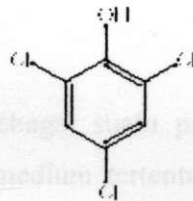


II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Triklorofenol (TCP)

Triklorofenol (*Trichlorophenol*) atau yang sering dikenal dengan nama TCP, merupakan turunan fenol yang sering digunakan dalam dunia pertanian. TCP sering dipakai dalam campuran pestisida, fungisida, pengawet perekat dan pengawetan kayu (Wikipedia, 2008^b). TCP memiliki sifat fisik dan kimia, titik cair pada temperatur 69 °C dan titik didih pada 246 °C, mempunyai bentuk fisik dengan warna kuning hingga keorange-oranye sering juga ditemui berwarna merah muda atau kristal tidak berwarna, TCP memiliki bau menyengat yang khas dan sedikit mudah larut didalam air serta beberapa senyawa organik lainnya seperti Benzen, Karbon Tetracorida, Diaseton, Metanol dan lain-lain. TCP memiliki rumus molekul C₆H₃Cl₃O dengan densitas 1,675 dan massa molekul 197,45 g/mol (Wikipedia, 2008^b).



Gambar 2.1. Ikatan Struktur Triklorofenol (TCP)

(Sumber : Wikipedia, 2008^b)

TCP juga ditemui dalam bentuk cair yang mengandung dioksin dan dibenzofurans sebagai impuritis. Bahan kimia ini stabil hingga diatas suhu titik didihnya. TCP dapat bereaksi dengan Natrium karbonat membentuk garam natrium. TCP tidak terignisi kecuali kontak dengan logam sehingga terurai membentuk gas hidrogen yang mudah terbakar jika terjadi pemanasan. TCP dapat mengeluarkan gas yang bersifat racun dan korosif dari asam hidroklorat atau gas racun lainnya (Wikipedia, 2008^b).

TCP yang telah melewati ambang batas kesehatan sangat berbahaya terhadap manusia dan hewan dalam jangka waktu panjang. Sesuai peraturan

pemerintah No.20 Tahun 1990 mengenai baku mutu standar kualitas air pada perairan umum diketahui bahwa batas maksimal TCP adalah 0,01 Mg/L. Sedangkan untuk air minum berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan R.I No 416 Tahun 1990, triklorofenol maksimal yang terkandung di dalam air adalah 0,01 Mg/L. TCP bersifat karsinogen dan jika dihubungkan pada bahan makanan zat ini dapat meningkatkan leukimia atau lymomas pada hewan (Wikipedia, 2008^b). Jalur utama terkena dampak dari TCP ini adalah melewati pernapasan dan kontak dengan kulit. Sifatnya yang mudah terbang ke udara sehingga sering terhirup oleh manusia terutama bagi mereka yang bekerja di industri pestisida, pabrik kertas dan industri kimia. Akibat langsung yang dapat ditimbulkan oleh TCP ini terhadap manusia antara lain dapat membakar lapisan kulit, iritasi mata, iritasi saluran pernapasan dan gangguan pada paru-paru. Akibat besarnya dampak negatif yang ditimbulkan oleh TCP maka perlulah dilakukan upaya untuk meminimalisasi kandungannya, dan salah satu cara yang dilakukan adalah dengan metoda fitoremediasi.

2.2 Disolusi Zat

Disolusi didefinisikan sebagai suatu proses melarutnya zat kimia dari sediaan padat ke dalam suatu medium tertentu. Laju disolusi suatu zat adalah kecepatan perubahan zat dari bentuk padat menjadi terlarut dalam medianya setiap waktu tertentu. Laju disolusi suatu zat secara *in vitro* dipengaruhi beberapa faktor, antara lain (Hadi, 2007):

1. Sifat fisika kimia zat

Sifat fisika kimia zat berpengaruh besar terhadap kinetika disolusi. Luas permukaan efektif dapat diperbesar dengan memperkecil ukuran partikel. Laju disolusi akan diperbesar karena kelarutan terjadi pada permukaan *solute*. Kelarutan zat dalam air juga mempengaruhi laju disolusi.

2. Faktor dan kondisi lingkungan

Adanya perbedaan alat yang digunakan dalam uji disolusi akan menyebabkan perbedaan kecepatan pelarutan zat. Kecepatan pengadukan akan mempengaruhi kecepatan pelarutan zat, semakin cepat pengadukan maka gerakan medium akan semakin cepat sehingga dapat menaikkan kecepatan

pelarutan. Selain itu temperatur, viskositas dan komposisi dari medium, serta pengambilan sampel juga dapat mempengaruhi kecepatan proses disolusi.

Pengujian mengenai disolusi banyak digunakan untuk produk-produk instan seperti jahe instan, kopi instant dan tablet. Makin tinggi angka yang diperoleh menunjukkan kelarutan yang meningkat pula (Sumping, 2007). Supaya partikel zat terdisolusi maka molekul solut pertama-tama harus memisahkan diri dari permukaan padat, kemudian bergerak menjauhi permukaan memasuki pelarut. Tergantung pada kedua proses ini dan bagaimana cara proses transpor berlangsung maka perilaku disolusi dapat digambarkan secara fisika.

Secara umum dari segi kecepatan disolusi yang terlibat dalam zat murni, ada tiga dasar model fisika yang umum (Abdou, 1989) yaitu :

a. Model lapisan difusi (*difusion layer model*)

Model ini pertama kali diusulkan oleh Nerst dan Brunner. Pada permukaan padat terdapat satu lapis tipis cairan dengan ketebalan ℓ , merupakan komponen kecepatan negatif dengan arah berlawanan dengan permukaan padat (Banakar, 1992). Reaksi pada permukaan padat-cair berlangsung cepat. Begitu model *solute* melewati antar muka "*liquid film – bulk film*", pencampuran secara cepat akan terjadi dan gradien konsentrasi akan hilang. Karena itu kecepatan disolusi ditentukan oleh difusi gerakan Brown dari molekul dalam cairan film (Banakar, 1992)

b. Model barrier antar muka (*interfacial barrier model*)

Model ini menggambarkan reaksi yang terjadi pada permukaan padat dan dalam hal ini terjadi difusi sepanjang lapisan tipis cairan. Sebagai hasilnya, tidak dianggap adanya kesetimbangan padatan-larutan, dan hal ini harus dijadikan pegangan dalam membahas model ini. Proses pada antar muka padat-cair sekarang menjadi pembatas kecepatan ditinjau dari proses transpor. Transpor yang relatif cepat terjadi secara difusi melewati lapisan tipis statis (*stagnant*) (Banakar, 1992).

c. Model Dankwert

Model ini beranggapan bahwa transpor *solute* menjauhi permukaan padat terjadi melalui cara paket makroskopik pelarut mencapai antar muka padat-cair karena terjadi pusaran difusi secara acak (Banakar, 1992). Paket pelarut terlihat pada permukaan padatan. Selama berada pada antar muka, paket mampu mengabsorpsi *solute* menurut hukum difusi biasa, kemudian digantikan oleh paket pelarut segar. Jika dianggap reaksi pada permukaan padat terjadi segera, proses pembaharuan permukaan tersebut terkait dengan kecepatan transpor solut atau dengan kata lain disolusi (Banakar, 1992)

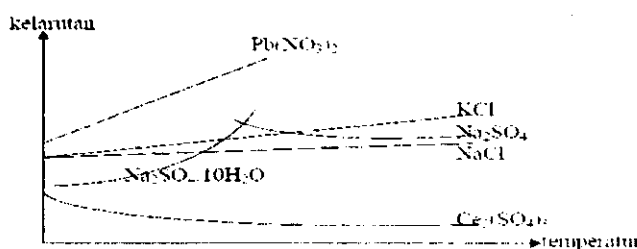
Disolusi suatu zat dalam air juga ditentukan oleh dapat tidaknya zat tersebut menandingi kekuatan gaya tarik-menarik listrik (gaya intermolekul dipol-dipol) antara molekul-molekul air. Jika suatu zat tidak mampu menandingi gaya tarik-menarik antar molekul air, molekul-molekul zat tersebut tidak larut dan akan mengendap dalam air. Secara umum, faktor-faktor yang mempengaruhi kelarutan (disolusi) dari suatu zat antara lain (Wikipedia, 2008^a) :

a. Jenis dan sifat Zat Pelarut-Terlarut

Zat-zat dengan struktur kimia dan sifat-sifat yang mirip umumnya dapat saling bercampur dengan baik, sedangkan zat-zat yang struktur kimia dan sifat-sifatnya berbeda umumnya kurang dapat saling bercampur (*like dissolves like*). Bila ada kesamaan dari sifat-sifat kelistrikan, misalnya momen dipol yang tinggi, antara *solvent-solvent*, maka gaya-gaya tarik yang terjadi antara *solute solvent* adalah kuat. Sebaliknya, bila tidak ada kesamaan, maka gaya-gaya tarik *solute solvent* lemah. Senyawa yang bersifat polar akan mudah larut dalam pelarut polar, sedangkan senyawa nonpolar akan mudah larut dalam pelarut nonpolar. Contohnya alkohol dan air bercampur sempurna (*completely miscible*), air dan eter bercampur sebagian (*partially miscible*), sedangkan minyak dan air tidak bercampur (*completely immiscible*). Secara umum, padatan ionik mempunyai kelarutan yang lebih tinggi dalam *solvent* polar daripada dalam pelarut non-polar. Selain itu, jika *solvent* lebih polar, maka kelarutan dari padatan-padatan ionik akan lebih besar.

b. Temperatur

Kelarutan gas umumnya berkurang pada temperatur yang lebih tinggi. Misalnya jika air dipanaskan, maka timbul gelembung-gelembung gas yang keluar dari dalam air, sehingga gas yang terlarut dalam air tersebut menjadi berkurang. Kebanyakan zat padat kelarutannya lebih besar pada temperatur yang lebih tinggi. Ada beberapa zat padat yang kelarutannya berkurang pada temperatur yang lebih tinggi, misalnya natrium sulfat dan serium sulfat. Pada larutan jenuh terdapat kesetimbangan antara proses pelarutan dan proses pengkristalan kembali. Jika salah satu proses bersifat endoterm, maka proses sebaliknya bersifat eksoterm. Jika temperatur dinaikkan, maka sesuai dengan azas Le Chatelier dimana kesetimbangan itu bergeser ke arah proses endoterm. Jadi jika proses pelarutan bersifat endoterm, maka kelarutannya bertambah pada temperatur yang lebih tinggi. Sebaliknya jika proses pelarutan bersifat eksoterm, maka kelarutannya berkurang pada suhu yang lebih tinggi.



Gambar 2.2. Kurva hubungan antara kelarutan beberapa garam dengan temperatur

(Sumber : Wikipedia, 2008^a)

c. Tekanan

Perubahan tekanan pengaruhnya kecil terhadap kelarutan zat cair atau padat. Kelarutan dari semua gas naik jika tekanan gas yang terletak di atas larutan dinaikkan. Sebagai contohnya perubahan tekanan sebesar 500 atm hanya merubah kelarutan NaCl sekitar 2,3 % dan NH_4Cl sekitar 5,1 %. Kelarutan gas sebanding dengan tekanan parsial gas itu. Secara kuantitatif, hal ini dinyatakan dalam hukum Henry. Menurut hukum Henry, massa gas yang melarut dalam sejumlah tertentu cairan (pelarutnya) berbanding lurus dengan tekanan yang

dilakukan oleh gas itu (tekanan parsial), yang berada dalam kesetimbangan dengan larutan itu. Contohnya kelarutan oksigen dalam air bertambah menjadi 5 kali jika tekanan parsialnya dinaikkan 5 kali. Hukum ini tidak berlaku untuk gas yang bereaksi dengan pelarut, misalnya HCl atau NH₃ dalam air.

2.3. Mekanisme perpindahan massa

Difusifitas massa dari atau sistem binert didefinisikan ke dalam bentuk persamaan berikut:

$$J_A^* = -c D_{AB} X_A \dots\dots\dots(2.1)$$

Persamaan ini disebut sebagai hukum Fick I untuk suatu peristiwa difusi, ditulis dalam bentuk *flux* difusi molar J_A^* . Persamaan ini menunjukkan bahwa komponen A berdifusi (bergerak relatif dalam campuran) pada arah pembesaran dari fraksi mol komponen A, sebagaimana aliran panas pada konduksi pada arah pembesaran temperatur.

Bentuk lain dari hukum Fick I ini menggambarkan tinjauan terhadap *flux* molar relatif, N_A terhadap koordinat stasioner, dituliskan sebagai berikut :

$$N_A = x(N_A + N_B) - cD_{AB}X_A \dots\dots\dots(2.2)$$

Persamaan ini menunjukkan *flux* difusi, N_A yang relatif terhadap koordinat stasioner merupakan dua vektor kuantitas, yaitu vektor $X_A(N_A + N_B)$ yang merupakan *flux* molar komponen A hasil dari gerakan *bulk* didalam cairan, dan vektor $J_A^* = -cD_{AB}X_A$ merupakan *flux* molar A hasil dari difusi pada lapisan atas aliran *bulk*. Dengan demikian aliran *bulk* dan arah difusi adalah sama untuk A (karena A mendifusi searah aliran) dan berlawanan arah untuk B (karena B bergerak berlawanan terhadap aliran). Hukum Fick I menunjukkan bahwa perpindahan massa terjadi karena adanya gradien konsentrasi massa.

2.4 Perlakuan Hidrodinamika

2.4.1. Pengaruh pengadukan

Pengaruh pengadukan disini erat sekali hubungannya dengan sistem pendispersian butir padatan ke dalam cairan. Pendispersian butir padatan ke dalam cairan dengan cara pengadukan dapat meningkatkan luas kontak dan memperbesar tumbukan antara molekul-molekul dalam cairan. Pengaruh kecepatan pengadukan (G), terhadap koefisien transfer massa (Ks) menurut Johnstone & Thring (1957), dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$K_s = \lambda G^{z_1} \dots\dots\dots(2.3)$$

λ adalah tetapan dan z_1 adalah indeks Reynolds. Jika nilai indeks Reynolds kecil (mendekati nol) maka berlaku regim kimia dan bila indeks Reynolds antara 0,5-0,8 akan berlaku regim dinamik dengan *fixed interface* yaitu sistem padat-cair. Apabila harga koefisien 100 sebesar 1,5 (lebih kecil dari 2) dan indeks Reynolds sebesar 0,5 (lebih kecil dari 0,6), dijumpai keadaan dimana reaksi kimia dan transfer massa keduanya mempengaruhi reaksi dan berlaku regim campuran.

2.4.2. Konsentrasi Padatan

Konsentrasi zat padat yang akan dilarutkan sangat mempengaruhi laju disolusi. Semakin tinggi konsentrasi padatan maka artinya semakin banyak jumlah padatan di dalam pelarut. Hal ini berarti akan membuat laju disolusi semakin berkurang dan waktu untuk disolusi akan semakin lama.

2.4.3. Pengaruh suhu

Besar kecilnya suhu berpengaruh pada nilai konstanta kecepatan reaksi dan koefisien transfer massa yang mengikuti persamaan Arrhenius. Jika suhu dinaikkan, nilai konstanta kecepatan reaksi maupun koefisien transfer massa akan bertambah besar. Pada kondisi atmosferik, bila suhu dinaikkan sebesar 10 °C mengakibatkan kenaikan harga konstanta kecepatan reaksi dua kali lipat atau lebih, maka umumnya reaksi mengontrol dan berlaku regim kimia. Jika lebih kecil dari 1,5 maka umumnya proses transfer massa mengontrol dan berlaku regim

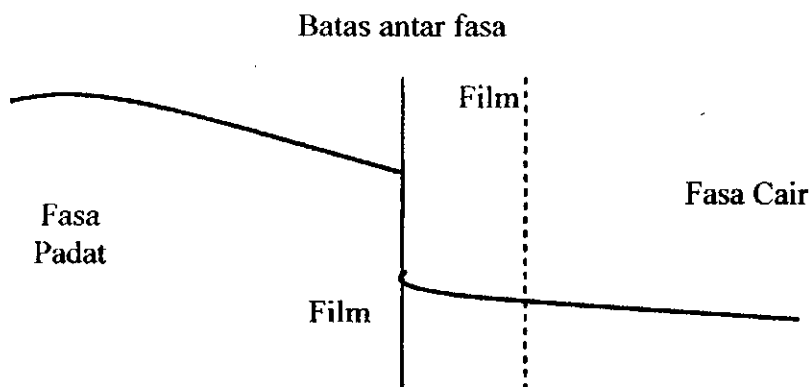
dinamik. Bilangan ini lazim dikenal dengan istilah koefisien 10°C (Johnstone & Thring, 1957). Hubungan antara K_r dengan suhu mengikuti persamaan Arrhenius:

$$K_r = A e^{-E/RT} \dots\dots\dots(2.4)$$

Dimana A adalah faktor frekuensi tumbukan, E adalah energi aktivasi dan R adalah konstanta gas ideal yang bernilai $8,314 \text{ J/mol.K}$.

2.5. Mekanisme kelarutan Zat

Di dalam proses kelarutan, proses perpindahan massa merupakan salah satu faktor yang perlu diperhatikan. Model matematika yang digunakan untuk menghitung laju pelarutan dikembangkan dari teori film. Dalam teori tersebut dijelaskan bahwa perpindahan massa dimulai dari badan utama fasa padat menuju ke batas antar fasa kemudian menuju badan utama fasa cair. Mekanisme perpindahan massa dari fasa padat ke fasa cair dapat dilihat pada Gambar 2.3 di bawah ini.



Gambar 2.3. Perpindahan massa dari fasa padat ke fasa cair

Persamaan perpindahan massa dari fasa padat ke fasa cair dapat dituliskan dengan gradien konsentrasi pada film diasumsikan terbentuk sangat cepat dalam hubungannya dengan perubahan konsentrasi larutan *bulk* sehingga *flux* melalui film dianggap konstan pada setiap waktu (Mulder, dkk. 1998). Pada antarmuka partikel, fase cair dan padat dianggap berada dalam kesetimbangan sehingga konsentrasi spesies sama dengan konsentrasi jenuh. *Flux* zat dari antar muka partikel N ke fasa cair *bulk* dapat digambarkan berdasarkan neraca massa pada ketebalan film tersebut (Purwaningsih, 2002) :

$$N = \frac{D}{\delta} (C_s - C_d) \dots\dots\dots(2.5)$$

Dimana D = koefisien difusi (dm^2h^{-1}), C_s = konsentrasi jenuh dan C_d = Konsentrasi *bulk* dalam fase cair (mg L^{-1}) δ = ketebalan film (dm). Rasio koefisien ketebalan dapat dinyatakan sebagai :

$$\frac{D}{\delta} = k_f \dots\dots\dots(2.6)$$

Dalam hal ini k_f merupakan koefisien perpindahan masa film (dm h^{-1}). *Flux* menyebabkan perubahan dalam konsentrasi zat terhadap waktu yang diamati dalam fase cair *bulk*, menghasilkan :

$$V \frac{dC_d}{dt} = NA \dots\dots\dots(2.7)$$

dimana V adalah volume fasa cair (L), dan A adalah luas permukaan antar muka antara padat dan cairan (dm^2). Persamaan (2.5),(2.6) dan (2.7) dikombinasikan menghasilkan

$$\frac{dC_d}{dt} = k_f \frac{A}{V} (C_s - C_d) \dots\dots\dots (2.8)$$

karena tidak mudah untuk menentukan luas permukaan partikel, digunakan persamaan koefisien transfer massa lain yaitu :

$$k_f \frac{A}{V} = (k_1 a)_{sl} \dots\dots\dots (2.9)$$

dimana $(k_1 a)_{sl}$ adalah koefisien massa gabung cair dan solid (h^{-1}). $(k_1 a)_{sl}$ ini dapat ditentukan dengan mengintegrasikan persamaan (2.8) diatas dengan basis waktu dengan mengasumsikan luas permukaan partikel tetap dan dengan kondisi batas yang tepat akan menghasilkan

$$-\ln \left\{ \frac{C_s - C_d}{C_s} \right\} = (k_1 a)_{sl} t \dots\dots\dots (2.10)$$

dengan $C_d = 0$ pada $t = 0$

$(k_1 a)_{sl}$ adalah slop dari garis-garis yang diamati dari bagian mula-mula dari kurva pelarutan jika persamaan $-\ln \left(\frac{C_s - C_d}{C_s} \right)$ di plotkan terhadap waktu. Pelarutan

senyawa aromatik polisiklik pada fase cair pada suatu titik waktu dapat diprediksi dengan persamaan (2.10) menghasilkan

$$C_d = C_s [1 - \exp\{- (k, a)_{st} t\}] \dots \dots \dots (2.11)$$

2.6. Fitoremediasi

Istilah fitoremediasi berasal dari kata Inggris yakni *phytoremediation*; kata ini sendiri tersusun atas dua bagian kata, yaitu *phyton* (bahasa Yunani = tumbuhan) dan *remediation* (bahasa Latin = remedium) yang berarti menyembuhkan, dalam hal ini berarti juga menyelesaikan masalah dengan cara memperbaiki kesalahan atau kekurangan (Anonymous, 1999). Dengan demikian fitoremediasi dapat didefinisikan sebagai penggunaan tumbuhan untuk menghilangkan, memindahkan, menstabilkan, atau menghancurkan bahan pencemar baik itu senyawa organik maupun anorganik (Priyanto, 2007). Fitoremediasi juga dapat didefinisikan sebagai teknologi pembersihan, penghilangan atau pengurangan polutan berbahaya, seperti logam berat, pestisida, dan senyawa organik beracun dalam tanah atau air dengan menggunakan bantuan tanaman.

Ada 4 faktor yang mempengaruhi fitoremediasi yaitu :

1. Kemampuan daya akumulasi berbagai jenis tanaman untuk berbagai jenis polutan dan konsentrasi, sifat kimia dan fisika, dan sifat fisiologi tanaman.
2. Jumlah zat kimia berbahaya.
3. Mekanisme akumulasi dan hiperakumulasi ditinjau secara fisiologi, biokimia, dan molecular.
4. Kesesuaian sistem biologi dan evolusi pada akumulasi polutan.

Menurut EPA (2001), fitoremediasi memiliki beberapa keunggulan jika dibandingkan dengan metode konvensional lain untuk menanggulangi masalah pencemaran, yaitu :

- a) Biaya operasional relatif murah.
- b) Tanaman bisa dengan mudah dikontrol pertumbuhannya.
- c) Kemungkinan penggunaan kembali polutan yang bernilai seperti emas (*Phytomining*).

- d) Merupakan cara remediasi yang paling aman bagi lingkungan karena memanfaatkan tumbuhan.
- e) Memelihara keadaan alami lingkungan.

Walaupun memiliki beberapa kelebihan, ternyata fitoremediasi juga memiliki beberapa kelemahan. Salah satu kelemahannya adalah kemungkinan akibat yang timbul bila tanaman yang telah menyerap polutan tersebut dikonsumsi oleh hewan dan serangga. Dampak negatif yang dikhawatirkan adalah terjadinya keracunan bahkan kematian pada hewan dan serangga atau terjadinya akumulasi logam pada predator-predator jika mengkonsumsi tanaman yang telah digunakan dalam proses fitoremediasi.

Beberapa penelitian telah membuktikan keberhasilan penggunaan tumbuhan untuk remediasi air tercemar. Muramoto dan Oki dalam Sudibyo (1989) menjelaskan, bahwa enceng gondok dapat digunakan untuk menghilangkan polutan, karena fungsinya sebagai sistem filtrasi biologis. menghilangkan nutrisi mineral, untuk menghilangkan logam berat seperti cuprum, aurum, cobalt, strontium, merkuri, timah, kadmium dan nikel.