

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Lapisan Tanah

Tanah merupakan bagian tertipis dari seluruh lapisan bumi, tetapi pengaruhnya terhadap kehidupan sangat besar. Tanah adalah tempat produksi sebagian besar makanan bagi makhluk hidup. Tanah terdiri atas berbagai lapisan yang disebut horison-horison. Dengan demikian dikenal lapisan atas atau horison A atau *top soil*, di bawahnya ada horison B atau *sub soil*, dan kemudian didapat horizon C yang terdiri atas hasil pelapukan batuan, dan di bawahnya lagi terdapat batu-batuan atau *bedrock* (Manahan, 1972)

Tanah pada umumnya gembur, terdiri atas mineral padat, zat organik (5%), air, dan ruang-ruang udara. Sifat-sifat inilah yang memungkinkan terjadinya interaksi antara litosfir, atmosfir, hidrosfir, dan biosfir. Kegemburan memungkinkan penetrasi akar tumbuhan dan bersarangnya hewan, adanya aerasi atau pertukaran antara gas oksigen dan karbondioksida yang diperlukan sangat menopang bagi kelangsungan hidup hewan dan tumbuhan. Udara di dalam tanah terdapat sebanyak 25 % volume, kadar oksigennya lebih rendah daripada kadar oksigen di atmosfir, karena telah dimanfaatkan oleh mikroba aerob untuk menguraikan zat-zat organik. Dengan

demikian, *carbondioxida* dalam tanah pun jauh lebih banyak (beberapa ratus kali) daripada yang ada di dalam atmosfer (Manahan, 1972).

Jenis dan jumlah zat organik yang ada di dalam tanah sangat tergantung dari suhu, oksigen, dan zat organik di sekitarnya. Di daerah tropis, dimana temperatur cukup tinggi, proses penghancuran zat organik dapat berjalan lebih cepat dan apabila garam-garam hasil penguraian ini dapat mudah mengalir masuk lapisan yang lebih dalam, maka tanah di daerah sedemikian menjadi cepat tidak subur. Jenis tanah serta kandungannya juga menentukan kapasitas pertukaran ion, yang menjadi penting dalam proses terjadinya pencemaran tanah, terutama pencemaran zat kimia dan logam-logam. Baik bagian mineral dan bagian organik saling bertukar kation. Tanah liat sebagai mineral menukar kationnya apabila tersedia tempat-tempat yang bermuatan negatif sebagai akibat dari substitusi atom dengan nomor oksidasi yang lebih rendah dengan nomor oksidasi yang lebih tinggi, misalnya penukaran magnesium terhadap aluminium. Proses pertukaran kation inilah yang biasanya memelihara ketersediaan mineral (K,Ca,Mg) untuk tanaman. Proses yang sama pula yang memungkinkan tertahannya sejumlah logam di dalam tanah, sehingga terjadi pencemaran. Apabila logam tadi dipakai oleh akar tanaman, maka sebagai gantinya didapat ion hidrogen. Proses ini bersama dengan melarutnya Ca, Mg, dan lain-lainnya dalam tanah yang mengandung asam karbonat, cenderung membuat tanah menjadi asam.

2.2. Sifat Kimia dan Fisik Tanah

2.2.1. Sel Elektrokimia dan Potensial Kimia

Sistem tanah merupakan tempat penyimpanan hampir semua unsur hara yang diperlukan tanaman dan juga mengandung permukaan-permukaan aktif yang menentukan konsentrasi ion di dalam larutan tanah. Gerakan ion, akumulasi, ketersediaan unsur dan penyerapannya oleh tanaman, perubahan dalam tingkat oksidasi dan reduksi suatu unsur dan banyak lagi reaksi kimia yang lain di dalam tanah adalah reaksi-reaksi yang hingga tingkat tertentu mirip dengan yang terjadi di dalam sel elektrokimia. Di dalam kimia murni dikenal 2 jenis sel elektrokimia, yaitu (a). Sel galvanik atau voltaik dan (b). sel elektrolitik. Sel galvanik terdiri dari 2 elektroda dan 1 atau lebih larutan (dua sel-paruh). Jenis ini mampu secara spontan mengubah energi kimia dari larutan ke energi listrik dan menyalurkannya ke suatu sumber. Baterai mobil (aki) merupakan suatu contoh dari jenis sel galvanik. Dalam sel elektrolit, energi listrik disediakan dari suatu sumber luar. Perubahan-perubahan elektrokimia dihasilkan pada antar permukaan elektrode-larutan, dan perubahan konsentrasi terjadi dalam sistem larutan. Jika arus listrik di luar diputus, sistem ini akan cenderung menghasilkan arus elektron dengan arah yang berlawanan. Gaya tarik listrik luar terendah yang harus diberikan untuk menghasilkan pemisahan antara kation dan anion (elektrolisis) secara terus menerus disebut voltase dekomposisi (Kim, 1998).

2.2.2. Larutan Tanah

Sistem tanah tersusun oleh 3 fase : (1). Padat, (2). Cair, (3). Gas. Fase padat merupakan campuran mineral dan bahan organik dan membentuk jaringan kerangka tanah. Dalam jaringan ini terbungkus sistem ruang pori, yang ditempati bersama oleh fase cairan dan gas. Komposisi dan perilaku kimia fase cairan dan gas ditentukan oleh interaksinya dengan fase padat. Fase gas atau udara tanah merupakan campuran dari berbagai gas. Kebanyakan reaksi biologi di dalam tanah menggunakan oksigen dan menghasilkan karbondioksida. Fase cairan, yang juga disebut larutan tanah terdiri atas air dan zat-zat terlarut. Larutan tanah merupakan tempat berendam akar tanaman dan merupakan sumber perolehan unsur hara inorganik dan air bagi akar dan organisme lainnya (Kim, 1998).

2.2.3. Kimia Koloid Bahan Penyusun Tanah

2.2.3.1. Kimia Permukaan Lempung Tanah

Banyak reaksi kimia dari lempung tanah merupakan gejala permukaan, misalnya pertukaran kation. Permukaan lempung dapat dibagi dalam 3 kategori yaitu:

1. Permukaan yang terbentuk terutama oleh rangkaian Si-O-Si dari tetrahedron silika,
2. Permukaan yang terbentuk oleh rangkaian O-Al-OH dari oktahedron alumina, dan

3. Permukaan yang terbentuk oleh $-\text{Si-OH}$ atau $-\text{Al-OH}$ dan senyawa-senyawa amorf.

Kategori permukaan pertama dicirikan oleh bidang-bidang permukaan yang terbentuk oleh atom-atom oksigen, yang dilapis bawah oleh atom-atom silikon dari tetrahedron. Tipe permukaan ini cocok disebut sebagai permukaan "siloksana dank has" untuk tipe lempung 2:1.

Tipe kedua, permukaan mineral lempung dicirikan oleh bidang gugus hidroksil (OH) yang terbuka, dilapis bawah oleh atom-atom Al, Fe, atau Mg pada pusat oktahedron dengan lempung tipe 1:1.

Tipe permukaan yang ketiga dibentuk oleh $-\text{Si-OH}$, yang disebut permukaan silanol dan $-\text{Al-OH}$ disebut permukaan aluminol. Tipe-tipe tersebut khas dijumpai pada tanah-tanah yang banyak mengandung gel silika amorf dan /atau alofan. Biasanya senyawa dengan permukaan silanol dan aluminol mempunyai luas permukaan yang besar, sedang semua gugus hidroksil dapat dengan mudah dicapai (Kim, 1998).

2.2.3.2. Asal Muatan Negatif dalam Mineral Lempung

Lempung tanah biasanya mengandung muatan elektronegatif, yang memungkinkan terjadinya reaksi pertukaran kation. Muatan ini merupakan hasil dari satu atau lebih dari beberapa reaksi yang berbeda. Dua sumber utama bagi asal usul muatan negatif dalam mineral lempung adalah sebagai berikut :

a. Substitusi Isomorfik

Proses ini dianggap sebagai sumber utama muatan negatif dalam lempung lapis 2:1. Sebagian dari silikon dalam lapisan tetrahedral dapat diganti oleh ion yang berukuran sama, yang biasanya adalah Al^{3+} . Dengan cara yang sama, sebagian dari Al dalam lembar oktahedral dapat diganti oleh Mg^{2+} , tanpa mengganggu struktur kristal. Proses pergantian semacam ini disebut substitusi isomorfik. Muatan negatif yang dihasilkan dianggap sebagai muatan permanen, karena tidak berubah dengan berubahnya pH.

b. Disosiasi dari Gugus Hidroksi yang Terbuka

Keberadaan gugus OH pada tepi kristal atau pada bidang yang terbuka, dapat juga menimbulkan muatan negatif. Khususnya pada pH tinggi, hidrogen dari hidroksil tersebut terurai sedikit dan permukaan lempung menjadi bermuatan negatif, yang berasal dari ion oksigen. Muatan negatif tipe ini disebut muatan berubah-ubah atau muatan tergantung pH dan tipe koloid. Jenis muatan ini sangat penting pada lempung tipe 1:1, lempung oksidasi besi aluminium dan koloid organik (Kim, 1998).

2.2.3.3. Lapisan Rangkap Listrik

Akibat adanya muatan elektronegatif, lempung dalam suspensi dapat menarik kation. Ion-ion bermuatan positif tidak secara seragam dalam seluruh medium

dispersi. Mereka ditahan pada atau dekat permukaan lempung. Sebagian kation tersebut bebas untuk dipertukarkan dengan kation yang lain. Dengan demikian muatan negatif pada permukaan lempung ditutupi oleh sekumpulan dari ion lawan yang bermuatan positif. Muatan negatif pada permukaan lempung beserta kumpulan ion lawan yang bermuatan positif disebut lapisan rangkap listrik. Lapisan pertama dari lapisan rangkap tersebut terbentuk dari muatan pada permukaan lempung. Secara teknis muatan tersebut berupa muatan titik yang terlokalisasi. Akan tetapi, kita biasanya menganggap muatan ini pada permukaan lempung.

Lapisan kedua dari lapisan rangkap tersebut berada dalam lapisan cair yang berdekatan dengan permukaan lempung. Ion lawan positif dalam lapisan ini tertarik pada permukaan lempung, tetapi pada waktu bersamaan mereka bebas menyebar secara merata dalam keseluruhan fase larutan (Kim, 1998).

2.2.4. Pertukaran Kation

Oleh karena koloid lempung menyandang muatan negatif, kation-kation tertarik oleh partikel lempung. Kation-kation tersebut diikat secara elektrostatik pada permukaan lempung. Kebanyakan dari kation-kation ini bebas menyebar di dalam fase larutan dengan difusi. Kation-kation ini disebut kation terjerap. Istilah pertukaran kation lebih disukai dari pada istilah pertukaran basa karena reaksinya juga melibatkan ion H^+ . Ion hidrogen adalah suatu kation, tetapi bukan basa. Kation-kation yang terjerap dapat dipertukarkan dengan kation lainnya. Proses penggantian ini disebut pertukaran kation.

2.2.5. Pertukaran Anion

Muatan positif dapat terjadi pada tepi-tepi mineral lempung. Muatan jenis ini biasanya mempunyai nilai pH di bawah titik isoelektrik atau muatan titik nol. Oleh karena itu, permukaan tepi yang patah dari suatu lembar oktahedra mempunyai lapisan rangkap bermuatan positif pada pH rendah. Lapisan rangkap ini makin bersifat positif dengan menurunnya pH.

2.2.6. Lempung Kaolinit

Mineral kaolinit adalah alumino-silikat terhidrasi dengan komposisi kimia umum $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:2$, atau $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per sel unit. Seperti yang dinyatakan sebelumnya, secara struktural mineral lempung ini tergolong tipe filosilikat tipe 1:1.

Substitusi isomorfik hanya sedikit dan muatan permanen tiap sel satuan, jika tidak nol, sangat kecil. Akan tetapi akibat kehadiran gugus hidroksil yang terbuka, kaolinit mempunyai muatan negatif yang berubah-ubah, atau tergantung pH. Seperti yang dapat diperhatikan dari strukturnya, posisi dari gugus OH membuka kemungkinan untuk disosiasi H^+ , yang merupakan penyebab terbentuknya muatan berubah-ubah, terutama bidang gugus hidroksil pada permukaan terbuka dari situs oktahedra. Kapasitas tukar kation sangat rendah dan berubah dengan pH.

Partikel kaolinit tidak mudah dihancurkan sehingga menyebabkan sifat-sifat plastisitas dan daya mengerut dan mengembang yang rendah. Luas permukaannya

yang sempit membatasi kapasitas tukar kation. Luas permukaan spesifiknya adalah sekitar 7 sampai 30m²/g (Kim, 1998).

2.3. Kimia Tanah

Hampir 90% kandungan dalam tanah berisi bahan-bahan mineral. Kandungan mineral yang ada terbagi atas mineral primer dan mineral sekunder. Mineral primer berasal dari batuan induk, mengandung banyak pasir dan lanau, misalnya kuarsa dan mika. Mineral sekunder berada dalam fraksi liat. Elemen yang terkandung dalam mineral tanah berada dalam berbagai bentuk yang merupakan suatu keseimbangan kompleks. Hasil akhir kesetimbangan ini adalah garam-garam terlarut dan elemen-elemen yang teradsorpsi yang keberadaannya menyatakan keberadaan nutrisi tanah (Kim, 1998).

2.4. Logam Berat

Salah satu bahan berbahaya dan beracun adalah logam berat, seperti Hg, Pb, Cu, Cr, Cd dan Ni. Logam berat sebenarnya masih termasuk golongan logam dengan kriteria yang sama dengan logam lainnya. Perbedaannya terletak pada pengaruh yang dihasilkan apabila logam ini berikatan dan masuk ke dalam tubuh organisme hidup akan timbul pengaruh khusus. Menurut Pallar (1994), Kelompok logam berat memiliki ciri sebagai berikut:

- a. Spesifik gravity yang sangat besar (lebih dari 4).

- b. Mempunyai nomor atom 22-34 dan 40-50 serta unsur laktinida dan aktinida.
- c. Mempunyai respon biokimia spesifik pada organisme hidup.

Pencemaran air oleh komponen anorganik, antara lain oleh logam berat yang dapat mencemari lingkungan dan melebihi ambang batas berbahaya bagi kehidupan lingkungan. Logam berat yang sering mencemari lingkungan antara lain Merkuri (Hg), Timbal (Pb), Cadmium (Cd), Arsenik (As), Kromium (Cr) dan Nikel (Ni). Logam berat yang masuk secara berlebihan ke dalam tubuh akan berubah fungsi menjadi zat beracun bagi tubuh dan merusak tubuh makhluk hidup.

Menurut Djajadiningrat (1992), Logam-logam berat tersebut dapat menggumpal dalam tubuh suatu organisme dan tetap tinggal dalam tubuh suatu organisme dan tetap tinggal dalam tubuh pada jangka waktu lama sebagai racun yang terkumulasi, hal ini dapat menimbulkan masalah karena logam-logam berat tersebut mempunyai sifat sebagai berikut:

- a. Beracun.
- b. Tidak dapat dirombak atau dihancurkan oleh mikroorganisme.
- c. Dapat terakumulasi dalam tubuh organisme termasuk manusia, baik secara langsung maupun tidak langsung.

Menurut Martopo (1989), Berdasarkan sifat racunnya logam dikelompokkan menjadi empat golongan yaitu:

- a. Sangat racun, yaitu dapat menyebabkan kematian atau gangguan kesehatan yang tidak pulih dalam waktu singkat. Logam yang sangat racun diantaranya: Pb, Hg, Cd, Cr, As, Sb, Ti, U dan Be.
- b. Moderat, yaitu dapat menyebabkan gangguan kesehatan baik yang dapat pulih maupun yang tidak pulih dalam jangka waktu yang relatif lama. Logam moderat tersebut diantaranya: Ba, Cu, Au, Li, Mn, Se, Te, Va dan Rb.
- c. Kurang racun, yaitu logam yang dalam jumlah besar dapat mengakibatkan gangguan kesehatan. Logam kelompok kurang beracun diantaranya: Bi, Co, Fe, Ca, Mg, Ni, K, Ag dan Zn.
- d. Tidak racun, artinya tidak menimbulkan gangguan kesehatan dan logam tidak racun diantaranya: Al dan Na.

2.5. Pencemaran Tanah

Tidak jauh beda dengan udara dan air, tanah pun dapat mengalami pencemaran. Tanah mengalami pencemaran apabila ada bahan-bahan asing baik yang bersifat organik maupun anorganik berada di dalam maupun di permukaan tanah yang menyebabkan tanah menjadi rusak tidak dapat menjadi daya dukung bagi kehidupan manusia.

Apabila bahan-bahan asing tersebut berada di daratan dalam waktu yang lama dan menimbulkan gangguan terhadap kehidupan manusia, hewan, dan tumbuhan maka dapat dikatakan bahwa tanah mengalami pencemaran.

Kemajuan industri dan teknologi yang berkembang pesat dewasa ini selain dapat menimbulkan pencemaran udara dan air dapat juga menimbulkan pencemaran terhadap tanah.

Pencemaran tanah relatif mudah untuk diamati dibanding dengan pencemaran udara maupun air. Secara garis besar pencemaran tanah dapat disebabkan oleh :

- a. Faktor Internal, yaitu pencemaran yang disebabkan oleh peristiwa alam, seperti letusan gunung berapi yang memuntahkan abu, pasir batu dan bahan vulkanik lainnya yang menutupi dan merusak daratan sehingga daratan menjadi tercemar.
- b. Faktor Eksternal, yaitu pencemaran daratan karena ulah dan aktivitas manusia. Pencemaran daratan karena faktor eksternal merupakan masalah yang perlu mendapat perhatian seksama dan sungguh-sungguh agar tanah tetap dapat memberi daya dukung alamnya bagi kehidupan manusia (Wardana, 1995).

2.6. Pencemaran Logam Berat dalam Tanah

Pencemaran logam berat dalam tanah erat kaitannya dengan pencemaran udara dan air. Partikel logam berat yang berterbangan di udara akan terbawa oleh air hujan yang membasahi tanah sehingga timbul pencemaran tanah. Derajat keasaman tanah adalah faktor utama dalam ketersediaan logam berat dalam tanah. Tanah yang asam akan menaikkan pembebasan logam berat dalam tanah. Naiknya ketersediaan logam berat dalam tanah dapat meningkatkan kandungan logam berat dalam tanah.

Akumulasi logam berat dalam tanah tidak hanya tergantung pada kandungan dalam tanah tetapi juga tergantung pada unsur kimia tanah, jenis logam berat dan spesies tanaman.

Pencemaran yang dihasilkan dari logam berat sampai tingkat tertentu dapat mengganggu kesehatan manusia.

2.7. Kadmium

Kadmium merupakan unsur logam termasuk limbah bahan berbahaya dan beracun yang bersifat toksik, dimana keberadaannya di dalam air sangat membahayakan kelangsungan hidup organisme yang harus diminimalkan melalui suatu proses pengolahan. Dewasa ini kadmium merupakan salah satu logam berat yang bersifat toksik yang tersebar luas dilingkungan perairan, terutama di daerah pantai dan muara.

2.7.1. Sifat dan Kegunaan Kadmium

Logam kadmium (Cd) selalu ada bercampur dengan logam lain, terutama dalam pertambangan seng (Zn) dan timah hitam (Pb) yang selalu ditemukan kadmium dengan kadar 0,2-0,4 %. Sifat dan kegunaan logam ini adalah:

- a. Merupakan sifat tahan panas sehingga sangat bagus untuk pencampuran pembuatan bahan-bahan keramik, enamel dan plastik.
- b. Sangat tahan terhadap korosi sehingga bagus untuk melapisi pelat, besi dan baja.

Kadmium berwarna putih keperakan menyerupai aluminium. Logam ini digunakan untuk melapisi logam seperti halnya seng, sehingga kualitasnya menjadi baik walaupun harganya lebih mahal. Logam ini biasa digunakan sebagai elektrodialisis yakni logam direndam atau disemprot. Seperti halnya Pb, Cd juga banyak digunakan sebagai bahan pigmen pembuatan cat, enamel, dan plastik, biasanya dalam bentuk sulfida yang dapat memberi warna kuning sampai coklat sawo matang.

Bentuk garam kadmium dari asam lemah sangat bagus untuk stabilisator pada pembuatan PVC ataupun plastik untuk mencegah radiasi dan oksidasi. Kadmium dan Nikel (Ni) juga dapat digunakan untuk pembuatan aki (baterai) Cd-Ni (Darmono, 1995).

Selain itu kadmium banyak digunakan dalam industri-industri ringan seperti pada proses pengolahan roti, pengolahan ikan, pengolahan minuman, industri tekstil dan lain-lain. Banyak dilibatkan senyawa-senyawa yang dibentuk dengan logam Cd meskipun penggunaannya hanyalah dengan konsentrasi yang sangat rendah (Palar, 1994).

2.7.2. Polusi dan Keracunan Kadmium

Kadmium masuk kedalam tubuh manusia melalui air, makanan atau pernafasan dengan menghirup debu dan asap Cd. Meskipun demikian Cd yang masuk kedalam tubuh dengan menghirup udara yang tercemar hanya 2% saja pada manusia,

akan tetapi terbukti penerapan Cd lebih efektif lewat saluran pernafasan dari pada saluran pencernaan (Arena, 1976)

Keracunan yang disebabkan oleh Cd dapat bersifat akut dan keracunan kronis. Keracunan akut yang disebabkan oleh Cd sering terjadi pada pekerja di industri-industri yang berkaitan dengan logam ini. Peristiwa keracunan akut ini terjadi karena para pekerja tersebut terkena paparan uap logam Cd. Gejala-gejala keracunan akut yang disebabkan oleh keracunan Cd adalah timbulnya rasa sakit dan panas pada bagian dada. Gejala keracunan akut ini mulai muncul setelah 4-10 jam sejak sipenderita terpapar uap logam Cd. Akibat dari keracunan logam Cd ini dapat menimbulkan penyakit paru-paru yang akut. Penyakit paru-paru akut ini dapat terjadi apabila penderita terpapar oleh uap Cd dalam waktu 24 jam, lebih jauh keracunan akut yang disebabkan oleh keracunan Cd dapat menimbulkan kematian apabila konsentrasi yang mengakibatkan keracunan tersebut berkisar $2500-2900\text{mg/m}^3$.

Keracunan yang bersifat kronis yang disebabkan oleh daya racun yang dibawa oleh logam Cd terjadi dalam selang waktu yang sangat panjang. Peristiwa ini terjadi karena logam Cd yang masuk kedalam tubuh dalam jumlah kecil, akan tetapi bila proses masuknya tersebut terus-menerus secara berkelanjutan, maka tubuh pada batas akhir tidak mampu memberikan toleransi terhadap daya racun yang dibawa oleh Cd. Keracunan yang bersifat kronis ini membawa akibat yang lebih buruk dan penderita yang lebih menakutkan apabila dibandingkan dengan keracunan akut.

Pada keracunan yang disebabkan oleh Cd, umumnya berupa kerusakan-kerusakan pada banyak sistem fisiologis tubuh. Sistem-sistem tubuh yang dapat rusak oleh keracunan kronis logam Cd ini adalah pada sistem urinaria (ginjal), sistem respirasi (pernafasan/paru-paru), sistem sirkulasi (darah) dan jantung (Palar, 1994).

2.8. Remediasi Tanah

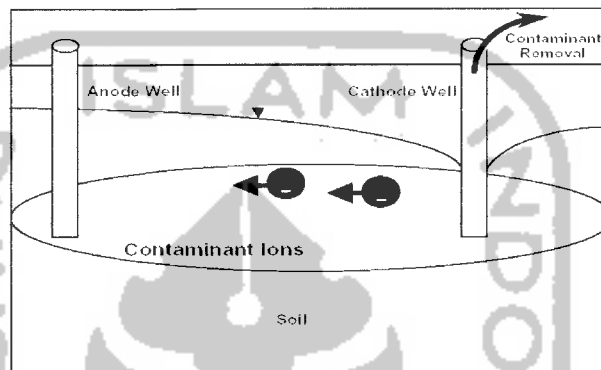
Remediasi berasal dari bahasa Inggris *remediation* yang berarti pemulihan (Echols dan Shadily, 1990). Remediasi tanah atau *soil remediation* adalah pemulihan tanah yang terkontaminasi oleh zat-zat pencemar seperti logam berat dan atau senyawa organik untuk mengembalikan fungsi tanah sehingga dapat dimanfaatkan kembali dan tidak menimbulkan masalah bagi lingkungan.

Menurut Evanko (1997), teknologi remediasi secara umum dapat dilakukan dengan isolasi, immobilisasi, reduksi toksisitas, pemisahan fisis dan ekstraksi.

2.9. Remediasi Elektrokinetik

Remediasi secara elektrokinetik merupakan teknologi pemulihan tanah terkontaminasi logam berat dan senyawa-senyawa organik melalui proses secara *in-situ* dengan menggunakan tegangan listrik rendah dan arus DC (*direct current*) pada potongan melintang area antara elektroda yang diletakkan pada tanah dengan susunan aliran terbuka. Tekanan aliran pada umumnya digolongkan dalam miliampere per

sentimeter kuadrat (mA/cm^2) atau beda potensial tegangan listrik volt per sentimeter. Dengan penerapan teknologi tersebut diharapkan kontaminan logam berat dalam tanah dapat dipindahkan/digerakkan, dipadatkan/dipekatkan oleh elektroda serta diekstraksikan dari tanah, yang secara skematik dapat dilihat pada Gambar 2.1 (Alshawabkeh, 2001).



Gambar 2.1. Prinsip dasar remediasi elektrokinetik
Sumber : Alshawabkeh, 2001

Elektrokinetik merupakan penggunaan medan listrik pada media tanah agar air, ion-ion, molekul-molekul polar serta zat-zat pencemar di dalamnya dapat digerakkan/ berpindah.(Pamukcu, 1994). Pada teknologi ini, elektroda-elektroda ditempatkan pada tanah secara vertikal maupun horizontal. Ketika arus DC digunakan pada elektroda, dihasilkan tanah yang terpengaruh medan listrik oleh katoda dan anoda. Metode pemulihan tanah secara elektrokinetik memiliki beberapa proses, yaitu:

a. Elektroosmosis.

Elektroosmosis adalah perpindahan cairan yang dihasilkan dari medan elektrik yang dipasang sebagai isi permukaan diantara air dan tanah dengan isi tetap. Kontribusi terbesar pada muatan permukaan tanah datang dari partikel lempung yang berhadapan, bisa terisi sebagai hasil dari beberapa mekanisme *isomorphoric substitution*, penyerapan dari muatan ion dan reaksi penyatuan atau pemecahan proton.

Elektroosmosis menghasilkan aliran air yang cepat dari air tanah dan mungkin menyebarkan secara signifikan pada proses dekontaminasi dalam tanah lempung dengan advection. Ketika beda potensial terjadi dari tanah ke cairan maka cairan akan berpindah ke arah yang ditentukan oleh sifat alami atau dari sifat air dan tanah. Dalam rongga lempung, permukaan menjadi negative ketika dibasahi dengan air. Muatan ini diseimbangkan oleh gabungan lapisan air yang membawa muatan positif.

Elektrolisis dengan perpindahan secara konveksi dari rongga air dapat meningkatkan jumlah perpindahan ionik. Oleh karena itu pelarutan air dan kemampuan penyerapan dari kontaminan dapat mempengaruhi penghilangan kontaminan dari elektroosmosis. Penguraian organik bergantung dari tingkat kelarutan air dan rendahnya daya serap (benzene, toluene, trichloroethylene) bisa dihilangkan dengan mudah dari tanah yang jenuh dengan elektroosmosis. Penguraian organik

dengan kelarutan rendah dan tingkat penyerapan yang tinggi (*hexane* dan *isooctane*) dapat dihilangkan dengan elektroosmosis yang ditingkatkan dengan surfaktan. Elektroosmosis adalah kunci mekanisme dalam menghilangkan kontaminan nonpolar organik dari tanah dengan permeabilitas rendah (Pamukcu dan Wittle, 1993).

b. Elektromigrasi.

Electromigration, yaitu pergerakan kation dan anion karena pengaruh sifat listrik yang ditimbulkan sistem tersebut pada tanah. Kation (ion bermuatan +) cenderung untuk berpindah ke arah katoda bermuatan negatif, dan anion (ion bermuatan -) berpindah ke arah anoda bermuatan positif. Pada akhirnya, ion-ion yang dipatkan/dipadatkan tersebut akan mendekati elektroda atau mengalami reaksi pada elektroda dengan logam-logam pencemar tersebut naik ke arah elektroda dan melepaskan komponen berbentuk gas.

c. Elektrophoresis.

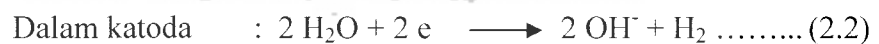
Elektrophoresis adalah pengangkutan dari muatan koloid atau partikel padat di bawah medan listrik arus searah. Porositas dalam elektrophoresis menjadi kurang penting karena padatan tidak bisa berpindah, tapi dalam beberapa kasus electrophoresis dari koloid tanah bisa berperan dalam dekontaminasi jika koloid yang pindah mempunyai karakteristik kimia yang bisa diserap. Peran penting dari perpindahan electrophoresis adalah keperpindahan kontaminan

mungkin terjadi ketika kontaminan berada dalam bentuk koloid berektrolisis. Koloid terbuat dari kelompok yang terionisasi yang menempel pada molekul organik yang besar (makro molekul) dan kumpulan ion (Pamukcu and Wittke, 1993).

d. Elektrolisis air.

Electrolysis merupakan reaksi kimia yang terjadi dengan medan listrik. Perubahan pH karena pengaruh arus merupakan reaksi elektrolisis pada elektroda. Terjadinya oksidasi air pada anoda dan menghasilkan ion-ion hidrogen (H^+). Ion-ion H^+ tersebut membangkitkan asam untuk berpindah menuju katoda. Sebaliknya, penurunan air terjadi pada katoda dan menghasilkan ion-ion *hidroxyl* (OH^-) yang kemudian berpindah sebagai dasar ke arah anoda (Acar dkk, 1990).

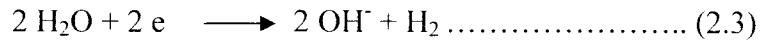
Transport pada ion-ion H^+ diperkirakan 2 kali lebih cepat daripada ion-ion OH^- . Elektrolisis air yang terjadi dalam katoda adalah sebagai berikut:



2.9.1. Reaksi-reaksi pada Katoda

Reaksi pada katoda adalah reduksi terhadap kation, jadi yang perlu diperhatikan adalah kation saja.

- a. Jika larutan mengandung ion-ion logam alkali, ion-ion logam alkali tanah, ion-ion Al^{3+} dan ion Mn^{2+} , maka ion-ion logam ini tidak dapat direduksi dari larutan. Yang mengalami reduksi adalah pelarut dan terbentuklah gas hydrogen (H_2) pada katoda.



- b. Jika larutan mengandung asam, maka ion H^+ dari asam akan direduksi menjadi gas hydrogen (H_2) pada katoda.



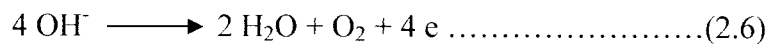
- c. Jika larutan mengandung ion-ion logam yang lain, maka ion-ion logam ini akan direduksi menjadi masing-masing logamnya dan logam yang terbentuk itu diendapkan pada permukaan batang katoda.



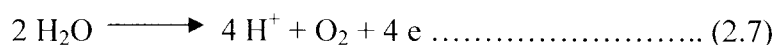
2.9.2. Reaksi-reaksi pada Anoda

Reaksi pada anoda adalah oksidasi terhadap anion. Jadi yang perlu diperhatikan adalah anion saja.

- a. Ion-ion halida (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) akan dioksidasi menjadi halogen-halogen.
- b. Ion OH^- dari basa akan dioksidasi menjadi gas oksigen (O_2).



- c. Anion-anion yang lain (SO_4^{2-} , NO_3^- , dsb) tidak dapat dioksidasi dari larutan. Yang akan mengalami oksidasi adalah pelarut (air) dan terbentuklah gas oksigen (O_2) pada anoda (Setiono,1990).



2.9.3. Tipe Lempung

Hasil yang didapatkan dari *bench-scale laboratory* dan percobaan skala lapangan mengindikasikan bahwa teknologi elektrokinetik ini dapat sukses diaplikasikan pada *clayey* (lempungan) sampai tanah *fine sandy* (pasiran halus). Hal ini menunjukkan bahwa tipe tanah bukan merupakan batasan yang signifikan. Bagaimanapun, kecepatan transport kontaminan dan efisiensinya tergantung pada tipe tanah dan variabel lingkungan. Tanah dengan aktifitas tinggi, seperti *illite*, *montmorillonite* dan *kaolinit* menunjukkan tingginya buffer asam/basa dan memerlukan asam berlebih dan perantara peningkat untuk *desorb* dan pelarutan kontaminan *sorbed* pada permukaan partikel tanah sebelum mereka dapat mentransportkan keluar *subsurface* (bawah permukaan) dan *removal*. Teknologi ini dapat diaplikasikan untuk mengolah lapisan tanah *heterogenous* secara efektif (Alshwabkeh,1999).

Sistem air, partikel, elektrolit tanah lempung pada umumnya terdiri dari 3 zone berbeda : butiran partikel tanah liat dengan permukaan bermuatan negatif, pori-pori aliran dengan muatan positif berlebih dan pori-pori bebas aliran dengan jaringan muatan nol. Muatan jaringan negatif pada permukaan partikel lempung memerlukan

suatu muatan positif berlebih (kation dapat ditukarkan) yang didistribusikan ke dalam zone cairan yang bersebelahan dengan permukaan tanah lempung membentuk difusi lapisan ganda (*double layer*). Kuantitas kation-kation yang dapat ditukarkan ini diperlukan muatan penyeimbang *deficiency* tanah liat yaitu dengan memasukkan kapasitas pertukaran kation dan dinyatakan dalam milliequivalents per 100 gram dari tanah lempung kering (Alshawabkeh, 2001).

2.9.4. Tipe Kontaminan dan Konsentrasi

Teknologi elektrokinetik ini dapat digunakan untuk menghilangkan logam berat, radionuklida dan organik. *Removal* organik *non polar* fase bebas dimungkinkan jika mereka berada sebagai gelembung kecil yang dapat dibawa oleh adveksi elektroosmosis. Kontaminan dalam bentuk koloid dapat juga dihilangkan dengan efek kombinasi *electroosmotic advection* dan *electroporetic migration*. Tingginya konsentrasi ion dalam pori-pori akan menambah konduktivitas listrik tanah dan mengurangi efisiensi aliran elektroosmotik. Kuatnya aplikasi medan listrik harus dikurangi untuk mencegah konsumsi energi berlebih dan berlangsungnya pemanasan selama proses. Konsentrasi kontaminan berlebih bukan merupakan halangan untuk mengaplikasikan proses tersebut (Alshawabkeh, 1999).

2.9.5. Tingkatan Voltase dan Arus

Intensitas arus listrik yang digunakan biasanya beberapa puluh mA/cm². Intensitas arus tinggi, dapat menjadikan lebih asam dan menambah laju transport

untuk memfasilitasi proses *removal* kontaminan. Rapat arus (*current density*) berada dalam kisaran antara 1-10 A/m² lebih efisien. Bagaimanapun, pemilihan rapat arus dan kuat medan listrik tergantung pada sifat-sifat elektrokimia dari tanah yang akan diolah dan konduktivitas partikel listrik. Tingginya konduktivitas listrik tanah menunjukkan tingginya rapat arus yang dibutuhkan untuk mengatur kekuatan medan listrik yang dibutuhkan. Kuat medan listrik yang biasa digunakan kurang lebih 50 V/m untuk menunjukkan estimasi proses (Alshwabkeh, 1999).

2.9.6. Kimia Efluen

Kontaminan berada dalam bentuk kimia yang berbeda dalam *subsurface* dan tergantung pada kondisi lingkungan. Mereka dapat berupa presipitasi padatan, padatan terlarut dalam pori-pori atau air tanah, *komplex sorbed* pada permukaan partikel tanah, dan atau jenis ikatan organik dalam tanah. Dalam perbedaan bentuk ini, hanya padatan terlarut dapat bergerak dan dihilangkan dengan ekstraksi elektrokinetik dan beberapa teknologi remediasi yang lain. Untuk meningkatkan kinerja proses dapat juga ditambahkan zat kimia spesifik untuk tanah yang spesifik pula, penambahan ini akan merubah karakteristik serapan pula, penambahan ini harus melalui uji laboratorium, karena penambahan yang salah akan mempersulit proses remediasi (Alshwabkeh, 1999).

2.9.7. Material, Konfigurasi dan Spasi Elektroda

a. Material Elektroda

Bahan kimia yang tidak bereaksi dan bahan yang bisa menghantarkan listrik seperti *grafit*, *coated titanium* atau *platinum* bisa digunakan sebagai anoda untuk menahan dissolusi elektroda dan berlangsungnya pengkaratan dalam kondisi asam.

b. Konfigurasi Elektroda

Konsentrasi elektroda memberikan perubahan solusi antara elektroda dan lingkungan bawah permukaan yang penting untuk ketepatan fungsi proses. Sebagian besar *bench-scale* dan skala besar laboratorium dan *pilot* skala lapangan pada studi remediasi elektrokinetik menggunakan konfigurasi satu dimensi (1D). Keefektifan dan efisiensi penggunaan remediasi elektrokinetik skala lapangan meliputi konfigurasi elektroda yang optimal, pemakaian konfigurasi elektroda satu dimensi (1D), dua dimensi (2D), atau *aximmetrical*. Pembatasan pada penelitian ini pada pemakaian konfigurasi elektroda 2D.

Untuk konfigurasi elektroda 1D, plat elektroda dapat dipasang di lapangan dengan prosedur yang sama dengan instalasi sumbu aliran, dapat juga menggunakan batang elektroda yang dibariskan dan menancap pada tanah. Konfigurasi ini membangun titik-titik medan listrik yang *inactive* (mati). Konfigurasi elektroda 2D meliputi *triangular*, *square* dan *hexagonal*, perbedaan bentuk pada konfigurasi 1D dengan 2D dapat dilihat pada **Gambar 2.2**. Pada penelitian ini menggunakan bentuk susunan *hexagonal* yaitu sesuai dengan

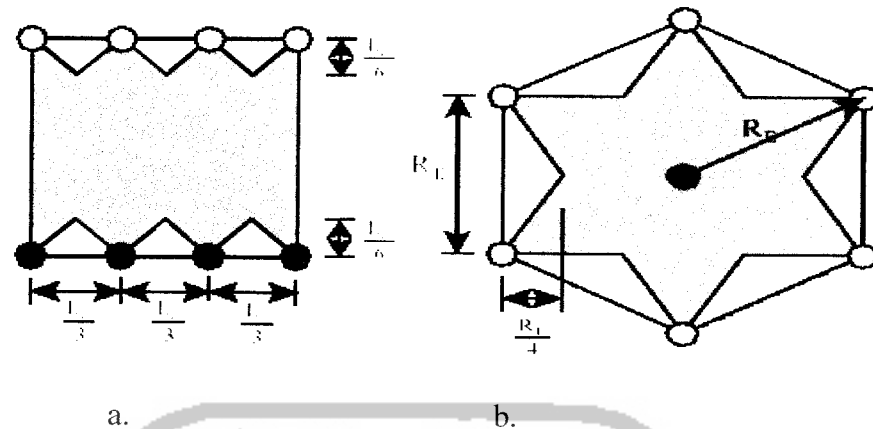
penelitian terdahulu, dimana didapatkan bahwa konfigurasi elektroda 2D *hexagonal* lebih efisien untuk menurunkan kontaminan Cu dalam tanah dibandingkan dengan bentuk dan susunan *triangular* ataupun *square*. Dalam konfigurasi elektroda *hexagonal*, elektroda-elektroda membentuk lubang sarang lebah, berisi katoda yang dikelilingi enam anoda (Chan *and* Lynch, 2002).

Konfigurasi *hexagonal* ini, katoda ditempatkan di tengah dan anoda ditempatkan pada batas pinggir untuk memaksimalkan penyebaran lingkungan asam yang dibangkitkan dengan anoda dan meminimalkan perluasan lingkungan basa yang dibangkitkan dengan katoda. Titik-titik *inactive* (mati) medan listrik dalam konfigurasi 2D tetap terbentuk, namun lebih kecil dibanding yang terbangun pada 1D yang berisi garis paralel anoda dan katoda. Dalam konfigurasi 1D, rapat arus (*current density*) lokasinya bebas. Dalam konfigurasi 2D, rapat arus bertambah secara linear dengan jarak menuju katoda. Kuatnya medan listrik juga bertambah secara linear dengan jarak menuju katoda.

c. Jarak Elektroda

Faktor yang mempengaruhi pemilihan spasi elektroda meliputi :

1. Biaya
2. Waktu yang diperlukan



Gambar 2.2. Konfigurasi elektroda : a). 1-D b). 2-D *hexagonal*
(Alshawabkeh, 2001)

2.10. LANDASAN TEORI

Tanah merupakan tempat penyimpanan semua unsur hara yang diperlukan tanaman dan juga mengandung permukaan-permukaan aktif yang menentukan konsentrasi ion di dalam tanah. Reaksi-reaksi kimia yang terjadi di dalam tanah, pada tingkat-tingkat tertentu memiliki kemiripan dengan reaksi di dalam sel elektrokimia, seperti gerak ion, perubahan oksidasi reduksi, ketersediaan unsur serta penyerapannya.

Mineral-mineral lempung terjadi dalam partikel-partikel berukuran kecil dan terbuat dari lapisan sel satuan berulang. Lempung mengandung muatan elektronegatif, yang merupakan hasil dari satu atau lebih beberapa reaksi yang berbeda. Akibat dari muatan tersebut lempung dapat menarik kation yang tidak teragih secara seragam dalam seluruh medium dispersi. Mereka ditahan pada atau dekat permukaan lempung. Sebagian kation tersebut bebas untuk dipertukarkan

dengan kation yang lain, dengan demikian muatan negatif pada permukaan lempung ditutupi oleh sekumpulan ekivalen dari ion lawan bermuatan positif. Muatan negatif pada permukaan lempung beserta kumpulan ion lawan yang bermuatan positif disebut lapisan rangkap listrik.

Elektrokinetik menggambarkan pengangkutan muatan secara fisik-kimia, aktivitas muatan partikel dan efek tegangan elektrik yang diterapkan dalam formasi dan pengangkutan partikel pada media berpori. Kehadiran difusi lapisan ganda memberi kenaikan pada beberapa gejala elektrokinetik dalam tanah, yang mana dapat diakibatkan oleh pergerakan lapisan ganda pada tahap yang berbeda satu sama lain yang mencakup pengangkutan muatan atau pergerakan lapisan ganda pada tahap yang berbeda satu sama lain dalam kaitannya dengan penggunaan medan elektrik. Gejala elektrokinetik meliputi elektroosmosis, elektroforesis, arus potensial dan potensial pengendapan.

Prinsip remediasi tanah secara elektrokinetik menggunakan arus DC intensitas rendah melalui tanah yang terkontaminasi dengan dua atau lebih elektroda. Dimana arus listrik yang dialirkan melalui katoda yang dihubungkan ke dalam tanah untuk membangun medan listrik menyebabkan transport kontaminan dengan elektroosmosis dan migrasi ion. Pergerakan elektroosmosis merupakan pergerakan cairan melalui pori-pori karena pengaruh medan listrik. Pergerakan osmosis dalam tanah tersebut biasanya dari anoda menuju katoda, dimana saat migrasi ion efektif akan memisahkan transport anion dan kation yang menuju anoda dan katoda secara berturut-turut.

2.10. Hipotesis

Berdasarkan tujuan dan tinjauan pustaka, maka hipotesis penelitian ini adalah, apakah remediasi elektrokinetik dengan konfigurasi elektroda 2-D *hexagonal* efisien untuk menurunkan konsentrasi logam berat kadmium dalam tanah.

