

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Desinfeksi Air

Proses desinfeksi air dimaksudkan untuk mengurangi organisme yang menyebabkan penyakit dengan memakai desinfektan. Tingkatan atau efisiensi desinfeksi tergantung pada metoda yang digunakan dan faktor-faktor yang mempengaruhi proses desinfeksi yaitu:

- a. Macam dan konsentrasi mikroorganisme dalam air,
- b. Zat lain dalam air yang dapat mengganggu desinfeksi,
- c. Waktu kontak yang tersedia,
- d. Suhu air, suhu tinggi akan mempercepat reaksi kimia.

Bahan kimia yang baik digunakan sebagai desinfektan adalah yang mempunyai kemampuan sebagai berikut:

- a. Menghancurkan semua mikroorganisme yang ada dalam air dengan waktu kontak yang layak,
- b. Desinfeksi sempurna tanpa mengubah air menjadi toksik/karsinogen,
- c. Sederhana dan dapat terukur cepat kekuatan dan konsentrasinya dalam air,
- d. Aman dan sederhana dalam pemeliharaan, pemakaian dan pengawasan,
- e. Banyak tersedia dan harganya murah⁽⁴⁾.

Desinfektan yang dapat dipakai pada desinfeksi air adalah sebagai berikut:

1. Iod

Iod adalah desinfektan yang baik sekali, efektif melawan bakteri, amuba dan beberapa virus. Iod tersedia dalam bentuk tablet, tetapi biasanya ditambahkan kedalam air dalam bentuk cairan. WHO menganjurkan pemakaian 2 tetes perliter air dari 2% larutan iod. Jika dibanding dengan klor, iod mempunyai keuntungan sebagai berikut:

- a. Lebih efektif dengan daerah pH yang lebar (di atas pH 10) kecuali bila suhu sangat rendah,
- b. Amonia dan zat nitrogen organik tidak membentuk senyawa gabungan dengan iod,
- c. Kereaktifannya hanya sedikit tergantung dengan waktu kontak dan suhu,
- d. Efektif melawan organisme patogen dengan jangka waktu yang pendek,
- e. Penggunaan dan pemantauannya sederhana.

Penggunaan iod membuat biaya operasi menjadi sangat tinggi dan hal tersebut menjadi masalah yang penting, disamping itu iod mempunyai kekurangan sebagai berikut:

- a. Dibutuhkan dosis yang lebih tinggi daripada dosis klor,
- b. Adanya lumpur dan kekeruhan akan mempengaruhi daya untuk membunuh bakteri,
- c. Iod 20 kali lebih mahal daripada klor,
- d. Rasa dan sedikit warna yang dihasilkan iod berpengaruh secara estetika,
- e. Pada pemakaian jangka panjang akan menyebabkan alergi terutama pada anak⁽⁴⁾.

2. Ozon

Ozon adalah salah satu desinfektan yang efektif. Sifat-sifat ozon sebagai oksidan kuat adalah sebagai berikut:

- a. Dapat mereduksi kandungan Fe, Mn, dan Pb,
- b. Menghilangkan rasa dan bau yang tidak dikehendaki,
- c. Keefektifannya tidak tergantung pada pH, suhu maupun kandungan amonia dalam air,
- d. Memberikan kontrol terhadap warna yang berlebihan,
- e. Dapat mengoksidasi senyawa organik,
- f. Dapat mengurangi senyawa makro dan mikrobiologi yang mengganggu,
- g. Tidak membentuk trihalometan bahkan mampu menghilangkannya setidaknya menghilangkan prekursor.

Kekurangan ozon sebagai desinfektan adalah sebagai berikut:

- a. Adanya bahan kimia dalam air akan mempengaruhi proses dekomposisi ozon,
- b. Tidak bisa menghindari terjadinya rekontaminasi,
- c. Membutuhkan biaya yang sangat tinggi,
- d. Membutuhkan tenaga operator yang ahli dan pemantauannya yang kontinyu⁽⁴⁾.

3. Kalium Permanganat

Kalium Permanganat cukup efektif membasmi bakteri kolera, tetapi tidak cukup efektif membasmi kuman patogenik lain. Dosis yang dianjurkan yaitu 1-5 µg/L. Akhir-akhir ini kalium permanganat sering dipakai pada pengolahan air selama efektif untuk:

- a. Menghilangkan rasa dan bau yang tidak diinginkan dengan mengoksidasi senyawa organik dan H_2S ,
- b. Mencegah pertumbuhan alga,
- c. Menghilangkan besi dan mangan⁽⁴⁾.

4. Perak

Perak dapat digunakan untuk mengurangi kuman dalam air. Produk komersial tersedia dalam bentuk cair atau bubuk, yang segera larut dalam air yang dapat diberikan dengan mudah. Perak bekerja efektif dengan konsentrasi kecil yaitu sekitar 0,003-0,004 mg/L. Ion perak akan menghambat pertumbuhan bakteri setelah waktu kontak 30 menit sampai 60 jam, tergantung dari banyaknya bakteri, sehingga dapat dihasilkan air dengan kandungan kuman yang sangat rendah. Pemakaian perak tidak mempengaruhi bau dan rasa air. Keuntungannya yaitu dapat menjaga rekontaminasi kuman dalam waktu yang lama.

Kekurangan perak sebagai desinfektan karena biayanya yang mahal yaitu 200 kali lebih mahal dari gas klor, membutuhkan waktu kontak yang lama, adanya zat organik, besi dan sulfur dapat menghambat aktifitasnya serta teknik yang dapat dipakai terbatas⁽⁴⁾.

5. Radiasi Ultraviolet

Pengaruh untuk membunuh bakteri dari sinar ultraviolet sudah diketahui orang sebelum digunakan pada desinfeksi air. Sumber sinar ultraviolet yang sering digunakan adalah lampu merkuri yang memancarkan sinar tak tampak pada

panjang gelombang 200-300 nm dengan energi pada daerah spektrum 2537 °A. Kemampuan membunuh bakteri tergantung pada kekuatan listrik lampu dan waktu pencahayaan terhadap air. Besi terlarut akan menyerap sinar ultraviolet, sedangkan kekeruhan dan zat tersuspensi akan menghambat transmisi radiasi.

Desinfektan dengan sinar ultraviolet adalah proses yang baik, tidak menghasilkan rasa dan bau dalam air. Kekurangan dari tipe pengolahan ini adalah:

- a. Biaya sangat mahal,
- b. Membutuhkan suplai energi yang terus-menerus,
- c. Kekuatan lampu terbatas,
- d. Dibutuhkan lapisan air yang tipis⁽⁴⁾.

6. Klor

Klor dapat mengoksidasi ion-ion logam seperti Fe^{2+} , Mn^{2+} menjadi Fe^{3+} dan Mn^{4+} dan memecah molekul-molekul organik seperti warna. Selama proses tersebut klor sendiri direduksi menjadi klorida (Cl^-) yang tidak mempunyai daya desinfeksi, disamping itu klor juga bereaksi dengan amonia.

Klor berasal dari gas klor, Cl_2 , sodium hipoklorit, NaOCl , kalsium hipoklorit, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, atau larutan asam hipoklorit, HOCl .

2.2 Klorinasi

Klorinasi dikenal dengan penambahan gas klor atau senyawa oksidator klor yang lain seperti natrium atau kalsium hipoklorit ke dalam air untuk

pengolahan. Ketika klor terlarut dalam air dengan cepat akan terhidrolisis membentuk asam klorida dan asam hipoklorit :



Asam hipoklorit kemudian akan terdisosiasi menghasilkan hidrogen dan ion hipoklorit⁽⁵⁾.

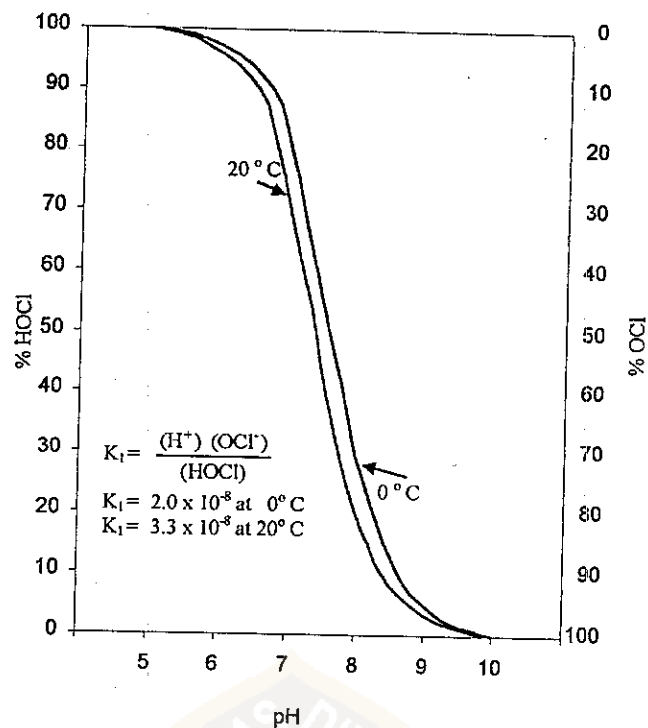


Konstanta hidrolisis dan ionisasi berturut-turut adalah:

$$K_h = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \quad (2.3)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} \quad (2.4)$$

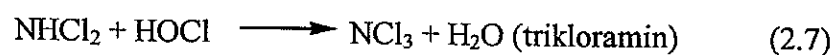
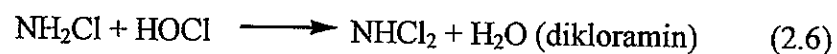
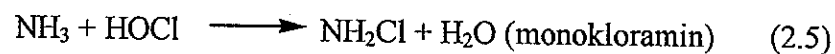
Klor yang ada dalam air sebagai Cl_2 , HOCl atau OCl^- , atau campuran ketiganya didefinisikan sebagai klor tersedia bebas. Asam hipoklorit dan ion hipoklorit mempunyai kemampuan yang berbeda dalam destruksi mikroorganisme. Asam hipoklorit yang tidak terpecah adalah zat pembasmi yang paling efisien bagi bakteri. Distribusi HOCl dan OCl^- dapat dilihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Jumlah relatif HOCl dan OCl yang terbentuk pada berbagai tingkat pH.

Dari Gambar 2.1 terlihat bahwa proses desinfeksi lebih efektif pada suasana netral atau asam lemah⁽⁵⁾.

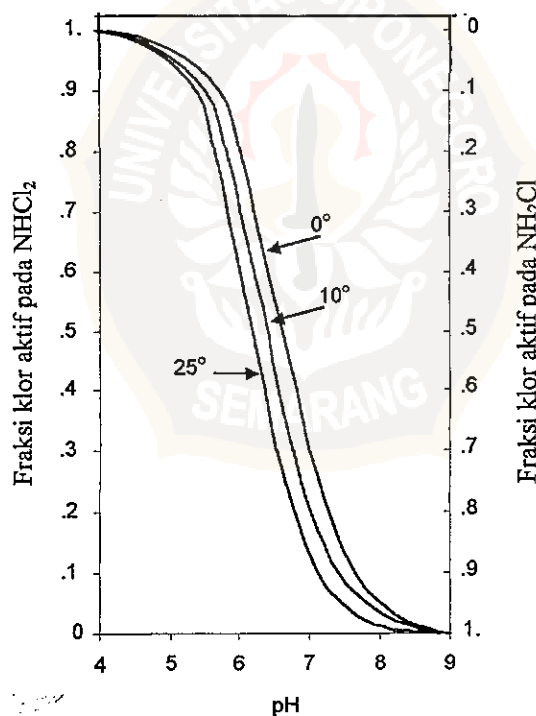
Amonia dalam air akan bereaksi dengan klor atau asam hipoklorit dan membentuk monokloramin, dikloramin atau trikloramin bergantung pada pH, perbandingan konsentrasi pereaksi dan suhu. Reaksi-reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Bila cukup banyak NH_3 dalam larutan maka NH_2Cl cukup stabil, namun bila kelebihan klor, NH_2Cl pecah hingga terbentuk gas N_2 dengan reaksi sebagai berikut:

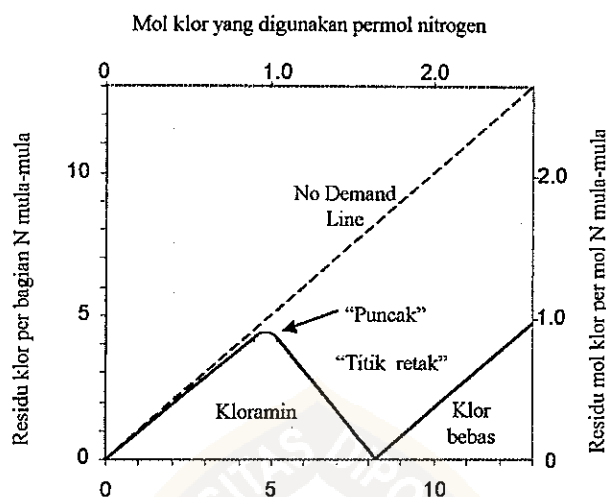


Kloramin kurang efektif sebagai bakterisida dibandingkan HOCl dan OCl^- . Semua klor tersedia di dalam air sebagai kloramin disebut sebagai klor tersedia terikat. Jumlah antara klor tersedia bebas dan klor tersedia terikat merupakan klor aktif dalam larutan. Klor tersedia terikat juga mempunyai daya desinfeksi walaupun tidak seefisien klor tersedia bebas⁽⁵⁾.



Gambar 2.2 Perbandingan monokloramin, NH_2Cl , dan dikloramin, NHCl_2 , yang terbentuk pada klorinasi air dengan konsentrasi molar klor dan amonia pada suhu berbeda ($^{\circ}\text{C}$).

Pada pH 9, hampir seluruh kloramin ada dalam bentuk monokloramin. Pada pH 6,5 monokloramin dan dikloramin berada pada jumlah yang sama. Antara pH 6,5 dan 4,5 didominasi oleh dikloramin, sedangkan trikloramin berada dibawah pH 4,5⁽²⁾.



Gambar 2.3 Diagram reaksi titik retak yang sempurna

Reaksi antara klor dan amonia yang menghasilkan kloramin biasanya diatasi dengan teknik titik retak klorinasi. Dalam metode ini, klor ditambahkan sampai semua amonia bereaksi. Penambahan klor setelah titik retak bertujuan untuk menjaga adanya klor tersedia bebas yang pada titik tersebut semua amonia sudah diubah menjadi gas N_2 yang keluar dari larutan sebagai gelembung⁽⁵⁾.

Manfaat klorinasi air adalah:

1. Dapat menghancurkan mikroorganismenya,
2. Dapat menunjukkan bahwa semua kebutuhan klor dalam air telah terpenuhi dengan pemberian dosis klor pada pengolahan,

3. Masih mempunyai daya desinfeksi sampai beberapa jam setelah pembubuhannya⁽⁴⁾.

Efek negatif dari klorinasi adalah:

1. Timbul bau dan rasa,
2. Klor dapat bereaksi dengan asam humat membentuk trihalometan yang bersifat karsinogen,
3. Klor adalah zat yang toksik pada konsentrasi yang sangat tinggi, sehingga selalu dicurigai meskipun ada dalam jumlah yang aman⁽⁴⁾.

2.3 Hasil Samping Klorinasi

Klorinasi mempunyai efek dalam membuat mikroorganisme patogenik menjadi tidak aktif, tetapi menghasilkan produk sampingan terklorinasi dan senyawa yang tidak teroksidasi sempurna. Hasil samping klorinasi dibagi menjadi dua kategori yaitu hidrofobik volatil dan hidrofilik nonvolatil⁽⁶⁾. Produk-produk hidrofobik volatil diantaranya trihalometan (kloroform, dibromoklorometan, bromodiklorometan dan bromoform), haloaseton, haloasetonitril, halofenol, karbontetraklorida dan etilen terklorinasi, sedangkan produk nonvolatil hidrofobik yaitu asam dihaloasetat dan asam trihaloasetat⁽⁷⁾.

Kecepatan pembentukan trihalometan dipengaruhi oleh sejumlah faktor diantaranya:

1. Suhu,
2. pH,
3. Prekursor organik,

4. Konsentrasi klor bebas,
5. Konsentrasi brom⁽²⁾.

Trihalometan meliputi triklorometan (kloroform), bromodiklorometan, klorodibromometan dan tribromometan (bromoform) merupakan salah satu produk dominan hasil samping reaksi yang teridentifikasi dalam air terklorinasi. Pembentukannya merupakan hasil reaksi antara klor dan senyawa prekursor yaitu asam humat. Kloroform merupakan produk primer klorinasi air⁽⁸⁾.

Sifat-sifat kloroform:

1. Tidak mudah terbakar,
2. Mudah menguap,
3. Rasanya manis dan baunya karakteristik,
4. Mempunyai titik didih 61,260 °C,
5. Larut dalam air, alkohol, benzena, eter, petroleum eter, karbon tetraklorida, karbon disulfida dan minyak,
6. Bila terhirup dapat menyebabkan gangguan pernafasan dan mati,
7. Bersifat karsinogen⁽⁹⁾.

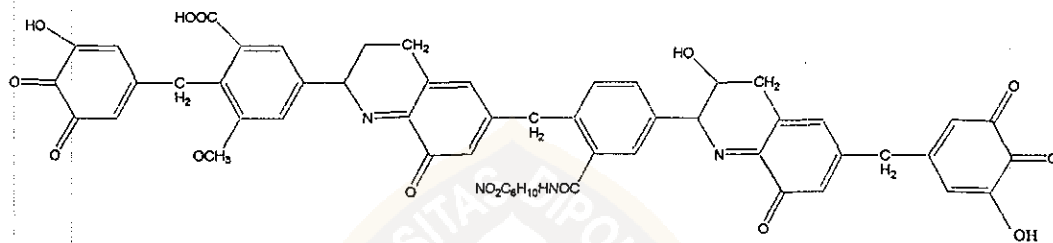
Zat Humat

Zat humat berasal dari komponen struktur tanaman hidup dan membusuk dan/atau penghancuran tanah, yang menyediakan sumber prekursor haloform dalam sistem air alam.

Asam humat merupakan bagian bahan organik tanah yang larut dalam larutan alkali tetapi tidak larut dalam asam dan etil alkohol. Bagian yang larut

dalam asam disebut asam fulvat, dan bahan yang diendapkan oleh asam tetapi larut dalam etil alkohol disebut asam himatomelanik.

Perbandingan asam-asam dalam tanah tidak tetap, tetapi pada bahan organik perairan terdapat asam fulvat yang mengandung banyak oksigen dan sedikit nitrogen dibandingkan asam humat baik dalam tanah maupun bahan organik perairan. Gugus fungsi pada zat humat diantaranya karboksil, fenol, alkohol hidroksil, karboksil dan metoksil^(6,10).



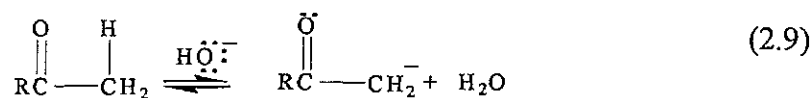
Gambar 2.4 Struktur asam humat

2.4 Reaksi Haloform

Kemunculan kloroform, CHCl_3 , dan senyawa trihalometan yang lain dalam air terklorinasi dapat dijelaskan dengan mekanisme yang melibatkan “reaksi haloform” dan prekursor utama trihalometan yang ditemukan di air alam yaitu zat humat.

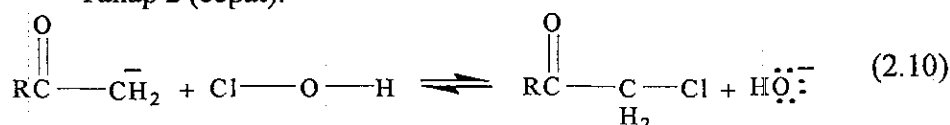
Reaksi haloform klasik adalah rangkaian reaksi yang telah dikenal sejak 1800-an. Studi terdahulu dilakukan dengan pelarut tidak berair, konsentrasi senyawa organik yang tinggi, dan gas klor, tetapi penelitian sejak 1974 difokuskan pada kondisi seperti perlakuan pada persediaan air minum⁽¹⁰⁾.

Tahap-tahap dalam reaksi meliputi tahap 1 yang berlangsung lambat:



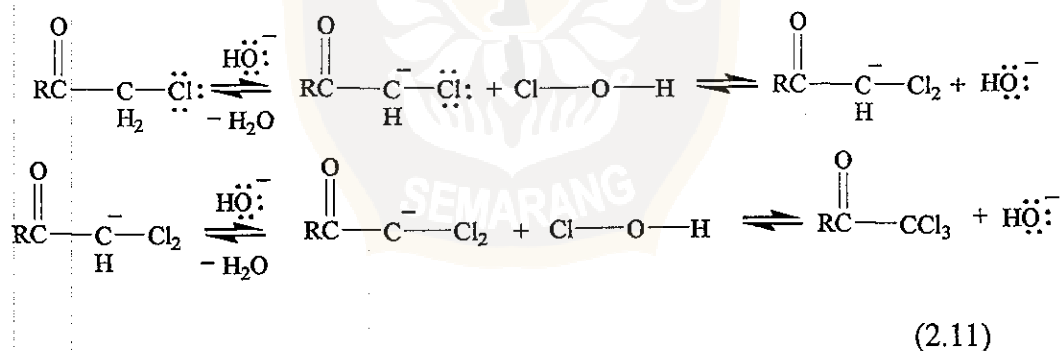
Tahap pertama yaitu pembentukan karbanion dengan daerah penyerangan pada atom karbon yang letaknya dekat dengan atom oksigen⁽¹¹⁾.

Tahap 2 (cepat):

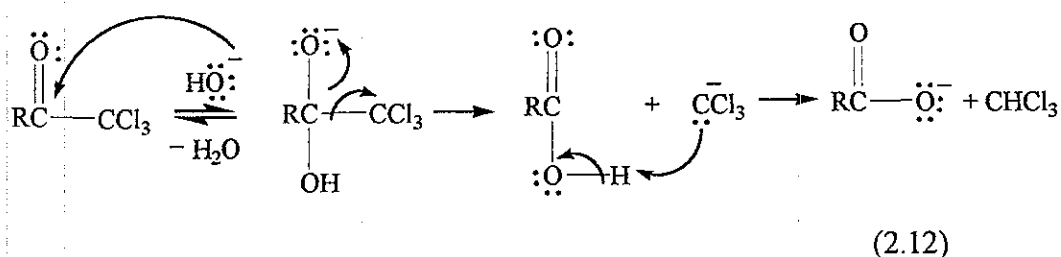


Dalam tahap 2, karbanion yang terbentuk secara cepat bereaksi dengan klor, menghasilkan keton terhalogenasi- α dan ion hidroksida. Klorinasi sekunder akan lebih cepat dari yang pertama dan klorinasi yang ketiga dari CH_3 juga kan lebih cepat lagi.

Substitusi klor berlanjut sampai semua atom hidrogen pada karbon yang sama diganti oleh klor.



Langkah terakhir dari reaksi haloform ini adalah pemecahan ikatan C-C yang menghasilkan kloroform.



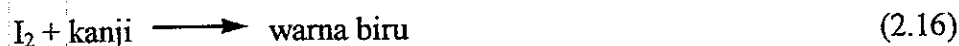
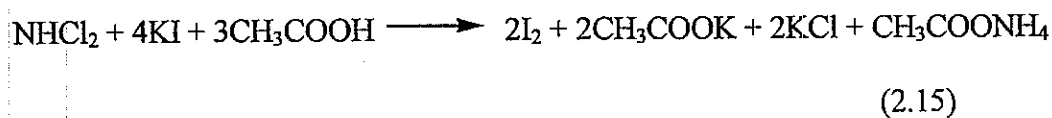
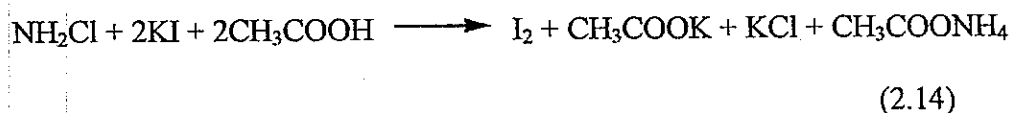
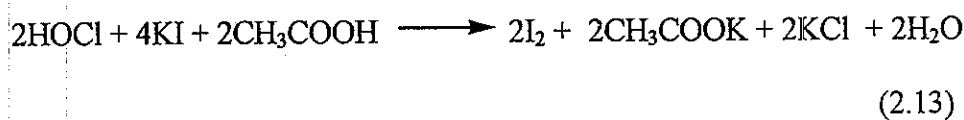
Penambahan gugus OH^- pada keton terjadi dan CCl_3 merupakan gugus pergi yang baik karena pengaruh penarikan elektron dari ketiga atom klor. Hal tersebut mengaktifkan atom karbon karbonil terhadap serangan nukleofil yaitu OH^- serta memantapkan karbanion yang lepas. Produk akhir reaksi haloform ini adalah suatu anion karboksilat dan kloroform⁽¹²⁾.

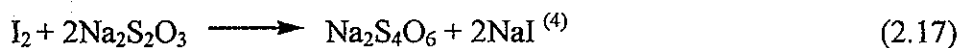
2.5 Metode Penentuan Residu Klor

2.5.1 Iodometri

Iodometri adalah penetapan kadar oksidator dalam larutan dengan jalan direaksikan dengan larutan KI yang berlebihan kemudian I_2 yang dibebaskan dititrasi dengan larutan standar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Iodometri disebut juga proses tak langsung⁽¹³⁾.

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :





Natrium Tiosulfat

Larutan standar yang dipergunakan dalam kebanyakan proses iodometri adalah natrium tiosulfat. Larutan ini tidak boleh distandarisasikan dengan penimbangan secara langsung, tetapi harus distandarisasikan terhadap standar primer. Larutan natrium tiosulfat tidak stabil dalam waktu yang lama, seringkali boraks atau karbonat ditambahkan sebagai bahan pengawet.

Sejumlah zat padat digunakan sebagai standar primer untuk larutan tiosulfat. Kalium dikromat mempunyai derajat kemurnian yang tinggi, berat ekuivalen yang cukup tinggi, tidak higroskopik dan larutannya sangat stabil sehingga dapat digunakan sebagai standar primer⁽¹³⁾.

Indikator Kanji

Warna larutan iodium cukup kuat sehingga dapat bekerja sebagai indikator. Iod memberi warna ungu atau merah lembayung yang kuat kepada pelarut-pelarut seperti karbon tetraklorida atau kloroform yang kadang digunakan untuk mengetahui titik akhir titrasi. Penggunaan larutan kanji karena warna biru tua kompleks kanji-iodium dipakai untuk suatu uji sangat peka terhadap iodium⁽¹³⁾.

Mekanisme yang tepat dari pembentukan kompleks berwarna tidak diketahui, akan tetapi diduga bahwa molekul iodium ditahan pada permukaan β -amilosa, sebuah unsur kanji. Unsur kanji yang lain, α -amilosa atau amilopektin

membentuk kompleks kemerah-merahan dengan iodium yang tidak mudah dihilangkan warnanya⁽¹³⁾.

2.6 Ekstraksi

Prinsip metoda ini didasarkan pada distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Batasannya adalah zat terlarut dapat ditransfer pada jumlah yang berbeda dalam kedua fasa pelarut. Teknik ini dapat digunakan untuk kegunaan preparatif, kemurnian, pengkayaan, pemisahan serta analisis pada semua skala kerja⁽¹⁴⁾.

Pada ekstraksi pelarut terdapat dua fasa, yaitu fasa air dan fasa organik. Menurut hukum distribusi Nernst, jika $[X_1]$ adalah konsentrasi zat terlarut dalam fasa 1 dan $[X_2]$ adalah konsentrasi zat terlarut dalam fasa 2, maka pada kesetimbangan X_1 dan X_2 didapat:

$$K_D = \frac{[X_2]}{[X_1]} \quad (2.18)$$

K_D = koefisien partisi. Partisi atau koefisien distribusi ini tidak tergantung pada konsentrasi total zat terlarut pada kedua fasa tersebut⁽¹⁴⁾.

Tiga metoda dasar pada ekstraksi cair-cair adalah:

1. ekstraksi bertahap (*batch*),
2. ekstraksi kontinu, dan
3. ekstraksi arus balik (*counter current*).

Ekstraksi bertahap merupakan cara yang paling sederhana. Caranya adalah cukup dengan menambahkan pelarut pengekstraksi yang tidak bercampur dengan pelarut semula kemudian dilakukan pengocokan sehingga terjadi keseimbangan

konsentrasi zat yang akan diekstraksi pada dua lapisan, setelah ini tercapai lapisan didiamkan dan dipisahkan. Kesempurnaan ekstraksi tergantung pada banyaknya ekstraksi yang dilakukan. Hasil yang paling baik diperoleh jika jumlah ekstraksi yang dilakukan berulang-ulang dengan pelarut yang sedikit-sedikit⁽¹⁴⁾.

Ekstraksi kontinu mengontakkan satu fasa secara berulang-ulang pada fasa kedua. Hal ini dapat diterapkan bila satu zat tetap secara kuantitatif tinggal dalam satu fasa, sedangkan zat lain terbagi antara kedua fasa tersebut. Contohnya adalah ekstraksi berulang-ulang suatu larutan air dengan porsi suatu larutan organik secara berurutan⁽¹⁴⁾.

Ekstraksi arus balik (*counter current*), fasa cair pengestraksi dialirkan dengan arah yang berlawanan dengan larutan yang mengandung zat yang akan diekstraksi. Biasanya digunakan untuk pemisahan zat, isolasi ataupun pemurnian⁽¹⁴⁾.

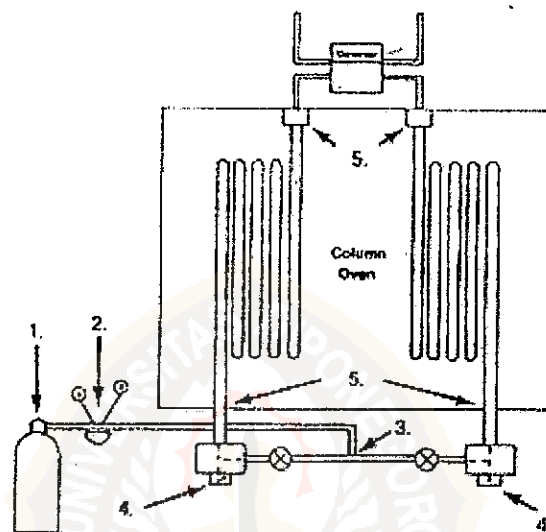
2.7 Identifikasi Senyawa Hasil Isolasi

2.7.1 Kromatografi Gas

Kromatografi gas merupakan cara pemisahan yang didasarkan pada partisi cuplikan antara fasa gerak dan fasa diam⁽¹⁵⁾. Fasa diam merupakan fasa yang permukaan nisbinya luas dan fasa gerak adalah gas yang mengelusi sampel pada fasa diam⁽¹⁶⁾. Analisis kuantitatif dalam kromatografi gas menunjukkan jumlah (%) komponen yang terpisah dari suatu cuplikan. Hal ini didasarkan pada kenyataan bahwa pencatat menghasilkan sinyal atau puncak yang sebanding dengan sifat dari molekul-molekul cuplikan.

Alat kromatografi gas terbentuk atas 5 bagian pokok :

1. Silinder tempat gas pengangkut/pembawa
2. Pengatur aliran dan tekanan
3. Tempat injeksi cuplikan
4. Kolom
5. Detektor



Gambar 2.5 Alat kromatografi gas

Dasar kerja kromatografi gas adalah sebagai berikut: cuplikan dimasukkan ke dalam injektor. Aliran gas pembawa akan membawa cuplikan yang telah teruapkan masuk ke dalam kolom. Kolom akan memisahkan komponen cuplikan. Kemudian komponen tersebut akan dideteksi oleh detektor dan sinyal dalam bentuk puncak yang dihasilkan oleh pencatat^(15,16).