

JURNAL KIMIA LINGKUNGAN

Akrereditasi No. : 55/DIK/TK/0p/2005



Diterbitkan oleh :



Kelompok Studi Lingkungan Indonesia
(Indonesian Environmental Study Group)
Sekeloaal
Lab. Kimia Fisik FMIPA Unsr
Jl. Muljorejo Kampus C Utara Surabaya, 60111

Kimia Lingk.	Vol. 9	No 2	Halaman 105 - 203	Sarabaya Februari 2008	ISSN 1411-1543
-----------------	-----------	---------	----------------------	---------------------------	-------------------

PENGGUNAAN BESI (III) SULFAT SEBAGI PENAPIS LOGAM BERAT DALAM LUMPUR

Euis Nural Hidayah

Teknik Lingkungan Universitas Pembangunan Nasional (UPN) "Veteran" Jatim
e-mail : euisnhd@yahoo.com

ABSTRACT

Industry using metal as raw material, yielded waste also contain of chemicals matter so that sludge from processing of waste also contain of chemicals matter. Industry metal coating has Cu concentration more higher. Sludge also contain of organic matter. Sludge which is direct thrown to the ground or to river without processing could cause contamination by heavy metals which implied in sludge. Therefore sludge require to be processed before thrown. This research aim to develop chemical method to removal heavy metals which implied in by-product sludge processing of waste by using ferric sulfate. The other aim to explain influence of ferric sulfate as oxidation reagent of metals in sludge.

The highest of % removal Cu reach 77% at sludge concentration 1% with time processed 72 hours and addition of $Fe_2(SO_4)_3$ 5 g/litre. The lowest pH reach 1,4 with pH early 8 at sludge concentration 1% with time processed 72 hours and addition of $Fe_2(SO_4)_3$ 5 g/litre. The high of sludge concentration needed more addition of $Fe_2(SO_4)_3$. Removal of heavy metal in sludge needed oxidation reagent of $Fe_2(SO_4)_3$. Oxidation reagent $Fe_2(SO_4)_3$ if reacts with water, it will be hydrolysis then product H^+ ion. H^+ ion cause acidification on heavy metals. On acid condition, acidification made heavy metals soluble. Therefore, heavy metal will be removed from sludge.

Keywords: heavy metal, ferric sulfate, pH, oxidation

1. PENDAHULUAN

Pada industri pelapis logam yang menggunakan logam sebagai bahan baku untuk proses, maka limbah yang dihasilkan akan mengandung bahan kimia sehingga lumpur pada pengolahan limbah juga mengandung bahan kimia. Lumpur-lumpur tersebut dihasilkan dari proses produks-

si, kagulasi atau pengendapan. Selain mengandung bahan kimia, lumpur juga mengandung bahan-bahan organik. Lumpur dari proses industri pelapis logam mengandung logam berat Cu dalam konsentrasi yang paling tinggi. Lumpur yang langsung dibuang ke tanah atau ke badan air tanpa pengolahan terlebih dahulu dapat menyebabkan pencemaran karena adanya logam-

logam berat yang terkandung dalam lumpur. Oleh karena itu lumpur perlu diproses dahulu sebelum dibuang. Pengolahan kembali lumpur dari hasil pengolahan limbah sebagai bahan yang dapat dimanfaatkan merupakan hal penting jika dilihat dari sudut pandang konservasi lingkungan. Di negara-negara maju, lumpur-lumpur tersebut sudah menjadi bahan yang bermanfaat misalnya sebagai bahan konstruksi. Di masa yang akan datang, penggunaan kembali lumpur dari hasil pengolahan limbah akan semakin berkembang seiring dengan banyaknya industri yang menghasilkan limbah. Oleh karena itu, perlu dikembangkan suatu proses untuk mengurangi konsentrasi logam berat dalam lumpur.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metode kimia untuk menyisihkan logam-logam berat yang terkandung dalam lumpur hasil sampingan pengolahan limbah dengan menggunakan besi (III) sulfat sehingga logam berat dapat terlarut dengan efisien. Selain itu bertujuan juga untuk menunjukkan pengaruh besi (III) sebagai reagen pengoksidasi kandungan logam-logam dalam lumpur.

Lumpur atau sludge adalah hasil sampingan pada pengolahan air limbah. Khusus limbah domestik biasanya tidak mengandung bahan kimia, sebaliknya pada limbah industri disertai lumpur yang mengandung bahan kimia. Lumpur pada pengolahan air limbah dapat dibedakan menurut sumber karakteristik dan jumlah yang dihasilkan. Sumber yang menghasilkan lumpur tersebut ada pada unit *Flo Sedimentasi*, unit *Pengolahan Biologis*, *Clarifier* atau *Sedimentasi II*, dan unit-unit yang memproses lumpur. Setiap sumber tersebut mempunyai kuantitas yang berbeda dengan karakteristik yang berbeda pula. Lumpur yang ditampung dalam bak *sedimentasi I* dan *sedimentasi II*, dikumpulkan pada unit *thickener* untuk mengurangi kadar air, selanjutnya akan

diolah secara biologis atau *iron* (Metcalf, Eddy, 2003).

Selain mengandung bahan – bahan yang berbahaya, lumpur mengandung bahan – bahan yang bernilai. Mengevaluasi komposisi lumpur diperlukan untuk mengidentifikasi nilai potensial lumpur sehingga terwujud pengolahan yang berkelanjutan. Komposisi kandungan lumpur yang dihasilkan terbagi atas lima komponen, yaitu (Rukero, 2003) :

1. Kandungan karbon organik yang tidak beracun, NH_4 (amoniak) dan komponen fosfor.
2. Polutan beracun seperti : logam berat (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg, As), PCBs, PAHs, dioksin, pestisida, LAS, dll.
3. Patogen dan polutan mikrobiologis lainnya
4. Kandungan anorganik seperti : silikat, alumina, kalsium dan magnesium
5. Air, nilainya bervariasi hingga 95%

Beberapa metoda yang digunakan untuk mengolah padatan lumpur adalah sebagai berikut :

1. Pemekatan, berfungsi untuk mereduksi volume lumpur
2. Stabilisasi, berfungsi untuk menyisihkan bahan yang mudah dioksidasi secara biologis
3. Pengeringan untuk mereduksi volume lumpur
4. Insinerasi untuk mereduksi volume lumpur, menghasilkan produksi energi
5. Oksidasi basah untuk mengoksidasi lumpur, mereduksi volume lumpur
6. Gasifikasi untuk mereduksi volume lumpur dan menghasilkan produksi energi
7. Pirolisis mereduksi volume lumpur dan menghasilkan produksi energi
8. Landfill untuk tempat pembuangan lumpur

Proses pengolahan untuk menyisihkan logam berat yang terkandung dalam lumpur pencemaran air limbah terdiri dari 4 tahapan, yaitu:

1. Solubilisasi logam berat

Merupakan tahap pertama proses pengolahan yang bertujuan untuk menormalkan pH lumpur menjadi 1-2 dengan meningkatkan potensial redoks lumpur sebelumnya. Solubilisasi dilakukan dengan cara chemical leaching dan bio-leaching.

Proses chemical leaching dengan menambahkan bahan pengoksidasi misalnya H_2O_2 sehingga terjadi oksidasi. Asam anorganik seperti asam hidroklorik, asam nitrat, asam sulfat, dan asam fosfor dapat digunakan sebagai bahan pengoksidasi. Asam organik seperti citric dan asam oksalat juga dapat digunakan sebagai bahan pengoksidasi. Pemilihan bahan – bahan tersebut sehingga efisiensi solubilisasi logam berat dapat tercapai tergantung pada nilai pH, potensial redoks dan waktu reaksi (Yoshizaki and Yonida, 2000).

Proses bioleaching logam berat dengan menggunakan bakteri *acidophila* (jenis *Thiobacillus*) yang mampu menghasilkan asam. Pada kondisi aerob, elemen sulfur atau besi ferro dioksidasi dan dikonversikan oleh bakteri *Thiobacillus* menjadi asam sulfat (Lombardi and Grace Jr., 2002).

2. Pemisahan cairan dan lumpur

Merupakan tahap kedua proses pengolahan yang bertujuan untuk memisahkan air yang mengandung logam berat dan partikel lumpur. Proses pemisahan dilakukan dengan menggunakan sentrifuge, hidrocyclone, bak pengendap, bak floasi dan filtrasi. Proses pengolahan ini menghasilkan konsentrat lumpur dan filtrat yang mengandung logam berat. Konsentrat lumpur diolah kembali pada tahap ketiga. Filtrat yang mengandung logam berat dan mikro-

organik masuk asam (leachate) akan diproses lebih lanjut pada tahap keempat.

3. Pengolahan lumpur pekat

Konsentrat lumpur yang dihasilkan dari proses ke-1 mengandung sedikit logam berat. Konsentrat lumpur tersebut dapat di landfill atau dimanfaatkan sebagai pupuk dan bahan campuran bata setelah kadar airnya berkurang dan nilai pH mencapai standar.

4. Presipitasi dan penyisihan filtrat

Merupakan tahap terakhir proses pengolahan yang bertujuan untuk mengendapkan dan menyisihkan logam berat yang masih terkandung dalam filtrat lumpur (leachate). Proses dilakukan dengan cara penambahan reagen CaO , $NaOH$, $NaHCO_3$, Na_2S , H_2S , $NaHS$, FeS . Reagen-reagen tersebut jika bereaksi dengan filtrat maka akan menghasilkan endapan. Logam-logam sulfide memiliki kelarutan yang rendah pada daerah asam kurang dari 7 mengakibatkan pengurangan kelarutan logam menjadi nilai yang lebih rendah dan berperan penting untuk pengendapan hidroksida.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Sampel dan Sampling

Penelitian ini menggunakan lumpur dari pengolahan limbah industri PT HP Metals Indonesia yang diperoleh dari bak kerja pengolahan limbah cair.

2.2 Variabel Penelitian

Variabel penelitian meliputi konsentrasi lumpur : 1%, 2% dan 5%, jumlah besi yang ditambahkan : 0, 1,5 ; 3 dan 5 (gr/liter), waktu reaksi : 0, 1, 2, dan 3 hari.

2.3 Prosedur Penelitian

1. Pembuatan larutan baku $Fe_2(SO_4)_3$
2. Preparasi sampel: 1 liter lumpur dengan berbagai variasi konsen-

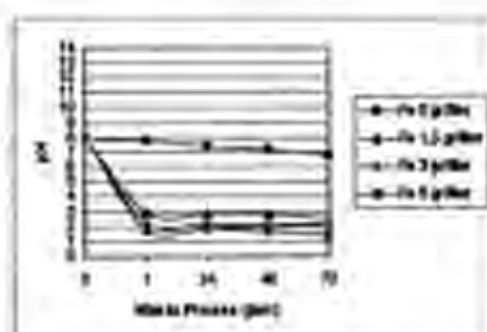
trasi diberi penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ diaduk 120 rpm selama 1 jam (untuk berbagai variasi waktu proses), cek nilai pH, 200 ml lumpur diambil dan diberi 50 ml larutan HNO_3 1 M, 10 ml lumpur tersebut diestriflage 100% selama 5 menit, ekstrak disaring dengan kertas saring dan dianalisa konsentrasi logam beratnya.

- Analisa logam berat dengan menggunakan AAS
- Memolah data dan melakukan analisa pembalasan berdasarkan hasil penelitian dan literatur yang menunjang

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

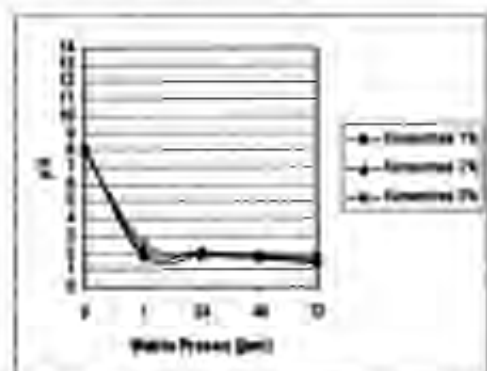
3.1 Pengaruh Penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ dan Konsentrasi Lumpur Terhadap pH

Hasil penelitian yang menunjukkan pengaruh penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ dan konsentrasi lumpur terhadap nilai pH ditunjukkan pada gambar 1 dan gambar 2. Nilai pH terendah 1,4 dengan pH awal 8 didapat pada konsentrasi lumpur 1% dengan waktu proses 72 jam dan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ 5 gr/liter. Pada kondisi tanpa penambahan $Fe_2(SO_4)_3$, nilai pH menurun secara perlahan. Setelah penambahan $Fe_2(SO_4)_3$, nilai pH menurun secara drastis dan kemudian menjadi stabil. Semakin lama waktu proses dan semakin banyak penambahan $Fe_2(SO_4)_3$, maka nilai pH semakin menurun. Hal ini terjadi karena besi hidrat menghasilkan asam dan ion kompleks besi hidroksida, seperti pada persamaan reaksi 1.



Gambar 1. Pengaruh penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ terhadap nilai pH dengan konsentrasi lumpur 1%

Akibahnya, pH lumpur menurun dengan cepat karena adanya asidifikasi lumpur yang menghasilkan asam melalui hidrolisis besi sulfat hidrat.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi lumpur terhadap nilai pH dengan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ 5 gram/liter

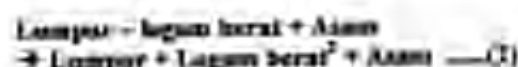
Konsentrasi lumpur mempengaruhi nilai pH karena adanya pengaruh kapasitas buffer dalam lumpur. Salah satu komposisi lumpur adalah kandungan alkalinitas yang tinggi. Berdasarkan prinsip dasar proses pencernaan lumpur, bahan organik dihidrolisis oleh enzim ekstraseluler mikroorganisme pada proses tersebut. Bahan organik terlarut yang terbentuk selama hidrolisis kemudian dimetabolisasikan oleh bakteri fakultatif dan anaerobik untuk fermentasi asam. Produk akhir fermentasi asam dioksidasi menjadi gas-gas dan sel bakteri baru. Salah satu gas yang paling

dominan adalah CO_2 (25% - 45%). Beberapa gas CO_2 bereaksi dengan air yang terkandung dalam lumpur membentuk bikarbonat. Adanya bikarbonat menyebabkan alkalinitas yang tinggi pada lumpur. Bikarbonat merupakan kapasitas buffer dalam lumpur. Peningkatan konsentrasi lumpur dapat menaikkan kapasitas buffer lumpur (Ito, 2000). Dengan tingginya buffer lumpur, maka semakin banyak penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ yang diperlukan untuk mengubah nilai pH. Oleh karena itu konsentrasi lumpur yang tinggi memerlukan penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ yang banyak untuk menurunkan nilai pH. Konsentrasi lumpur yang rendah dengan penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ yang banyak dapat memberikan penurunan nilai pH yang lebih besar.

3.2 Pengaruh Penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dan Konsentrasi Lumpur Terhadap Persen Penyisihan Cu

Hasil penelitian yang menunjukkan pengaruh penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dan konsentrasi lumpur terhadap persen penyisihan Cu ditunjukkan pada gambar 3 dan gambar 4. Persen penyisihan Cu tertinggi mencapai 77% pada konsentrasi lumpur 1% dengan waktu proses 72 jam dan penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 5 gram/liter. Pada kondisi tanpa penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, persen penyisihan Cu mengalami kenaikan sedikit dan tidak signifikan. Setelah penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, persen penyisihan Cu naik secara drastis dan kemudian menjadi stabil.

Salah satu cara untuk melepaskan logam berat dari lumpur, yaitu dengan menurunkan nilai pH. Penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dapat menghasilkan asam dan ion kompleks ferri hidroksida, seperti dijelaskan pada point bagian V.1. Asam mampu melarutkan logam berat jika kelarutan garam-garam logam tersebut sangat rendah. Hal ini terjadi karena adanya perubahan pelepasan dan asam melalui solubilisasi logam berat (Styllianou, M.A., et al, 2007), seperti pada persamaan reaksi 2.



Dengan adanya penambahan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Cu menjadi larut dan keberadaannya dalam lumpur menjadi berkurang.

Salah satu cara untuk melepaskan logam berat dari lumpur, yaitu dengan meningkatkan kondisi potensial oksidasi-reduksi dengan penambahan bahan pengoksidasi dan aerasi untuk oksidasi. Aerasi membantu oksidasi logam berat yang tidak dapat larut menjadi bentuk yang teroksidasi sehingga akan terlarut pada pH rendah. Dalam penelitian ini, penyisihan efektif logam berat Cu terjadi karena adanya oksidasi kandungan logam berat oleh besi ferri. Besi ferri merupakan reagen pengoksidasi kandungan logam berat dalam lumpur sedangkan pengadukan sebagai aerasi. Pengaruh reagen pengoksidasi dengan adanya oksidasi sulfida oleh besi ferri, seperti pada persamaan reaksi 3.



Pengaruh oksidasi aktif adanya aerasi dari proses pengadukan, seperti pada persamaan reaksi 4.



Konsentrasi lumpur yang tinggi memiliki kapasitas buffer yang tinggi pada pH yang rendah merupakan kondisi yang dapat melarutkan logam berat. Karena kapasitas buffer yang tinggi, maka diperlukan penambahan reagen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ yang lebih banyak untuk menurunkan pH sehingga logam berat dapat terlarut. Penyisihan efektif logam berat Cu terjadi karena adanya oksidasi kandungan logam berat oleh besi ferri. Besi ferri merupakan reagen pengoksidasi kandungan logam berat dalam lumpur.



Gambar 3. Pengaruh penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ terhadap persentase penyisihan Cu dengan konsentrasi lumpur 1%

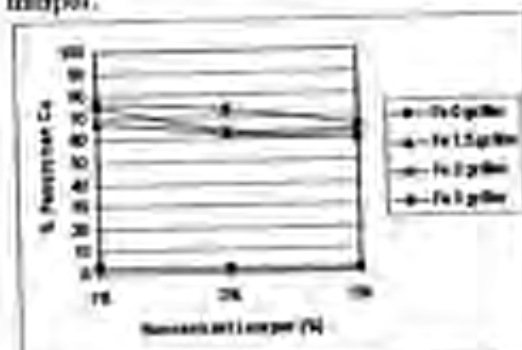
Penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ dapat menghasilkan asam dan ion kompleks ferri hidroksida. Asam mampu melarutkan logam berat jika kelarutan garam-garam logam tersebut sangat rendah. Cu memiliki tingkat kelarutan logam yang rendah pada pH diatas 6. Dengan adanya penambahan $Fe_2(SO_4)_3$, Cu menjadi larut dan keberadaannya dalam lumpur menjadi berkurang.

Penambahan reagen pengoksidasi $Fe_2(SO_4)_3$ sebesar 1,5 gram/liter mampu menyisihkan logam berat dalam lumpur yang konsentrasinya 1%, dengan nilai pH turun dibawah 3 dan penyisihan mencapai lebih dari 66% atau mencapai 68% setelah waktu proses 3 hari. Pada konsentrasi lumpur yang tinggi diperlukan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ yang lebih banyak. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa konsentrasi lumpur 5% memerlukan $Fe_2(SO_4)_3$ sejumlah 5 gram/liter sehingga nilai pH turun dibawah 3 dan penyisihan mencapai 66% setelah waktu proses 3 hari. Hal ini merupakan penjelasan gambar 3.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi lumpur terhadap persentase penyisihan Cu pada penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ 5 gram/liter

Berdasarkan hasil penelitian dan penjelasan dengan mengacu pada tinjauan pustaka yang menunjang, maka dapat disimpulkan bahwa untuk menyisihkan logam berat dalam lumpur diperlukan bahan pengoksidasi $Fe_2(SO_4)_3$. Reagen pengoksidasi $Fe_2(SO_4)_3$ jika bereaksi dengan air akan terhidrolisis sehingga menghasilkan ion H^+ . Ion H^+ menimbulkan asidifikasi logam berat. Pada kondisi asam mengakibatkan solubilisasi logam berat. Oleh karena itu logam berat tereliminasi dari lumpur.



Gambar 5. Hubungan antara penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ dan konsentrasi lumpur terhadap persentase penyisihan Cu setelah waktu proses 3 hari

5. KESIMPULAN

1. Setelah penambahan $Fe_2(SO_4)_3$, nilai pH menurun karena adanya asidifikasi lumpur. Ferri hidrat menghasilkan asam melalui hidrolisa ferri sulfat hidrat dan ion kompleks ferri hidroksida.
2. Konsentrasi lumpur mempengaruhi nilai pH karena adanya pengaruh kapasitas buffer dalam lumpur. Konsentrasi lumpur yang tinggi memerlukan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ yang banyak untuk menurunkan nilai pH. Konsentrasi lumpur yang rendah dengan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ yang banyak dapat memberikan penurunan nilai pH yang lebih besar.

3. Nilai pH terendah mencapai 1,4 dengan pH awal 8 didapat pada konsentrasi lumpur 1% dengan waktu proses 72 jam dan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ 5 gram/liter.
4. Semakin banyak penambahan $Fe_2(SO_4)_3$, maka persen penyisihan Cu semakin meningkat. Penyisihan efektif logam berat Cu terjadi karena adanya oksidasi kandungan logam berat oleh besi ferri dan pengaruh oksidasi akibat adanya aerasi dari proses pengadukan.
5. Konsentrasi lumpur secara tidak langsung mempengaruhi solubilitasi logam berat sehingga secara tidak langsung konsentrasi lumpur mempengaruhi persen penyisihan Cu.
6. Persen penyisihan Cu tertinggi mencapai 77% dengan penambahan $Fe_2(SO_4)_3$ 5 gram/liter dengan waktu proses 72 jam dan konsentrasi lumpur 1%.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

kepada Direktorat P2M Ditjen Dikti Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai penelitian ini dengan nomor 0817.29/2.7/PM/2007

DAFTAR PUSTAKA

- APHA (American Public Health Association), 1995, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 18th ed., APHA, AWWA, WEF, Washington DC, USA.
- Bayks, S.E.J., Olapenberg M., van den Hoop M.A.G.T. and Lach J.P.G., 2000, "The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfidrich freshwater sediments using a sequential extraction procedure", *Journal of Environmental Monitoring* 2: 23-27.
- Drogn, P., Mercier, G., Blais, J.F., 2005, "Bioproduction of ferric sulfate used during heavy metals removal from sewage sludge", *J. Environ. Qual.* 34:816-824.
- Gilbert O., Pablo J., Corina J.L. and Ayora C., 2002, "Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: from laboratory to full-scale experiment", In: Summer School: The Sulfur Cycle in Environmental Biotechnology: Options for Sulfur and Heavy Metal Removal (Rotterdam, May 12-17, 2002. Wageningen, the Netherlands.
- Ito A., Uemura, T., Aizawa, 1997, "Effect of biological leaching on removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge", *Proc. of 6th IAWQ Asia-Pacific regional conference*, pp 495-502.
- Jiménez B., Barrón J.A., Méndez J.A. and Díaz J. (2003). *Sustainable sludge management in developing countries*. In: *Biosolids 2003-Wastewater Sludge as a Resource*. June 23-25, 2003. Trondheim, Norway.
- Lombardi, A.T., and Gracia, Jr., O., 2003. "Biological leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in an anaerobic sewage sludge effluents by *Thiobacillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning", *Water Research* 35: 3191 - 3202.
- Marchionello M.M., Finning H., Lam N.T.P. and Rulkosa W.H., 2002, "Heavy metals extraction from anaerobically digested sludge", *Water Science and Technology* 46(10): 1-8.
- McBean, E.A., Rovers, P.A., Fargnoli, G.J., 1995, "Solid waste engineering and sludge", Prentice Hall, PTR, New Jersey, USA.
- Metcalf and Eddy., 2003, "Wastewater engineering, treatment, and reuse". Fourth Edition. Ed. by Tchobanoglous G., Burton F.L. and Stetzel H.D., McGraw-Hill, New York.
- Primley, A.J., 2001, "Report on sewage sludge treatment and disposal - environmental problems and research