

MODIFIKASI MODEL KOMPETITIF LANGMUIR UNTUK KESETIMBANGAN ADSORPSI Cd DAN Zn SISTEM BINER DENGAN BIOMASSA *ASPERGILLUS NIGER*

Adrian Nur

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

Abstract: Heavy metals released into the environment tend to persist indefinitely, and eventually accumulate at the food chain thus cause a serious threat to human. Cd and Zn are the main concern, because the technological applications of Cd and Zn are increasing. There is a need for controlling Cd and Zn emission into the environment. One of the possible process is biosorption. The aim of this work was to find the exact equilibrium model to predict the binary system adsorption by the *Aspergillus niger* biomass. The batch sorption experiments for binary component system were carried out using shaking bath. In the sorption isotherm test, 7 to 40 mg of biomass was mixed with 25 ml metal ion solution for 8 hours at 30 °C. Three different system were examined using Cd and Zn in the molar ratio of ½, 1, and 2. The experimental results have been analysed using an Langmuir competitive model. An interaction factor was incorporated into the Langmuir competitive model and a significant improvement in correlation was obtained. The final model involved deriving an expression to correlate the interaction factor with surface loading. In this model, the average relative error was 0,0019 %.

Keyword : adsorption, Langmuir competitive model, interaction factor, binary system

PENDAHULUAN

Masalah pencemaran air yang disebabkan oleh limbah industri maupun oleh aktivitas manusia dari tahun ke tahun semakin serius. Di antara sekian banyak macam bahan yang dapat menimbulkan masalah pencemaran air adalah logam berat yang tersebar dengan konsentrasi di atas ambang batas ke lingkungan.

Logam berat yang mencemari lingkungan terdiri atas beberapa unsur yang dikategorikan atas pencemar prioritas tinggi, sedang dan rendah yang umumnya terdapat dalam suatu sistem tercampur. Logam pencemar tingkat tinggi diantaranya adalah logam berat Hg, Cd, dan Pb [9]. Sedangkan logam pencemar prioritas sedang/rendah diantaranya adalah Cu, Zn, Cr, Mn dan Fe. Logam berat tersebut tidak dapat dihancurkan oleh mikroorganisme dan dapat terakumulasi dalam tubuh manusia. Logam berat Cd dan Zn termasuk dalam prioritas yang perlu diperhatikan karena penggunaannya terus meningkat sehingga perlu untuk segera ditanggulangi. Selain itu jika kedua logam tersebut terakumulasi secara berlebihan dalam tubuh manusia

dapat mengakibatkan tekanan darah tinggi dan kerusakan ginjal.

Proses pemilihan biosorben perlu dilakukan dengan penelitian pada proses batch. Logam yang dijerap dapat berupa larutan komponen tunggal (murni) maupun sebagai larutan multikomponen. Penelitian proses batch berguna untuk mengetahui kemampuan adsorben dalam menyerap logam berat. *Aspergillus niger* sebagai biosorben terbukti mampu menyerap Zn [7] dan Cd [8] sebagai komponen tunggal.

Logam berat Cd dan Zn sebagai komponen biner telah diteliti [6], dengan menguji beberapa model kesetimbangan prediktif sistem biner. Dari perhitungan tersebut diperoleh Model Isoterm Kompetitif Langmuir sebagai model yang terbaik. Walaupun model ini merupakan model yang terbaik, namun hasil perhitungan kesalahan rata-rata masih sangat besar, yaitu 28,96 %. Penelitian ini bertujuan memodifikasi Model Kompetitif Langmuir untuk lebih mendekatkan hasil penelitian dengan hasil perhitungan secara teoritis.

DASAR TEORI

Secara umum Model Isoterm Langmuir [1] menggunakan pendekatan kinetika, yaitu kesetimbangan terjadi jika kecepatan adsorpsi sama dengan desorpsi. Asumsi yang digunakan pada persamaan ini adalah:

1. Adsorpsi secara kimia merupakan faktor yang dominan pada proses biosorpsi.
2. Biosorben merupakan sistem dengan tingkat energi homogen sehingga afinitas molekul terjerap sama untuk setiap lokasi.
3. Logam yang terjerap membentuk *monolayer* (lapisan tunggal).
4. Tidak ada interaksi antar molekul terjerap.
5. Molekul yang telah terjerap pada permukaan adsorben tidak berpindah-pindah.

Asumsi yang dipakai adalah adsorpsi logam oleh biomassa *Aspergillus niger* terjadi dominan secara kimia. Model Kompetitif Langmuir [1 & 2]. persamaannya :

$$\frac{1}{q_{\text{maks}}} = \sum_j \frac{z_j}{q_{\text{maks},j}} \quad (1),$$

$$q_i = \frac{q_{\text{maks}} b_i C_i}{1 + \sum_j b_j C_j} \quad (2).$$

Logam berat Cd dan Zn sebagai komponen biner telah diteliti [6], dengan menguji beberapa model kesetimbangan prediktif sistem biner. Dari perhitungan tersebut diperoleh Model Isoterm Kompetitif Langmuir sebagai model yang terbaik. Walaupun model ini merupakan model yang terbaik, namun hasil perhitungan kesalahan rata-rata masih sangat besar, yaitu 28,96 %. Kegagalan Model Kompetitif Langmuir disebabkan asumsi penjerapan secara ideal yang dipakai pada penurunan model ini kurang tepat. Adanya interaksi antar logam yang dijerap menyebabkan penyimpangan dari keadaan ideal. Hal ini dibuktikan dengan adanya pengaruh konsentrasi awal terhadap kemampuan penjerapan,

yang jika penjerapan berlangsung secara ideal tidak akan berpengaruh [4]. Faktor lain yang menyebabkan penyimpangan dari keadaan ideal adalah ukuran adsorbat yang beragam. Logam berat Cd dan Zn dalam medium air dapat muncul sebagai Cd^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2^{2+}$, dan $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ [2], yang akan mempunyai ukuran molekul yang beragam. Keadaan ini menyebabkan penyimpangan penjerapan dari keadaan ideal.

Modifikasi Model Kompetitif Langmuir dilakukan dengan mengoreksi parameter afinitas b . Ini berdasarkan asumsi terjadi interaksi antar logam yang terjerap yang menyebabkan parameter afinitas b yang dihasilkan dari isoterm murni berubah. Modifikasi I Model Kompetitif Langmuir menggunakan asumsi bahwa faktor interaksi Cd dan Zn bersifat konstan. Persamaan umum modifikasi I Model Kompetitif Langmuir adalah:

$$q_1 = \frac{q_{\text{maks}} (b_1 \eta_1) C_1}{1 + (b_1 \eta_1) C_1 + (b_2 \eta_2) C_2} \quad (3)$$

$$q_2 = \frac{q_{\text{maks}} (b_2 \eta_2) C_2}{1 + (b_1 \eta_1) C_1 + (b_2 \eta_2) C_2} \quad (4)$$

Modifikasi II Model Kompetitif Langmuir menggunakan asumsi bahwa faktor interaksi Cd merupakan fungsi logam berat Cd dan Zn. Sedangkan faktor interaksi Zn juga merupakan fungsi logam berat Cd dan Zn. Persamaan umum modifikasi II Model Kompetitif Langmuir adalah:

$$q_1 = \frac{q_{\text{maks}} (b_1 \eta_{1,1}) C_1}{1 + (b_1 \eta_{1,1}) C_1 + (b_2 \eta_{1,2}) C_2} \quad (5)$$

$$q_2 = \frac{q_{\text{maks}} (b_2 \eta_{2,1}) C_2}{1 + (b_1 \eta_{2,1}) C_1 + (b_2 \eta_{2,2}) C_2} \quad (6)$$

Modifikasi III Model Kompetitif Langmuir menggunakan asumsi bahwa faktor interaksi Cd dan Zn merupakan fungsi kapasitas kesetimbangan Cd dan Zn dalam campuran serta kapasitas maksimum. Persamaan umum modifikasi III Model Kompetitif Langmuir:

$$q_1 = \frac{q_{maks} (b_1 \eta_1 [q_1, q_{maks}]) C_1}{1 + (b_1 \eta_1 [q_1, q_{maks}]) C_1 + (b_2 \eta_2 [q_2, q_{maks}]) C_2} \quad (7)$$

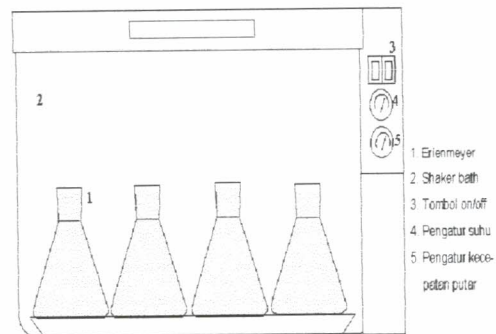
$$q_2 = \frac{q_{maks} (b_2 \eta_2 [q_2, q_{maks}]) C_2}{1 + (b_1 \eta_1 [q_1, q_{maks}]) C_1 + (b_2 \eta_2 [q_2, q_{maks}]) C_2} \quad (8)$$

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian adsorpsi Cd dan Zn dengan biomassa *A. niger* dilakukan dengan metode eksperimental secara kuantitatif. Analisa bahan baku (limbah) dan hasil percobaan dilakukan dengan alat *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS), dengan mengukur kadar logam sebelum dan sesudah adsorpsi.

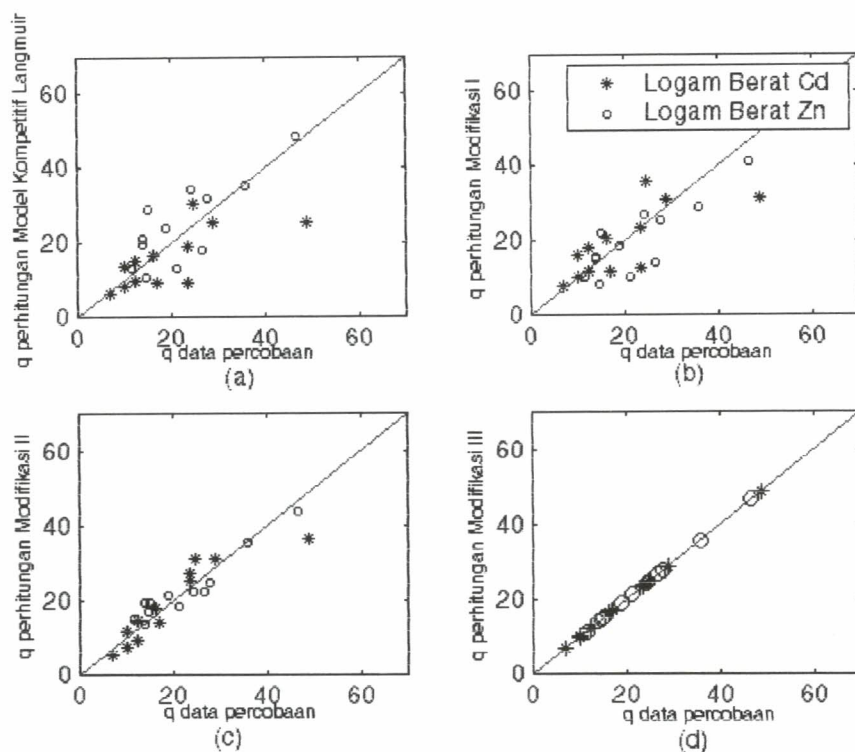
Larutan campuran Cd dan Zn dengan perbandingan konsentrasi 1/2, 1, dan 2 ditempatkan pada erlenmeyer 50 ml dan diatur pada pH optimal 6. Larutan tersebut ditambahkan biomassa kering dengan berat yang bervariasi. Erlenmeyer ditutup dan digojog dalam inkubator *shaker* sampai waktu

kesetimbangan tercapai.



Gambar 1. Rangkaian Alat

Penelitian ini dilakukan dengan membandingkan data percobaan dengan data hasil perhitungan. Data percobaan yang digunakan adalah data penelitian yang telah dilakukan, yaitu adsorpsi sistem tunggal Cd dan Zn dengan biomassa *Aspergillus niger* [7 & 8] serta adsorpsi sistem binernya [6].



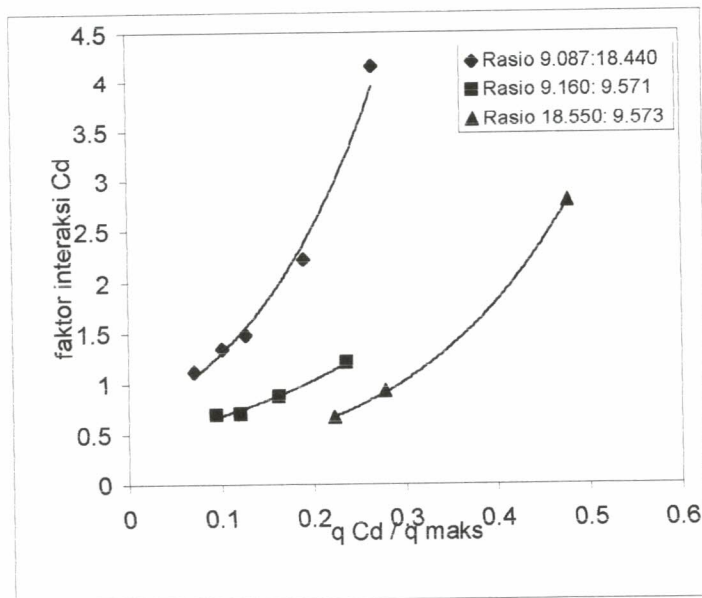
Gambar 2. Hubungan q perhitungan dengan q data percobaan

(a) Model Kompetitif Langmuir
(b) Modifikasi I

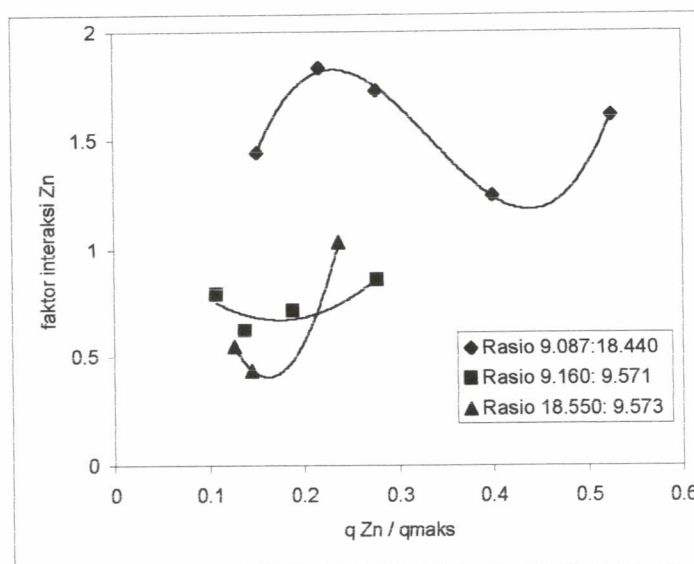
(c) Modifikasi II
(d) Modifikasi III

Data hasil perhitungan diperoleh dengan optimasi beberapa variabel yang tidak diketahui dengan menggunakan Matlab.

Optimasi yang dilakukan adalah minimasi SSE (*sum of square of equation*), yaitu jumlah kuadrat kesalahan hasil perbandingan data



Gambar 3. Hubungan Faktor Interaksi η_{Cd} Modifikasi III dengan $\left(\frac{q_{Cd}}{q_{maks}} \right)$



Gambar 4. Hubungan Faktor Interaksi η_{Zn} Modifikasi III dengan $\left(\frac{q_{Zn}}{q_{maks}} \right)$

percobaan dengan data hasil perhitungan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Biosorpsi sistem biner Cd dan Zn dengan biomassa *Aspergillus niger* dihitung dengan Model Kompetitif Langmuir dapat dilihat pada gambar 1(a).

Modifikasi I Model Kompetitif Langmuir dilakukan dengan asumsi faktor interaksi yang bersifat konstan. Modifikasi ini meralat harga parameter afinitas b yang diperoleh dari data komponen tunggal dengan faktor interaksi η . Adanya interaksi antar adsorbat yang dijerap menyebabkan nilai b menjadi terkoreksi sehingga akan diperoleh parameter η_{Cd} dan η_{Zn} . Parameter yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 1. Hasil perhitungan ralat dengan modifikasi ini menunjukkan penurunan ralat dari 28,96 % menjadi 24,6055 %. Perbandingan logam terjerap hasil perhitungan dan hasil percobaan dapat dilihat pada gambar 1(b). Ralat yang diperoleh masih besar karena adanya interaksi antar logam, yang disebabkan ketidakidealan logam yang dijerap.

Tabel 1. Parameter Faktor Interaksi pada Modifikasi I dan II

Modifikasi	Logam Berat	Faktor Interaksi	
		Cd	Zn
I		1.1741	0.7562
II	Cd	0.6691	16.1103
	Zn	-0.3403	3.6971

Modifikasi II menggunakan asumsi faktor interaksi merupakan fungsi logam berat yang dijerap. Parameter yang diperoleh adalah $\eta_{Cd,Cd}$,

dapat dilihat pada gambar 1(c). Ralat yang diperoleh juga semakin kecil yaitu menjadi 17,0088 %. Ini menunjukkan faktor interaksi tidak konstan dan merupakan fungsi logam berat yang dijerap. Namun demikian ralat yang diperoleh masih besar, dan diperlukan konstanta baru yang merupakan fungsi jumlah logam yang dijerap. Hal ini disebabkan ketidakidealan adsorben yang digunakan.

Modifikasi Model Kompetitif Langmuir dilanjutkan dengan menggunakan ekspresi korelatif untuk faktor interaksi η sebagai fungsi logam yang dijerap dan kapasitas maksimum [5]. Tabel 2 menunjukkan faktor interaksi yang diperoleh.

Gambar 1(d) menunjukkan hubungan antara logam yang terjerap dari data hasil perhitungan dengan data percobaan yang memberikan hasil yang memuaskan, yaitu dengan persen kesalahan 0,0019 %. Ini menunjukkan faktor interaksi selain fungsi logam yang dijerap (karena ketidakidealan logam yang terlibat/adsorbat) juga merupakan fungsi jumlah logam yang telah dijerap (karena ketidakidealan adsorben yang digunakan). Semakin besar jumlah logam yang dijerap (q/q_{maks} besar), maka akan semakin sulit bagi logam untuk masuk ke adsorben. Sebaliknya, jika adsorben masih belum banyak menyerap logam (q/q_{maks} kecil), maka logam yang terjerap akan besar.

Hubungan η_{Cd} dan η_{Zn} dengan q dan q_{maks} dicari dengan persamaan empiris. Hasil perhitungan menunjukkan η_{Cd} paling sesuai dengan persamaan eksponensial dan merupakan fungsi komposisi awal sebagai berikut:

$$\eta_{Cd} = \eta_0 \exp\left(\frac{q_{Cd}}{q_{maks}} m\right) \quad (9)$$

$$\eta_{Zn} = \eta_0 + \eta_1 \left(\frac{q_{Zn}}{q_{maks}}\right) + \eta_2 \left(\frac{q_{Zn}}{q_{maks}}\right)^2 + \eta_3 \left(\frac{q_{Zn}}{q_{maks}}\right)^3 \quad (10)$$

$\eta_{Cd,Zn}$, $\eta_{Zn,Cd}$, dan $\eta_{Zn,Zn}$ (tabel 1). Perbandingan logam yang terjerap hasil perhitungan dengan data percobaan

Parameter yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 3. Gambar 2 menunjukkan

hubungan $\left(\frac{q_{Cd}}{q_{maks}}\right)$ dan η_{Cd} dengan parameter-parameter yang dihasilkan.

Tabel 2. Parameter Faktor Interaksi pada Modifikasi III

Cd		Zn	
q	η	q	η
23.6419	4.1617	46.5845	1.6114
16.9535	2.2205	35.6350	1.2464
12.2093	1.4860	26.5617	1.7262
9.9226	1.3454	21.3333	1.8301
6.9446	1.1190	14.6897	1.4436
23.3623	1.2138	27.5181	0.8585
16.2928	0.8808	18.8514	0.7150
12.1891	0.7068	13.9295	0.6247
10.0364	0.6934	11.3832	0.7900
48.8480	2.7909	24.2196	1.0302
28.9154	0.9321	15.1038	0.4354
24.5850	0.6647	13.9150	0.5456

Tabel 3. Parameter Empiris & Koefisien Determinasi untuk Memprediksi Faktor

Interaksi η_{Cd} dari $\left(\frac{q_{Cd}}{q_{maks}}\right)$

Rasio Konsentrasi Umpan	η_0	m	r^2
9.087:18.440	0,6669	6,6771	0,9889
9.160: 9.571	0,4472	4,1977	0,9816
18.55: 9.573	0,1942	5,5825	0,9995

Hasil perhitungan secara empiris juga menunjukkan bahwa η_{Zn} paling sesuai dengan persamaan polinomial dengan persamaan sebagai berikut :
Parameter yang diperoleh dapat dilihat

pada tabel 4. Gambar 2 menunjukkan hubungan $\left(\frac{q_{Zn}}{q_{maks}}\right)$ dan η_{Zn} dengan parameter-parameter yang dihasilkan.

KESIMPULAN

Biosorpsi Cd dan Zn dalam sistem biner dengan biomassa *Aspergillus niger* dapat dimodelkan dengan Modifikasi Model Kompetitif Langmuir. Kegagalan Model Kompetitif Langmuir disebabkan asumsi penyerapan secara ideal yang dipakai pada penurunan model ini kurang tepat. Adanya interaksi antar logam yang dijerap menyebabkan penyimpangan dari keadaan ideal. Modifikasi dilakukan dengan mengoreksi parameter afinitas b, yaitu dengan menambah faktor interaksi. Faktor interaksi merupakan fungsi logam berat yang dijerap, perbandingan logam yang dijerap dengan kapasitas penyerapan maksimum, dan rasio konsentrasi umpan.

DAFTAR NOTASI

- b : konstanta isoterm Langmuir, L/mg
- C : konsentrasi kesetimbangan Zn pada larutan, mg/L
- m : konstanta empiris prediksi faktor interaksi
- q_{maks} : kapasitas penyerapan maksimum *monolayer*, mg/g sorben
- z : fraksi mol pada phase larutan
- η : faktor interaksi subscript
- i, j : komponen ke-i dan j.
- 1 : komponen Cd
- 2 : komponen Zn

Tabel 4. Parameter Empiris dan Koefisien Determinasi

untuk Memprediksi Faktor Interaksi η_{Zn} Modifikasi III dari $\left(\frac{q_{Zn}}{q_{maks}}\right)$

Rasio Konsentrasi Umpan	η_0	η_1	η_2	η_3	r^2
9.087:18.440	2,430	44,463	-146,4	145,51	0.9967
9.160: 9.571	1,230	-6,409	18,359	-	0,7253
18.550: 9.573	3,305	-35,84	110,71	-	1

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Al-Duri, B., "A Review in Equilibrium in Single and Multicomponent Liquid Adsorption System", Review in Chemical Engineering, 11, 1995, 101-143
- [2] Bodner, M. G. dan Pardue, H. L., "Chemistry : an Experimental Science", John Wiley & Sons, New York, 1989, 681.
- [3] Do, D.D., "Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics", vol 1, Imperial College Press, London, 1998, 64-103
- [4] Gamba, G., Rota, R., Carra, S., dan Marbidelli, M., "Adsorption Equilibria of Nonideal Multicomponent System at Saturation", AIChE Journal, 36, 1990, 1736-1742
- [5] Ho, Y.S., dan McKay, G., "Correlative Biosorption Equilibria Model for A Binary Batch System", Chem. Eng. Sci., 55, 2000, 817-825
- [6] Nur, A., Supranto, dan Rochmadi, "Model Keseimbangan Adsorpsi Prediktif Untuk Biosorpsi Cd dan Zn Sistem Biner dengan Biomassa *Aspergillus niger*", Prosiding Seminar Nasional Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri, Yogyakarta, 2003,
- [7] Nur, A., Supranto, dan Rochmadi, "Model Keseimbangan Biosorpsi Zn dengan *Aspergillus niger*", Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2002, Semarang, 2002, H4-1-H4-6
- [8] Nur, A., Supranto, dan Rochmadi, "Perbandingan Model Isotherm Biosorpsi Cd Terlarut dalam Air dengan Biosorben *Aspergillus niger*", Ekuilibrium, 1, 1, 2002, 16-21
- [9] Volesky, B., "Biosorption for the Next Century", [http :// www.mcgill.ca/ biosorption](http://www.mcgill.ca/biosorption), 1999