

KESETIMBANGAN ADSORPSI SENYAWA ORGANIK VOLATIL PADA PERMUKAAN TANAH (SUATU PREDIKSI MODEL)

Hargono*

ABSTRAK

Model adsorpsi klasik Langmuir dan BET (Brauner-Emmet-Teller) memberikan titik awal dalam pengembangan model mengenai "equilibrium state" senyawa organik volatil pada permukaan tanah. Moisture content (kandungan air) dalam tanah merupakan faktor kunci (key factor) peristiwa adsorpsi. Prediksi model persamaan diberlakukan untuk tanah kering, lembab dan basah. Pada kesetimbangan adsorpsi senyawa organik volatil di udara dan di tanah memberikan korelasi antara konsentrasi uap senyawa organik volatil dikorelasikan dengan moisture content tanah. Teori menunjukkan 3 sub model tanah yang paling dominan adalah adsorpsi yang dilakukan oleh tanah kering (dry soils).

Kata kunci = adsorpsi, moisture content, senyawa organik volatil (=SOV)

PENDAHULUAN

Senyawa organik volatil (selanjutnya disebut SOV) dari limbah bahan-bahan berbahaya (hazardous waste) yang berasal dari pembuangan dalam galian tanah potensial untuk penguapan dan difusi melalui lapisan atas tanah yang akhirnya masuk atmosfer. Diperkirakan 190.000 metrik ton SOV pertahun diemisikan dari daratan tanah di Amerika [1].

Data dan teori kesetimbangan fasa SOV di alam untuk keadaan alam Indonesia belum tersedia, oleh karena itu tulisan ini dimaksudkan untuk memprediksikan model kesetimbangan adsorpsi senyawa organik volatil pada permukaan tanah (basah, lembab dan kering) yang diharapkan dengan model ini bisa dikaji kebenarannya dengan cara membandingkannya dengan percobaan yang kelak akan dilakukan.

Bila nantinya hasil kajian model ini benar maka diharapkan analisis secara kuantitatif yang dapat mengetahui konsentrasi SOV di udara dan di permukaan tanah dapat memberi sumbangan ilmiah pada studi kesetimbangan fasa.

Sebagian proses yang terjadi dalam tanah selama perpindahan senyawa organik volatil dapat mengurangi emisi SOV, misalnya proses-proses : adsorpsi, biodegradasi dan leaching. Adsorpsi SOV oleh tanah merupakan mekanisme yang penting untuk campuran nonbiodegradable. Di bawah kondisi dan suhu lingkungan, adsorpsi fisis merupakan proses yang utama.

Konsentrasi uap SOV merupakan fungsi air yang terkandung dalam tanah, seperti ditunjukkan

pada gambar 1. Pada kandungan air di dalam tanah yang kecil adsorpsi lebih dominan dilakukan oleh material yang memberikan luas permukaan yang besar yaitu organik dalam tanah. Adsorpsi yang sangat besar mungkin terjadi dan sebagai akibatnya konsentrasi uap SOV menjadi sangat rendah. Pada daerah I ini : (0-2 % berat air .g/g) terjadi kompetisi yang kecil dari molekul air untuk adsorpsi. Bila jumlah air naik, yang dibutuhkan untuk monolayer water (pada damp soils) terjadi kompetisi antara molekul air dan SOV untuk adsorpsi. Pada kasus ini konsentrasi uap SOV naik agak besar seperti ditunjukkan pada daerah II. Pada daerah ini, air yang terkandung dalam tanah sekitar 2-4%. Bila kandungan air dalam tanah naik, maka tanah akan menjadi jenuh (wet soils), konsentrasi uap mencapai tekanan murni komponen SOV, karena $P_A/P_A^\circ = 1$ seperti ditunjukkan pada gambar 1.

Pada daerah ini (daerah III, karakteristik kandungan air diatas 5%), adsorpsi SOV umumnya terjadi pada material basah (wet soils). Terlihat bahwa pada keadaan basah, tanah sedikit sekali mengadsorpsi zat organik non-polar, sehingga penyerapan zat organik non-polar lebih banyak terjadi pada material organik dalam tanah. Fenomena ini bisa memberikan penjelasan keadaan pada gambar 2.

PREDIKSI MODEL

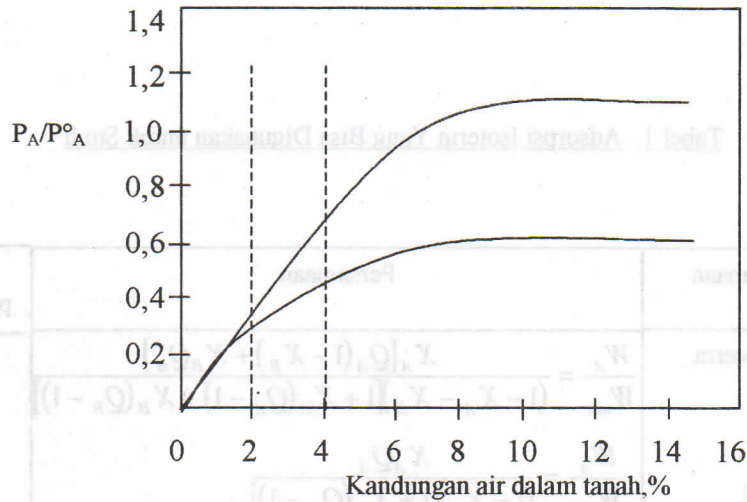
Hill (1946) menunjukkan bagaimana BET isoterm yang mula-mula diperkenalkan oleh Brauner dkk tahun 1938 bisa dikembangkan untuk adsorpsi sistem biner dan tersier. Untuk sistem biner yang

terdiri dari 2 spesies, A = senyawa organik volatil (SOV) dan B = air di dalam fase gas, dengan W_A jumlah komponen A yang diserap oleh tanah dan W_{mA} kapasitas monolayer tanah untuk komponen A, perluasan BET isoterm Hill bisa dituliskan :

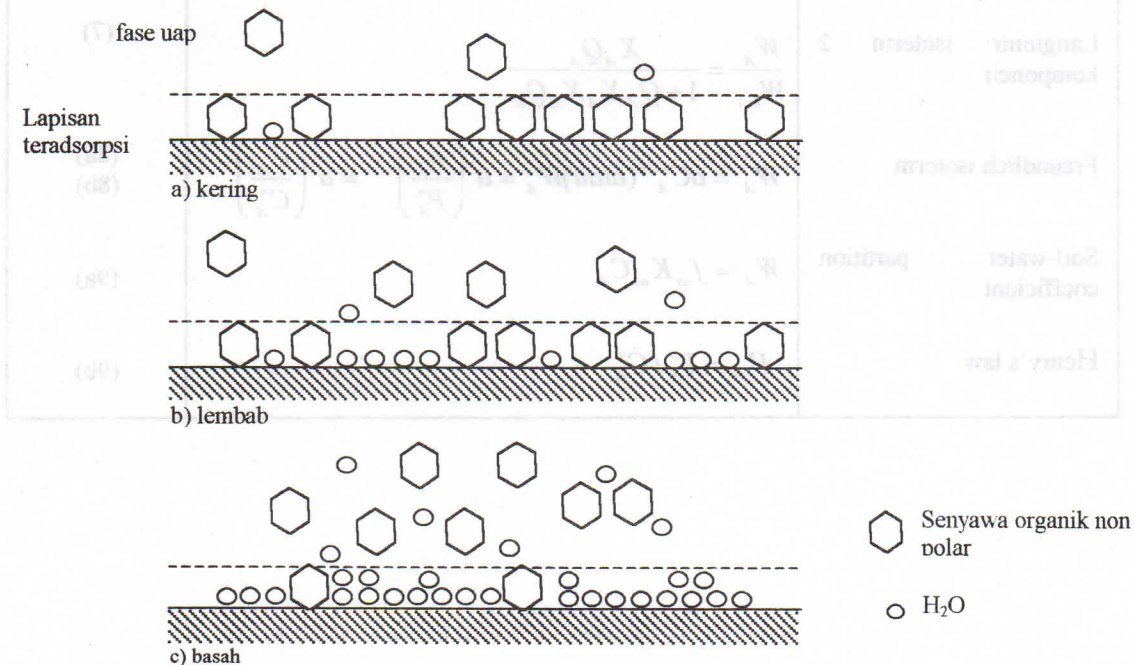
$$\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{E_0 X}{1 + E_0 Y} \quad (1)$$

Valsaraj dan Thibodeaux, 1988 menganggap bahwa $E_a \cong (X_A + X_B) < 1$, maka persamaan 1 (untuk dua komponen BET isoterm) menjadi :

$$\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{X_A [Q_A(1 - X_B) + X_B Q_B]}{(1 - X_A - X_B) [1 + X_A(Q_A - 1) + X_B(Q_B - 1)]} \quad (2)$$



Gambar 1. Skema pengaruh kandungan air dalam tanah terhadap konsentrasi uap SOV. (Sumber : Valsaraj, K.T., dan Thibodeaux, L.J., 1988, hlm.156)



Gambar 2. Kandungan Air dan Senyawa Organik non polar untuk Tanah Kering, Tanah Lembab dan Tanah Basah (Sumber : Valsaraj, K.T., dan Thibodeaux, L.J., 1988, hlm 157)

BET untuk komponen tunggal :

$$\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{X_A Q_A}{(1 - X_A)[1 + X_A(Q_A - 1)]} \quad (3)$$

Persamaan 2 dapat diperluas untuk beberapa komponen. Persamaan 2 dapat disederhanakan

untuk tiga *moisture content* tanah. Keadaan isoterm yang ada korelasinya dengan persamaan 2 dijelaskan secara detil oleh Valsaraj dan Thibodeaux (1988) dan meringkasnya dalam tabel 1 dan tabel 2. Disini dijelaskan untuk 3 *moisture content* tanah dan persamaan turunannya untuk menentukan kesetimbangan SOV di udara dan di dalam tanah.

Tabel 1. Adsorpsi Isoterm Yang Bisa Digunakan untuk Studi

| Deskripsi persamaan | Persamaan | Nomer persamaan |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| Perluasan BET isoterm | $\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{X_A [Q_A(1 - X_B) + X_B Q_B]}{(1 - X_A - X_B)[1 + X_A(Q_A - 1) + X_B(Q_B - 1)]}$ | (4) |
| BET isoterm komponen tunggal | $\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{X_A Q_A}{(1 - X_A)[1 + X_A(Q_A - 1)]}$ | (5) |
| Langmuir isoterm komponen tunggal | $\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{X_A Q_A}{1 + Q_A X_A}$ | (6) |
| Langmuir isoterm 2 komponen | $\frac{W_A}{W_{mA}} = \frac{X_A Q_A}{1 + Q_A X_A + X_B Q_B}$ | (7) |
| Freundlich isoterm | $W_A = a C_A^{1/n} \text{ (atau) } W_A = a \left(\frac{P_A}{P_A^\circ} \right)^{1/n} = a \left(\frac{C_A}{C_A^\circ} \right)^{1/n}$ | (8a) |
| | | (8b) |
| Soil-water partition coefficient | $W_A = f_{oc} K_{oc} C_A$ | (9a) |
| Henry's law | $H_A = P_A^\circ / C_A^\circ$ | (9b) |

Tabel 2. Persamaan untuk Menentukan Tekanan Uap Senyawa Organik Volatil = SOV dari Data Adsorpsi Tanah : Kering, Lembab dan Basah.

| Tipe Tanah | Persamaan | Nomer Persamaan |
|--|--|-----------------|
| Tanah Kering | $P_A = \frac{P_A^\circ (W_A / W_{mA})}{Q_A [1 - (W_A / W_{mA})]}$ | (10) |
| Tanah Lembab | $P_A = \frac{P_A^\circ (W_A / W_{mA})}{Q_A [1 - (W_A / W_{mA}) - (W_B / W_{mB})]}$ | (11) |
| Tanah Basah (untuk beban tanah kecil) | $P_A = H_A W_A [10^{-0,23} f_{oc} K_{ow}^{0,92}]^{-1}$ | (12a) |
| | $P_A = H_A W_A [10^{-0,49} f_{oc} K_{ow}^{0,72}]^{-1}$ | (12b) |
| dengan | $W_{mA} = 0,917 \epsilon S \frac{(d_A^2 M_A)^{1/3}}{N}$ | (13) |
| Tanah Basah (untuk beban tanah besar) | $P_A = H_A C_A^\circ$ | (14) |
| dengan | A ≡ VOC, B ≡ water, H _A adalah konstanta Henry | |

Untuk tanah yang kandungan air dalam tanah mendekati 2% umumnya diklasifikasikan sebagai "dry soil" (tanah kering). Pada kondisi tanah ini molekul air yang tersedia untuk kompetisi dengan SOV. Persamaan 5 pada tabel 1 cukup memadai untuk mendiskripsi adsorpsi SOV. Hanya sedikit sekali literatur yang membahas adsorpsi SOV resim

ini. Ada beberapa paper penelitian mengenai resim ini dan diringkas dalam tabel 3. Beberapa paper ini menunjukkan penerapan BET isoterm adsorpsi dalam tanah kering. Poe, S.H., Valsaraj dan Thibodeaux (1988) telah melakukan penelitian mengenai adsorpsi SOV oleh tanah kering, lembab dan basah.

Tabel 3. Literatur sebagai Acuan Peristiwa Adsorpsi Senyawa Organik dalam Tanah Kering

| Literatur | Senyawa Yang Diserap |
|---------------------------|--|
| Jurinak and Volman (1957) | Ethylene dibromide |
| Wade (1955) | Ethylene dibromide |
| Cail (1957) | Ethylene dibromide |
| Spencer et. al. (1969) | Dieldrin |
| Chiou and Shoup (1985) | Monochlorobenzene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, benzene, water |
| Poe et. al. (1988) | Acetone, ethylether, methylcyclohexane, benzene and dichloropropane |
| Orchiston (1952 .1954) | Water Vapor |

PENGUJIAN MODEL

Pengujian masing-masing model persamaan yang diajukan bisa dilakukan dengan cara membandingkan :

- Tekanan parsial relatif X_i , misalnya untuk komponen A = SOV, $X_A = P_A/P_A^{\circ}$ hasil perhitungan dengan $X_A = P_A/P_A^{\circ}$ hasil percobaan.
- Bentuk kurve hubungan antara tekanan parsial relatif X_i , misalnya untuk komponen A=SOV, $X_A = P_A/P_A^{\circ}$ dengan moisture content tanah yang diperoleh dari hasil perhitungan dengan model dan hasil percobaan.

Bila antara hasil perhitungan model dan hasil percobaan tidak banyak penyimpangannya (bisa dihitung dengan program komputer) maka model yang diajukan bisa dipakai untuk mengestimasi kesetimbangan senyawa organik volatil di udara-tanah di Indonesia.

PENUTUP

- Model yang diajukan untuk perhitungan tekanan uap SOV di lapisan atas tanah (*surface soils*) didasarkan atas adsorpsi fisis isotermal.
- Model yang diajukan berlaku untuk tanah kering, lembab dan basah.

Perhitungan nilai tekanan uap dengan model $(P_A)_{model}$ disetujui beralasan baik apabila sesuai atau mendekati nilai tekanan uap percobaan $(P_A)_{percobaan}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Chiou, C.T., dan Shoup, T.D., 1985, "Environment Science Technology" 19, 1196.
2. Hill, T.L., 1946, "J. Chemistry Physics" 14, 46 ; 14, 268.
3. Jurinak, J.J., dan Volman, D.H., 1957, "Soil Science", 33, 487.
4. Poe, S.H., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J., dan Springer, C., 1988, "J. Hazard Matter", 19, 17.
5. Springer, C., Thibodeaux, L.J., Lunney, P.D., dan Valsaraj, K.T., 1986, "Emission of Hazardous Chemical From Surface and Near Surface Impoundment to Air Final Report to U.S. EPA on Grant No. CR 808161-03, p.102.
6. Valsaraj, K.T., dan Thibodeaux, L.J., 1988. "J. Hazard Matter.", 19, 101.

DAFTAR DAN ARTI LAMBANG

| | |
|-------------------|---|
| A | = senyawa organik volatil = SOV |
| B | = air |
| C_A | = konsentrasi cairan A, mol/l |
| C_A° | = konsentrasi cairan A dalam air dalam keadaan jenuh, mol/l |
| d_A | = densitas A, g/ml |
| d_B | = densitas air, g/ml |
| f_{∞} | = fraksi organik dalam tanah (tidak berdimensi) |
| H_A | = tetapan Henry senyawa organik volatil |
| K_{oc} | = tetapan partisi A antara cairan dengan tanah didasarkan karbon organik |
| K_{ow} | = tetapan partisi oktanol-air |
| K_d | = tetapan partisi air-tanah |
| M_A | = berat molekul A |
| M_B | = berat molekul B |
| N_{Ai} | = fraksi mol A dalam i lapisan teradsorpsi |
| N | = bilangan Avogadro |
| n | = tetapan Freundlich isotermal |
| P_A | = tekanan parsial A dilapisan atas permukaan tanah; mmHg |
| P_A° | = tekanan uap murni A, mmHg. |
| Q_A | = tetapan BET isoterm A |
| Q_B | = tetapan BET isoterm B air |
| q_A | = panas adsorpsi A dalam tanah, cal/mol |
| q_B | = panas adsorpsi B dalam tanah, cal/mol |
| $q_A N_{A\alpha}$ | = panas kondensasi A pada lapisan teradsorpsi |
| $q_B N_{B\alpha}$ | = panas kondensasi B pada lapisan teradsorpsi |
| S | = luas permukaan total, cm^2/g |
| SOV | = senyawa organik volatil |
| W_B | = jumlah air yang teradsorpsi tanah, mol B/g tanah |
| W_{mB} | = kapasitas monolayer untuk komponen air, mol B/g tanah |
| W_A | = jumlah komponen A yang diserap oleh tanah, mol A / g tanah |
| W_{mA} | = kapasitas monolayer untuk komponen tanah untuk komponen A, mol A / g tanah. |