

Imobilisasi Tembaga (Cu) dan Netralisasi Aktivitas Ion Hidrogen (pH) pada Limbah Cair Industri Peleburan Emas Dengan Batu Gamping (Limestone)

(Copper (Cu) Immobilization and Hydrogen Ion Activity (pH) Neutralization from Wastewater of the Gold Molten Industry Using Limestone)

Onny Setiani^{*)}, Mursid^{*)}, Yusniar Hanani^{*)}, Budiyo^{*)}

ABSTRACT

The objectives of this research were to determine the effectiveness of limestones in neutralizing hydrogen ion activity (pH), immobilizing copper (Cu) and to implement a waste water treatment process from the gold molten industry using a cost-effective method to prevent the environment contamination from hazardous wastes.

Before implementing technology, a preliminary study was done to determine a simple and cost effective method to neutralize pH, immobilize and sedimentation of Copper (Cu) using limestones (CaCO₃). The results of laboratory examination in preliminary study showed that limestones may decrease the concentration of Cu from 23,070 mg/L to 0.711 mg/L, TDS from 30,302 mg/L to 18,289 mg/L and neutralize pH from 1.0-3.0 to 7.0. This research demonstrate that limestones may provide a cost effective method to immobilize Cu and neutralize contaminated wastewater of the gold molten industry. Since the technology is very simple, it is suggested to be used by home scale or small industry to protect the environment from toxic waste pollution.

Keywords: Immobilization, Neutralization, Copper, waste water

Pendahuluan

Industri peleburan emas di Desa Waru Kidul, Kecamatan Wiradesa, Pekalongan merupakan industri kecil yang potensial dari segi ekonomis. Industri tersebut merupakan industri peleburan logam mulia emas (Au) menjadi emas murni batangan 24 Karat. Dalam proses produksinya selain menggunakan logam Au sebagai bahan baku produk yang utama, digunakan pula campuran bermacam-macam bahan-bahan kimia yang beracun dan berbahaya (B3). Bahan yang digunakan dalam industri peleburan emas tersebut adalah Au dalam bentuk perhiasan, Perak (Ag) sebagai bahan campuran untuk menurunkan titik lebur logam Au, bubuk pijar atau bubuk mesiu untuk pengelasan dan penggunaan larutan asam kuat Aqua Regia (larutan HCl dan HNO₃) sebagai bahan pengikat emas dalam proses pembakaran untuk menghasilkan emas murni 24 karat (Soim, W, 1970). Pada proses

pendaur-ulangan bahan sisa, digunakan logam tembaga (Cu) dalam bentuk pelat-pelat untuk mengendapkan dan memisahkan perak (Ag) menjadi endapan-endapan perak oksida dalam proses rafinasi listrik. Dalam industri ini sebagian besar Ag yang digunakan sudah didaur ulang sebagai bahan baku produk untuk proses selanjutnya melalui suatu proses rafinasi listrik. Namun demikian, sebagian besar logam Cu yang digunakan pada proses pendaurulangan Ag, dan zat kimia lainnya yang ditambahkan hanya berdasarkan kira-kira sebagai limbah cair langsung dibuang ke saluran pembuangan air di sekitarnya tanpa melalui pengolahan terlebih dahulu. Industri peleburan emas merupakan industri yang potensial secara ekonomis, namun bila tidak ditunjang dengan pengolahan limbah cair yang baik akan mencemari lingkungan sekitarnya dan menyebabkan degradasi lingkungan.

Dengan adanya model pengolahan limbah cair secara sederhana dengan

*) Staf Pengajar Bagian Kesehatan Lingkungan FKM UNDIP

fisibilitas yang tinggi diharapkan masyarakat industri peleburan emas dapat menggunakan metoda yang ditawarkan, sehingga pencemaran lingkungan dapat dihindarkan. Pada pengolahan limbah cair untuk industri peleburan emas disini, dilakukan proses fisika dan kimia untuk menetralkan keasaman (pH) dan imobilisasi logam tembaga (Cu) untuk mengelola limbah cair yang tidak berbahaya bagi lingkungan di daerah tersebut. Disamping itu diharapkan potensi ekonomi produk dapat ditingkatkan dengan pemanfaatan kembali limbah cair menjadi bahan baku produksi. Limbah yang masih mengandung logam berat Cu dalam jumlah yang besar serta bahan kimia lainnya dapat mencemari badan air dan lingkungan sekitarnya, termasuk bahayanya bila mencemari air tanah di daerah tersebut (Nebel, B.J. 1990 ; Basset, W.H. 1993). Dalam upaya pengendalian pencemaran lingkungan dan melindungi kesehatan masyarakat yang tinggal di sekitarnya, perlu dilakukan suatu proses pengolahan air limbah pada industri tersebut.

Tembaga (Cu) merupakan elemen logam yang banyak terdapat sebagai lapisan kerak bumi dengan jumlah kira-kira 0,01%. Logam Cu berwarna merah muda, lunak dapat ditempa dan liat, melebur pada suhu 1038 derajat Celcius. Di alam terdapat dalam bentuk murni atau dalam bentuk biji sulfid seperti CuS (*copper sulfide*), Cu_2S (*chalcocite*), CuFeS_2 (*chalcopyrite*), Cu_3FeS_4 (*bornite*), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (*malachite*). Logam Cu banyak digunakan untuk pembuatan peralatan listrik.

Logam Cu mempunyai sifat tidak mudah larut dalam asam klorida atau asam sulfat encer. Asam Nitrat dengan kepekatan sedang juga dapat melarutkan tembaga. Logam Cu tersebut mudah larut dalam larutan asam nitrat pekat, asam sulfat pekat yang dipanaskan dan *Aqua Regia* (HCl dan HNO_3) (Gesner, G.H, 1980 ; Chang, R, 1998).

Logam Cu merupakan logam yang penting tubuh dalam jumlah sekitar 30-80 $\mu\text{g/kg}$ berat badan. Dalam tubuh Cu terdapat dalam konsentrasi yang tinggi dalam hati, ginjal, otak dan otot. Logam Cu merupakan elemen yang penting untuk tubuh, akan tetapi konsentrasi yang tinggi dalam tubuh akan menyebabkan kerusakan ginjal yang berat pada bayi. Sedangkan Cu dalam konsentrasi yang tinggi (lebih dari 100 mg Cu/L) menyebabkan iritasi gastrointestinal seperti muntah, nyeri lambung, rasa terbakar pada daerah epigastrium dan diare (Zens, C, 1994).

Disamping itu proses produksi yang menggunakan bahan baku asam kuat HCl dan HNO_3 dalam jumlah yang cukup banyak setiap kali produksi dapat menyebabkan kerusakan pada ekosistem perairan di sekitarnya dan berbahaya bagi lingkungan sekitarnya (Newson, M, 1992).

Limestone atau batu gamping merupakan suatu bahan kimia yang banyak terdapat di seluruh dunia sebagai salah satu kandungan dari kerak bumi. Batu gamping tersebut terdeposit dalam berbagai ukuran dan tingkat kemurnian yang bervariasi. Proses pembentukan batu gamping berasal dari ekstraksi garam kalsium dari bentuk awal batuan akibat adanya efek erosi dari cuaca dan korosi oleh asam. Kandungan bahan kimia batu gamping terdiri dari kalsium karbonat atau CaCO_3 dengan berat molekul 100.09 dan ada pula yang mengandung magnesium karbonat sebagai kapur, marmer, argonit dan kalsit (Gates, T, 1990).

Sifat fisika dan kimia batu gamping bervariasi tergantung pada asal deposit, struktur mikroskopis dan kemurniannya. Batu gamping merupakan suatu kristal yang sebagian besar berwarna putih, pada umumnya mengandung bahan karbon yang membuat warna bayangan keabu-abuan. Ukuran kristal batu gamping bertambah sesuai dengan jumlah kristalisasi ulang yang terjadi pada saat pembentukan deposit. Batu gamping dengan komposisi CaCO_3 memiliki ukuran grain 2-5 μ , sedangkan batu gamping padat (*dense limestones*) berukuran antara 5-250 μ , sedangkan untuk jenis marmer (*marbles*) dan *calcite spar* berukuran antara 250 μ -1000 μ . Porositas batu gamping menurun sesuai dengan peningkatan tingkat kristalisasi ulang. Untuk kapur memiliki porositas 10-20%, batu gamping padat dengan kristalisasi 1-10%, *limestones* padat 1-10%, untuk *calcite spar* <1%. Densitas dari batu gamping dalam bentuk kapur 2.1-2.5 g/cm³. Berdasarkan kegunaannya limestone ini terdapat dalam bentuk bermacam-macam, antara lain *Quick Lime* atau gamping aktif yang dihasilkan dari limestone yang dipanaskan dengan suhu 900° C melalui proses kalsinasi, *Hydrated Lime* yang banyak digunakan untuk proses pengolahan air limbah dengan cara menetralkan limbah asam dan mengendapkan beberapa logam. Kelarutan dari *calcite* dalam air suling yang mengandung kadar CO_2 setara dengan kadar CO_2 di atmosfer, lebih tinggi daripada dalam air suling tanpa kandungan CO_2 . Kalsium karbonat bereaksi dengan asam melepaskan

Imobilisasi Tembaga

CO₂ dan panas. Batu gamping banyak digunakan untuk konstruksi bangunan, kapur, pertanian, peternakan, dalam netralisasi asam dan mengendapkan logam dalam limbah industri serta dalam *Flue Gas Desulfurization* untuk menghilangkan SO₂.

Bahan dan Cara Kerja

Metoda yang digunakan adalah metoda pengolahan limbah cair secara fisik yaitu dengan prinsip pengendapan (sedimentasi) dan kimia untuk netralisasi pH dari limbah cair yang bersifat asam dan untuk pengikatan atau mobilisasi Cu dengan penambahan batu gamping atau limestone (Metcalf, E, 1973).

Di dalam pengolahan ini dilakukan beberapa tahap pengolahan limbah cair (Suess, J.M) :

1. Penelitian awal untuk melihat efektifitas netralisasi keasaman dan imobilisasi logam Cu dengan menggunakan tiga jenis rasio volume batu gamping yaitu 0.01 (1%), 0.05 (5%) dan 0.1 (10%) dengan replikasi 5 kali untuk tiap jenis rasio volume batu gamping.
2. Pemeriksaan laboratorium sampel air limbah sebelum pengolahan (pre-treatment).
Parameter yang diperiksa adalah Kadar tembaga (Cu), *Total Dissolved Solid* (TDS) dan derajat keasaman (pH).
3. Pengolahan (*treatment*) limbah cair industri peleburan emas dengan batu

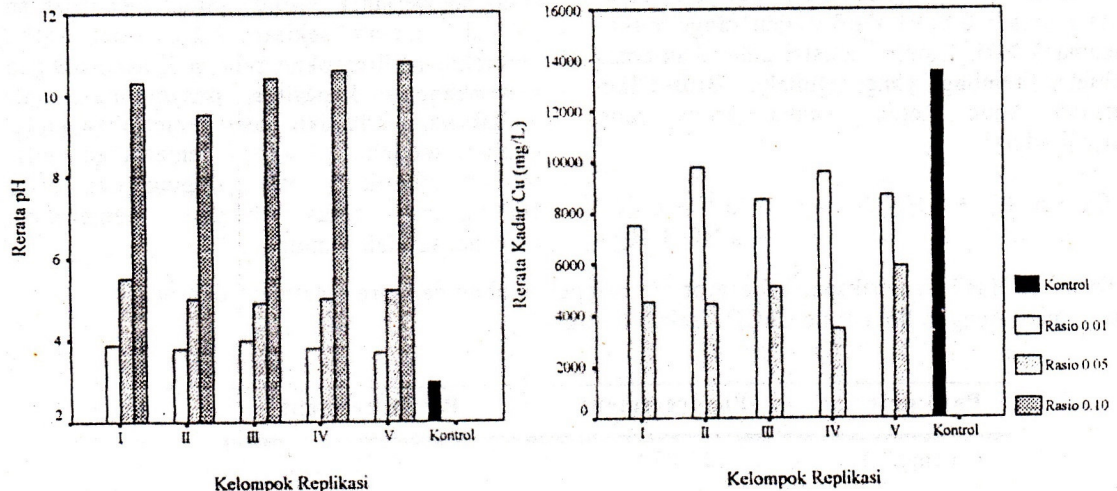
gamping (*limestone*) untuk imobilisasi Cu dan netralisasi keasaman (pH).

Metoda pengolahan limbah cair yang digunakan disini adalah metoda pengolahan dengan cara fisika yaitu prinsip pengendapan (sedimentasi) dan proses kimia dengan penambahan bahan kimia batu gamping (*limestone*) untuk menetralkan keasaman dan mengikat atau imobilisasi logam Cu.

Hasil Dan Pembahasan Efektivitas Menetralkan Keasaman dan Imobilisasi Cu

Pada penelitian awal untuk melihat efektifitas menetralkan keasaman dan imobilisasi logam Cu didapatkan hasil sebagai berikut : pH terukur 3.0 dan kadar Cu sebelum perlakuan adalah 13,570.0 mg/l. setelah perlakuan dengan rasio pemberian batu gamping 0.01, 0.05 dan 0.10 bagian air limbah, terjadi kenaikan pH dan penurunan konsentrasi Cu (gambar 1).

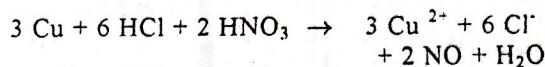
Efektivitas menetralkan keasaman (pH) limbah cair industri peleburan emas ternyata bervariasi tergantung dari konsentrasi batu gamping yang ditambahkan. Semakin tinggi rasio pemberian batu gamping peningkatan pH air yang terjadi semakin tinggi pula. Rata-rata peningkatan pH limbah cair pada penambahan batu gamping rasio 0.01 adalah 0.84, rasio 0.05 adalah 2.06 dan



Gambar 1. Rerata pH dan Konsentrasi Cu (mg/L) pada Limbah Cair Industri Peleburan Emas setelah diberi perlakuan dengan batu gamping dengan rasio 0.01 ; 0.05, 0.10 volume air limbah dan kontrol selama 3 hari. Kadar Cu (mg/L) pada Rasio 0.10 tidak tampak pada gambar oleh karena konsentrasi yang sangat rendah, yaitu pada kelompok I=0.7110, II=1.0610, III=0.6940, IV=1.0005 dan V=0.8790.

dengan rasio 0.10 terjadi kenaikan pH rata-rata sekitar 7.32. Pada penelitian ini, kenaikan pH pada penambahan batu gamping sebesar 0.10 menunjukkan kenaikan pH yang sangat mencolok, sehingga di dalam implementasi model pengolahan limbah cair dilakukan modifikasi rasio penambahan batu gamping untuk mendapatkan pH sekitar 7-8. Perbedaan pH limbah cair yang merupakan tingkat keasaman atau kebebasan pada penelitian untuk implementasi model limbah cair disini dilakukan dengan pH berkisar antara 7 sampai 8 dengan rasio penambahan batu gamping sekitar 0.06-0.07, oleh karena peningkatan pH yang terlalu tinggi menyebabkan limbah cair yang bersifat terlalu basa dan pengendapan batu gamping yang terlalu tebal, walaupun kecepatan sedimentasi atau pengendapan dan pengikatan logam Cu dipercepat hanya dalam waktu 3 hari. Sedangkan pemberian batu gamping dengan rasio sekitar 0.06 - 0.07 dapat mengikat logam Cu dan menjernihkan air setelah hari ke 5 dengan penjernihan air yang maksimal setelah 2 minggu.

Pada penelitian pendahuluan yang dilakukan, penurunan konsentrasi Cu dengan pemberian batu gamping pada limbah cair dengan rasio 0.01 menjadi rata-rata sebesar 8835.0 mg/l, sedangkan dengan pemberian batu gamping dengan rasio 0.05, dapat menurunkan konsentrasi Cu menjadi rata-rata sebesar 4741.0 mg/l. Penambahan batu gamping dengan rasio 0.10 terjadi penurunan konsentrasi Cu yang sangat tinggi yaitu rata-rata menjadi 0.8691 mg/l dalam range waktu selama 3 hari. Dalam industri peleburan emas tersebut, tembaga yang digunakan larut dalam larutan Aqua Regia. Reaksi kimia yang terjadi adalah :

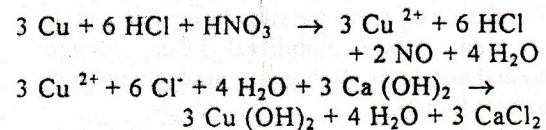


Tabel 1. Hasil pemeriksaan laboratorium sampel limbah cair pre-treatment dan post-treatment dengan limestone/CaCO₃ selama 5 hari

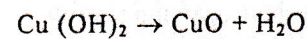
Parameter	Pre treatment	Post treatment
Cu (mg/L)	23,070.0	0.711
TDS (mg/L)	30,302.0	18,289.0
pH	3.0	7.0

Berdasarkan hasil pengamatan endapan tersebut berwarna biru muda untuk lapisan yang paling bawah, kemudian di atasnya terbentuk endapan yang sangat halus berwarna putih dan hitam. Limbah cair yang semula bersifat sangat asam, dengan penambahan batu gamping dalam bentuk *hydrated lime* / Ca(OH)₂ akan ternetralisir dan logam Cu akan mengendap.

Hal ini dapat dilihat pada reaksi :



Endapan hitam CuO terjadi karena endapan Cu (OH)₂ berubah menjadi tembaga II Oksida (hitam) oleh proses dehidratasi, dengan reaksi sebagai berikut :



Hasil pemeriksaan laboratorium sampel limbah cair dengan parameter kadar Tembaga (Cu), Merkuri (Hg), *Total Dissolved Solid* (TDS) dan derajat keasaman (pH) ditampilkan pada tabel 1.

Implementasi model pengelolaan limbah cair industri peleburan emas.

Pada tahap ini, limbah cair dikelola dengan pemberian limestones/CaCO₃ dengan rasio pemberian 0.06-0.07 untuk mendapatkan pH air limbah sekitar 7.0. Lama waktu penjernihan ditetapkan selama 5 hari, dengan pertimbangan kapasitas penampungan air limbah yang ada dan hasil penjernihan mulai tampak setelah hari ke 3. Penjernihan mulai setelah diberikan batu gamping dan akan berlangsung terus hingga penjernihan maximal setelah 2 minggu.

Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat dirumuskan pada penelitian ini adalah proses netralisasi limbah yang bersifat asam kuat dan mengandung bahan-bahan terlarut dan logam Cu dalam konsentrasi yang tinggi dapat dikelola dengan menggunakan batuan alam batu gamping (limestone) dengan perbandingan rasio volume 0.06-0.07 dengan lama waktu sekitar 5 hari untuk menurunkan konsentrasi bahan terlarut dan Cu hingga sekitar 90-99.9% dan dapat menetralkan pH untuk menghindari kerusakan lingkungan sekitar dari pencemaran oleh limbah dan juga untuk meningkatkan potensi ekonomi nilai produk.

Saran

Saran yang dapat dikemukakan pada penelitian ini :

- Sebagai model, proses pengelolaan ini masih dapat dikembangkan untuk berbagai jenis batu gamping untuk menentukan efektivitas yang paling maksimal dalam menurunkan konsentrasi logam Cu dan logam lainnya dalam air limbah industri peleburan emas serta untuk mengetahui mekanisme utama pengikatan logam.
- Penelitian dapat dikembangkan untuk meneliti kemampuan berbagai batuan alam untuk menurunkan konsentrasi logam-logam berat dalam limbah cair industri.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan banyak terima kasih kepada karyawan industri peleburan emas di Desa Waru Kidul, Kecamatan Wiradesa, Kabupaten Pekalongan yang telah memberikan ijin untuk dijadikan sebagai tempat penelitian. Saudara Guswani, SKM sebagai teknisi laboratorium. Penelitian

didanai oleh Program Vucer dan Penerapan IPTEKS oleh proyek Pengembangan Pusat Studi Lingkungan (PP-PSL) Jakarta.

Daftar Pustaka

1. Basset, W.H. 1993. Clay's Handbook of Environmental Health, 6th ed, Chapman & Hall, Lomdon.
2. Chang, R and Wayne, T. 1998. The Top Fifty Industrial Chemicals, 1st ed, Random House, New York.
3. Gesner, H.G. 1980. Condensed Chemical Dictionary, 10th ed. Van Nostrand Renhal Co, New York.
4. Gates, T. 1990. Lime and Limestone, In : Ullaman's Encyclopedia at Industrial Chemistry, Vol 15, VCH, 1990.
5. Metcalf, E. 1973. Waste Water Engineering Treatment and Reuse, 3rd ed, Civil Engineering Series.
6. Nebel, B.J. 1990. Environmental Science. The Way the World Works, 3rd ed. Prentice Hall Inc, New Jersey.
7. Newson, M. 1992. Managing the Human Impact of the Natural Environment. Patterns and Processes, Belhaven Press, New York.
8. Soim, W. 1970. Rogers Inorganic Pharmaceutical Chemistry, 7th ed, Philadelphia.
9. Suess, J.M. 1982. Examination of Water for Pollution Control. 1st ed, Vol 2, World Health Organization, Pergamon Press Ltd, Copenhagen.
10. Zens, C. 1994. Occupational Medicine, 3rd ed. Mosby Year Book, Missouri.