

PENGEMBANGAN PROSES OKSIDASI TINGKAT LANJUT MENGUNAKAN FOTOKATALIS TiO_2 DENGAN PENAMBAHAN H_2O_2 UNTUK PENGOLAHAN LIMBAH CAIR INDUSTRI PERTAMBANGAN BATUBARA

Marhaini^{1*}, Hendra satria wibowo¹

¹Program studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Palembang
Jl. Jendral Ahmad Yani, 13 Ulu, Palembang, Telp. (0711)510820, Fax. (0711)519408

*Penulis korespondensi

Abstrak

Pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh methylen blue dapat mengganggu kesehatan lingkungan. Proses pengolahan limbah methylen blue diteliti dengan menggunakan proses elektrokoagulasi. Proses elektrokoagulasi menggunakan reaktor batch dengan volume 1 liter dengan voltase 12 volt dan 5 A dan jarak antar plat adalah 2 cm. Elektroda yang digunakan adalah besi dan aluminium dengan konfigurasi Fe-Fe (katoda) Al-Al (anoda), Fe (katoda) Al-Al-Al (anoda), Fe-Fe-Fe (katoda) Al (anoda), Al-Al (katoda) Al-Al (anoda), dan Fe-Fe (katoda) Fe-Fe (anoda). Hasil penelitian menunjukkan bahwa konfigurasi Fe Al-Al-Al menghasilkan laju penurunan konsentrasi methylen blue lebih tinggi dibandingkan dengan susunan konfigurasi elektroda yang lain. Kinetika elektrokoagulasi menunjukkan bahwa laju penurunan konsentrasi methylen blue berlangsung pada orde 2.

Keyword : elektrokoagulasi, elektroda, methylen blue

PENDAHULUAN

Pertambangan batubara merupakan salah satu sumber devisa negara yang saat ini mendapat perhatian khusus. Aspek perbatubaraan adalah memanfaatkan energi seoptimal, seefisien dan seekonomis mungkin. Namun kegiatan pertambangan batubara ditanah air tentunya memiliki dampak bagi makhluk hidup dan lingkungan sekitarnya, baik itu bersifat positif maupun negatif. Secara umum dampak positif yang dihasilkan adalah disamping sebagai pendapatan daerah dan terbukanya lapangan kerja baru daerah tempat dilakukannya penambangan. Disisi lain dampak negatif dari penambangan batubara adalah terganggunya lingkungan area penambangan yang dapat disebabkan pembukaan lahan untuk tambang dan terbentuknya *air asam tambang* (AAT). Selain itu dihasilkan juga air limbah yang berasal dari *coal processing plant* (CPP) yaitu hasil dari pembersihan *crusher* batubara. Dimana proses pengiriman batubara kekonsumen, batubara yang berasal dari tambang sebelum masuk ke angkutan

dilakukan penghancuran/*crushing* menjadi ukuran kecil. Proses penghancuran tersebut sebelum batubara masuk ke *crusher* batubara tersebut disiram dengan air, yang bertujuan untuk mengurangi debu yang dihasilkan. Air limpasan dari *crusher* inilah yang berpotensi merusak lingkungan karena melarutkan partikel-partikel mengandung B3 dan terbawa ke badan air sungai sehingga air menjadi tercemar dan dapat mengganggu kesehatan masyarakat yang menggunakan air tersebut maupun biota air yang ada didalamnya, baik secara langsung karena tingkat keasaman yang tinggi maupun karena peningkatan kandungan logam di dalam air (air yang bersifat asam mudah melarutkan logam-logam).

Semakin berkembang dan ketatnya peraturan serta kesadaran terhadap kelestarian lingkungan masyarakat saat ini, mengharuskan pihak industri mencari upaya yang selalu lebih efektif dan efisien untuk mengolah air limbah. Kewajiban ini salah satunya juga untuk mendukung sistem pembangunan berkelanjutan yang terdiri dari

3 aspek utama yaitu; sosial, ekonomi dan lingkungan. Komitmen dari industri PT. BA terus meningkatkan pengelolaan lingkungan melalui pengolahan air limbah yaitu dengan menggunakan pengolahan air limbah (IPAL) dan Minimasi Pemisah Air Limbah (MPAL). Upaya penyempurnaan pengolahan air limbah telah dilakukan dengan menggunakan larutan kapur. Metode pemisahan ini memiliki keterbatasan, diantaranya tidak dapat mengurangi kualitas air limbah pengolahan atau pencucian batubara seperti pH, Residu tersuspensi, Besi (Fe) dan Mangan (Mn) dibawah baku mutu Berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 113 tahun 2003 dan SK Gubernur Selatan No. 18 tahun 2005. Sedangkan menurut Liang Li dan Yan Liu (2009), proses pengolahan limbah secara biologis (mikroba) tidak akan berlangsung secara maksimal atau terganggu apabila pada limbah ditemukan senyawa kimia yang beracun (toxic) sehingga akan mempengaruhi dari unit pengolahan limbah. Bertitik tolak dari uraian diatas, maka peneliti tertarik untuk melakukan penelitian mengenai pengolahan air limbah batubara dilakukan secara kimia. Teknologi yang diterapkan berbasis teknologi secara kimia adalah Advanced Oxidation Process (AOP) atau oksidasi tingkat lanjut yang merupakan teknologi pengolahan air limbah dengan prinsip oksidasi tingkat lanjut menggunakan oksidator kuat dengan menggunakan fotokatalis TiO_2-N dan penambahan H_2O_2 . Proses oksidasi tingkat lanjut ini dapat digunakan sebagai alternatif pengolahan air limbah batubara yang cukup ekonomis. Proses ini mampu menghemat tempat, sederhana, waktu pengolahan dan reaksi relatif cepat serta reaksi mudah diaplikasikan dan dikontrol. Beberapa oksidator kuat seperti hidrogen peroksida (H_2O_2) relatif murah dan mudah diperoleh serta dapat dimanfaatkan sebagai pengoksidasi pada proses oksidasi tingkat lanjut. Hidrogen peroksida merupakan oksidator yang cukup aman terkait dengan bentukan akhir setelah proses dimana akan terpecah menjadi H_2 dan O_2 (Munanto, 2006). Hidrogen peroksida

mudah sekali terdekomposisi menjadi oksigen dan air. Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi dekomposisi hidrogen peroksida ialah suhu dan pH (Strukul, 1992).

FUNDAMENTAL PENELITIAN

A. Air Asam Tambang

Air asam tambang (ATT) dihasilkan di atau dalam sisa batuan, tailing, dinding pit tambang terbuka dan tambang bawah tanah. Mineral sulfida seperti pirit teroksidasi dan hadir di air dan udara melalui oksigen yang menghasilkan air asam tambang melalui proses kimia dan biokimia. Oksidasi mineral sulfida dapat dideskripsikan dengan persamaan Morin and Hutt, 1997, dengan langkah pertama terjadinya oksidasi langsung dari pirit (FeS_2) oleh oksigen yang menghasilkan sulfat (SO_4^{2-}), ferrous iron (Fe^{2+}) dan keasaman (H^+).

Ketika potens penetral kurang dari potensial pembentuk asam, air asam tambang akan terjadi dan diperlukan pengukuran yang akurat dan tindakan mitigasi. Beberapa tahun terakhir, beberapa teknik telah diajukan untuk membatasi dampak air asam tambang terhadap lingkungan. Salah satu pendekatan yang dikembangkan untuk mengontrol produksi air asam tambang dari tailing dan batuan sisa adalah dengan mengeliminasi atau menghilangkan satu atau lebih dari 3 komponen utama reaksi oksidasi yaitu : oksigen, air dan mineral sulfida. Beberapa metode yang dikembangkan adalah :

1. Ekstraksi sulfida

Kehadiran mineral sulfida adalah esensi utama pembentuk air asam tambang. Air asam tambang dapat dikontro dengan melakukan ekstraksi mineral sulfida sehingga membatasi pembentuk air asam tambang di lingkungan. *Recovery* atau penyimpangan mineral sulfida yang diperlukan tergantung kepada jumlah mneral penetral. Teknik yang berbeda dapat digunakan untuk memisahkan sulfida dari tailing (Bussiere, 1998). Metode kontrol seperti ini secara umm sangat

aplikatif untuk pertambangan yang sedang beroperasi.

2). Hambatan oksigen/ *oxygen barriers*

Oksigen merupakan salah satu komponen kunci terhadap pembentukan air asam tambang. Membatasi kemampuan oksigen bereaksi pada batuan sisa adalah salah satu teknik yang paling sering digunakan untuk mengontrol air asam tambang, terutama ada daerah lembab (MEN, 2008). Pendekatan yang berbeda dapat digunakan untuk menghambat oksigen dengan cara menempatkan pelindung air dan mengatur elevasi air tanah.

B. Pengolahan Air Asam Tambang

Metode Successive Alkalinity Producing System (SAPS)

Successive Alkalinity Producing System (SAPS) merupakan salah satu metode pengolahan pasif air asam tambang yang terdiri atas lapisan bahan organik dan batu kapur. Keduanya disusun vertikal dengan ketebalan tertentu. Air asam tambang yang diolah akan mengalir secara vertikal ke dalam sistem berdasarkan tekanan gravitasi hidrolis.

Pada sistem SAPS terdapat dua proses utama yang menyebabkan terjadinya peningkatan pH dan reduksi logam, yakni larutnya batu kapur dan reduksi sulfat secara biologis. Kedua proses ini menghasilkan alkalinitas dalam bentuk bikarbonat sebagai senyawa penetral.

Lapisan bahan organik yang umum digunakan adalah komposisi produk organik sisa yang biasanya dari industri perkembangbiakan jamur yang disebut dengan *Spent Mushroom Substrat* (SMS). SMS ini mengandung nutrient dan penyedia sumber karbon (Newcombe, 2009). Media SMS ini sangat kaya jenis mikrobiologi di dalamnya, tinggi kandungan organiknya tetapi rendah konsentrasi material esensi nutrient untuk tumbuhan.

Serbuk gergaji yang terdapat dalam komposisi SMS berfungsi sebagai penyedia nutrisi bagi jamur. Sebelumnya digunakan sebagai media, biasanya serbuk kayu harus dikompos terlebih dahulu agar bisa terurai

menjadi senyawa yang lebih sederhana agar mudah dicerna oleh jamur. Proses pengomposan berlangsung 1 – 2 hari menggunakan plastik atau terpal. Alternatif bahan yang digunakan untuk mengganti serbuk kayu adalah berbagai macam ampas, misalnya ampas kopi ampas kertas, ampas tebu dan ampas teh. Dedak atau bekatul berfungsi sebagai substrat dan penghasil kalori untuk pertumbuhan jamur (Chazali dan pratiwi, 2010).

Aspek desain SAPS yang harus diperhatikan adalah temperatur antara 40°C dan terendah 1°C, dengan reduksi sulfat sebesar 20% (Gusek *et al*, 2002), tipikal reduksi sulfat antara 200 - 600 mmol/m³/hari, rekomendasi adalah 300 mmol/m³/hari untuk desain SAPS (Wildman *et al*, 1994). Studi yang dilakukan oleh Thomas *et al*, 2006, menyatakan bahwa logam seperti Fe, Al, Cu, Zn dan Ni dapat terakumulasi dalam substrat sepanjang waktu, walaupun fase akumulasi berubah terhadap *loading rate* dan waktu. Dengan ketebalan batu kapur 1 m dan diameter 1,3 – 1,9 cm dapat menghasilkan paling sedikit 100 mg/L alkalinitas untuk periode 10 tahun. Menurut Neulita (2009), efisiensi pengolahan secara pasif air asam tambang dengan bioreaktor, dalam hal ini SMS dan batu kapur dapat menaikkan pH dari 2,9 – 5,7 menjadi pH 6 dan mereduksi logam 60 – 82% untuk logam Fe, dan 99,9% untuk logam Cd, Ni dan Zn dengan *hydraulic retention times* (HRTs) atau waktu kontak 7,3 dan 10 hari.

Metodologi Penelitian

METODELOGI PENELITIAN

Fotokatalis TiO₂ dalam Menghilangkan Logam Fe dan Hg

0,02 gram TiO₂, ditambahkan 20 ml larutan air limbah batubara, dimasukkan ke reaktor UV light 10 watt 220 volt, diaduk selama 1 jam dengan kecepatan 60 rpm.

Campuran hasil pengujian dipisahkan dengan sentrifuge yang berbentuk filtrat.

Pengaruh penambahan H₂O₂ 30% terhadap degradasi air limbah batubara

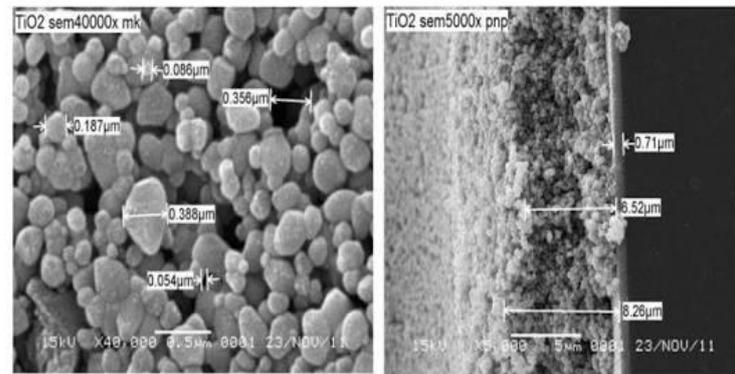
Air limbah industri batubara 10 mg/L sebanyak 25 mL ditambahkan fotokatalis

TiO₂ sebanyak 0,08 gr, selanjutnya ditambahkan masing-masing 0; 0,25; 0,5; 0,75 dan 1,0 mL H₂O₂ 30 %. Dimasukkan ke reaktor UV ligh 10 watt, diaduk selama 1 jam dengan kecepatan 60 rpm. Campuran hasil pengujian dipisahkan dengan sentrifuge yang berbentuk filtrat.

PEMBAHASAN

A. Fotokatalisis TiO₂

Reaktor fotokatalisis memiliki 3 syarat utama yaitu sumber cahaya, senyawa target dan katalis (Edi, 2011 *dalam* Jayadi). Cahaya tersebut terbagi atas tiga yaitu UV-A (320-400 nm), UV-B (270-320 nm), UV-C (150-300 nm). Dengan adanya pengaruh dari panjang gelombang terhadap besarnya energi yang dihasilkan, cahaya UV mempunyai kemampuan untuk menghilangkan polutan didalam air (Kopecky, 1992). Pada penelitian ini, proses fotokatalisis dilakukan dalam reaktor tertutup yang terdiri atas 3 lampu UV (masing-masing 10 watt). Jarak antara lampu UV dan air limbah adalah 8 cm.. Kecepatan pengadukan sebesar 60 rpm. Selain itu, dinding reaktor dilapisi dengan aluminium foil sebagai reflektor yang membuat cahaya memantul kearah air limbah. Beaker glass 100 ml dijadikan sebagai wadah untuk air limbah yang diaduk dengan heat stirrer. Kemudian, katalis TiO₂ dapat bekerja dalam proses fotokatalis pada suhu kamar dengan bantuan sinar UV sambil diaduk. Pada Gambar 1. menunjukkan gambar SEM sampel TiO₂ dengan ukuran partikel dan pori umumnya lebih kecil dari 10 μ m dan luas permukaan 80-200m²/g. Sampel juga mengandung sejumlah jaringan partikel yang membentuk struktur nanopori material TiO₂.



Gambar 1. Uji SEM TiO₂

B. Fotokatalis TiO₂ dalam Menghilangkan Kadar Logam Fe dan Hg

Limbah cair batubara mengandung logam berat dikarenakan air yang bersifat asam mudah melarutkan logam yang bersifat racun seperti Besi (Fe) dan Raksa (Hg). Limbah cair industri batubara pada penelitian ini diambil dari PT. Bukit Asam yang berlokasi di Tanjung Enim.

Tabel 1. Fotokatalis TiO₂ dalam Menghilangkan Kadar Logam Fe dan Hg

Sampel Awal			TiO ₂ 0,02gr	Sampel Akhir		
pH	Fe (mg/L)	Hg (mg/L)		pH	Fe (mg/L)	Hg (mg/L)
5	2,2	0,0003		5	2	0,00027

Fotokatalis menggunakan TiO₂ dengan penyinaran UV dan pengadukan selama 1 jam dengan kecepatan 60 rpm menunjukkan penurunan kadar Fe dan Hg dalam 20ml air limbah batubara. Tabel 1. menunjukkan bahwa radiasi UV dapat menurunkan kadar logam Fe dan Hg sebesar 10% dengan katalis TiO₂ selama 1 jam pengadukan dengan kecepatan 60 rpm. Hal ini berkaitan dengan luas permukaan dari TiO₂, semakin asam atau basa maka ukuran partikel akan semakin kecil, yang berarti luas permukaannya semakin besar dan menyebabkan terjadinya absorpsi dalam air limbah, hal ini ditunjukkan oleh penelitian (Andayani dan Bagyo, 2011).

C. Pengaruh TiO₂ dengan Penambahan H₂O₂ (30%) dalam Mendegradasi Air Limbah Batubara

Pengaruh fotokatalis TiO₂ dengan penambahan H₂O₂ terhadap penurunan logam Fe dan Hg dalam 25 ml air limbah batubara dapat dilihat pada Tabel 2. Fotokatalis dilakukan dengan reaktor UV dengan pengadukan selama 1 jam pada kecepatan 60 rpm. H₂O₂ ini dimaksudkan untuk menghasilkan radikal hidroksil sehingga proses penyisihan polutan dalam limbah lebih efisien.

Pemilihan radikal OH yang berperan sebagai oksidator kuat, adalah karena spesies aktif ini memiliki potensial oksidasi relatif paling tinggi, yaitu sekitar 2.8 V. Potensial oksidasi radikal OH lebih besar dari ozon (2.07 V). Potensial oksidasi yang besar ini dapat membuat radikal OH sangat mudah mengoksidasi senyawa-senyawa reduktor lain yang ada di sekitarnya hal ini ditunjukkan oleh penelitian (Ruppert and

Bauer, 1994, Andreozzi *et al.*, 2000).

Tabel 2. Pengaruh TiO₂ 0,08gr dengan Penambahan H₂O₂ (30%) dalam Mendegradasi Air Limbah Batubara

Sampel Awal (25ml)			H ₂ O ₂ (30%) ml	Sampel Akhir		
pH	Fe	Hg		pH	Fe	Hg
5	2,2	0,0003	0,25	5	1,19	0,00022
			0,5	6	1,16	0,00017
			0,75	7	1,12	0,00012
			1	7	1,08	0,00007

Penambahan H₂O₂ (30%) terhadap TiO₂ akan meningkatkan aktivitas fotokatalis yang cukup signifikan dibandingkan dengan TiO₂ saja. Pada Tabel 2. pH optimum yang dihasilkan yaitu pH 7 pada konsentrasi H₂O₂ 0,75 dan 1,0. Ini dikarenakan oksidator H₂O₂ akan terpecah menjadi H₂ dan O₂ dan mudah sekali terdekomposisi menjadi oksigen dan air. H₂O₂ sebagai oksidator dengan katalis TiO₂ dan radiasi sinar UV menunjukkan penurunan kadar Fe dengan konsentrasi H₂O₂ 0,25ml sebesar 45%, 0,5ml sebesar 47%, 0,75 sebesar 49% dan 1ml sebesar 50%. Penurunan kadar Hg dengan konsentrasi

H₂O₂ 0,25ml sebesar 26%, 0,5ml sebesar 43%, 0,75ml sebesar 60%, dan 1ml sebesar 76%. Ini dikarenakan gabungan atau kombinasi dari beberapa proses seperti, hydrogen peroksida (H₂O₂), radiasi sinar UV, dan titaniumoksida (TiO₂-*photocatalyst*) yang difokuskan untuk dapat menghasilkan radikal hidroksil (dapat ditulis sebagai °OH atau OH•) sebagai sumber oksidator kuat sekaligus akselerator proses penyisihan kontaminan (polutan) dalam limbah, baik dalam bentuk fasa cair maupun fasa gas, hal ini ditunjukkan oleh penelitian (Slamet, Syakur R dan Danumulyo W. 2003).

Penurunan kadar Fe dalam air limbah, dimana H₂O₂ sebagai oksidator dengan katalis TiO₂ dan radiasi sinar UV menunjukkan penurunan kadar Fe. Penurunan kadar Fe yang signifikan terjadi pada konsentrasi H₂O₂ 1mL, ini dikarenakan gabungan atau kombinasi dari beberapa proses seperti, hydrogen peroksida (H₂O₂), radiasi sinar UV, dan titaniumoksida (TiO₂-*photocatalyst*) yang difokuskan untuk dapat menghasilkan radikal hidroksil (dapat ditulis sebagai °OH atau OH•) sebagai sumber oksidator kuat sekaligus akselerator proses penyisihan kontaminan (polutan) dalam limbah, baik dalam bentuk fasa cair maupun fasa gas, hal ini ditunjukkan dalam penelitian (Slamet, Syakur R dan Danumulyo W. 2003).

Penurunan kadar Hg yang signifikan, karena H₂O₂ sebagai oksidator dengan katalis TiO₂ dan radiasi sinar UV sehingga dapat terjadi penurunan kadar Hg. Ini dikarenakan gabungan atau kombinasi dari beberapa proses seperti, hydrogen peroksida (H₂O₂), radiasi sinar UV, dan titaniumoksida (TiO₂-*photocatalyst*) yang difokuskan untuk dapat menghasilkan radikal hidroksil (dapat ditulis sebagai °OH atau OH•) sebagai sumber oksidator kuat sekaligus akselerator proses penyisihan kontaminan (polutan) dalam limbah, baik dalam bentuk fasa cair maupun fasa gas, hal ini ditunjukkan oleh penelitian (Slamet, Syakur R dan Danumulyo W. 2003).

Kenaikan pH, semakin besar konsentrasi H₂O₂ akan semakin menaikkan pH. pH

optimum yang dihasilkan yaitu pH 7 pada konsentrasi H_2O_2 0,75 dan 1,0. Ini dikarenakan oksidator H_2O_2 akan terpecah menjadi H_2 dan O_2 dan mudah sekali terdekomposisi menjadi oksigen dan air (Strukul, 1992).

Ion logam bermuatan positif (+) sedangkan permukaan partikel TiO_2 juga bermuatan positif (+). Pada percobaan ini yang berperan pada peningkatan aktifitas fotokatalis adalah jumlah radikal hidroksil yang dihasilkan dari sistem. Semakin banyak radikal hidroksil maka fotodegradasi air limbah akan semakin meningkat pula.

KESIMPULAN

Proses fotokatalis TiO_2 dengan penambahan H_2O_2 selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 60 rpm mampu menurunkan logam Fe dan Hg. Penurunan terbaik terjadi pada proses fotokatalis TiO_2 dengan penambahan H_2O_2 dengan konsentrasi 1mL.

DAFTAR PUSTAKA

- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. and Sanchirico, R. (2000), Advanced Oxidation Processes For the Treatment of Mineral Oil-Contaminated Wastewaters, *Water Res.*, 34, 620 - 628.
- Chazali, S. dan P. S. Pratiwi. 2010. Usaha Jamur Tiram Skala Rumah Tangga. Penebar Swadaya. Jakarta.
- Gusek, J. J., and T.R. Wildeman, 2002. "Passive Treatment of Aluminum-Bearing Acid Rock Drainage," Proceedings of the 23rd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, West Virginia, April 16-17.
- Sony Fajar Jayadi, Lia Destiant, Berlian Sitorus, 2014. Pembuatan reaktor fotokatalis dan aplikasinya untuk degradasi bahan organik air gambut menggunakan katalis TiO_2 , JKK, Tahun 2014, Volume 3(3), halaman 55-58 ISSN 2303-1077
- Kopecky, J., 1992, *Organic Photochemistry : A Visual Approach*, USA-VCH Pub, Inc.
- Liang Li and Yan Liu, 2009 Ammonia Removal in Electrochemical Oxidation: Mechanism and Pseudo-kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, p 1010-1016.
- Munanto, G. 2006. Pengolahan Limbah cair Painting Industri, Furniture dengan Metode Oksidasi Fenton. Jurusan Teknik Lingkungan ITS, Surabaya.
- Ruppert, G. and Bauer, R. (1994), UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the PhotoFenton Reaction-Comparison of Advanced Oxidation Processes For Wastewater Treatment, *Chemosphere*, 28, 1447-1454.
- Slamet, Syakur, R. dan Danumulyo, W. 2003. *Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) Dengan Fotokatalis TiO₂*. Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia
- Strukul G. 1992. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. The Netherlands: Kluwer