dalam fase cair, C_t (mg / L) adalah konsentrasi β -karoten dalam fase cair pada waktu tertentu, V (L) adalah volume total larutan β -karoten dan m (g) adalah massa adsorben.

Pada penelitian ini korelasi antara data eksperimen dan data model diuji dengan menggunakan analisis regresi nonlinier, nilai koefisien determinasi (R^2) didefinisikan sebagai berikut (Lai dkk., 2008):

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

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

3. Hasil dan diskusi

Model kinetik digunakan untuk mengetahui laju proses adsorpsi dan analisis kinetik juga membantu untuk mengeksplorasi mekanisme pengendali proses adsorpsi. Kinetika penyerapan dapat dikontrol oleh beberapa proses independen yang dapat bertindak secara seri atau paralel, seperti transfer eksternal massa, difusi massa, kemisorpsi, dan difusi intrapartikel (Ho dan MacKay, 2000).

Mekanisme adsorpsi tergantung pada karakteristik fisik dan/atau kimia adsorben serta pada proses transportasi molekul.

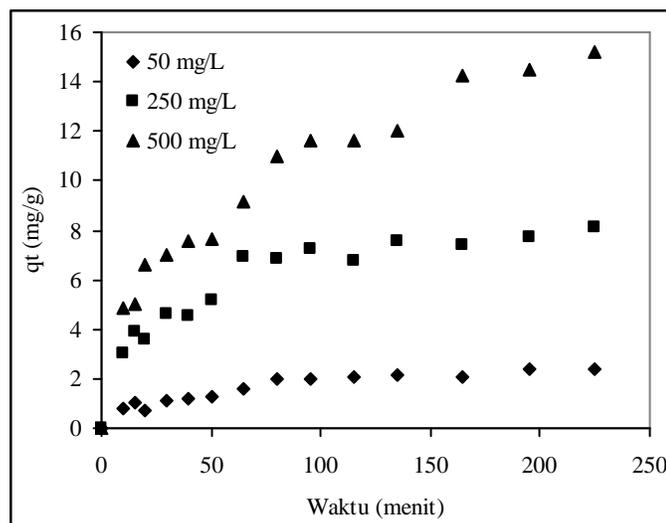
Sebagaimana yang sudah lazim dikenal bahwa mekanisme kinetik adsorpsi terjadi melalui tiga langkah berturut-turut:

1. pengangkutan adsorbat dari larutan massal (*bulk*) ke film di sekitar adsorben,
2. transfer adsorbat dari film ke permukaan adsorben yang mengarah ke permukaan adsorpsi, dan
3. difusi adsorbat dari permukaan ke site internal yang diikuti dengan pengikatan adsorbat pada site aktif.

Dalam rangka untuk menyelidiki mekanisme adsorpsi karoten pada KATKS maka digunakan tiga model kinetik, yaitu pseudo-orde-pertama, pseudo-orde kedua dan Elovich.

3.1.1 Pengaruh konsentrasi awal -karoten

Sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 3 bahwa kapasitas adsorpsi meningkat sebagaimana konsentrasi awal -karoten meningkat dari 50 sampai 500 mg/L. Hal ini dapat dilihat bahwa adsorpsi -karoten oleh KATKS terjadi dengan cepat pada waktu sekitar 40 menit untuk semua konsentrasi (50, 250 dan 500 mg/L), setelah tercapai kesetimbangan penyerapannya menjadi konstan. Peristiwa ini disebabkan oleh meningkatnya konsentrasi awal -karoten yang memberikan daya dorong (*driving force*) semakin besar, sehingga -karoten berpindah dari permukaan luar ke dalam pori-pori KATKS (permukaan bagian dalam adsorben). Selain itu, Gambar 3 juga melukiskan bahwa proses adsorpsi terdiri dari dua periode, periode awal adsorpsi cepat diikuti oleh periode adsorpsi lambat. Langkah cepat pertama adsorpsi bisa disebabkan oleh interaksi kimia antara -karoten dan permukaan KATKS, sementara langkah lambat kedua menunjukkan adsorpsi fisik -karoten pada molekul-molekul menyebar ke pori-pori KATKS mengikuti langkah pertama.



Gambar 3. Pengaruh perbedaan konsentrasi terhadap penyerapan β -karoten ke KATKS dalam larutan IPA.

Fenomena yang serupa juga pernah dilaporkan oleh Tong (2008), dalam penelitiannya Tong (2008) mengamati bahwa pada tahap awal (10 menit pertama) adsorpsi cepat dikendalikan oleh interaksi kimia, kemudian dilanjutkan dengan tahap adsorpsi lambat yang dikendalikan oleh difusi intraparticle sampai mencapai keseimbangan.

3.1.2 Model Pseudo-orde-pertama

Model kinetika pseudo-order-pertama diturunkan berdasarkan persamaan laju reaksi Lagergren. Pada 1898, Lagergren pertama kali memperkenalkan persamaan untuk adsorpsi cair-padat berdasarkan kapasitas padatan. Persamaan pseudo order satu dari Lagergren diberikan pada pers. (5) (Ho, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{5}$$

Di mana q_t (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t (min), q_e (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan, dan k_1 (min^{-1}) adalah konstanta laju persamaan pseudo-orde-pertama Lagergren.

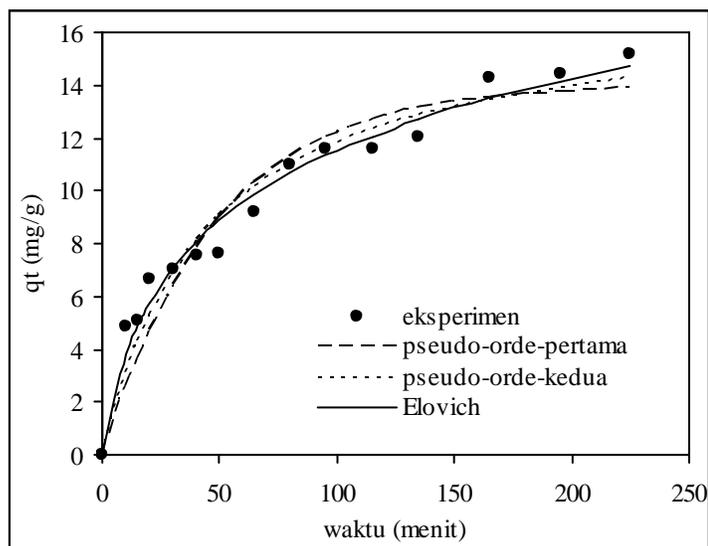
Bentuk nonlinier dari model kinetika pseudo-orde-pertama diberikan pada pers. (3). Grafik q_t terhadap t disajikan pada Gambar 4 untuk menguji penerapan data eksperimen dengan model kinetika pseudo-orde-pertama. Nilai-nilai konstanta pada persamaan pseudo-orde-pertama, k_1 dan $q_{e,calc}$ diselesaikan dengan metode trial and error menggunakan Solver add-In di Microsoft Excel dan hasilnya ditabulasi pada Tabel 1. Untuk penerapan model kinetika pseudo-orde-pertama korelasi koefisien R^2 harus cukup tinggi dan $q_{e,exp}$ harus cukup dekat dengan $q_{e,calc}$.

Dalam banyak proses adsorpsi, persamaan pseudo-orde-pertama Lagergren hanya mampu menjelaskan pada tahap awal proses adsorpsi (*initial stage*) dan tidak mampu mendiskripsikan untuk seluruh waktu kontak. Hal ini menunjukkan bahwa pada mulanya β -karoten diserap oleh permukaan bagian luar (*exterior*) dari KATKS, sehingga menyebabkan penyerapannya sangat cepat pada taha awal proses adsorpsi. Ketika adsorpsi dibagian luarnya sudah jenuh maka β -karoten berpindah/terserap ke permukaan bagian dalam (*interior*) dari adsorben. Profil waktu penyerapan β -karoten adalah kurva tunggal, halus dan kontinyu mengarah ke kejenuhan. Menunjukkan bahwa molekul β -karoten tersusun secara monolayer pada permukaan KATKS.

Tabel 1. Parameter kinetik pseudo-orde-pertama untuk penyerapan β -karoten dengan KATKS

Konsentrasi	Parameter			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
50 mg/L	2,40	2,3149	0,0208	0,9244
250 mg/L	8,13	7.5333	0.0319	0.9122
500 mg/L	15,18	14.0310	0.0204	0.9136

Nilai-nilai koefisien korelasi R^2 yang tinggi. Namun, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, nilai-nilai $q_{e,exp}$ dan $q_{e,calc}$ agak berbeda. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa model pseudo-orde-pertama yang tidak mampu menggambarkan dengan baik kinetika adsorpsi β -karoten ke KATKS.



Gambar 4. Perbandingan model kinetika penyerapan β -karoten ke KATKS menggunakan IPA sebagai pelarut dengan konsentrasi 500 mg/L.

3.1.3 Pseudo-orde-kedua

Model kinetika pseudo-orde-kedua dapat dinyatakan seperti pada pers. (5). Dalam hal ini Ho (1995) mengasumsikan bahwa kapasitas adsorpsi proporsional terhadap jumlah site aktif (*active site*) pada adsorben.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Dimana k_2 (g/mg min) adalah konstanta laju model pseudo-orde-kedua.

Bentuknya persamaan nonlinier dari model kinetika pseudo-orde-kedua diberikan pada pers. (4). Grafik dalam Gambar 4 dilukiskan dengan menginterpretasikan data dinamis eksperimen antara q_t terhadap t . Untuk mengekstrak parameter dari persamaan kinetika pseudo-orde-kedua diselesaikan dengan metode *trial and error* menggunakan Solver add-In di Microsoft Excel dan hasilnya disajikan dalam Tabel 2. Untuk penerapan model kinetika pseudo-orde-kedua korelasi koefisien R^2 harus cukup tinggi dan $q_{e, \text{exp}}$ harus cukup dekat dengan $q_{e, \text{calc}}$.

Tabel 2. parameter kinetik pseudo-orde-dua untuk penyerapan β -karoten dengan KATKS

Konsentrasi	Parameter			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
50 mg/L	2,40	2,8390	0,0079	0,9416
250 mg/L	8,13	8.7604	0.0045	0.9342
500 mg/L	15,18	17.0684	0.0013	0.9396

Perbandingan hasil yang dihitung dan diukur untuk konsentrasi awal β -karoten 500 mg/L ditunjukkan pada Gambar 4. Hasil pengamatan dari Tabel 2, parameter yang menggunakan persamaan kinetika pseudo-orde-kedua mendapatkan nilai-nilai koefisien korelasi (R^2) yang agak rendah (0.93-0.94) dan nilai-nilai $q_{e,calc}$ yang jauh berbeda dengan $q_{e,exp}$, kecuali untuk konsentrasi 50 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa persamaan pseudo-orde-kedua tidak dapat menjelaskan dengan baik karakteristik adsorpsi kinetik β -karoten terhadap KATKS. Dari Tabel 2 juga menginformasikan bahwa tetapan laju, k_2 , menurun dari 0,007, 0.0045 dan 0,0013 g mg⁻¹min⁻¹ untuk konsentrasi 50, 250 dan 500 mg/L, hal ini mengungkapkan bahwa adsorpsi lebih cepat mencapai keseimbangan dengan konsentrasi awal karoten yang lebih rendah.

3.1.4 Elovich model

Persamaan Elovich adalah suatu persamaan laju yang juga didasarkan pada kapasitas adsorpsi. Persamaan Elovich tidak memprediksi mekanisme yang pasti, tetapi bermanfaat dalam mendiskripsikan proses adsorpsi pada adsorben yang sangat heterogen (Sparks, 1989). Umumnya persamaan Elovich dinyatakan seperti pada pers. (4) (Chien dan Clayton,1980).

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-b q_t) \quad (4)$$

di mana a (mg/g min) adalah konstanta laju adsorpsi mula-mula, dan parameter b (g/mg) berkaitan dengan tingkat cakupan permukaan dan energi aktivasi untuk kemisorpsi.

Persamaan Elovich telah berhasil digunakan untuk memprediksi adsorpsi kinetika dengan karakteristik penyerapan awal yang cepat, dan diikuti oleh laju yang lebih lambat dari proses penyerapan. Pengujian data dari hasil eksperimen dan dibandingkan dengan data percobaan yang menggunakan model Elovich ditunjukkan pada Gambar. 4, serta nilai-nilai parameternya tercantum dalam Tabel 3. Seperti yang ditunjukkan oleh hasil dalam Tabel 3, persamaan Elovich berhasil digunakan untuk mendiskripsikan adsorpsi kinetika; semua koefisien korelasi (R^2) lebih tinggi dibandingkan dengan model pseudo-orde-pertama dan pseudo-orde-kedua.

Tabel 3. parameter kinetik Elovich untuk penyerapan β -karoten dengan KATKS

Konsentrasi	Parameter			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	a (mg/g min)	b (g/mg)	R^2
50 mg/L	2,40	0,1017	1,4409	0,9514
250 mg/L	8,13	0.7449	0.5493	0.9354
500 mg/L	15,18	0.6311	0.2419	0.9645

Selain dari itu, parameter adsorpsi menggunakan model Elovich dapat juga diamati seperti yang ditabulasi dalam Tabel 3, bahwa nilai a meningkat dengan meningkatnya konsentrasi awal adsorbat, sedangkan nilai b menurun. Hal ini dikarenakan *site* aktif kosong pada KATKS yang tersedia sudah berkurang jumlahnya. Dari hasil perbandingan ketiga model tersebut dapat disimpulkan bahwa model Elovich mampu menggambarkan perilaku adsorpsi kinetika β -karoten yang lebih baik daripada dua model lain yang dipaparkan. Karena persamaan Elovich mampu menggambarkan proses adsorpsi β -karoten dengan baik, maka dapat disimpulkan bahwa sistem adsorpsi pada KATKS dari penelitian ini adalah heterogen (energi aktivasi berbeda pada setiap *site* adsorben).

4. Kesimpulan

Karbon aktif tempurung kelapa sawit (KATKS) bisa dijadikan sebagai adsorben alternatif untuk memisahkan β -karoten dari larutan isopropil alkohol (IPA). Penggunaannya sebagai biosorben dapat bernilai komersial karena biaya persiapannya rendah dan selain itu banyak tersedia di semua bagian Indonesia.

Jumlah β -karoten yang terserap meningkat dengan meningkatnya konsentrasi awal β -karoten. Jumlah penyerapan β -karoten meningkat dengan meningkatnya waktu kontak dan mencapai keseimbangan setelah 40 menit. Waktu kesetimbangan tidak tergantung pada konsentrasi awal β -karoten. Kinetika adsorpsi β -karoten ke KATKS dikaji dengan menggunakan persamaan pseudo-orde-pertama, pseudo-orde-pertama dan persamaan Elovich. Untuk tiga model yang digunakan, maka adsorpsi β -karoten ke KATKS berhasil diinterpretasikan oleh persamaan Elovich yang diikuti oleh persamaan pseudo-orde-kedua dan pseudo-orde-pertama.

5. Daftar Pustaka

1. Baharin, B., Latip, R., Man Y.C., dan R. Rahman (2001), "The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78:851–855.
2. Chien, S.H., W.R. Clayton (1980), "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on solids", *Soil Science Society of America Journal*, 44: 265.
3. Darnoko, D., dan M. Cheryan (2006), "Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83: 365–370.
4. Giovannucci, E. (1999), "Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: review of the epidemiologic literature", *J. Natl. Cancer Inst.*, 91:317-331.
5. Ho Y.-S. (2004), "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", *Scientometrics*, 59: 171–177.
6. Ho, Y.S., dan G., McKay (2000), "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", *Water Research*, 34:735–742.
7. Ho, Y.S. (1995), *Adsorption of heavy metals from waste streams by peat*, Ph.D. thesis. University of Birmingham, Birmingham, UK.
8. Lai, Y-L., Annadurai, G., Huang, F-C., dan 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.
9. Lau, H.L.N., Choo, Y.M., Ma, A.N. dan C.H. Chuah (2006), "Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of palm oil (*Elaeis guineensis*)", *J. Food Lipids* 13: 210–221.
10. Muhammad, Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Yunus, R., dan Y.H.T. Yap, (2010), "Adsorption of β -carotene onto mesoporous carbon coated monolith in

isopropyl alcohol and n-hexane solution: equilibrium and thermodynamic study”, *Chemical Engineering Journal*, 164:178-182.

11. Nitsche, M., Johamisbauer, W., dan V. Jordan (1999), Process for obtaining carotene from palm oil”, *US Patent*.
12. Ooi, C.K. dan Y.C. May (2000), “Recovery of carotenes”, *US Patent*.
13. Sparks, D.L., (1989), *Kinetics of Soil Chemical Processes*, Academic Press, New York.
14. Tong, J.M., Wu, Z.S., Sun, X.F., Xu, X.L., C. Li, (2008), “Adsorption kinetics of β -carotene and chlorophyll from model oil solutions onto acid activated bentonite”, *Chin. J. Chem. Eng.* 16: 270–276.