

Berisi hasil penelitian serta pembahasan dari hasil penelitian tersebut.

-

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

Berisi kesimpulan dari hasil penelitian serta saran untuk penelitian sejenis di masa mendatang.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 ADSORPSI

Adsorpsi adalah fenomena fisik yang terjadi antara molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan. Adsorpsi adalah proses dimana molekul-molekul fluida menyentuh dan melekat pada permukaan padatan (Nasruddin, 2005). Adsorpsi adalah fenomena fisik yang terjadi saat molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan dan sebagian dari molekul-molekul tadi mengembun pada permukaan padatan tersebut (Suryawan, Bambang 2004).

Interaksi antara padatan dan molekul yang mengembun tadi relatif lemah, maka proses ini disebut adsorpsi fisik. Walaupun adsorpsi biasanya dikaitkan dengan perpindahan dari suatu gas atau cairan ke suatu permukaan padatan, perpindahan dari suatu gas ke suatu permukaan cairan juga terjadi. Substansi yang terkonsentrasi pada permukaan didefinisikan sebagai adsorbat dan material dimana adsorbat terakumulasi didefinisikan sebagai adsorben (Hines, A.L dan Robert N. Maddox, 1985).

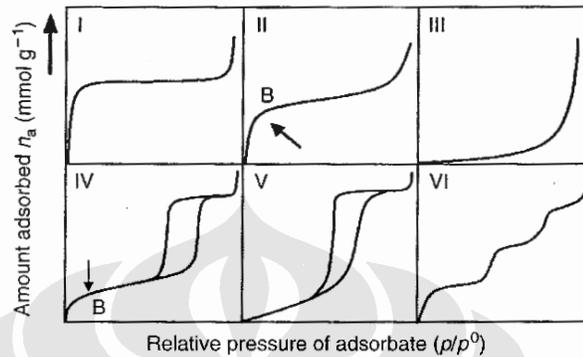
2.1.1 Adsorpsi Fisik

Adsorpsi fisik fenomena fisik yang terjadi saat molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan dan sebagian dari molekul-molekul tadi mengembun pada permukaan padatan tersebut (Suryawan, Bambang 2004). Adsorpsi fisik yang terjadi karena adanya gaya *Van DerWaals* yaitu gaya tarik-menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben.

Panas adsorpsi fisik umumnya rendah (5 - 10 kkal/gmol gas) dan terjadi pada temperatur rendah yaitu di bawah temperatur didih adsorbat. Hal ini yang menyebabkan kesetimbangan dari proses adsorpsi fisik reversibel dan berlangsung sangat cepat (Herawaty, 2003).

Proses adsorpsi fisik terjadi tanpa memerlukan energi aktivasi, sehingga pada proses tersebut akan membentuk lapisan multilayer pada permukaan adsorben. Ikatan yang terbentuk dalam adsorpsi fisika dapat diputuskan dengan mudah, yaitu dengan cara pemanasan pada temperatur 150 - 200°C selama 2 - 3 jam (Suryawan, Bambang 2004).

Penggambaran kurva antara jumlah gas yang teradsorpsi terhadap tekanan (p/p_0) pada keadaan isothermal dapat dibagi menjadi enam jenis, seperti gambar berikut : (Hines, A.L dan Robert N. Maddox, 1985 , Marsh H. dan F. Reinoso, 2006).



Gambar 2.1 Kurva Adsorpsi isothermis (Mars H. dan F. Reinoso, 2006)

- (a) Tipe I, disebut langmuir isotherm menggambarkan adsorpsi (monolayer). Langmuir isotherm sesuai dengan adsorpsi fisik pada padatan, biasanya diperoleh dari adsorben berpori kecil (micropore) kurang dari 2 nm dan luas area eksternal sangat sedikit, seperti pada karbon aktif, silika gel, zeolit dan bentonit.
- (b) Tipe II, diperoleh dari percobaan Brauner, Emmett dan Teller (1938). Kurva jenis ini ditemukan pada adsorben berpori (porous) atau padatan berpori besar (macro-porous).
- (c) Tipe III, menunjukkan kuantitas adsorben semakin tinggi saat tekanan bertambah. Tipe ini jarang terlihat dalam eksperimen adsorpsi, dimana gaya tarik molekul gas lebih besar dibandingkan gaya ikat serapan.
- (d) Tipe IV, sering terlihat pada padatan berpori, seperti pada katalis industri. Relatif tekanan rendah sampai menengah, dimana volume terbesar adsorbat yang teradsorpsi dapat dihitung dari capillary condensation yang telah sempurna mengisi pori. Kurva jenis ini dihasilkan padatan adsorben berukuran mesopore (2-50 nm).
- (e) Tipe V, jenis ini hampir sama dengan tipe III, dihasilkan dari interaksi yang rendah antara adsorben dengan adsorbat.
- (f) Tipe VI, menunjukkan interaksi adsorbat dengan permukaannya yang terlalu homogen (pyrolytic graphite) yang berinteraksi dengan adsorben seperti argon dan metan.

2.1.2 Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi

Daya adsorpsi dipengaruhi lima faktor (Bahl et al, 1997 dan Suryawan, Bambang 2004), yaitu :

1. Jenis adsorbat

a. Ukuran molekul adsorbat

Ukuran molekul yang sesuai merupakan hal penting agar proses adsorpsi dapat terjadi, karena molekul-molekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul-molekul yang diameternya lebih kecil atau sama dengan diameter pori adsorben.

b. Kepolaran zat

Apabila berdiameter sama, molekul-molekul polar lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul tidak polar. Molekul-molekul yang lebih polar dapat menggantikan molekul-molekul yang kurang polar yang terlebih dahulu teradsorpsi.

2. Karakteristik adsorben

a. Kemurnian adsorben

Sebagai zat untuk mengadsorpsi, maka adsorben yang lebih murni lebih diinginkan karena kemampuan adsorpsi lebih baik.

b. Luas permukaan dan volume pori adsorben

Jumlah molekul adsorbat yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya luas permukaan dan volume pori adsorben.

3. Temperatur absolut (T), temperatur yang dimaksud adalah temperatur adsorbat. Pada saat molekul-molekul gas atau adsorbat melekat pada permukaan adsorben akan terjadi pembebasan sejumlah energi yang dinamakan peristiwa eksotermis. Berkurangnya temperatur akan menambah jumlah adsorbat yang teradsorpsi demikian juga untuk peristiwa sebaliknya.

4. Tekanan (P), tekanan yang dimaksud adalah tekanan adsorbat. Kenaikkan tekanan adsorbat dapat menaikkan jumlah yang diadsorpsi.

5. Interaksi potensial (E), interaksi potensial antara adsorbat dengan dinding adsorben sangat bervariasi, tergantung dari sifat adsorbat-adsorben.

2.1.3 Adsorben dan Adsorbat

Pasangan adsorben-adsorbat untuk adsorpsi fisik adalah silika gel-air, zeolit-air, karbon aktif-ammonia, karbon aktif-metanol (Hamamoto, Y, 2002). Pasangan adsorben dan adsorbat, pada umumnya dapat dibedakan menjadi dua, yaitu:

1. Non-polar adsorben atau *Hydrophobic*, meliputi silika gel, zeolit, *active alumina*. Dengan air sebagai adsorbatnya.
2. Polar adsorben atau *Hydrophilic*, meliputi karbon aktif dan adsorben polimer. Dengan oli atau gas sebagai adsorbatnya.

2.1.3.1 Adsorben

Material penyerap atau adsorben adalah zat atau material yang mempunyai kemampuan untuk mengikat dan mempertahankan cairan atau gas didalamnya (Suryawan, Bambang, 2004). Adapun beberapa adsorben yang digunakan secara komersial adalah kelompok polar adsorben atau disebut juga *hydrophilic* seperti silika gel, Alumina aktif, dan zeolit.

Kelompok lainnya adalah kelompok non polar adsorben atau *hydrophobic* seperti polimer adsorben dan karbon aktif. Karakter fisik adsorben yang utama adalah karakter permukaannya, yaitu luas permukaan dan pori-porinya (Suzuki, M, 1990).

Karakteristik adsorben dapat dilihat dari permukaannya seperti luas permukaan dan polaritas. Semakin luas permukaan spesifik, maka kemampuan adsorpsi juga semakin meningkat (Suzuki, M, 1990). Karakteristik adsorben yang dibutuhkan untuk adsorpsi (Suryawan, Bambang, 2004), adalah :

1. Luas permukaan besar sehingga kapasitas adsorpsinya tinggi
2. Memiliki aktifitas terhadap komponen yang diadsorpsi
3. Memiliki daya tahan yang baik
4. Tidak ada perubahan volume yang berarti selama peristiwa adsorpsi dan desorpsi.

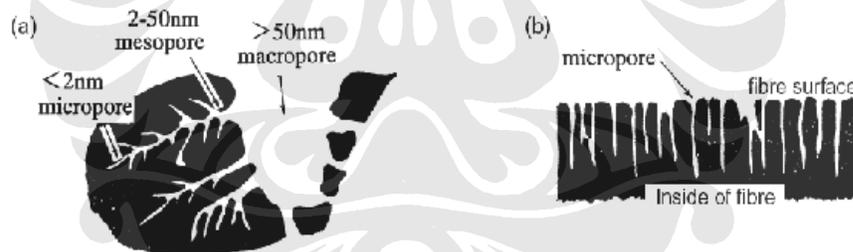
Adsorben yang memiliki kemampuan menyerap air disebut *hydrophilic* yaitu silika gel, zeolit dan aktif alumina, sedangkan adsorben yang memiliki kemampuan menyerap oli dan gas disebut *hydrophobic* yaitu karbon aktif dan adsorben yang polimer (Suzuki,M, 2005).

1. Silika gel

Energi yang dibutuhkan untuk pengikatan adsorbat pada silika gel relatif kecil dibanding dengan energi yang dibutuhkan untuk mengikat adsorbat pada karbon aktif atau zeolit sehingga temperatur untuk desorpsinya rendah. Laju desorpsi silika gel terhadap kenaikan temperatur sangat tinggi. Silika gel dibuat dari silika murni dan secara kimia diikat dengan air. Jika silika gel diberi panas yang berlebih sampai kehilangan kadar air maka daya adsorpsinya akan hilang sehingga umumnya silika gel digunakan pada temperatur dibawah 200⁰C. Silika gel memiliki kapasitas menyerap air yang besar terutama pada saat tekanan uap air tinggi.

2. Karbon aktif

Karbon aktif adalah suatu bahan berupa karbon amorf yang sebagian besar terdiri dari atas karbon bebas serta memiliki “ permukaan dalam” (*internal surface*) sehingga mempunyai kemampuan daya serap yang baik. Daya serap dari karbon aktif umumnya bergantung pada senyawa karbon berkisar 85% sampai 95% karbon bebas. Pada dasarnya karbon aktif dapat dibuat dari bahan yang mengandung karbon, baik berasal dari tumbuhan, hewan maupun barang tambang. Bahan yang dapat dibuat menjadi karbon aktif diantaranya jenis kayu, sekam padi, tulang hewan, batu bara, tempurung kelapa, kulit biji kopi dan lain-lain.



Gambar 2.2 (a) Karbon Aktif Granul (b) Karbon Aktif Serat (Manocha, Satish. M, 2003)

Prinsip pembuatan karbon aktif adalah proses karbonasi yaitu proses pembentukan bahan menjadi arang (karbon), kemudian diaktivasi. Semua jenis adsorbat dapat digunakan sebagai pasangan karbon aktif, kecuali air (Nasruddin, 2005).

3. Zeolit

Zeolit digunakan untuk pengeringan dan pemisahan campuran hidrokarbon, zeolit memiliki kemampuan adsorpsi tinggi karena zeolit memiliki porositas yang tinggi. Zeolit mengandung kristal zeolit yaitu mineral *aluminosilicate* yang disebut sebagai penyaring molekul. Mineral *aluminosilicate* ini terbentuk secara alami. Zeolit buatan dibuat dan

dikembangkan untuk tujuan khusus, diantaranya 4A, 5A, 10X, dan 13X yang memiliki volume rongga antara 0.05 sampai 0.30 cm³/gram dan dapat dipanaskan sampai 500 °C tanpa harus kehilangan mampu adsorpsi dan regenerasinya. Zeolit 4A (NaA) digunakan untuk mengeringkan dan memisahkan campuran *hydrocarbon*. Zeolit 5A (CaA) digunakan untuk memisahkan *paraffins* dan beberapa *Cyclic hydrocarbon*. Zeolit 10X (CaX) dan 13X (NaX) memiliki diameter pori yang lebih besar sehingga dapat mengadsorpsi adsorbat pada umumnya

2.1.3.2 Adsorbat

Adsorbat adalah substansi dalam bentuk cair atau gas yang terkonsentrasi pada permukaan adsorben. Adsorbat yang biasa digunakan pada sistim pendingin adalah air (*polar substances*) dan kelompok *non polar substances* seperti methanol, ethanol dan kelompok hidrokarbon (Suzuki, M, 1990).

1. Air

Merupakan adsorbat yang ideal karena memiliki kalor laten spesifik terbesar, mudah didapat, murah, dan tidak beracun. Air dapat dijadikan pasangan zeolit, dan silika gel. Tekanan penguapan air yang rendah merupakan keterbatasan air sebagai adsorbat, sehingga menyebabkan :

- Temperatur penguapan rendah (100 °C), sehingga penggunaan air terbatas hanya untuk *air-conditioning dan chilling*.
- Tekanan sistem selalu dibawah tekanan normal (1 atm). Sistem harus memiliki instalasi yang tidak bocor agar udara tidak masuk.
- Rendahnya tekanan penguapan air menyebabkan rendahnya tekanan proses adsorpsi di batasi oleh transfer massa.

2. Amonia

Besarnya panas laten spesifik ammonia adalah setengah lebih rendah dari panas laten spesifik air, pada temperatur 0°C dan memiliki tekanan penguapan yang tinggi. Ammonia memiliki keuntungan yang ramah lingkungan dan dapat digunakan sebagai adsorbat sampai -40 °C, dan dapat dipanaskan sampai 200 °C. Kerugian dari ammonia :

- Beracun, sehingga penggunaannya dibatasi.

- Tidak dapat ditampung pada instalasi yang terbuat dari tembaga atau campurannya.

3. Metanol

Di banyak hal kemampuan atau performa metanol berada diantara air dan ammonia. Metanol memiliki tekanan penguapan yang lebih tinggi dibandingkan dengan air (meskipun pada tekanan 1 atm), sehingga sangat cocok untuk sistem pendingin. Karbon aktif, silika gel dan zeolit merupakan adsorben yang menjadi pasangan dari metanol.

4. Karbondioksida (CO₂)

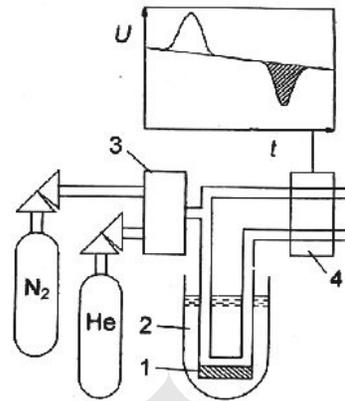
Karbondioksida merupakan persenyawaan antara karbon (27,3 wt%) dengan oksigen (72,7 wt%). Pada kondisi tekanan dan temperatur atmosfer, karbondioksida merupakan gas yang tidak berwarna dan tidak berbau. Karbondioksida juga merupakan gas tidak reaktif dan tidak beracun. Gas tersebut tidak mudah terbakar (nonflammable) dan tidak dapat memicu terjadinya pembakaran.

2.2 METODE PENGUKURAN ADSORPSI

Terdapat empat metode pengukuran penyerapan adsorpsi, yaitu : metode carrier gas, metode volumetrik, metode gravimetrik dan metode calorimetric. Empat metode pengukuran penyerapan adsorpsi tersebut telah digunakan di berbagai negara dan telah diakui internasional (Keller, J.U et al, 2002).

2.2.1 Metode carrier gas

Metode carrier gas adalah variasi dari metode gas chromatography yang telah dimodifikasi (Keller, J.U et al, 2002). Metode *carrier* gas memanfaatkan *carrier* gas, yaitu gas mulia (helium) yang tidak terserap oleh adsorben, untuk mengukur konsentrasi adsorbat (nitrogen) yang terserap adsorben. Pengukuran dengan metode ini dilakukan dengan mengalirkan helium dan nitrogen, nitrogen yang terserap oleh sampel diindikasikan dengan berkurangnya konsentrasi gas helium pada satu waktu. Titik jenuh pengukuran menggunakan metode *carrier* gas ditandai dengan bertambahnya konsentrasi nitrogen. Skematik metode carrier gas, sebagai berikut:



Gambar 2.3 : Skematik metode carrier gas. (1) sampel, (2) tabung dengan nitrogen cair gas mixer (3) dan (4) konduktiviti gas detektor. Hasil dari pengukuran metode ini adalah grafik U voltage dan waktu t (Keller, J.U et al, 2002).

Metode *carrier* gas sangat mudah dibuat, murah dan mudah digunakan. Alat uji *Carrier* gas tidak memiliki akurasi tinggi dalam pengukuran penyerapan. Biasanya penggunaan metode ini digunakan hanya untuk mencari satu parameter, yaitu luas permukaan. Pengujian untuk dua parameter seperti kapasitas dan laju penyerapan sangat sulit digunakan (Keller, J.U et al, 2002).

2.2.2 Metode Volumetrik

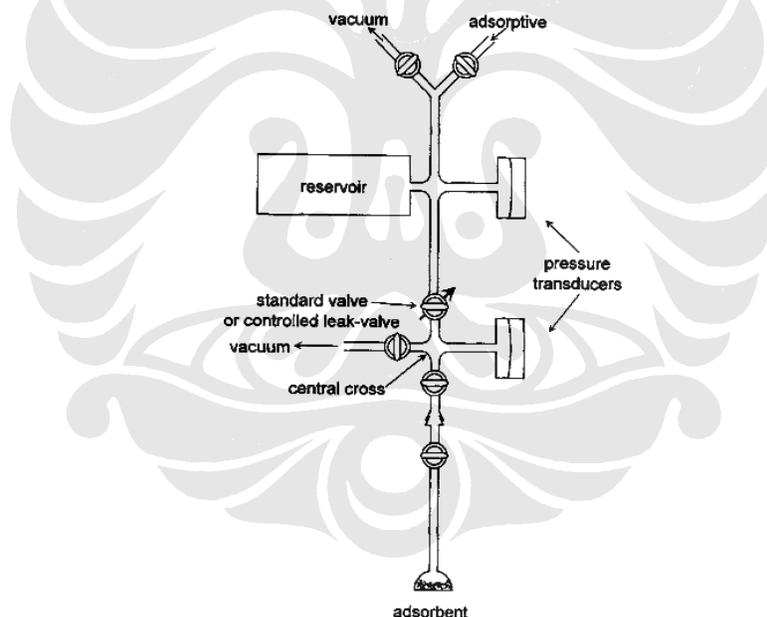
Dasar pengukuran metode volumetrik adalah tekanan, volume dan temperatur. Perhitungan adsorpsi isotermaal biasanya merujuk pada metode volumetrik BET. Karakteristik adsorpsi menggunakan metode volumetrik biasanya ditampilkan data yang terserap pada keadaan ideal (STP) dengan tekanan relative. Teknik pengukuran adsorpsi menggunakan volumetrik sekarang ini lebih sering digunakan, karena sederhana dan efektif selama alat ukur tekanan dapat memberikan informasi yang dibutuhkan menggunakan adsorpsi isotermaal (Rouquerol, J et al, 1998).

Data pengukuran pada metode volumetrik adalah tekanan dan temperatur, dimana data diukur saat adsorbat masuk ke tempat diletakkannya adsorben (adsorption bulb). Setelah keseimbangan adsorpsi terjadi, jumlah adsorbat yang terserap dihitung dari perubahan tekanan yang terjadi.

Hal yang terpenting dalam pengukuran adsorpsi isotermaal menggunakan alat uji adsorpsi metode volumetrik adalah, sebagai berikut (Keller, J.U et al, 2002):

- (a). Volume efektif alat uji harus diketahui.
- (b). Alat uji harus dapat mengukur temperatur dari gas yang menjadi adsorbat.
- (c). Keakuratan alat uji untuk mengukur perubahan tekanan pada metode volumetrik adalah hal yang utama.
- (d). Kesetimbangan adsorpsi terjadi apabila tekanan relative mencapai $p/p_0 = 1$, maka pengukuran berakhir.
- (e). Perhitungan adsorbat yang terserap dapat diukur menggunakan persamaan gas ideal.

Kelebihan metode volumetrik adalah dapat mengukur beberapa jenis sampel, dan memiliki *sensitivity* yang tinggi. Biaya pembuatan alat ukur menggunakan metode volumetrik murah dan mudah dibuat karena komponennya ada di pasar dan relatif murah (Keller, J.U et al, 2002). Skematik metode volumetrik, sebagai berikut :



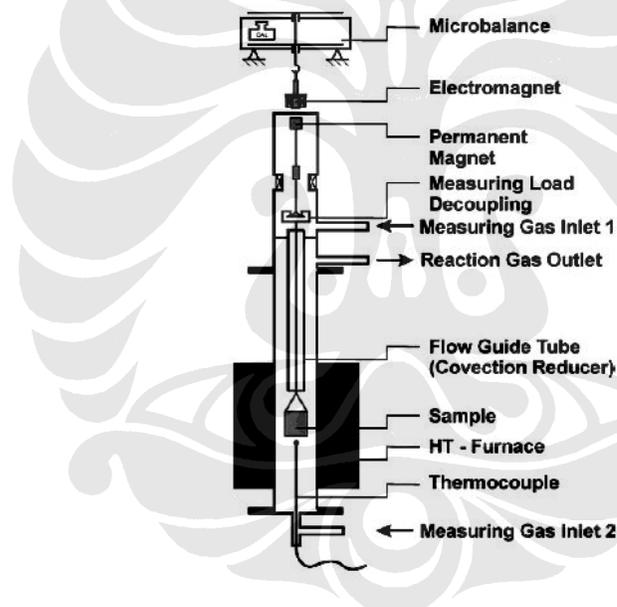
Gambar 2.4 : Skematik metode volumetrik (Rouquerol, J et al, 1998)

2.2.3 Metode Gravimetrik

Metode gravimetrik memiliki akurasi untuk pengukuran paling tinggi diantara metode lain pada pengukuran adsorpsi isothermal. Pengukuran adsorpsi isothermal yang dapat dilakukan menggunakan metode gravimetrik, antara lain : massa yang teradsorp

pada adsorben, tekanan gas dan temperatur. Alat yang digunakan untuk mengukur adsorpsi isothermal adalah Thermograph Microbalance Aparatus (TGA) (Rouquerol, J et al, 1998).

Preparasi sampel pengujian menggunakan metode gravimetrik mutlak dilakukan untuk mendapatkan pengujian yang optimum. Preparasi sampel dilakukan dengan degassing sampel untuk mendapatkan massa kering sampel serta temperatur, tekanan dan waktu untuk mendapatkan data pengujian yang valid (Keller, J.U et al, 2002). Pengujian menggunakan metode gravimetrik sangat kompleks, dikarenakan diperlukan pengukuran efek bouyancy pada pengolahan datanya. Alat uji adsorpsi menggunakan metode gravimetrik membutuhkan investasi yang cukup besar, karena untuk memiliki TGA dengan keakurasian tinggi harus menyediakan jutaan dollar (Rouquerol, J et al, 1998). Skematik Thermograph Microbalance Aparatus, sebagai berikut :



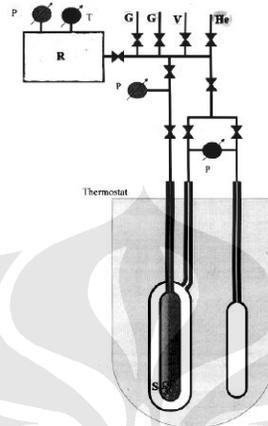
Gambar 2.5 : Skematik Thermograph Microbalance Aparatus

(Keller, J.U et al, 2002)

2.2.4. Metode Kalorimetrik

Pengukuran adsorpsi menggunakan metode kalorimetrik baik dilakukan isothermal maupun isobar tidak dapat dilakukan tanpa data awal adsorbat dan sampel yang diuji. Data awal tersebut adalah data termodinamika. Teknik pengukuran ini sangat khusus

dan terdapat komponen khusus yang tidak ditemukan di pasar. Pada institusi penelitian biasanya digunakan Tian-Calvet kalorimeter yang digunakan untuk mengukur panas adsorpsi (Keller, J.U et al, 2002). Dari panas adsorpsi maka entalpi adsorpsi dan massa yang terserap bisa di hitung. Skematik Tian-Calvet kalorimeter, sebagai berikut :



Gambar 2.6 : Skematik Tian-Calvet kalorimeter. (P) pressure gauge, (T) termometer (R) gas reservoir, (S) sampel, (G) adsorbat masuk, (V) katup vakum dan (He) helium masuk . (Keller, J.U et al, 2002).

2.3 KAPASITAS DAN LAJU PENYERAPAN DENGAN METODE VOLUMETRIK

Pengukuran kapasitas dan laju penyerapan dapat dilakukan menggunakan persamaan hukum kesetimbangan gas ideal (STP). Perubahan massa adsorpsi diukur dari perubahan tekanan yang terjadi antara adsorbat dan adsorben pada temperatur konstan (Rouquerol, J et al, 1998). Kesetimbangan massa uap adsorbat dalam *measuring cell* menurut Dawoud dan Aristov, 2003, dapat diasumsikan sebagai berikut :

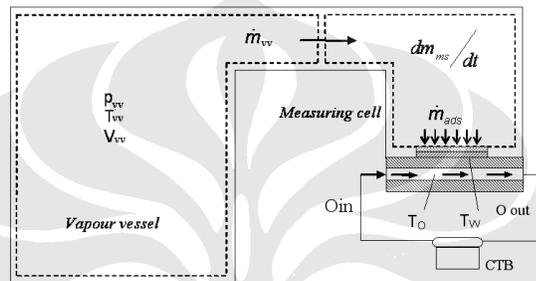
$$\frac{dm_{d,ms}}{dt} = |\dot{m}_{vv}| - \dot{m}_{ads}$$

(2.1)

Dimana: $\frac{dm_{d,ms}}{dt}$: laju aliran massa adsorbat di *measuring cell* (kg/s)

$|\dot{m}_{vv}|$: laju aliran massa adsorbat di *pressure vessel* (kg/s)

\dot{m}_{ads} : laju aliran massa adsorbat yang diserap oleh adsorben (kg/s)



Gambar 2.4 Skema laju penyerapan (Elyas, Anas, 2006)

Selama proses dari mulai *Pressure vessel* sampai pada *measuring cell* diasumsikan bahwa uap adsorbat mempunyai sifat gas ideal, sehingga:

$$|\dot{m}_{vv}| = \left| \frac{\Delta m_{vv}}{\Delta t} \right| = \frac{m_{vv}(t) - m_{vv}(t + \Delta t)}{\Delta t} = \frac{(p_{vv}(t) - p_{vv}(t + \Delta t)) \cdot V_{vv}}{R_{CO_2} \cdot T_{vv} \cdot \Delta t} \quad (2.2)$$

$$\frac{dm_{d,ms}}{dt} = \frac{(m_{d,ms}(t + \Delta t) - m_{d,ms}(t))}{\Delta t} = \frac{(p_{ms}(t + \Delta t) - p_{ms}(t)) \cdot V_{ms}}{R_{CO_2} \cdot T_{ms} \cdot \Delta t} \quad (2.3)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (2) dan (3) ke dalam pers (1), maka didapat:

$$\dot{m}_{ads} = \frac{\Delta m_{ads}(t)}{\Delta t} = \frac{(p_{vv}(t) - p_{vv}(t + \Delta t)) \cdot V_{vv}}{R_{CO_2} \cdot T_{vv} \cdot \Delta t} - \frac{(p_{ms}(t + \Delta t) - p_{ms}(t)) \cdot V_{ms}}{R_{CO_2} \cdot T_{ms} \cdot \Delta t}$$

(2.4)

Dengan telah diketahuinya massa sample adsorben kering $m_{s,dry}$ dan juga kapasitas adsorpsi awal x_0 , maka variasi waktu untuk kapasitas adsorpsi dapat dihitung:

$$x = x_0 + \sum_{t=0}^t \frac{\Delta m_{ads}}{m_{s,dry}}$$

(2.5)



BAB III

METODE PENELITIAN