

**PEMODELAN PROSES BIOSORPSI
LOGAM BERAT PADA REAKTOR *FIXED BED*
: SUATU KAJIAN ANALISIS SENSITIVITAS**

Tesis

Disusun Untuk Memenuhi Persyaratan
Program Magister Ilmu Lingkungan



Oleh
Ayu Astra Barleani
L4K000003

**PROGRAM PASCASARJANA
UNIVERSITAS DIPONEGORO
SEMARANG
2005**

UPT-PUSTAK-UNDIP	
No. Daft:	4363/7/mil/c1
Tgl.	25-7-06

Judul Tesis : *Pemodelan Proses Biosorpsi Logam Berat pada Reaktor Fixed Bed: Suatu Kajian Analisis Sensitivitas*

Nama Mahasiswa : Ayu Astra Barleani

Nomor Mahasiswa : L4K000003

Program Studi : Magister Ilmu Lingkungan

Konsentrasi : Rekayasa Lingkungan

Telah dipertahankan di depan tim penguji
pada tanggal 26 Agustus 2005
dan dinyatakan telah memenuhi syarat untuk diterima

Menyetujui,

Pembimbing I



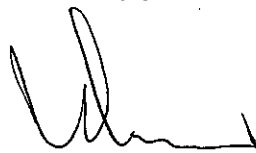
Ir. Agus Hadiyanto, MT

Pembimbing II



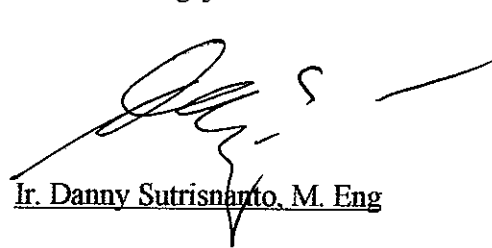
Ir. Indro Sumantri, M. Eng

Penguji I



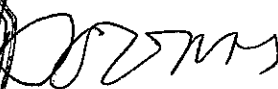
Ir. Sumarno, M. Si

Penguji II



Ir. Danny Sutrisnanto, M. Eng

Mengetahui,
Ketua Program Studi Magister Ilmu Lingkungan

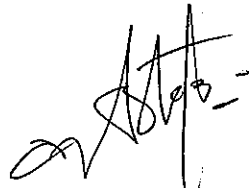


Prof. Dr. Sudharto P. Hadi, MES

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa tesis ini adalah hasil pekerjaan saya sendiri dan di dalamnya tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi dan lembaga pendidikan lainnya. Pengetahuan yang diperoleh dari hasil penerbitan maupun yang belum/tidak diterbitkan, sumbernya dijelaskan di dalam tulisan dan daftar pustaka

Semarang, Agustus 2005



Ayu Astra Barleani

PRAKATA

Puji syukur penyusun panjatkan kepada Allah SWT. atas segala limpahan rahmat dan kasih sayang-Nya sehingga penyusun dapat menyelesaikan Tesis dengan judul “ **Pemodelan Proses Biosorpsi Logam Berat pada Reaktor *Fixed Bed*: Suatu Kajian Analisis Sensitivitas** ”.

Tesis ini disusun dan diajukan guna melengkapi persyaratan yang harus dipenuhi untuk mencapai derajat Magister pada Program Magister Ilmu Lingkungan Universitas Diponegor Semarang.

Atas terselesainya Tesis ini, dalam kesempatan ini penyusun menyampaikan penghargaan dan ucapan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Sudharto P. Hadi, MES, sebagai Ketua Program Magister Ilmu Lingkungan, Program Pascasarjana, Universitas Diponegoro.
2. Ir. Agus Hadiyanto, MT, Sebagai Sekretaris Program Magister Ilmu Lingkungan, Program Pascasarjana, Universitas Diponegoro, serta sebagai dosen pembimbing I.
3. Ir. Indro Sumantri, M. Eng, sebagai dosen pembimbing II.
4. Ir. Sumarno, M. Si, sebagai dosen penguji I.
5. Ir. Danny Sutrisnanto, M. Eng, sebagai dosen penguji II
6. Bapak dan ibu, serta suamiku tercinta, yang telah memberikan motivasi selama ini
7. Pengelola, serta teman- teman MIL, dan semua pihak baik secara langsung maupun tidak langsung membantu penyusunan tesis ini.

Penyusun menyadari bahwa Tesis ini masih jauh dari sempurna, karena keterbatasan pengetahuan penyusun, oleh karena itu kritik dan saran sangat kami harapkan.

Semarang, Agustus 2005
Penyusun

Ayu Astra Barleani
NIM L4K000003

DAFTAR ISI

	PRAKATA	i
	DAFTAR ISI	iii
	DAFTAR TABEL	iv
	DAFTAR GAMBAR	v
	ABSTRAK	vi
	ABSTRACT	vii
Bab I	PENDAHULUAN	1
	1.1. Latar Belakang	1
	1.2. Perumusan Masalah	5
	1.3. Tujuan Penelitian	6
	1.4. Originalitas Penelitian	7
	1.5. Manfaat	7
Bab II	TINJAUAN PUSTAKA	8
	2.1. Sifat Kimia Logam dan Implikasi Lingkungannya	8
	2.2. Konsep Dasar Proses Biosorpsi	9
	2.3. Biosorpsi dalam Reaktor <i>Fixed Bed</i>	15
	2.4. Model Matematika dari <i>Fixed Bed</i>	17
	2.5. Analisis Sensitivitas	24
Bab III	METODE PENELITIAN	28
	3.1. Pengumpulan Data	28
	3.2. Rancangan Tahap Awal	29
	3.3. Metode Monte Carlo	36
	3.4. Analisis Data	37
	3.5. Bagan Alir Rencana dan Langkah Kerja	40
Bab IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	41
	4.1. Hasil	41
	4.2. Pembahasan	56
BAB V	KESIMPULAN	59
	DAFTAR PUSTAKA	61

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Sifat Kimia Logam dan Implikasi Lingkungannya	8
Tabel 2.2 Mekanisme Proses Biosorpsi Logam Berat	11
Tabel 2.3. Studi Banding Biosorpsi dan Adsorpsi Ion Logam Berat antara Immobilized Non-Living Cells dengan Immobilized Living Cells	13
Tabel 2.4. Model Keseimbangan Lokal untuk Reaktor Fixed Bed	20
Tabel 3.1. Data Input Parameter Proses Biosorpsi	29
Tabel 4.1. Parameter dan Hasil Output Analisis Sensitivitas	47
Tabel 4.2. Analisis Sensitivitas tb	57

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Sifat Kimia Logam dan Implikasi Lingkungannya	8
Tabel 2.2 Mekanisme Proses Biosorpsi Logam Berat	11
Tabel 2.3. Studi Banding Biosorpsi dan Adsorpsi Ion Logam Berat antara Immobilized Non-Living Cells dengan Immobilized Living Cells	13
Tabel 2.4. Model Keseimbangan Lokal untuk Reaktor Fixed Bed	20
Tabel 3.1. Data Input Parameter Proses Biosorpsi	29
Tabel 4.1. Parameter dan Hasil Output Analisis Sensitivitas	47
Tabel 4.2. Analisis Sensitivitas tb	57

Abstrak

PEMODELAN PROSES BIOSORPSI LOGAM BERAT PADA REAKTOR *FIXED BED* : SUATU KAJIAN ANALISIS SENSITIVITAS

Teknologi untuk menghilangkan logam berat yang saat ini sedang berkembang adalah biosorpsi. Proses biosorpsi terhadap logam memerlukan biaya relatif murah dibanding dengan proses lain khususnya jika diterapkan pada kapasitas yang besar. Penerapan immobilisasi biomassa yang dipacking pada suatu kolom dipandang sangat praktis untuk digunakan. Aspek yang dipertimbangkan pada penggunaan immobilisasi biomassa baik yang alami maupun buatan adalah sifat kelakuannya dalam sistem reaktor *fixed bed*. Penggunaan model dipertimbangkan untuk menguraikan peristiwa biosorpsi dalam persamaan Dispersi Adveksi di bawah konsep keseimbangan.

Analisis sensitivitas digunakan untuk mengetahui tingkat respon, atau sensitivitas dari perilaku model terhadap variasi perubahan parameter serta mengidentifikasi parameter proses yang mempunyai pengaruh besar pada efisiensi reaktor *fixed bed*. Untuk mengerjakan ini faktor dinamika fluida dan karakteristik kimia-fisika dari biosorpsi dipertimbangkan sebagai data input. Simulasi Monte Carlo digunakan dengan parameter masukan acak yang terpilih dari kemungkinan distribusi yang sesuai.

Dari hasil perhitungan dengan menggunakan analisis sensitivitas-monte carlo, diperoleh output berupa beberapa perilaku yang menggambarkan pengaruh parameter dalam proses biosorpsi. Dengan berbagai kondisi-kondisi yang dipertimbangkan dalam simulasi ini, secara jelas menunjukkan bahwa karakteristik dari biosorben material lebih penting dibanding faktor dinamika liquid untuk sistem secara keseluruhan.

Kata kunci: Biosorpsi, Analisis Sensitivitas

Abstract

MODELLING OF HEAVY METAL BIOSORPTION PROCESS OF FIXED BED REACTOR : A SENSITIVITY ANALYSIS STUDY

Technology to eliminate heavy metal which expanding recently is biosorption. Process of metal biosorption need relative low cost than the other process especially if applied at high capacities. Applying of biomass immobilized which packed at one column looked very practical to be used. Aspect considered at use of biomass immobilized for natural or artificial is characteristic behavior at fixed bed reactor system. Using model allowed for explain biosorption phenomenon at advection dispersion equation in equilibrium concept.

Sensitivity Analysis used to know the level response, or sensitivity of model behavior about changes of parameter variation and identify process parameter having major effect at fixed bed reactor efficiency. To do this fluid dynamic factor and chemical physical characteristic biosorption allowed as input data. Monte Carlo simulation use with the random input chosen from appropriate probability distribution.

From calculation result by using Sensitivity Analysis-Monte Carlo, get output in the form of some behavior which explain parameter influence in biosorption process. By considered various condition in this simulation, showing that characteristic from material biosorbent more important compare with fluid dynamics factor over all system.

Keyword: Biosorption, Sensitivity Analysis

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Peracunan logam berat terhadap perairan merupakan fenomena umum di permukaan bumi pada akhir-akhir ini. Logam berat tersebut masuk ke perairan antara lain berasal dari limbah industri kimia, limbah industri pengolah logam atau pemurnian logam, dan secara tidak langsung berasal dari asap kendaraan bermotor.

Perkembangan industri dewasa ini memacu peningkatan kadar logam berat dalam air. Walaupun pada konsentrasi yang sedemikian rendah efek logam berat dapat berpengaruh langsung hingga terakumulasi pada rantai makanan. Seperti halnya sumber-sumber pencemar lingkungan lainnya, logam berat tersebut dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat luas di lingkungan, selanjutnya berpotensi mengganggu kehidupan biota lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia walaupun dalam jangka waktu yang lama dan jauh dari sumber polusi utamanya

Sebagai contoh antara lain ikan-ikan di sejumlah perairan telah mengakumulasi sejumlah merkuri (Hg) yang berasal dari endapan lumpur di dasar perairan. Apabila ikan tersebut dikonsumsi oleh manusia, maka merkuri tersebut akan berpindah ke tubuh manusia. Merkuri yang terakumulasi ini akan menghambat aktivitas enzim, merusak ginjal dan gangguan saraf seperti penyebab

otot-otot gemetar. Timbal (Pb) akan ditimbun di jaring tulang dan mengganggu proses metabolisme sel. Kadmium (Cd) merupakan penyebab keracunan akut yang merusak hati dan ginjal. Merkuri, timbal dan kadmium dikategorikan sebagai tiga besar logam berat paling berbahaya bagi kesehatan manusia. Selain itu masih terdapat logam berat yang memiliki daya racun kuat yaitu Arsen (As), Belerium (Be), dan Krom (VI). Tembaga (Cu), seng (Zn), nikel (Ni), selenium (Se) dan molibdenum (Mo) sering sebagai penyebab permasalahan lingkungan (Santoso Sastrodihardjo, 1999).

Pengolahan yang sering digunakan untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair adalah proses pengendapan (*precipitation*), pertukaran ion (*ion exchange*), dan osmosis-balik (*reverse osmosis*). Penerapan dari berbagai proses ini kerap kali dibatasi oleh faktor-faktor teknik dan ekonomi. Contohnya, pengendapan yang digunakan sebagai proses awal, tidak menjamin terpenuhinya standar baku mutu konsentrasi logam yang diijinkan, serta hasil dari limbah sulit untuk diatur. Disisi lain *ion exchange* dan proses adsorpsi adalah sangat efektif tetapi membutuhkan bahan adsorben yang mahal dan sukar pengelolaannya (Volesky, 2001).

Teknologi baru yang saat ini sedang berkembang adalah teknologi biosorpsi yang telah banyak digunakan selama kurun waktu tiga dekade belakangan ini untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair. Kapasitas pemungutan dan penjerapan logam dengan biomassa sangat baik, walaupun pada konsentrasi rendah. Bahan biosorben yang berupa biomassa banyak tersedia di alam (seperti ganggang dan mikroba).

Beberapa tahun belakangan ini, ketertarikan industri dalam menerapkan sistem biosorpsi sebagai komponen dari teknologi pengolahan limbah cair telah mengalami kenaikan. Proses biosorpsi terhadap logam dengan konsentrasi rendah memerlukan biaya relatif murah khususnya jika diterapkan pada kapasitas besar dengan konsentrasi logam rendah.

Seleksi dan pemilihan biomassa yang sesuai serta proses pengolahan awal merupakan unsur yang penting dalam mendesain suatu proses biosorpsi. Proses ini juga meliputi pemilihan strain yang sesuai, metode kulturisasi dan kondisi fisik biomassa. Waktu tinggal dan waktu kontak juga merupakan variabel yang sangat berpengaruh terhadap desain proses biosorpsi, termasuk immobilisasi sel, pH, dan konsentrasi biomasa.

Penggunaan sel hidup menawarkan sejumlah kelebihan, sementara itu secara praktis biomassa dapat juga dikemas dalam bentuk powder atau dikulturisasikan pada operasi terpisah sebelum digunakan. Dengan kondisi ini pemilihan penggunaan metode immobilisasi dinilai lebih menguntungkan.

Proses pemisahan dan pengrekoveryan merupakan proses pemisahan biomassa dari air tercemar setelah pengolahan serta berkenaan dengan proses *eluting bound* logam berat dari suatu biomassa. Proses sentrifugasi dan filtrasi yang saat ini rutin dilakukan di laboratorium dinilai tidak praktis bila diterapkan pada proses industri, sehingga penerapan immobilisasi biomassa yang dipacking pada suatu kolom dipandang sangat praktis untuk digunakan (Suhendrayatna, 2001).

Aspek yang dipertimbangkan pada penggunaan immobilisasi biomassa baik yang alami maupun buatan adalah sifat kelakuannya dalam sistem reaktor *fixed bed*. Model matematika untuk *fixed bed* telah dihasilkan sebagian besar dari penelitian dalam aktivitas *carbon sorption*, *ion exchange* atau aplikasi kromatografi (Hatzikioseyan, 1999,2001).

Penggunaan model adalah sebagai dasar pengembangan secara kuantitatif, yaitu menerangkan alur aliran bahan dalam model (sistem dinamik) dengan menggunakan persamaan - persamaan matematika serta merupakan suatu penyederhanaan suatu sistem sehingga interaksi parameter-parameter yang kompleks dalam suatu sistem dapat diabstraksi dalam bentuk hubungan dari parameter-parameter yang ditetapkan sesuai tujuan model (Bey, 1991; Handoko, 1996).

Pada kolom biosorpsi, pendekatan desain yang didasarkan pada sebuah model matematika bertumpu pada persamaan kesetimbangan materi untuk *solute* yang diadsorpsi oleh padatan. Apa yang dikehendaki, yaitu menghitung kinerja yang diharapkan dari *fixed column*.

Secara umum parameter model biosorpsi adalah faktor dinamika fluida: viskositas liquid (μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ϵ), sedangkan sebagai karakteristik kimia-fisika adalah diameter partikel adsorben (d_p) dengan asumsi bentuk sperikal, densitas dari biosorben (ρ_S) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir).

Analisis sensitivitas digunakan untuk mengetahui tingkat respon, atau sensitivitas dari model terhadap perubahan parameter serta mengidentifikasi

parameter yang mempunyai pengaruh besar pada suatu proses. Untuk melakukan analisis pada proses biosorpsi ini faktor dinamika fluida dan karakteristik kimia-fisika dari biosorpsi digunakan sebagai data input .

Prosedur dasarnya mengubah satu atau beberapa parameter menurut perubahan waktu, yaitu dengan memasukkan besaran nilai tertentu dari masing-masing parameter tersebut lalu disimulasikan dan diamati perubahan tersebut terhadap perilaku model. Berdasarkan identifikasi hubungan menunjukkan bahwa perilaku model sangat responsif atau sensitif, sehingga analisis sensitivitas dapat menentukan indikasi terhadap ketepatan relatif untuk setiap parameter atau hubungan ideal yang diestimasikan. Informasi tersebut sangat berguna untuk mengetahui tingkat kepercayaan model tersebut.

Meskipun banyak literatur yang mendalami model matematika dalam reaktor *fixed bed*, hanya sedikit penulis yang menggunakan analisis sensitivitas, yang lebih efektif untuk mengevaluasi pengaruh dari parameter utama dalam proses biosorpsi untuk jenis reaktor *fixed bed*.

Hasil analisis sensitivitas dapat menunjukkan secara konsisten proses biosorpsi secara fisik. Pendekatan ini memberikan kegunaan keterangan tentang sifat biosorben (kapasitas biosorpsi, densitas biosorben), penetapan *column packaging (void degree)* atau kondisi operasi (*volumetric flow rate*).

1.2. Perumusan Masalah

Teknologi baru yang saat ini sedang berkembang untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair adalah teknologi biosorpsi. Model pendekatan untuk

kolom biosorpsi didesain untuk menggambarkan fenomena serta interaksi parameter-parameter yang kompleks dalam sistem biosorpsi pada reaktor *fixed bed*.

Untuk mengetahui apakah model pendekatan tersebut akan mengalami perubahan jika parameter-parameter tersebut divariasikan, dan sampai sejauh mana akan mempengaruhi hasil akhir, maka perlu dilakukan analisis sensitivitas terhadap model tersebut. Analisis sensitivitas dapat menunjukkan secara konsisten proses biosorpsi secara fisik, sehingga tiap-tiap parameter atau hubungan ideal yang diestimasi dapat menentukan indikasi terhadap ketepatan relatif (*accuracy*).

Masing-masing parameter tersebut disimulasikan dan diamati perubahan tersebut terhadap perilaku model. Informasi tersebut sangat berguna untuk mengetahui tingkat kepercayaan model.

1.3. Tujuan Penelitian

- a) Mengkaji faktor dinamika fluida dan karakteristik kimia-fisika dari proses biosorpsi pada reaktor *fixed bed*.
- b) Analisis sensitivitas untuk mengidentifikasi pengaruh dari parameter utama dalam proses biosorpsi.

1.4. Originalitas Penelitian

Telah banyak penelitian yang membahas masalah biosorpsi logam berat. Menurut Suhendrayatna (2001) dalam penelitiannya bahwa beberapa variable perlu diperhatikan dalam mendesain dan mengoperasikan proses biosorpsi dalam melibatkan mikroorganisme

Menurut Hatzikioseyan, dkk. (1999, 2001) bahwa hasil dari sensitivitas analisis adalah penting dan konsisten menyangkut suatu proses secara fisik.

Inovasi yang dilakukan dalam penelitian ini adalah menggunakan analisis sensitivitas yang lebih efektif untuk mengidentifikasi pengaruh dari parameter utama dalam proses biosorpsi untuk jenis reaktor *fixed bed* ini. Mengkaji secara khusus faktor proses dinamika fluida dan karakteristik kimia-fisika dari proses biosorpsi. Dengan cara ini memungkinkan untuk menyusun kriteria dari prarancangan dari *fixed bed* atau *packed column*.

1.5. Manfaat Penelitian

Metoda analisis sensitivitas ini dapat memberikan suatu gambaran hasil model dalam mengevaluasi bentuk pemodelan terhadap perubahan-perubahan yang terjadi, dan sampai sejauh mana perubahan akan mempengaruhi hasil model.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan bidang rekayasa lingkungan, khususnya teknologi pengolahan limbah cair menggunakan biosorpsi yang lebih ekonomis, efisien dan aplikatif.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sifat Kimia Logam dan Implikasi Lingkungannya

Manusia adalah makhluk yang paling bertanggung jawab terhadap peningkatan mobilisasi, perpindahan dan akumulasi logam berat di lingkungan. Melalui berbagai kegiatan industri misalnya, logam berat masuk ke atmosfer, tanah dan perairan melebihi kemampuan alamiah untuk memprosesnya. Persoalan spesifik logam berat di lingkungan terutama karena akumulasinya sampai pada rantai makanan dan keberadaannya di alam, serta meningkatnya sejumlah logam berat yang menyebabkan keracunan terhadap tanah, udara dan air meningkat.

Proses industri dan urbanisasi memegang peranan penting terhadap peningkatan kontaminasi tersebut. Suatu organisme akan kronis apabila produk yang dikonsumsi mengandung logam berat. Tabel 2.1. berikut ini penjelasan singkat mengenai beberapa logam berat dan implikasi lingkungannya.

Tabel 2.1. Sifat Kimia Logam dan Implikasi Lingkungannya

Kadmium (Cd)	<ul style="list-style-type: none">• Kadmium merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya karena elemen ini beresiko tinggi terhadap pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal. Secara prinsipil pada konsentrasi rendah berefek terhadap gangguan pada paru-paru, emphysema dan renal tubular disease yang kronis.• Menurut badan dunia FAO/WHO, konsumsi per minggu yang ditoleransikan bagi manusia adalah 400-500 μg per orang atau 7 μg per kg berat badan.
--------------	---

Kromium (Cr)	<ul style="list-style-type: none"> • Pada bahan makanan dan tumbuhan mobilitas kromium relatif rendah, diperkirakan konsumsi harian komponen ini pada manusia di bawah 100 μg, kebanyakan berasal dari makanan, sedangkan konsumsinya dari air dan udara dalam level yang rendah.
Tembaga (Cu)	<ul style="list-style-type: none"> • Tembaga bersifat racun terhadap semua tumbuhan pada konsentrasi larutan di atas 0.1 ppm. Konsentrasi yang aman bagi air minum manusia tidak lebih dari 1 ppm. • Beberapa industri seperti pewarnaan, kertas, minyak, industri pelapisan melepaskan sejumlah tembaga yang tidak diharapkan.
Timbal (Pb)	<ul style="list-style-type: none"> • Timbal merupakan logam berat yang sangat beracun, dapat dideteksi secara praktis pada seluruh benda mati di lingkungan dan seluruh sistem biologis. Sumber utama timbal adalah makanan dan minuman. • Komponen ini beracun terhadap seluruh aspek kehidupan. Timbal menunjukkan beracun pada sistem saraf, hematologic, hemetotoxic dan mempengaruhi kerja ginjal. • Konsumsi mingguan elemen ini yang direkomendasikan oleh WHO toleransinya bagi orang dewasa adalah 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ berat badan dan untuk bayi atau anak-anak 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ berat badan.
Merkuri (Hg)	<ul style="list-style-type: none"> • Proses methylisasi merkuri biasanya terjadi di alam di bawah kondisi terbatas, membentuk satu dari sekian banyak elemen berbahaya, karena dalam bentuk ini merkuri sangat mudah terakumulasi pada rantai makanan. • Merkuri yang terakumulasi akan menghambat aktivitas enzim, merusak ginjal dan gangguan saraf seperti penyebab otot-otot gemetar.

Sumber : Suhendrayatna (2001)

2.2. Konsep dasar Proses Biosorpsi

Pengolahan yang sering digunakan untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair adalah proses pengendapan (*precipitation*), pertukaran ion (*ion exchange*), dan osmosis-balik (*reverse osmosis*). Penerapan dari berbagai proses ini kerap kali dibatasi oleh faktor-faktor teknik dan ekonomi. Contohnya,

pengendapan yang digunakan sebagai proses awal, tidak menjamin terpenuhinya standar baku mutu konsentrasi logam yang diijinkan, serta hasil dari limbah sulit untuk diatur. Disisi lain *ion exchange* dan proses adsorpsi adalah sangat efektif tetapi membutuhkan bahan adsorben yang mahal dan sukar pengelolaannya (Volesky, 2001).

Teknologi baru yang saat ini sedang berkembang adalah teknologi biosorpsi yang telah banyak digunakan selama kurun waktu tiga dekade belakangan ini untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair. Kapasitas pemungutan dan adsorpsi logam dengan biomassa sangat baik, walaupun pada konsentrasi rendah. Bahan biosorben yang berupa biomassa banyak tersedia di alam (seperti ganggang dan mikroba).

Seleksi dan pemilihan biomassa yang sesuai serta proses treatment awal merupakan unsur yang penting dalam mendisain suatu proses biosorpsi. Proses ini juga meliputi pemilihan strain yang sesuai, metode kulturisasi dan kondisi fisik biomassa. Walaupun ada beratus jenis species mikroorganisme yang telah diidentifikasi sejak 200 tahun belakangan ini, namun sangat sedikit diantaranya teridentifikasi sebagai mikroorganisme yang mempunyai daya tahan yang tinggi terhadap pengaruh tingkat keracunan suatu ion logam berat. Pada beberapa kasus, sangat terbatas studi yang melakukan studi banding terhadap beberapa jenis mikroorganisme, di mana hasilnya selalu memiliki banyak perbedaan dalam efisiensi ikatan antara logam berat dengan spesies mikroorganisme.

Beberapa variabel yang perlu diperhatikan dalam mendesain dan mengoperasikan proses biosorpsi dalam melibatkan mikroorganisme, seperti dijelaskan berikut ini:

- a. seleksi dan pemilihan biomassa yang sesuai serta treatment awalnya,
- b. waktu tinggal dan waktu kontak proses,
- c. proses pemisahan dan rekoveri biomassa,
- d. pembuangan biomassa yang telah digunakan, dan
- e. pertimbangan ekonomis proses (Widle dkk, 1993).

Proses biosorpsi ion logam berat umumnya terdiri dari dua mekanisme yang melibatkan proses active uptake dan passive uptake. Pada saat ion logam berat tersebar pada permukaan sel, ion akan terikat pada bagian permukaan sel berdasarkan daya affinitas kimia yang dimilikinya.

Tabel 2.2. Mekanisme Proses Biosorpsi Ion Logam Berat

<i>Passive uptake</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Proses ini terjadi ketika ion logam berat mengikat dinding sel dengan dua cara yang berbeda, pertama: pertukaran ion di mana ion monovalent dan divalent seperti Na, Mg, dan Ca pada dinding sel digantikan oleh ion-ion logam berat; kedua: formasi kompleks antara ion-ion logam berat dengan <i>functional groups</i> seperti karbonil, amino, thiol, hidroksi, phosphate, dan hidroksi-karboksil yang berada pada dinding sel. • Bersifat bolak baik, cepat dan tidak tergantung terhadap faktor kinetik biosorpsi bila dikaitkan dengan penyebaran sel (<i>dispersed cell</i>). Proses bolak balik ikatan ion logam berat di permukaan sel ini dapat terjadi pada sel mati dan sel hidup dari suatu biomass. • Proses biosorpsi dapat lebih efektif dengan kehadiran tertentu pH dan kehadiran ion-ion lainnya di media di mana logam berat dapat terendapkan sebagai garam yang tidak terlarut.
------------------------------	---

Aktif uptake	<ul style="list-style-type: none"> • Dapat terjadi pada berbagai tipe sel hidup. Mekanisme ini secara simultan terjadi sejalan dengan konsumsi ion logam untuk pertumbuhan mikroorganisme atau/dan akumulasi intraselular ion logam tersebut. • Proses ini tergantung dari energi yang terkandung dan sensitifitasnya terhadap parameter-parameter yang berbeda seperti pH, suhu, kekuatan ikatan ionik, cahaya dll. • Proses ini dapat dihambat oleh suhu yang rendah, tidak tersedianya sumber energi dan penghambat-penghambat metabolisme sel. • Biosorpsi logam berat dengan sel hidup ini terbatas dikarenakan oleh akumulasi ion yang menyebabkan racun terhadap mikroorganisme yang dapat menghalangi pertumbuhan mikroorganisme.
---------------------	---

Sumber : (Nakajima, 1981).

Nakajima bersama grupnya melaporkan selektif uptake ion logam hampir sama antara sel hidup dan sel mati dari *Chlorella regularis*, di mana jumlah logam berat yang diabsorpsikan oleh sel mati kira-kira dua kali lebih besar dibandingkan dengan yang diabsorpsikan oleh sel hidupnya (Nakajima, 1981).

Waktu tinggal dan waktu kontak juga merupakan variable yang sangat berpengaruh terhadap desain proses biosorpsi, termasuk ke dalamnya immobilisasi sel, pH dan konsentrasi biomasa. Penggunaan sel hidup menawarkan sejumlah kelebihan, sementara itu secara praktis biomassa dikemas dalam bentuk powder atau dikulturasikan pada operasi terpisah sebelum digunakan. Dengan kondisi ini pemilihan penggunaan metode immobilisasi dinilai lebih menguntungkan.

Augusto da Cocta dkk, melaporkan *Chlorella homospaera* yang diimmobilisasikan pada alginate menghasilkan sistem yang baik untuk mereduksi kadmium, seng dan emas dari suatu perairan yang tercemar. Dengan inisial

konsentrasi logam beratnya berkisar 20-27 ppm, Cd dan Zn dapat direduksi sebesar 99% dalam jangka waktu 60 menit dan 90% tereduksi setelah 30 menit. Wilkinson dkk, melaporkan sel immobilisasi dari *Chlorella emersonii* dapat mengakumulasikan merkuri lebih tinggi dibandingkan dengan sel tanpa immobilisasi. Untuk menambah pembedaharaan pengetahuan kita tentang bioremoval ion logam berat ini, keuntungan dan kerugian proses immobilisasi mikroorganismenya masing-masing dirangkumkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Studi banding biosorpsi dan adsorpsi ion logam berat antara immobilized non-living cells dengan immobilized living cells

Adsorpsi menggunakan immobilized non-living biomass	Biosorpsi menggunakan immobilized living cells
<p style="text-align: center;">Keuntungan</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tidak tergantung pada pertumbuhan sel, non-living biomassa tidak berpengaruh pada terbatasnya sifat toksisitas dari ion logam berat serta tidak memerlukan nutrisi. • Proses tidak diatur oleh sifat fisik saja • Pemilihan teknik immobilisasi tidak tergantung oleh terbatasnya tingkat toksisitas dan thermal inactivation. • Sangat cepat dan efisien; biomassa memiliki behavior setara dengan penukar ion. • Logam dapat segera dipisahkan dari biomassa dan direkoveri kembali. • Sistem mudah dirancang dengan perhitungan matematis. 	<p style="text-align: center;">Keuntungan</p> <ul style="list-style-type: none"> • Walaupun setiap sel dapat jenuh, namun sel memiliki kemampuan meregenerasikannya sendiri berdasarkan kemampuan pertumbuhannya. • Logam disimpan dalam kondisi kimia labil dan memiliki sensitivitas kecil pada spontaneous desorption. • Aktivitas metabolisme dinilai ekonomis dalam upaya mencapai perubahan valensi atau degradasi organometallic compounds melalui tahapan multi-enzyme. • Sangat berpotensi bagi isolasi mutan atau manipulasi genetik untuk pengembangan strain baru. • Dua atau lebih mikroorganismenya dapat digunakan bersamaan.
<p style="text-align: center;">Kerugian</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sangat cepat jenuh. • Proses adsorpsi sensitive terhadap pH dan spesifikasi logam. • Tidak berpotensi mendegradasi sampai ke bentuk organometallic 	<p style="text-align: center;">Kerugian</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tergantung dengan tingkat toksisitas logam terhadap sel, bahkan ada sel yang tidak tahan pada konsentrasi logam yang rendah sekalipun. • Proses juga tergantung oleh sifat fisik.

<p>species.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tidak berpotensi untuk pengembangan proses biologis sepanjang sel tidak dapat bermetabolisme. 	<ul style="list-style-type: none"> • Membutuhkan nutrisi bagi pertumbuhan sel. • Sel dapat berupa ikatan kompleks logam bila dikembalikan dalam bentuk cairan. • Logam tidak dapat segera dipisahkan dari biomassa karena ikatan intraselulernya. • Sistem sulit dirancang secara matematis
---	---

Sumber : Suhendrayatna (2001).

Sistem immobilisasi sangat cocok untuk non-destructive recovery, dimana setelah logam berat dimasukkan, logam tersebut dapat berkontak dengan sejumlah material padatan dan selanjutnya mudah tertarik ke luar bersama sebagian kecil cairan untuk proses rekoveri dan pembuangan. Idealnya, proses biosorpsi yang melibatkan immobilisasi sel akan mudah direkoveri dan digunakan kembali untuk pengikatan ion logam oleh biomass. Proses ini biasanya akan tercapai tergantung dengan jumlah eluting metal chelator, tinggi atau rendahnya pH larutan, atau larutan garam untuk mereduksi ikatan ion logam.

Proses sentrifugasi dan filtrasi yang saat ini rutin dilakukan di laboratorium dinilai tidak praktis bila diterapkan pada proses industri, sehingga penerapan immobilisasi mikroorganisme yang dipacking pada suatu kolom dipandang sangat praktis untuk digunakan. Tentu saja, pada akhirnya pertimbangan ekonomis sangat penting untuk diperhatikan dalam mengevaluasi seluruh proses.

2.3. Biosorpsi dalam Reaktor *Fixed Bed*

2.3.1. Konsep *Breakthrough*

Bentuk paling sederhana dari proses adsorpsi berhubungan dengan kolom adsorpsi yang digunakan untuk menghilangkan *trace* impuritas aliran proses atau limbah cair. Syarat utama untuk desain rasionalnya adalah estimasi dinamik atau kapasitas *breakthrough* dari bed. Dalam sistem yang demikian impuritas yang dapat diadsorpsikan adalah adsorbed yang benar-benar merupakan sebuah isoterm yang baik dan memiliki profil konsentrasi yang cepat mendekati bentuk pola konstan.

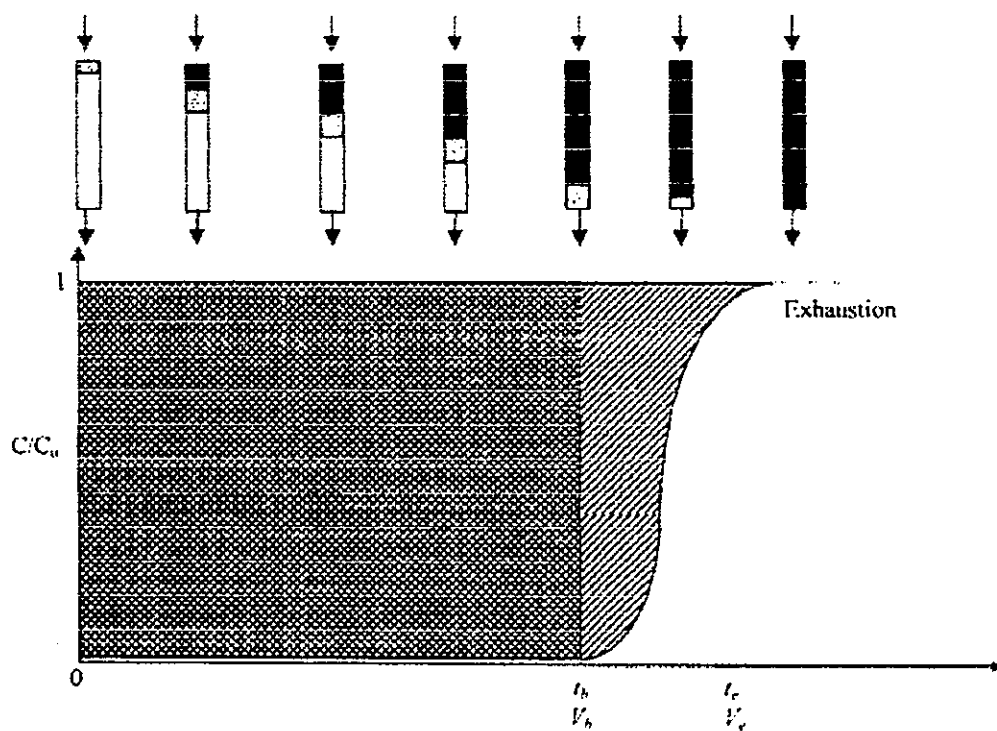
Asumsi pola konstan memberikan basis dari metode rancangan yang sangat sederhana, yang memungkinkan *scale-up* yang dapat dipercaya dari skala kecil pada percobaan laboratorium. Jadi, sebuah kurva *breakthrough* dan khususnya keluasan dari zona sorpsi adalah merupakan karakteristik yang penting untuk menggambarkan operasi dari sebuah kolom isian biosorpsi. Sebuah tipe kurva biosorpsi diperlihatkan pada gambar 2.1. (untuk model operasi *downflow*).

Keluasan dari zona sorpsi diperlihatkan pada warna abu-abu. Pada stage awal operasi solute ditahan pada puncak kolom, dan sebagian besar dari material sorben adalah *unsaturated* (area putih). Sebagai operasi yang kontinyu, sebuah zone sorpsi terus bertambah (area abu-abu). Zona reaksi ini bergerak menurun, sementara material yang jenuh semakin bertambah (area hitam).

Permulaan *breakthrough*, yaitu pada saat akhir yang terendah dari zona sorpsi menyentuh bawah kolom, perlakuan total volume digambarkan oleh V_b . Dari titik ini setelah itu, konsentrasi solute (zat larut) pada saat keluar naik dengan

konstan. Operasi dari kolom dapat diteruskan sampai titik buang (*exhaustion point*) (t_e , atau V_e), pada saat zona sorpsi telah mencapai keluar dari kolom (Hatzikioseyan, 2000).

Gambar 2.1. Tipe kurva *breakthrough* memperlihatkan pergerakan zone adsorpsi, *breakthrough* dan waktu pembuangan (*exhaustion time*)



- | | |
|-------|---|
| C | : Konsentrasi (mg/cm^3) |
| C_0 | : Konsentrasi awal umpan (mg/l) |
| t_b | : Waktu Breakthrough (mnt) |
| t_e | : Waktu Exhaustion (mnt) |

2.4. Model Matematika dari Fixed Bed

Pendekatan rancangan yang berdasarkan pada sebuah model matematika awalnya bertumpu pada hasil dari persamaan kesetimbangan material untuk solute yang diadsorpsi oleh fase padat. Apa yang dikehendaki, yaitu menghitung kinerja yang diharapkan dari *fixed column* melalui prediksi dari kurva *breakthrough*. Untuk kasus sebuah kolom biosorpsi, material sorben diubah dari material biologi. Partikel biosorben dapat hidup (*native*) atau partikel biomassa mati (*immobilised biomass particles*). Model-model fenomena sorpsi, kesetimbangan material telah dijelaskan dalam beberapa penelitian. Pergerakan dari solute pada sebuah tipe kolom reaktor umumnya dideskripsikan dengan 3 bilangan persamaan adveksi-dispersi-reaksi (ADR).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_h \text{grad}C) - v \text{grad}C + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_r + S(C) \quad (4)$$

dimana:

- C : Konsentrasi (mg/cm^3)
- D_h : Koefisien disperse hidrodinamika (cm^2/mnt)
- v : Vektor *pore velocity* (cm/mnt)
- t : waktu (mnt)

r menunjukkan reaksi yang berpengaruh pada konsentrasi solute. Reaksi yang sedang dipertimbangan untuk kasus biosorpsi adalah solute retensi dengan biomassa padat, fase heterogeneous, proses transfer massa.

Persamaan di atas adalah sebuah persamaan umum kesetimbangan material tiga dimensi *non steady state* untuk solute yang diangkut (*transport*) dengan difusi, *bulk flow*, dan diselesaikan dengan reaksi sorpsi. Umumnya, termasuk juga tahap produksi solute. Penyelesaian dari persamaan ini menggambarkan kinerja dan proses dinamik dari sebuah kolom sorpsi.

Persamaan ADR secara umum disederhanakan menjadi satu dimensi ruang axial (*z*) untuk satu larutan (*single solute*), pada persoalan ini hanya berlaku sorpsi tanpa reaksi fase fluida, lainnya, hasilnya mengikuti persamaan :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (5)$$

dimana:

- C : Konsentrasi (mg/cm^3)
- D_h : Koefisien dispersi hidrodinamika (cm^2/mnt)
- u_z : *Interstitial velocity* fase fluida berdimensi 1 (cm/mnt)
- ρ_s : Densitas biosorbent (g/cm^3)
- ε : Bed porosity (bilangan tak berdimensi)
- q : Solut uptake ($\text{mg solut}/\text{gr sorbent}$)
- t : Waktu (mnt)

Tahap yang paling penting dari persamaan kesetimbangan material ini, adalah laju dari solute uptake oleh biosorben, $\frac{\partial q}{\partial t}$. Metode variasi dapat digunakan untuk mengkararakteristik tahap ini. Semua metode terdiri dari gambaran dua komponen-komponen umum :

- (i) hubungan distribusi fase kesetimbangan aqueous-solid (contohnya sorpsi isoterm)
- (ii) laju pada saat kesetimbangan ini didekati.

Penyederhanaan pendekatan untuk model fenomena sorpsi, adalah mengasumsikan bahwa skala waktu berhubungan dengan proses mikroskopik dari transfer masa ke sisi sorpsi dan sorpsi berikutnya sangat kecil bila dibanding dengan yang berhubungan dengan proses makroskopik dari transfer fluida. Asumsi ini sangat efektif bahwa kesetimbangan berlaku lokal, dan mendekati cepat. Boleh dikatakan, bahwa konsep ini secara tidak langsung, untuk kasus fixed kolom, laju perubahan konsentrasi fase sorbed, q pada berbagai titik z , adalah digambarkan seketika itu juga oleh laju perubahan konsentrasi fase larutan, C , pada titik tersebut. Karena itu, diasumsikan bahwa pembatasan transfer massa dalam fase cair dan padat diabaikan dan reaksi sorpsi adalah cepat. Pendekatan ini menghasilkan yang disebut model kesetimbangan lokal, *Local equilibrium model* (LEM), yang dijelaskan pada tabel 2.4. Persamaan umum (6), menjelaskan model kesetimbangan lokal, yang merupakan kasus khusus dari persamaan (5).

Tabel 2.4. Model kesetimbangan lokal untuk reaktor *fixed column*

Konfigurasi Reaktor Fixed Column	
	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$
Linear Isotherm	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_p \frac{\partial C}{\partial t} \quad (7)$
Freundlich Isotherm	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_F n C^{n-1} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (8)$
Langmuir Isotherm	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q^{\circ} b}{(1+bC)^2} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$

- dimana:
- C : Konsentrasi (mg/cm^3)
 - D_h : Koefisien dispersi hidrodinamika (cm^2/mnt)
 - K_p : Koefisien parsial
 - u_z : *Interstitial velocity* fase fluida berdimensi 1 (cm/mnt)
 - ρ_s : Densitas biosorbent (g/cm^3)
 - ε : Bed porosity (bilangan tak berdimensi)
 - q : Solut uptake ($\text{mg solut}/\text{gr sorbent}$)
 - b : Parameter Langmuir isothermal (cm^3/mg)
 - t : Waktu (mnt)

Model kesetimbangan lokal yang paling sederhana, mengasumsikan bahwa distribusi kesetimbangan antara fase padat dan fase fluida adalah linier.

Dalam kasus ini persamaan isoterm linier diterapkan dan turunan parsial $\frac{\partial q}{\partial C}$ dapat disubstitusikan dengan koefisien pembagi K_p (turunan parsial adalah sebanding dengan turunan $\frac{\partial q}{\partial C}$ dengan q adalah fungsi dari C dalam model ini).

$$q = K_p C \quad (10) \quad \frac{dq}{dC} = K_p \quad (11)$$

Model kesetimbangan lokal linier (LLEM) ditunjukkan pada persamaan (7), merupakan metode modeling sangat populer dari konfigurasi kolom, karena dalam peranannya untuk penyederhanaan pada suatu penyelesaian, dapat diperoleh secara analisis, dan sama sekali berbeda dengan kekonstanan dari berbagai penyelesaian ke bentuk konservatif dari persamaan adveksi-dispersi. Meskipun LLEM merupakan terjemahan persamaan ADR telah secara luas digunakan untuk mendeskripsikan penghambatan solute oleh sorpsi dalam sistem di bawah permukaan, hal ini menjadi makin bertambah nyata bahwa model ini sering gagal untuk memberikan penjelasan yang memadai dari efek proses sorpsi pada transport solute. Model-model kesetimbangan non linier yang lebih canggih, seperti Freundlich atau Langmuir isoterm, sering memberikan penjelasan yang lebih baik dari fenomena sorpsi, khususnya range kesetimbangan konsentrasi yang diperpanjang.

Jika Freundlich isoterm digunakan untuk mendeskripsikan tahap sorpsi, kemudian model kesetimbangan lokal diperoleh dengan mensubstitusikan tahap

$\frac{\partial q}{\partial C}$ dengan persamaan (13) :

$$q = K_F C^n \quad (12)$$

$$\frac{dq}{dC} = K_F n C^{n-1} \quad (13)$$

Serupa dengan, untuk kasus Langmuir isoterm tahap $\frac{\partial q}{\partial C}$ dapat

disubstitusikan dengan menurunkan Langmuir isoterm :

$$q = Q^o \frac{C}{1+bC} \quad (14)$$

$$\frac{dq}{dC} = \frac{Q^o b}{(1+bC)^2} \quad (15)$$

Kesetimbangan isoterm nonlinier umumnya menghindari penyelesaian analisis dari persamaan (6), dengan demikian menyulitkan model penyelesaian dan penerapan. Dan lagi dalam beberapa model tahap dari koefisien dispersi aksial adalah diabaikan sebelum mengerjakan penyelesaian.

Pengembangan model dan pemecahannya, mempunyai keuntungan bahwa isoterm non linier dapat digabungkan dalam model dan tidak ada kebutuhan untuk mengeliminasi tahap koefisien dispersi aksial untuk penyelesaian model.

Asumsi bahwa kesetimbangan dicapai pada saat itu juga, (model kesetimbangan lokal), adalah tidak selalu valid. Ada beberapa kasus seperti sorpsi dari hydrophoby komponen organik pada tanah, dan sorpsi pada uranium oleh rhizopus Arrhizuz dimana kesetimbangan dicapai setelah beberapa jam.

Persamaan ADR adalah persamaan diferensial yang mempunyai tipe parabolik. Penerapan sebuah sorpsi isoterm non linier menghindari penyelesaian analisis. Kemudian metode numerik harus digunakan.

Konsentrasi effluen solute dari biosorpsi fixed bed kolom, sebagai fungsi waktu dan parameter operasi lainnya, diketahui (kurva *breakthrough*). Pada permulaan dari kolom operasi material sorben dari kolom diasumsikan segar

(*fresh*) atau telah diregenerasi dengan lengkap, untuk seluruh panjang kolom. Pada waktu $t = 0$ air limbah terdiri dari single solute dipompa ke dalam bentuk yang menurun melalui kolom seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.1.

Asumsi Model

- (i) Konsep dari kesetimbangan secara cepat
- (ii) Operasi isothermal
- (iii) Parameter sorpsi (koefisien dari persamaan kesetimbangan sorpsi) adalah konstan sepanjang panjang kolom dan distribusi pada kolom lama.
- (iv) Pengolahan limbah cair single solute.
- (v) Packing bed yang sama.
- (vi) Porositas bed sama sepanjang panjang kolom.
- (vii) Dispersi solute untuk arah radial diabaikan,
- (viii) Tidak ada gradien kecepatan radial. Bentuk sama u_z dalam berbagai penampang melintang (*cross section*) dari bed dan sepanjang kolom.

(Hatzikioseyan, 1999)

Meskipun banyak literatur yang mendalami model matematika dalam reaktor *fixed bed*, hanya sedikit penulis yang menggunakan analisis sensitivitas, yang lebih efektif untuk mengevaluasi pengaruh dari parameter utama dalam proses biosorpsi untuk jenis reaktor *fixed bed*.

2.5. Analisis Sensitivitas

Analisis sensitivitas adalah penyelidikan bagaimana suatu ketidakpastian dalam model output (numerik atau yang lainnya) dapat dibagi secara merata ke sumber yang berbeda dari ketidakpastian model input. Analisis sensitivitas karenanya dipertimbangkan sebagai sebuah persyaratan untuk pengembangan model dalam beberapa keadaan, menjadi diagnosa atau ramalan, dalam berbagai bidang dimana model digunakan.

Model digunakan untuk berbagai pengaturan dan tujuan, sering untuk mendapatkan pengertian yang mendalam mengenai hasil dengan suatu tindakan atau lebih. Analisis sensitivitas telah banyak berkembang dalam berbagai bidang seperti, fisika, kimia, sistem analisis, penelitian operasional, analisis resiko, ekonomi dan lainnya.

Analisis sensitivitas digunakan untuk mengidentifikasi beberapa parameter yang mempunyai pengaruh penting pada kinerja model. Analisis sensitivitas mengarahkan untuk memastikan bagaimana model tergantung pada informasi diberikan ke dalam model tersebut. Analisis sensitivitas dibentuk ketika:

- membuat suatu model
- menulis suatu persyaratan keadaan
- mendesign sebuah sistem

Pada mulanya Analisis sensitivitas diciptakan hanya dengan ketidakpastian pada variabel input dan parameter model. Setelah lewat waktu gagasan telah diperluas untuk menyertakan model ketidakpastian konseptual,

yaitu. ketidakpastian pada struktur model, asumsi dan spesifikasi. Analisis sensitivitas dapat digunakan untuk :

1. membuat validasi model
2. peringatan dari tidak realistiknya kelakuan model
3. menunjukkan asumsi yang penting
4. menolong membuat formulasi struktur model
5. menyederhanakan model
6. menjelaskan eksperimen baru
7. membantu mengolah data kedepan
8. menjelaskan keakuratan untuk menghitung parameter
9. mengatur nilai numerik dari parameter

Secara keseluruhan, Analisis sensitivitas digunakan untuk peningkatan kepercayaan pada model dan ramalannya, dengan menyediakan suatu pemahaman bagaimana variabel tanggapan model bereaksi terhadap perubahan masukan, jadilah data yang digunakan untuk menentukan skala, model struktur, atau faktor, yaitu. model variabel mandiri. Analisis sensitivitas begitu lekat dihubungkan ke analisa ketidakpastian (UA), yang mengarahkan untuk mengukur keseluruhan ketidakpastian yang berhubungan dengan tanggapan sebagai hasil ketidakpastian pada model masuk. Pembuat model melakukan Analisis sensitivitas untuk menentukan :

1. kemiripan model dengan proses dalam telaah,
2. mutu definisi model,
3. faktor yang kebanyakan berperan untuk variabilitas ouput,

4. daerah pada ruang faktor input di mana variasi model adalah maksimum,
5. daerah optimal pada faktor untuk digunakan dalam studi kalibrasi berikut,
6. interaksi antar faktor.

Klas fungsi sensitivitas

- Analisis
 - Memberikan definisi yang bagus biasanya turunan parsial
- Empiris
 - Menunjukkan sensitivitas parameter
 - Menyelidiki perubahan sistem ketika parameter diubah
 - Bekerja untuk sistem yang tidak bermodel

Langkah-langkah yang umum yang diperlukan untuk melaksanakan Ketidakpastian dan Analisis sensitivitas: ada beberapa prosedur mungkin untuk melaksanakan ketidakpastian dan analisis sensitivitas. Analisis sensitivitas yang paling umum adalah sampling-based. Suatu kepekaan sampling-based adalah satu di mana model dieksekusi berulang-kali untuk kombinasi berharga sampled dari distribusi (yang dikenal yang diasumsikan) tentang faktor input. Secara umum, SA dilakukan dengan pelaksanaan model berulang-kali untuk kombinasi faktor menilai sampled dengan distribusi beberapa kemungkinan. Langkah-Langkah yang berikut dapat digunakan:

1. menetapkan fungsi target dan memilih interest input.
2. menugaskan suatu fungsi distribusi pada faktor yang terpilih
3. menghasilkan suatu input matrik dengan distribusi melalui suatu disain yang sesuai

4. mengevaluasi model dan menghitung distribusi target berfungsi
5. memilih suatu metoda untuk menaksir pengaruh atau pentingnya relatif masing-masing input faktor pada fungsi target.

BAB III

METODA PENELITIAN

3.1. Pengumpulan Data

Langkah awal penelitian ini, dimulai dengan penelusuran literatur yang berkaitan dengan teori biosorpsi khususnya proses yang menggunakan biosorben *Sargassum* sp. serta dasar fisis perhitungan yang diterapkan dalam reaksi dispersi-adsorpsi. Data yang dikumpulkan meliputi dinamika fluida dan karakteristik kimia-fisika pada proses tersebut. Secara umum data yang digunakan adalah : dinamika fluida adalah : viskositas liquid (μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ϵ). Sebagai karakteristik kimia-fisika : adsorpsi partikel diameter (d_p) dengan asumsi bentuk sferikal, densitas dari biosorben (ρ_S) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir).

Data-data tersebut diantaranya dikutip dari Volesky dan Prasetyo (1994), Yang dan Volesky (1999), Hatzikioseyan (2000), Costa (1997 dan 2001), Valdman (2001).

Tahapan selanjutnya adalah mempersiapkan data input yang diperlukan program untuk melakukan simulasi proses biosorpsi (lihat Tabel 3.1)

Tabel 3.1. Data input parameter dari proses biosorpsi

Parameter	Satuan	
Panjang kolom (L)	cm	20
Diameter dalam kolom (ID)	cm	3
Porositas bed (ϵ)	-	0.3
Densitas partikel biosorbent (ρ_s)	gr/cm ³	1.153
Flow rate cairan (u_0)	mL/h	402.407
Konsentrasi awal solute (C_0)	mg/L	100
Tipe isoterm	-	Langmuir
Ion logam	-	Cadmium
Biosorben		<i>Sargassum</i> sp.
Langmuir solute uptake maks (q_{maks})	mg/g	3.808
Koefisien Langmuir (b)	(mg/L) ⁻¹	2.505
Diameter partikel biosorben (d_p)	cm	0.52
Densitas aliran (ρ_L)	gr/l	1000
Viskositas absolut (μ_L)	gr/min cm	0.6
D_h	m ² /h	5.21×10^{-3}

3.2. Rancangan Tahap Awal

Merupakan penyelesaian dari persamaan ADR dengan menggunakan pemrograman komputer. Software yang digunakan dalam hal ini adalah MATLAB 6.5.1 (Release 13) yang menyediakan pemrograman file M dan alat pengembangan aplikasi yang menghasilkan kemudahan untuk mengembangkan suatu model persamaan.

Persamaan ADR adalah persamaan diferensial yang mempunyai tipe parabolik. Penerapan sebuah penyerapan isoterm non linier menghindari penyelesaian analisis, sehingga metode numerik harus digunakan. Pergerakan suatu solute pada sebuah tipe kolom reaktor umumnya dideskripsikan dengan 3 bilangan persamaan adveksi-dispersi-reaksi (ADR).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_h \text{grad}C) - v \text{grad}C + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_r + S(C)$$

dimana: C : Konsentrasi (mg/cm^3)
 D_h : Koefisien disperse hidrodinamika (cm^2/mnt)
 v : Vektor *pore velocity* (cm/mnt)
 t : waktu (mnt)

Asumsi Model

- (i) Konsep dari kesetimbangan secara cepat
- (ii) Operasi isotermal
- (iii) Parameter sorpsi (koefisien dari persamaan kesetimbangan sorpsi) adalah konstan sepanjang panjang kolom dan distribusi pada kolom lama.
- (iv) Pengolahan limbah cair single solute.
- (v) Packing bed yang sama.
- (vi) Porositas bed sama sepanjang panjang kolom.
- (vii) Dispersi solute untuk arah radial diabaikan,
- (viii) Tidak ada gradien kecepatan radial. Bentuk sama u_z dalam berbagai penampang melintang (*cross section*) dari bed dan sepanjang kolom.

Persamaan ADR secara umum disederhanakan menjadi satu dimensi ruang axial (z) untuk satu larutan (*single solute*), persoalan hanya untuk penyerapan tanpa reaksi fase fluida atau tahap sumber lainnya, hasilnya mengikuti persamaan :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\rho_s (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)$$

- dimana:
- C : Konsentrasi (mg/cm^3)
 - D_h : Koefisien dispersi hidrodinamika (cm^2/mnt)
 - u_z : *Interstitial velocity* fase fluida berdimensi 1 (cm/mnt)
 - ρ_s : Densitas biosorbent (g/cm^3)
 - ε : Bed porosity (bilangan tak berdimensi)
 - q : Solut uptake ($\text{mg solut}/\text{gr sorbent}$)
 - t : Waktu (mnt)

Tahap yang paling penting dari persamaan kesetimbangan material ini, adalah laju dari solute uptake oleh biosorben, $\frac{\partial q}{\partial t}$.

Jika Langmuir isoterm digunakan untuk mendeskripsikan tahap penyerapan, maka model kesetimbangan lokal diperoleh dengan mensubstitusikan

tahap $\frac{\partial q}{\partial C}$ dengan:

$$q = Q^o \frac{C}{1+bC} \qquad \frac{dq}{dC} = \frac{Q^o b}{(1+bC)^2}$$

Model kesetimbangan lokal untuk reaktor *fixed column* :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{Q^o b}{(1+bC)^2} \frac{\partial C}{\partial t}$$

- dimana:
- C : Konsentrasi (mg/cm³)
 - D_h : Koefisien dispersi hidrodinamika (cm²/mnt)
 - K_p : Koefisien parsial
 - u_z : *Interstitial velocity* fase fluida berdimensi 1 (cm/mnt)
 - ρ_s : Densitas biosorbent (g/cm³)
 - ε : Bed porosity (bilangan tak berdimensi)
 - q : Solut uptake (mg solut/gr sorbent)
 - b : Parameter Langmuir isothermal (cm³/mg)
 - t : Waktu (mnt)

Output dipertimbangkan untuk menaksir kinerja dari reaktor *fixed column*, yaitu: waktu *breakthrough* (*t_b^{*}*).

Initial dan Boundary condition

Pemecahan persamaan ADR membutuhkan definisi initial dan boundary condition yang dapat diformulasikan sebagai petunjuk

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \frac{1}{Pe \left(1 + K \frac{K_{ads}}{(K_{ads} + C')^2} \right)} \frac{\partial^2 C'}{\partial z'^2} - \frac{1}{\varepsilon \left(1 + K \frac{K_{ads}}{(K_{ads} + C')^2} \right)} \frac{\partial C'}{\partial z'}$$

$$t' = 0 \longrightarrow C' = 0$$

$$z' = 0 \longrightarrow C' = 1 + \frac{1}{Pe} \frac{dp}{L} \frac{\partial C'}{\partial z'}$$

$$z' = 1 \longrightarrow \frac{\partial C'}{\partial z'} = 0$$

Metode penyelesaian

Penulis telah mengembangkan metode penyelesaian berdasarkan kepada penerapan dari metode beda hingga untuk menyelesaikan persamaan material balance. Metode euler atau Crank-Nicolson telah digunakan untuk perbedaan turunan ruang dan waktu.

Ini penting menjadi catatan bahwa pada beberapa titik dari kolom, konsentrasi solute pada fase liquid adalah keduanya merupakan fungsi waktu dan posisi sepanjang kolom, karena sistem pada non steady state mengenai konsentrasi solute fase liquid dan solid

Secara umum faktor fluid dinamik adalah : viskositas liquid (μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ε). Sebagai karakteristik kimia-fisika diperlukan pada perhitungan, adsorpsi partikel diameter (d_p) dengan asumsi bentuk sferikal, densitas dari biosorben (ρ_S) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir).

Untuk mengerjakan ini faktor proses fluid dinamik dan karakteristik kimia-fisika dari biosorpsi dipertimbangkan sebagai data input dan perubahan acak pada simulasi. Secara umum faktor fluid dinamik adalah : viskositas liquid

(μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ε). Sebagai karakteristik kimia-fisika diberikan pada perhitungan, adsorpsi partikel diameter (d_p) dengan asumsi bentuk sferikal, densitas dari biosorben (ρ_s) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir).

Untuk itu digunakan metoda Monte Carlo yang didasarkan pada analisis terhadap sampel acak dari ruang model. Ruang model tersebut ditentukan secara apriori (tanpa diteliti lebih dulu) dengan menentukan batas harga minimum dan maksimum tiap parameter model

Semua faktor ini secara serempak diubah-ubah dalam range yang sesuai untuk tujuan design proses, selain itu juga mempertimbangkan penelitian lain yang sejenis (misalnya Hatzikioseyan, 1999) sebagai data input. Kemudian kita mempunyai sebuah fungsi:

$$y = f(x_1, \dots, x_k) = f(x)$$

hubungan parameter k -dimensional vektor $x = (x_1, \dots, x_k)'$ untuk model output y . Fungsi f tidak diketahui bentuk pendekatannya, selama asumsi-asumsi model valid, hal ini dapat diperhitungkan dengan menjalankan komputer, untuk setiap x dalam range yang tepat, sebut saja D . Dalam hal ini untuk proses biosorpsi pada reaktor *packed column* dengan $x = (\mu_L, \rho_L, u_0, \varepsilon, d_p, \rho_s, q_{max}, b)'$ dan $y = t_b$ atau LUB .

Data $z_i = (y_i, x_i)$ adalah disediakan dari f oleh simulasi reaktor *packed column*, contohnya lewat integrasi numerik PDE biofilter.

Dengan menggunakan data ini dan beberapa pendekatan statistik, sebagai contoh adalah metode *least squares* (LS), memungkinkan untuk mendapatkan bentuk sederhana \hat{f} dari f seperti :

$$y = \hat{f}(x) + e$$

Selama simulasi model komputer f menggambarkan dengan baik sistem fisik, maka model statistik f dapat digunakan untuk memahami sistem dinamik dan khususnya untuk kuantitatif analisis sensitifitas, misalnya pendugaan numerik dari pengaruh atau pentingnya parameter yang bervariasi ke sistem output. Standar asumsi e adalah yang menunjukkan sebuah kesalahan seperti distribusi *Gaussian* dan x bebas.

Pada dasarnya simulasi ini berdasarkan pada beberapa jenis dekomposisi varian. Metode varian ini digunakan ketika sebuah hasil dalam analisis sensitifitas dari f pada sebuah range nilai dan tidak hanya diser sebuah nilai tertentu saja x_0 . Dalam kasus tadi hal ini sering digunakan untuk mengandaikan input x yang diubah-ubah menurut beberapa distribusi yang diketahui $p(x)$. Dua contoh yang umum adalah rektangular bebas dan korelasi variabel acak *Gaussian*.

Pada pengaturan ini, sebuah hasil dalam estimasi distribusi ketidaktentuan output, disebut $p(y)$, dan yang diharapkan $E(y)$ serta varian σ_y^2 . Selain itu kuantitas dari hasil adalah residual ketidaktentuan output yang diberikan oleh $Var(e/x)$.

Untuk mengerjakan ini digunakan parametrik analisis memberikan sebuah model $f(x; \beta)$ yang tergantung pada ketidaktahuan parameter vektor β dan dapat

digunakan untuk menafsirkan pada sistem nyata, komputer merupakan alat yang penting dalam menduga ketidaktentuan residual.

3.3. Metode Monte Carlo

Metode Monte Carlo digunakan selanjutnya dengan berdasarkan pada seleksi acak atau contoh dari distribusi $p(x)$. Dalam penerapannya hal ini mudah dilakukan dengan menggunakan pengoperasian angka acak yang tersedia dalam banyak kemasan software. Beberapa pendapat digunakan untuk pengoperasian multivariansi normal variasi x dengan menetapkan kovarian matrik Σ dan vektor yang diharapkan η . Dalam kasus ini digunakan matrik modern yang mengacu pada kemasan matematika dan statistik, ini sering lebih mudah untuk mulai menghasilkan sebuah vektor (dari variasi normal standar bebas dengan zero mean dan unit varian. Kemudian simulasi dari hubungan x adalah:

$$x = \eta + \Sigma^{1/2} \xi$$

dimana $\Sigma^{1/2}$ adalah matrik yang sesuai, misalnya dekomposisi Cholesky dari Σ , sedemikian rupa $\Sigma = \Sigma^{1/2} (\Sigma^{1/2})'$ dan transposisi denotasi matrik utama.

Kadang-kadang hal tersebut digunakan untuk memperoleh input yang tidak berkorelasi tidak hanya pada level distribusi induk $p(x)$ tetapi ketidakkorelasi (incorrelation) atau ortogonalitas (orthogonality) dibutuhkan untuk suatu keterangan contoh Monte Carlo yang tersedia. Untuk mengerjakan ini digunakan transformasi linier:

□

$$x_i = \hat{\Sigma}^{-1/2} \xi_i$$

dimana $\hat{\Sigma}$ adalah contoh dari simulasi matrik kovarian ξ_1, \dots, ξ_n , yang memberikan hubungan tidak berkorelasi antara input ke model simulasi. Kemudian model komputer dapat dijalankan pada input ortogonal untuk memperoleh $y_1 = f(x_1), \dots, y_n = f(x_n)$.

3.4. Analisis Data

Untuk tujuan ini digunakan regresi linier, digunakan post simulasi transformasi input $u = u(x)$ yang mencakup ortogonal polinomial nonlinieritas dan interaksi, kemudian dicocokkan kembali model standar linier \hat{f} diberikan oleh :

$$\tilde{y} = \beta^* \tilde{u} + e = \sum_j \beta_j \tilde{u}_j + e$$

untuk simulasi deviasi zero mean $\tilde{y} = y - \bar{y}$ dan $\tilde{u} = u - \bar{u}$. Selanjutnya tanda \sim akan diabaikan untuk penyederhanaan notasi.

Ketika komponen u_j tidak berkorelasi, ketidakpastian output diukur dengan varian σ_y^2 yang dapat diuraikan sebagai :

$$\sigma_y^2 = \sum_j \beta_j^2 \sigma_{u_j}^2 + \sigma_e^2$$

dan menggunakan estimasi LS $\hat{\beta}_j$ berpegang pada dekomposisi yang sama untuk contoh varian S_y^2 , $S_{u_j}^2$, dan S_e^2 diperhitungkan dengan denominator yang sama misalnya $\frac{1}{n-1}$. Dekomposisi ini tepat jika digunakan input ortogonal yang

diberikan oleh persamaan (a), dengan cara lain hal itu berlaku untuk contoh yang besar menurut distribusi induk yang tidak berkorelasi. Hal ini mengikuti alat yang penting atau indeks sensitifitas diberikan oleh :

$$SI_j = \hat{\beta}_j^2 \sigma_{y_j}^2 + \sigma_e^2$$

dapat digunakan untuk menghitung pengaruh dari input j^{th} ke output model.

Indeks ini digunakan untuk menjumlahkan untuk total presentase varian yang digambarkan oleh model :

$$\sum_j SI_j = R^2 = 1 - \frac{S_e^2}{S_y^2}$$

dimana R^2 adalah dikenal sebagai koefisien *multiple determination* dan parameter dapat disusun sesuai urutan.

Beberapa pendapat digunakan untuk membandingkan analisis regresi dalam simulasi model dan dalam standar statistik model. Bilamana suatu pengaturan hampir sama, y yang terakhir adalah variabel acak genap ketika keterangan x yang digunakan diketahui. Setelah penetapan parameter terlebih dahulu, dan tidak ada yang acak, maka replika memberikan nilai output yang sama. Oleh karena itu, jika model \hat{f} adalah dari bentuk f yang sama, kemudian setelah memiliki cukup data, dapat diperoleh nilai f yang benar dengan interpolasi. Maksudnya adalah jika f adalah mendekat linier, kemudian koefisien korelasi parsial adalah sangat dekat f nilai absolutnya. Selain itu standar t dan F tes tidak tepat sebagai standar teori interpretasi dan p -value harus diinterpretasi dengan berhati-hati.

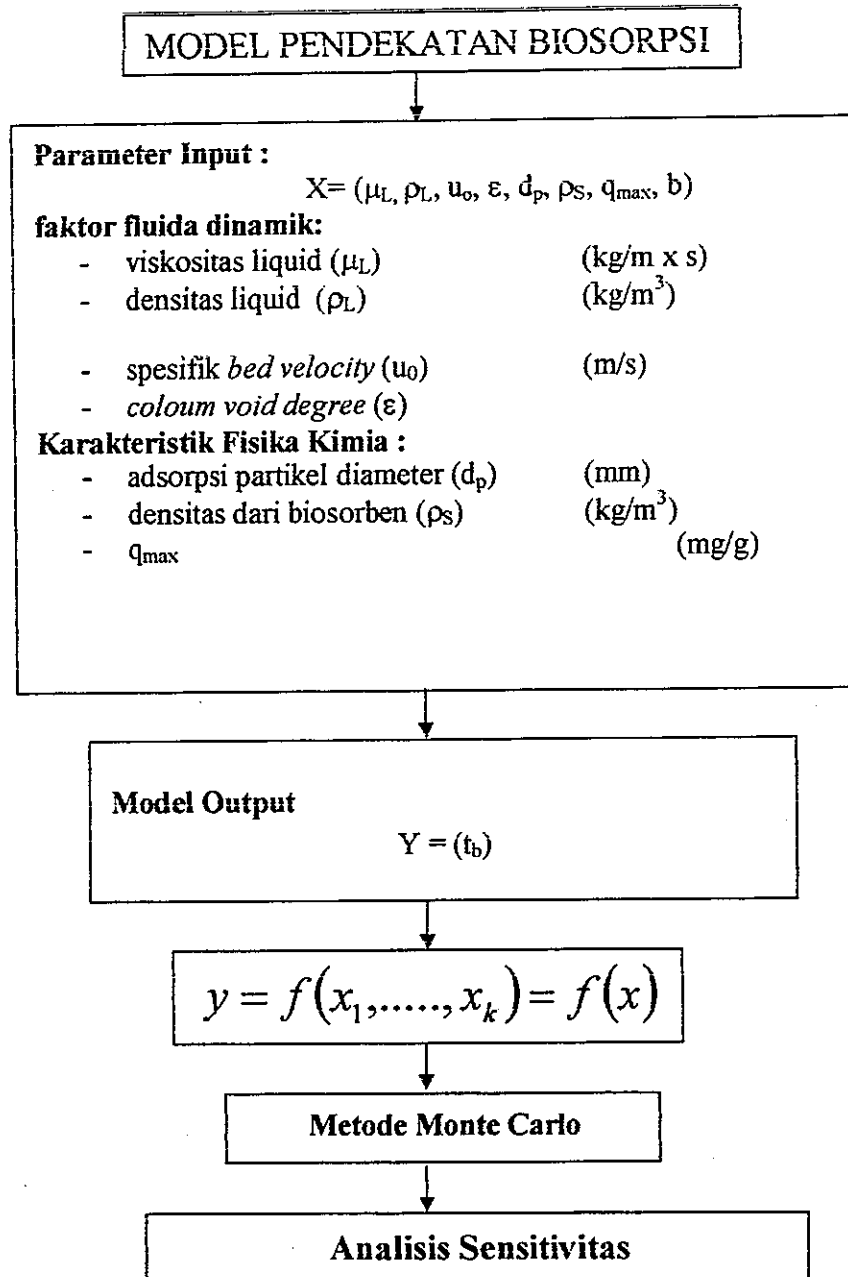
Kemudian disimpulkan bahwa kesalahan e , kondisi pada x , adalah tidak acak, maka $e = e(x)$. Namun demikian, dalam beberapa kasus hal tersebut mungkin terjadi bahwa statistik berdasarkan pada $e(x_i)$ dan x_i dalam contoh yang besar berkelakuan seperti munculnya dari variabel acak bebas.

Sebagai keterangan kasus, dalam model linier LS hal ini dikenal sebagai

$\frac{1}{n} \sum e(x_i) x_i = 0$ dan dalam model non linier LS ini berlaku hanya untuk sampel

yang besar. Analisis grafik membantu dalam mempraktekan untuk mengevaluasi asumsi ini.

3.5. Bagan Alir Rencana dan Langkah Kerja



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil

4.1.1. Model Pendekatan Biosorpsi

Software yang digunakan dalam hal ini adalah MATLAB 6.5.1 (Release 13) yang menyediakan pemrograman file M dan alat pengembangan aplikasi yang menghasilkan kemudahan untuk mengembangkan suatu model persamaan.

Penulis telah menggunakan metode penyelesaian berdasarkan kepada penerapan dari metode beda hingga untuk menyelesaikan persamaan material balance. Metode Crank-Nicolson telah digunakan untuk perbedaan turunan ruang dan waktu.

***** Matlab breakthrough program *****

```
C0=100;
porosity=0.3;
qm=39.808;
velocity=402.407;
L=20;
rholiquid=1.001;
viskositasliquid=0.603;
dp=0.52;
b=2.505;
rhobiosorbent=1.153;
```

```
N=dp*velocity*rholiquid/viskositasliquid;
Da=viskositasliquid/rholiquid*N/(0.2+0.011*N^0.48);
Pe=velocity*L/Da;
```

```

psi=(1-porosity)/porosity*qm/C0;
theta=L*C0/velocity;
omega=1/b*L/velocity;
nz=51;
dz=1/(nz-1);
nt=1000;
dt=0.01;
C=zeros(nt,nz);
q=zeros(nt,nz);

for n=3:nt
    for m=2:(nz-1)
        q(n,m)=(q(n-2,m)+2*dt*(theta/2*(C(n-1,m-1)+C(n-1,m+1))*(1-q(n-2,m)/2)-
omega/2*q(n-2,m)))/(1+2*dt*(theta/4*(C(n-1,m-1)+C(n-1,m+1))+omega/2));
        C(n,m)=(C(n-2,m)+2*dt*(-(C(n-1,m+1)-C(n-1,m-1))/2/dz+(C(n-1,m+1)-C(n-
2,m)+C(n-1,m-1))/Pe/dz^2-psi*rhobiosorbent/2/dt*(q(n,m)-q(n-
2,m))))/(1+2*dt/Pe/dz^2);
    end

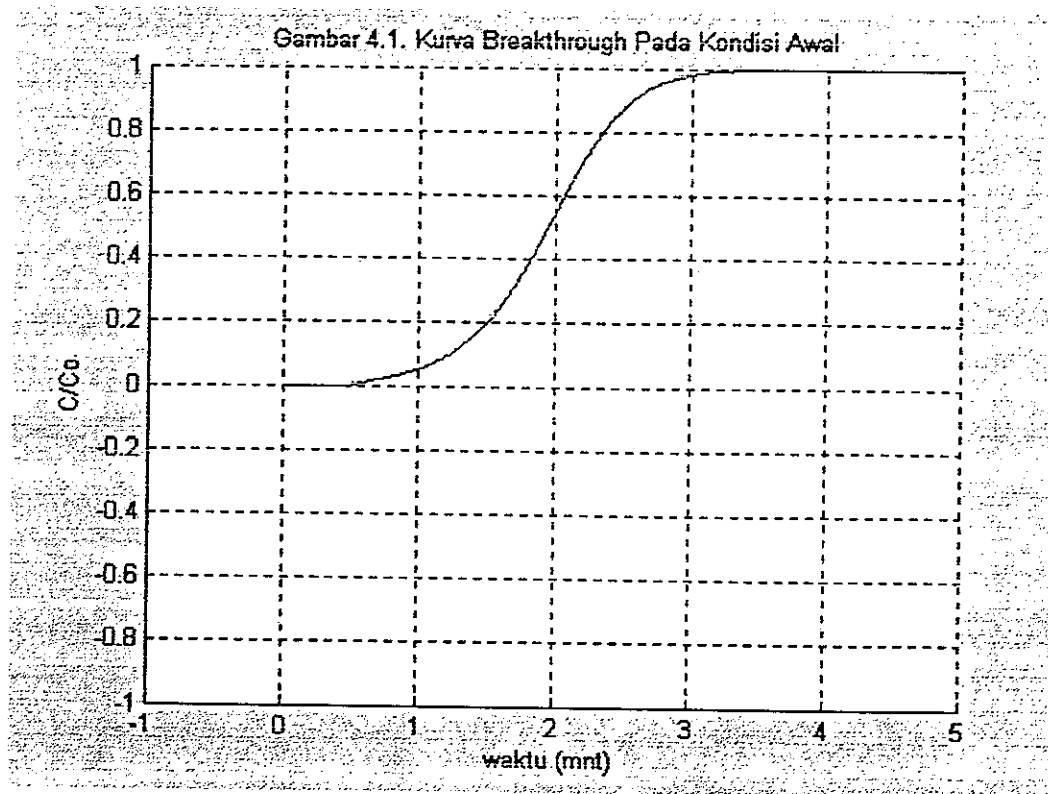
    %boundary conditions:
    C(n,1)=(Pe*dz*L+dp*C(n,2))/(dp+Pe*L*dz);
    q(n,1)=(q(n-2,1)+2*dt*(theta*C(n-1,1)*(1-q(n-2,1)/2)-omega/2*q(n-
2,1)))/(1+2*dt*(theta/2*C(n-1,1)+omega/2));
    C(n,nz)=C(n,(nz-1));
    q(n,nz)=(q(n-2,nz)+2*dt*(theta*C(n-1,nz)*(1-q(n-2,nz)/2)-omega/2*q(n-
2,nz)))/(1+2*dt*(theta/2*C(n-1,nz)+omega/2));

end

T=(linspace(0,dt*(nt-1),nt));
hold on
plot(T,C(:,nz),'b-')
grid on;
axis([-1 5 -1 1])

wkl write('Tvec',T)
wkl write('outlet',C(:,nz))

```



4.1.2. Metode Monte Carlo

Untuk mengerjakan ini faktor proses fluid dinamik dan karakteristik kimia-fisika dari biosorpsi dipertimbangkan sebagai data input dan perubahan acak pada simulasi. Secara umum faktor fluid dinamik adalah : viskositas liquid (μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ϵ). Sebagai karakteristik kimia-fisika diberikan pada perhitungan, adsorpsi partikel diameter (d_p) dengan asumsi bentuk sperikal, densitas dari biosorben (ρ_s) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir).

Metoda Monte Carlo didasarkan pada analisis terhadap sampel acak dari ruang model. Ruang model tersebut ditentukan secara apriori (tanpa diteliti lebih

dulu) dengan menentukan batas harga minimum dan maksimum tiap parameter model

***** Matlab Monte Carlo*****

```

mc=1000;
nt=1000;
C0=100;
porosity1=0.3;
qm1=39.808;
velocity1=402.407;
L=20;
rho1liquid1=1.001;
viskositasliquid1=0.603;
dp1=0.52;
b1=2.505;
rhobiosorbent1=1.153;

%Monte Carlo options
porositylb=0.199;
porosityup=0.402;
porosity=(rand(mc,1)*(porosityup-porositylb))+porositylb;

qmlb=19.812;
qmup=60.079;
qm=(rand(mc,1)*(qmup-qmlb))+qmlb;

velocitylb=196.81;
velocityup=603.791;
velocity=(rand(mc,1)*(velocityup-velocitylb))+velocitylb;

rho1liquidlb=0.801;
rho1liquidup=1.200;
rho1liquid=(rand(mc,1)*(rho1liquidup-rho1liquidlb))+rho1liquidlb;

viskositasliquidlb=0.298;
viskositasliquidup=0.903;
viskositasliquid=(rand(mc,1)*(viskositasliquidup-
viskositasliquidlb))+viskositasliquidlb;

dplb=0.045;
dpup=1.004;

```

```

dp=(rand(mc,1)*(dpup-dplb))+dplb;

blb=0.972;
bup=4.028;
b=(rand(mc,1)*(bup-blb))+blb;

rhobiosorbentlb=0.694;
rhobiosorbentup=1.602;
rhobiosorbent=(rand(mc,1)*(rhobiosorbentup-rhobiosorbentlb))+rhobiosorbentlb;

N=dp.*velocity.*rhoLiquid./viskositasliquid;
Da=viskositasliquid./rhoLiquid.*N./(0.2+0.011*N.^0.48);
Pe=velocity.*L./Da;

psi=(1-porosity)./porosity.*qm./C0;
theta=L.*C0./velocity;
omega=1./b.*L./velocity;
nz=51;
dz=1/(nz-1);
dt=0.01;

h = waitbar(0,'Running Monte-Carlo simulation, please wait yo...');
C=zeros(nt,nz,mc);
q=zeros(nt,nz,mc);

for j=1:mc
for n=3:nt
for m=2:(nz-1)

    q(n,m,j)=(q(n-2,m,j)+2*dt*(theta(j)/2*(C(n-1,m-1,j)+C(n-1,m+1,j))*(1-q(n-2,m,j)/2)-omega(j)/2*q(n-2,m,j)))/(1+2*dt*(theta(j)/4*(C(n-1,m-1,j)+C(n-1,m+1,j))+omega(j)/2));
    C(n,m,j)=(C(n-2,m,j)+2*dt*(-(C(n-1,m+1,j)-C(n-1,m-1,j))/2/dz+(C(n-1,m+1,j)-C(n-2,m,j)+C(n-1,m-1,j))/Pe(j)/dz^2-psi(j)*rhobiosorbent(j)/2/dt*(q(n,m,j)-q(n-2,m,j))))/(1+2*dt/Pe(j)/dz^2);
end

%boundary conditions:
C(n,1,j)=(Pe(j)*dz*L+dp(j)*C(n,2,j))/(dp(j)+Pe(j)*L*dz);
q(n,1,j)=(q(n-2,1,j)+2*dt*(theta(j)*C(n-1,1,j)*(1-q(n-2,1,j)/2)-omega(j)/2*q(n-2,1,j)))/(1+2*dt*(theta(j)/2*C(n-1,1,j)+omega(j)/2));
C(n,nz,j)=C(n,(nz-1),j);
q(n,nz,j)=(q(n-2,nz,j)+2*dt*(theta(j)*C(n-1,nz,j)*(1-q(n-2,nz,j)/2)-omega(j)/2*q(n-2,nz,j)))/(1+2*dt*(theta(j)/2*C(n-1,nz,j)+omega(j)/2));

end

```

```

waitbar(j/mc)
end

close(h)

T=(linspace(0,dt*(nt-1),nt));
hold on
for gr=1:mc
plot(T,C(:,nz,gr),'b-')
end
grid on;
axis([-1 5 -1 1])

```

% Mencari waktu breakthrough (tb). Dalam hal ini tb didefinisikan sebagai waktu dimana outlet dari konsentrasi logam berat melebihi 5% dari inlet konsentrasi C0

```

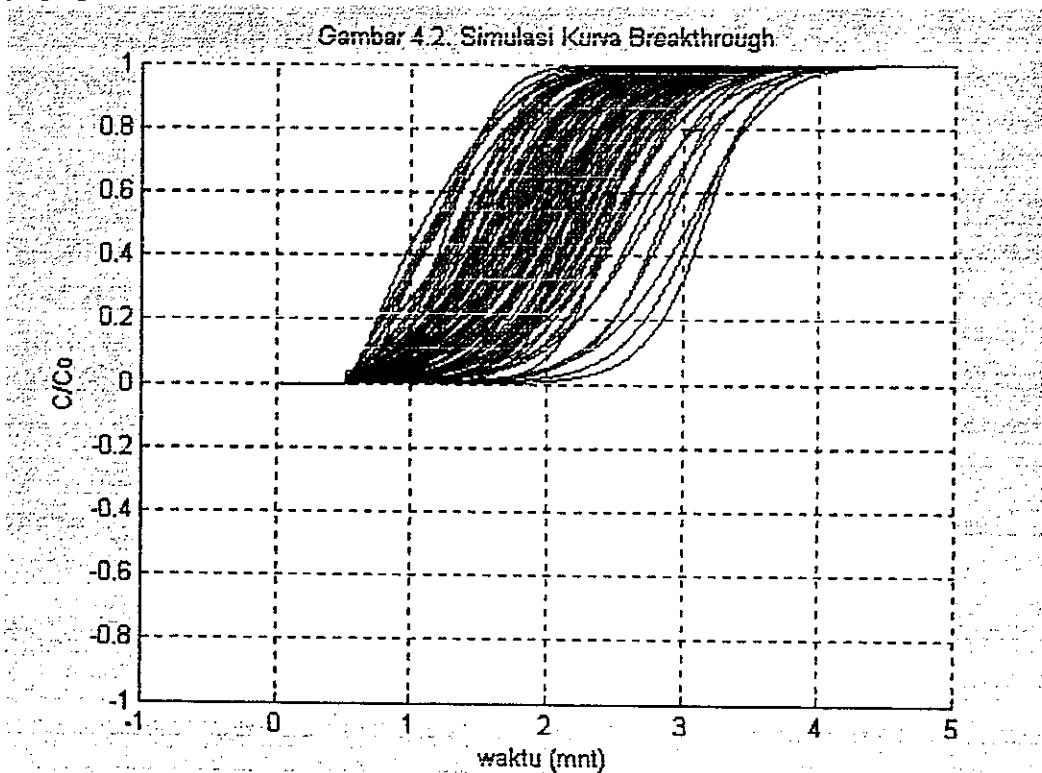
for cr=1:mc
co=find((C(:,nz,cr)>0.05)&(C(:,nz,cr)<0.07));
co1=co(1,1);
tb(cr)=T(co1,1);
end

```

```

X=[porosity qm velocity rho liquid viskositas liquid dp b rho biosorbent];
y=[tb'];

```



Semua faktor ini secara serempak divariasikan pada suatu cakupan yang cocok untuk tujuan disain proses, juga mempertimbangkan penelitian serupa lain (e.g. Hatzikioseyan et al., 1999). Tabel 5.1 daftar data ini masuk dan cakupan D. Distribusi rectangular digunakan dalam simulasi yang pertama. Dengan menggunakan setup ini, disimulasikan $n= 1000$ simulasi z_1, \dots, z_n dihasilkan memberikan nilai vector n acak meliputi faktor input x_i , persamaan:

$$x_i = \sum^{-1/2} \xi_i$$

dan n ouput $y_i = (tb)$

Tabel 4.1: Parameter dan ouput statistik analisis sensitivitas

Parameter	Min.	Max.	Mean	Std.
μ_L	1.309	1.014	1.1615	1.284
ρ_L	1.902	2.300	2.101	1.226
u_o	207.912	714.802	461.357	226.481
ε	1.200	1.513	1.3565	1.169
d_p	1.156	2.115	1.6355	1.385
ρ_s	1.705	2.713	2.209	1.371
q_{max}	20.923	71.180	46.0515	22.658
b	1.083	5.139	3.111	1.977
t_b	1.330	1.854	1.592	1.213

4.1.3. Analisis Sensitivitas

Filosofi pemodelan telah diinkremenkan, mulai dari suatu model linier sederhana seperti pada persamaan (b) dengan $u = x$, dengan menghapus variabel tak penting dan kemudian menambahkan kwadrat dan interaksi ketika diperlukan. Sebagai mana disebut di atas, p-values dan test baku F atau t test telah digunakan oleh karena sampel yang sangat besar. Hal yang penting adalah analisa dengan grafis analisis residu. Sepanjang model bentuk yang kita cari mempunyai sifat residu yang independen dari x maka sedikitnya simetris di sekitar nol. Berarti Mean square error (MSE) kecil.

Ketika hasilnya bagus, proses modeling dapat dilakukan dengan menyaring tiap-tiap tanda yang muncul antara input u yang diubah dengan residunya. Semua variabel, baik input maupun output, sebagi deviasi zero mean. Lebih dari itu masukan yang linier x adalah orthogonal seperti yang diterangkan bagian 3. Kemudian kwadrat dan interaksi komponen menjadi orthogonalized setelah model tersebut dijalankan sedemikian sehingga harus ditafsirkan sebagai efek kwadrat .

Untuk mengesahkan model akhir, standar diagnosa didasarkan pada cook distance dan Leverage (Fassò dan Perri, 2001). Model kemudian di-cross validasi dengan sampel tambahan yang sama atau mempunyai cakupan seperti table 4.1 di atas.

4.1.4. Modeling tb

Data yang digunakan adalah : fluid dinamik adalah : viskositas liquid (μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ϵ). Sebagai karakteristik kimia-fisika : adsorpsi partikel diameter (d_p) dengan asumsi bentuk sferikal, densitas dari biosorben (ρ_S) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir). Data tersebut terdiri dari 8 variabel kemudian kita menghilangkan variabel-variabel yang memiliki nilai kecil karena tidak memiliki nilai/ arti dalam persamaan sehingga persamaan hanya menjadi terdiri 3 variabel, yaitu *coloum void degree* (ϵ), densitas dari biosorben (ρ_S), karakteristik adsorpsi (q_{max}).

Dengan menghilangkan variabel yang tidak penting kita mendapatkan model yang sederhana dari tb, dengan \pm standar deviasi dicantumkan pada kurung untuk semua koefisien dan kesalahan

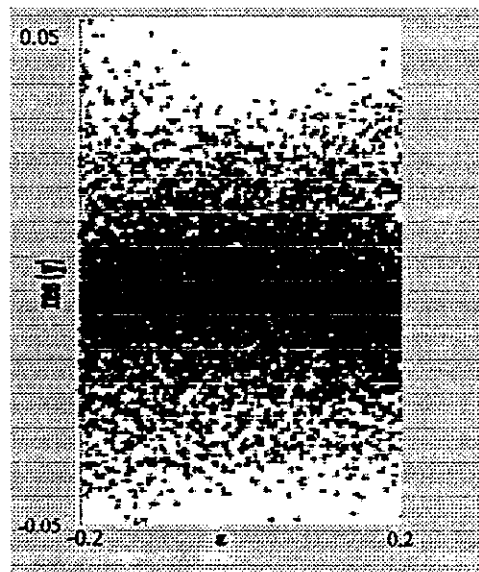
$$tb = 0.298 (\pm 0.004)\epsilon + 0.348 (\pm 8 \times 10^{-4}) \rho_S + 0.00797 (\pm 3 \times 10^{-5}) q_{max} + e(\pm 0.029)$$

Didapatkan $R^2 = 96.90\%$, dari gambar 4.3-4.6 dapat dilihat bahwa beberapa hubungan nonlinear hadir setelah menyaring komponen linier tersebut. Perilaku yang simetris dari residu dari gambar 4.3-4.5 menunjukkan kedua-duanya heteroskedastik atau berinteraksi. Kesimpulan yang sama dicapai dari plot probabilitas normal dan menggunakan histogram. Gambar 4.6 yang menunjukkan tail tinggi dan kurtosis $k(e) = 4.6$. Kita kemudian mendapatkan model yang ke dua sebagai berikut

$$\begin{aligned}
 tb &= 0.298 (\pm 10 \times 10^{-3}) \varepsilon + 0.348 (\pm 2 \times 10^{-4}) \rho_S + 0.00797 (\pm 3 \times 10^{-5}) q_{\max} \\
 &\quad - 0,341e(\pm 0.0033) \varepsilon \rho_S - 0,0082(\pm 3 \times 10^{-5}) \varepsilon q_{\max} \\
 &\quad + 0.0065(\pm 2.10^{-5}) \rho_S q_{\max} - 0.439 (\pm 0.027) \varepsilon^2 - 0.00001 (\pm 8.10^{-6}) q_{\max}^2
 \end{aligned}$$

Dengan ortogonalisasi, koefisien komponen linier tidak berubah tetapi semua standar eror berkurang dan didapatkan $R^2 = 99,80\%$ yang tinggi. Kemudian akar MSE akan didapatkan $RMSE = 0.0025$.

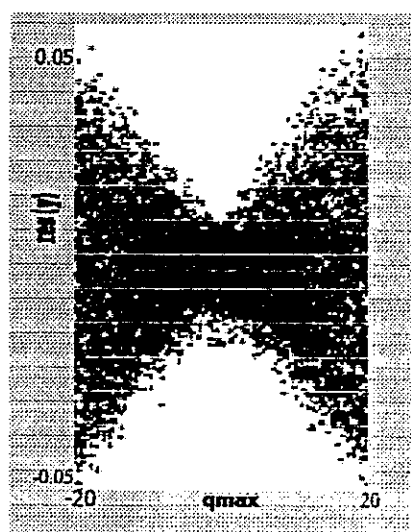
Gambar 4.1: Residu model tb dengan parameter ε



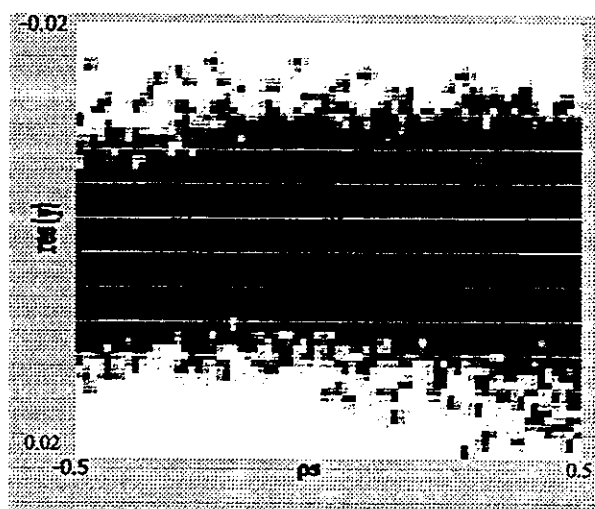
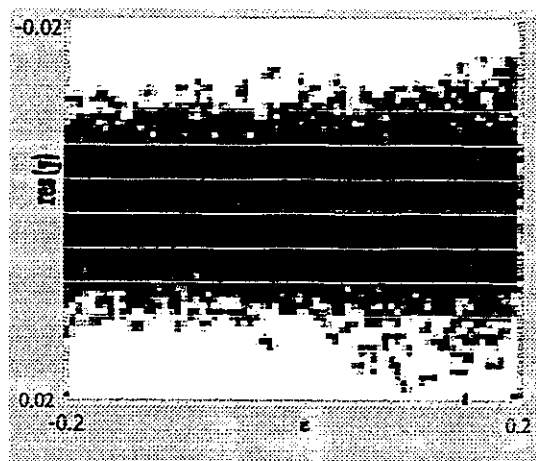
Gambar 4.2: Residu model tb dengan parameter ρ_s

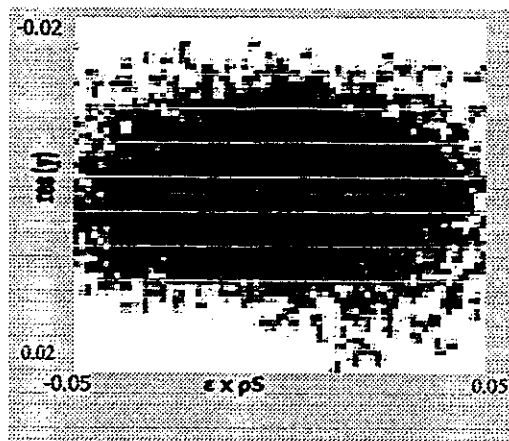
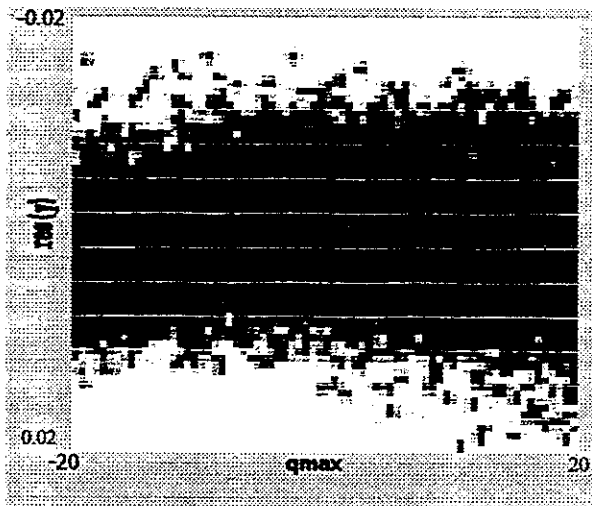


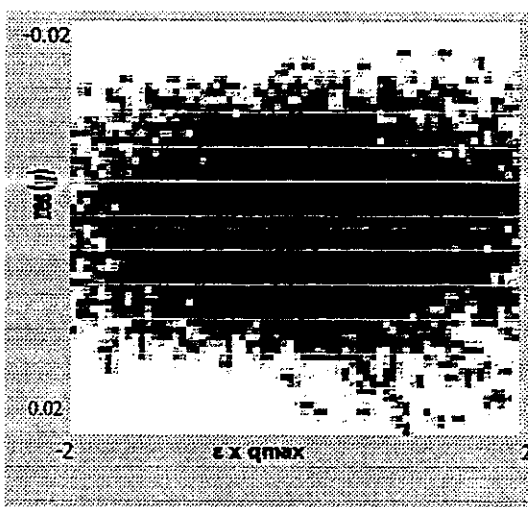
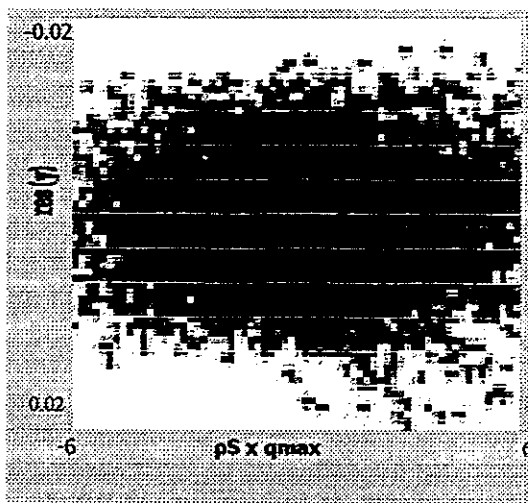
Gambar 4.3: Residu model tb dengan parameter q_{max}

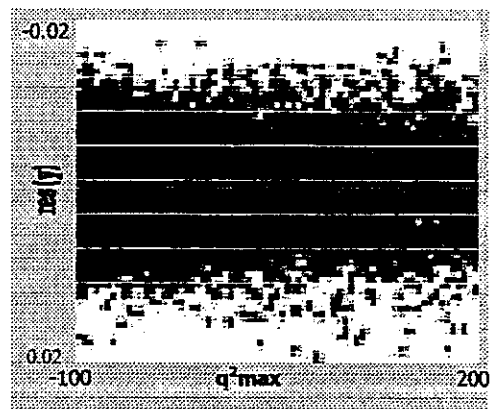
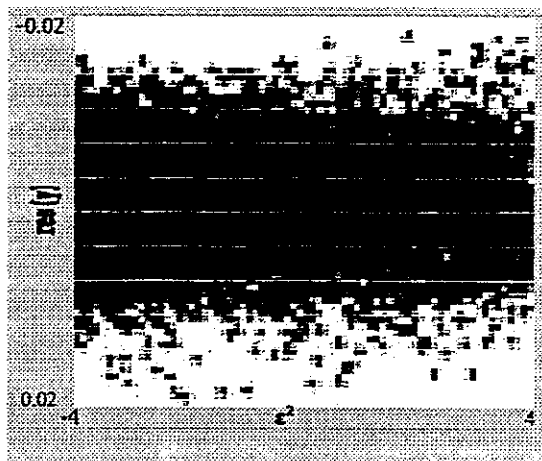


Gambar 4.4. Residual dari model tb vs parameter, kuadratik, dan interaksi

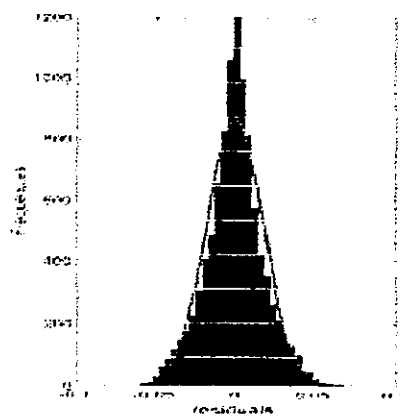








Gambar 4.5: histogram residual



4.2. Pembahasan

Proses dinamika reaktor fixed bed pada kasus biosorpsi Cd menggunakan imobilisasi *Sargasum* dengan mengasumsikan kesetimbangan cepat telah dilakukan. Langmuir isotherm digunakan untuk mendikripsikan distribusi kesetimbangan Cd pada fase cair dan padat. Biosorpsi alga coklat non-living *Sargassum* terutama sekali efektif dalam mengikat ion logam cadmium. Mempunyai daya sorpsi yang tinggi (kurang lebih 100 mg/g), regenerasi mudah dan biaya yang rendah membuat ini biomass menarik untuk penghilangan limbah logam berat.

Kondisi operasi ditunjukkan pada tabel 4.1 dengan menyeleksi range data dengan menggunakan Analisis Sensitivitas. Dari hasil perhitungan dengan menggunakan analisis sensitivitas-monte carlo, dengan memasukkan data-data input seperti yang telah dibahas pada langkah kerja, diperoleh output berupa beberapa perilaku yang menggambarkan pengaruh parameter dalam proses biosorpsi.

Range luas dari Analisis sensitivitas dapat dibentuk dengan mengubah parameter proses atau karakteristik sorpsi dari fixed bed dan dengan memperhatikan respon breakthrough pada sistem tersebut.

Hasil di atas didapatkan bahwa parameter proses tidak mempengaruhi efisiensi reaktor fixed bed. Seperti yang ditunjukkan pada table 4.2, logam berat up-take maksimum (q_{max}) merupakan parameter yang sangat penting dengan 47,0% untuk tb. Kesimpulan ini sependapat dengan beberapa penelitian yang serupa dan secara fisik bisa diterima.

Kemudian densitas dari biosorbent (ρ_s) adalah parameter penting yang kedua, dengan 29,9% untuk t_b . Kesimpulan tersebut juga dilaporkan oleh Hatzikioseyan Al. (2001), peningkatan pada densitas ρ_s menghasilkan suatu peningkatan di dalam penyerapan material pada reaktor fixed bed..

Untuk parameter input yang lain, paling relevan adalah faktor kolom void degree (ϵ) dengan 17,8% sistem secara keseluruhan. Dapat dijelaskan dengan mengubah faktor ϵ menjadi semakin besar maka waktu breakthrough dan exhaustion menurun. Kolom void degree besar sehingga material sorbent menjadi berkurang pada bed, maka sorpsi bergerak dengan cepat ke arah keluar dari kolom.

Dari pembahasan di atas didapatkan bahwa karakteristik biosorben material lebih berpengaruh dibanding faktor fluida dinamik pada kondisi yang diselidiki untuk keseimbangan model lokal.

Tabel 4.2. Sensitivitas Analisis t_b

	t_b
q_{max}	52,0%
ρ_s	39,9%
ϵ	2,88%
d_p	0,000
b	0,000
$\rho_s - q_{max}$	3,62%

$\varepsilon - q_{\max}$	0.33%
$\varepsilon - \rho_S$	0.14%
$d_p - \varepsilon$	0.000
$d_p - q_{\max}$	0.000
Total	99,80%
R^2	99,80%
Output Std	0.271
Model RMSE	0.025

BAB V

KESIMPULAN

1. Penggunaan Analisis Sensitivitas pada proses biosorpsi, bertujuan untuk mencari pengaruh dari parameter proses utama pada biosorpsi logam berat yang dapat ditaksir untuk mendisain maksud dan sebagai alat yang bermanfaat untuk merencanakan percobaan yang dijalankan (run) dalam kaitan dengan perbedaan kesalahan sifat percobaan. Data yang digunakan adalah : fluid dinamik adalah : viskositas liquid (μ_L), densitas liquid (ρ_L), spesifik *bed velocity* (u_0) dan *coloum void degree* (ϵ). Sebagai karakteristik kimia-fisika : adsorpsi partikel diameter (d_p) dengan asumsi bentuk sperikal, densitas dari biosorben (ρ_S) dan karakteristik adsorpsi (q_{max} dan b atau konstanta Langmuir). Beberapa kondisi dipertimbangkan dalam simulasi ini, dan nyata bahwa karakteristik dari biosorben material lebih penting dibanding faktor liquid dinamik untuk sistem secara keseluruhan.
2. Analisis sensitivitas dapat memberikan estimasi kritis terhadap formulasi koefisien dalam model berdasarkan range optimalisasi koefisen fungsi tujuan. Lebih dari itu, interaksi efek dan hubungan polinomial dapat juga diperkirakan dari hasil simulasi dengan menggunakan rumusan matematika sederhana untuk menemukan perubahan dalam output parameter model yang berkenaan dengan pertimbangan perubahan dalam data input. Hasil di atas didapatkan bahwa parameter proses tidak mempengaruhi efisiensi reaktor fixed bed. Logam berat up-take maksimum (q_{max}) merupakan parameter yang sangat

penting dengan 47,0% untuk t_b . Kemudian densitas dari biosorbent (ρ_s) adalah parameter penting yang kedua, dengan 29,9% untuk t_b . Untuk parameter input yang lain, paling relevan adalah faktor kolom void degree (ϵ) dengan 17.8%

DAFTAR PUSTAKA

- A. C. Augusto da Costa and S. G. F. Leite, 1991. *Biotech. Lett.* 13-8, 559-562.
- Ahmad Basuki, Miftahul Huda, Tri B. Santoso, 2004. *Modeling dan Simulasi*. IPTAQ Mulia Media, Jakarta.
- Anto Dajan, 1991, *Pengantar Metode Statistik Jilid II*. LP3ES.
- A. Nakajima, T. Horikoshi, and T. Sakaguchi, 1981. *European J. Appl. Microbio. Biotechnol.* 12, 76-83.
- Averill M. Law, W. David Kelton, 1991. *Simulation Modeling and Analysis*. Mc Graw Hill, International Edition.
- Bagus B. Edvantoro, *Suara Pembaruan*, 8/2/99. Bioremediasi untuk pengolahan limbah.
- Bey, A. 1991. *Metode Kausal dan Time Series untuk Analisis Data Iklim*. Kapita Selekta dalam Agrometeorologi. Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi. Depdikbud. Jakarta.
- da Costa, A.C.A. and de França, F.P., 1997. Biosorption of zinc, cadmium, and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. *Bioseparation* 6:335-341.
- da Costa, A.C.A., 2001. The release of light metals from a brown seaweed (*Sargassum* sp.) during zinc biosorption in a continuous system *EJB Electronic Journal of Biotechnology* ISSN: 0717-3458 Vol.4 No.3, Issue of December 15, 2001
- Duane Hanselman, Bruce Littlefield, 2002. *MATLAB Bahasa Komputasi Teknis*. PT. Andi, Yogyakarta.
- Fasso A., Perri P. Francesco, 2002. *Sensitivity Analysis in Encyclopedia Of Environmetrics*, Volume 4, pp 1968 – 1982.
- Edward J. Dudewicz, Satya N. Mishra, terjemahan: RK. Sembiring, 1995. *Statistika Matematika Modern*. Penerbit ITB Bandung.
- E. W. Widle and J. R. , Benemann, 1993. *Biotech. Adv.* Volume 11, 781-812.
- Handoko, I. 1996. *Analisis Sistem dan Model Simulasi Komputer Untuk Perencanaan Pertanian di Indonesia*. Materi Pelatihan. Jurusan

Geofisika dan Meteorologi. FMIPA. IPB Bogor

- Hatzikioseyan A, Tsezos M, Mavituna F., 2001. Application of simplified Rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactor. *Hydrometallurgy*, 59.
- Hatzikioseyan A, Mavituna F, Tsezos M., 1999. Modelling of fixed bed Biosorption in continuous metal ion removal processes. The case of Single solute local equilibrium. In: *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century*, part B (R.Amilsand A. Ballester Eds), Elsevier, p.429-448.
- James A., 1978. *Mathematical Models in Water Pollution Control*. John Wiley and Sons, Toronto.
- Jungyill Choi, Judson W., Martha H., 2000. Use of Multi-Parameter Sensitivity Analysis to Determine Relative Importance of Factors Influencing Natural Attenuation of Mining Contaminants.
- M. Y. Dwi Hayu, Yus Endra R., 2004. *Riset Operasional Konsep - Konsep Dasar*. PT. Rineka Cipta, Jakarta.
- Madsen NK., Sincovec RF., 1979. Algorithm 540, PDECOL, General Collocation Software for Partial Differential equations, *ACM Transactionson Mathematical Software*, Vol.5,n.3,326.
- Michael F., 1997. *Guiding Principles for Monte Carlo Analysis*. Risk Assesment Forum. U. S. Environmental Protecton Agency. Washington.
- Reynold, T. D., 1982. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. Brooks/Cole Engineering Division, Monterey, California.
- Santoso Sastrodihardjo, *Suara Pembaruan* 8/2/99. Alga untuk Menghilangkan Logam Berat.
- Saltelli A., March 8-11-2004. *Global Sensitivity Analysis An Introduction*. Tutorial Lecture for The International Conference on Sensitivity Analysis, Santa Fe, New Mexico.
- Suhendrayatna, 2001. Bioremoval Logam Berat dengan Menggunakan Mikroorganisme Suatu Kajian Kepustakaan. Disampaikan pada Seminar on-Air Biotelnologi untuk Indonesia Abad 21.
- Valdman, E.; Erijman, L.; Pessoa, F.L.P. and Leite, S.G.F. 2001. Continuous biosorption of copper and zinc by immobilized waste biomass of *Sargassum* sp. *Process Biochemistry* 36:869-873.

Volesky B, 1999. Biosorption for The Next Century. A part of Invited Lecture To be Presented at international Biohydrometallurgy Symposium, El Escorial, Spain, June 20-23.

Volesky, B, 1999. Biosorption, Evaluation of Biosorption Performance. John Willey and Sony and Sons, chapter 6.

William R. Dillon, Mattew Goldstein, 1984. Multivariate Analysis : Methods and Aplication. John Willey and Sons, New York.

Zoelverdi E., *Gatra*, 49/II (1996)