

PROFIL KELARUTAN LIMBAH MINYAK BERAT AKIBAT PENAMBAHAN BAHAN PENCAMPUR

The Solubility Profile of Heavy Oil Waste Resulted by Mixing Agent Addition

**Charlena¹⁾, Iswandi Anas²⁾, Zainal Alim Mas'ud¹⁾, Ahmad Syahreja¹⁾,
Niken Dyah Wanodyanti¹⁾**

¹⁾ Departemen Kimia FMIPA IPB, Gedung Fakultas Peternakan Jl. Agatis Kampus IPB Darmaga Bogor 16880

²⁾ Departemen Ilmu Tanah dan Sumberdaya Lahan, Fakultas Pertanian, Jl Meranti Kampus IPB Darmaga Bogor 16880

ABSTRACT

Heavy Oil Waste (HOW) is one of the most important petroleum waste. In the recent years, many contamination of soil or water by HOW have been reported. Bioremediation is one of the alternative technology to clean the HOW contaminated soil since it is environmentally friendly, effective, efficient and low cost. The contaminated soil is diluted in water to form bioslurry. However, the solubility of HOW in water is very low. To increase HOW solubility in water, addition of four mixing agents were tested namely: Sodium Tripolyphosphate (STPP), Carboxymethyl cellulose (CMC), quartz sand and pumice stone. The main characteristics of HOW were solid TPH was 17.2%, water content was 1.96% and Cu and Hg content was 1.49 ppm and 3.33 ppb, respectively. The parameters determined were turbidity, solid TPH, liquid TPH pH and COD. The results showed that (1) the highest turbidity was in the STPP addition; (2) the lowest solid TPH was in the addition of pumice stone; (3) the highest liquid TPH was in the STPP addition; (4) the pH varied from 3.6 to 7.9; (5) the highest COD was in the addition of STPP. From these results it can be concluded that the best mixing agent to increase the solubility of HOW in soil slurry was STPP.

Keywords: heavy oil waste (HOW), mixing agents, solubility of HOW

PENDAHULUAN

Minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui yang penting di Indonesia. Minyak bumi sebagai sumber energi banyak dimanfaatkan berbagai industri. Penambangan minyak bumi dan industri minyak bumi selain memberikan nilai positif bagi perekonomian negara juga menimbulkan efek negatif bagi lingkungan. Efek negatif yang ditimbulkan berupa limbah. Limbah minyak bumi dapat berupa tumpahan, cecceran, atau buangan dari minyak bumi maupun produk-produknya, minyak bekas pakai, minyak apkir dan minyak yang terkandung dalam limbah dari suatu kegiatan industri maupun rumah tangga (Udiharto, 1996). Salah satu limbah yang dihasilkan berbentuk cairan kental berwarna hitam pekat yaitu limbah minyak berat atau *Heavy Oil Waste (HOW)*.

Adanya limbah minyak berat dapat mencemari lingkungan karena merupakan limbah minyak bumi yang mengandung hidrokarbon aromatik dan berantai panjang yang sangat berbahaya bagi lingkungan sekitarnya. Meningkatnya frekuensi pencemaran akan mengancam kebersihan lingkungan. Bila hal ini tidak ditanggulangi, pada waktu singkat laju pencemaran akan tidak terkendali.

Penanggulangan pencemaran dari penambangan minyak bumi dapat dilakukan secara fisik, kimia, atau

biologi. Penanggulangan secara fisik dan kimia membutuhkan waktu relatif singkat, tetapi metode ini menyebabkan permasalahan lingkungan lainnya seperti pembakaran dan penimbunan (*landfilling*). Penanggulangan secara biologi merupakan salah satu alternatif teknologi ramah lingkungan, efektif, efisien, dan ekonomis.

Proses bioremediasi dengan *bioslurry* adalah salah satu cara untuk meremediasi limbah minyak berat dari lingkungan, dimana pada teknik ini limbah minyak berat harus didispersi terlebih dahulu ke dalam air sehingga bakteri dapat mendegradasi. Akan tetapi karena limbah minyak berat sulit larut dalam air maka diperlukan bahan pencampur untuk mempermudah dispersi ke dalam air. Biodegradasi limbah minyak berat di lingkungan air terjadi pada bagian antarmuka lapisan air dan limbah minyak bumi berat. Biodegradasi akan lebih cepat terjadi bila limbah minyak berat berada dalam bentuk terdispersi di dalam air. Kondisi ini akan memudahkan bakteri untuk mendegradasi. Dalam penelitian ini digunakan bahan pendispersi Sodium Tripolifosfat (STPP), Karboksimetil Selulosa (CMC), pasir kuarsa dan batu apung.

Penelitian ini bertujuan membuat kondisi limbah minyak berat tidak lengket dan mudah terdispersi dalam air dengan penambahan bahan pencampur.

BAHAN DAN METODE

Sampel *Heavy Oil Waste* (HOW) yang telah dikeringudarkan selama 2 hari, digiling, dan ditetapkan *Total Petroleum Hydrocarbon* (TPH) padat awal. Kadar air dengan metoda gravimetri, dan kadar logam dengan metoda spektrofotometri. Campuran sampel HOW, air dan bahan pencampur dianalisis kadar TPH padat dan TPH cair, kekeruhan dengan turbidimeter, pH dengan indikator pH universal dan kadar COD.

Pengukuran TPH Padat (US EPA 1998)

Nilai TPH diukur menggunakan metode gravimetri. 10 gram sampel dioven pada suhu 40°C selama 10 menit dan dibungkus dengan kertas saring. Timbel yang telah dibuat tersebut dimasukkan dalam sokslet dan diekstrak dengan pelarut n-heksana selama 4 jam. Ekstrak yang diperoleh dihilangkan airnya dengan Na₂SO₄ anhidrat kemudian dihilangkan lemak/grease dengan silika gel. Ekstrak yang diperoleh kemudian dipekatkan dengan rotavapor hingga kering. Labu yang telah kering dipanaskan dalam oven pada suhu 70°C selama 10 menit kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

$$\% \text{TPH (g g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{bobot minyak}}{\text{bobot sampel awal}} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

Pengukuran TPH Cair (US EPA 1999)

Padatan atau cairan HOW sebanyak 50 ml dimasukkan ke dalam Erlenmeyer ditambah 50 ml heksana. Kemudian dikocok dalam corong pisah selama 1 jam dan diambil fase organiknya. Fase organik ditambah Na₂SO₄ anhidrat. Erlenmeyer dan batu didih sebelumnya ditimbang dan fase organik dan Na₂SO₄ anhidrat disaring dan dimasukkan ke dalam Erlenmeyer yang sudah ditimbang. Kemudian diuapkan dan dipanaskan ke dalam oven ±1 jam. Setelah itu didinginkan dalam desikator ±30 menit dan ditimbang (minyak dan lemak). Selanjutnya, minyak dan lemak ditambah 50 ml heksana dan silika gel berlebih, sebelumnya Erlenmeyer dan batu didih ditimbang. Sampel minyak, lemak, heksana dan silika gel disaring dan dimasukkan ke dalam Erlenmeyer yang sudah ditimbang. Kemudian diuapkan dan dipanaskan ke dalam oven ±1 jam. Setelah itu didinginkan dalam desikator ±30 menit dan ditimbang (minyak).

$$\% \text{TPH (g mL}^{-1}\text{)} = \frac{\text{bobot minyak (g)}}{\text{volume sampel (ml)}} \times 100\% \dots\dots(2)$$

Kadar COD (SNI 2004)

Sampel dipipet sebanyak 10 ml ke dalam Erlenmeyer, ditambah 0.2 gram HgSO₄ dan beberapa batu didih. Kemudian ditambah 5 ml K₂Cr₂O₇ 0.25 N dan 15 ml pereaksi asam sulfat-perak sulfat perlahan-lahan sambil didinginkan dalam air pendingin. Erlenmeyer dihubungkan dengan refluks di atas *hot plate* selama 2 jam dan didinginkan. Setelah itu didinginkan dan dibilas dengan

akuades hingga volume ±70 ml. Kemudian didinginkan sampai temperatur kamar dan ditambah 3 tetes indikator ferroin. Setelah itu dititrasi dengan FAS 0.1 N sampai berwarna merah kecoklatan. Blanko dikerjakan sama seperti sampel dan hanya berisi akuades.

$$\text{COD (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{Vblanko}-\text{Vsampel}) \times \text{NFAS} \times 8000 \times \text{fp}}{\text{Vsampel}} \dots\dots(3)$$

Prosedur Penambahan Air dan Bahan Pencampur

Prosedur penambahan air dan bahan pencampur dilakukan dengan 2 (dua) kali ulangan.

Penambahan Sodium Tripolifosfat (STPP)

Melalui rasio C:N:P (120:10:1) dihitung perbandingan HOW dan STPP. Perbandingan yang diperoleh 11:1. HOW sebanyak 533 gram dan STPP sebanyak 47 gram dicampur, kemudian dimasukkan ke dalam ember plastik ditambah air sebanyak 2 liter dan diaduk beberapa menit. Setelah itu dihitung TPH padat, TPH cair, kekeruhan, pH dan COD.

Penambahan Karboksimetil Selulosa (CMC)

Perbandingan yang diperoleh 22:1. HOW sebanyak 555 gram dan CMC sebanyak 25 gram dicampur, dimasukkan ke dalam ember plastik dan ditambah air sebanyak 2 liter dan diaduk beberapa menit. Setelah itu dihitung TPH padat, TPH cair, kekeruhan, pH dan COD.

Penambahan Pasir Kuarsa

Perbandingan HOW dan pasir kuarsa 8:1. HOW sebanyak 516 gram dan pasir kuarsa 64 gram dicampur, kemudian dimasukkan ke dalam ember plastik ditambah air sebanyak 2 liter dan diaduk beberapa menit. Setelah itu dihitung TPH padat, TPH cair, kekeruhan, pH dan COD.

Penambahan Batu Apung

Batu apung dihaluskan terlebih dahulu. Perbandingan HOW dan batu apung 5:1. HOW sebanyak 483 gram dan batu apung 97 gram dicampur, kemudian dimasukkan ke dalam ember plastik ditambah air sebanyak 2 liter dan diaduk beberapa menit. Setelah itu dihitung TPH padat, TPH cair, kekeruhan, pH dan COD.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pencirian Awal Limbah Minyak Berat

Pengukuran TPH padat awal diperoleh hasil sebesar 17.2%. Hasil pengukuran tersebut digunakan sebagai parameter awal dan untuk menentukan bahan pencampur limbah minyak berat yang diperlukan.

Rerata kadar air yang diperoleh sebesar 1.96%. Artinya terdapat 1.96 gram air di dalam 100 gram sampel limbah minyak berat. Penentuan kadar air limbah minyak berat ini awalnya untuk mengetahui pencirian awal limbah,

dengan pencirian awal ini dapat dijadikan rujukan untuk pengembangan penelitian selanjutnya.

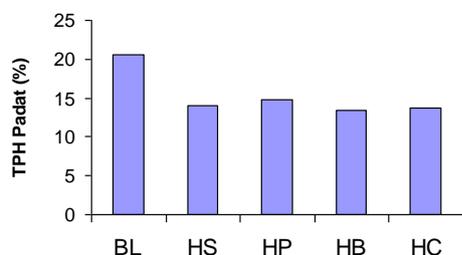
Penentuan kadar logam digunakan untuk mengetahui seberapa banyak logam berat yang terkandung di dalamnya. Jika melebihi ambang maka diperlukan perlakuan untuk mengurangi kandungan logam berat. Kandungan logam berat yang melebihi ambang akan mengganggu proses bioremediasi. Adanya kandungan logam berat baik dalam lumpur minyak dan medium hasil bioremediasi akan mempengaruhi penguraian bahan organik, karena akan menghambat kerja enzim glukosidase, fosfatase, populasi mikroorganisme serta aktivitas enzim lainnya (Rossiana, 2007). Sampel limbah minyak berat diduga memiliki kandungan logam Pb, Cu, dan Hg. Setelah dianalisis kandungan yang terdapat di dalam sampel limbah minyak berat adalah Cu sebesar 1.49 ppm, Hg sebesar 3.33 ppb, dan Pb diperoleh hasil yang negatif.

Pengaruh Penambahan Air dan Bahan Pencampur

Pengukuran TPH Padat

Parameter yang digunakan dalam proses biodegradasi limbah minyak bumi adalah *Total Petroleum Hydrocarbon* (TPH). TPH menggambarkan jumlah hidrokarbon dengan berbagai macam panjang rantainya tanpa melihat jenisnya yaitu alisiklik, aromatik atau alifatik.

Menurut Kepmen LH No. 128 tahun 2003, TPH awal sebelum proses bioremediasi adalah tidak lebih dari 15%, sedangkan nilai hasil akhir pengolahannya 10000 mg kg⁻¹ atau 1%.



BL= Blanko, HS=STTP, HP=Pasir Kuarsa, HB=Batu Apung, HC=CMC

Gambar 1. Pengaruh bahan pencampur terhadap kadar TPH padat dalam sampel

Berdasarkan Gambar 1 di atas terlihat terjadi penurunan dibandingkan dengan blanko. Hal ini memperlihatkan bahwa adanya pengaruh bahan pencampur terhadap penurunan kadar TPH padat. Penurunan TPH padat diharapkan dapat meningkatkan TPH cair, dengan meningkatnya TPH cair akan memudahkan bakteri mendegradasi limbah minyak berat. TPH padat terkecil diperoleh pada limbah minyak berat dan batu apung (HB) yaitu sebesar 13.5%. Hal ini disebabkan karena batu apung mempunyai pori-pori dan memiliki kemampuan sebagai adsorben secara fisik, sehingga ada sebagian minyak yang terperangkap di dalamnya. Perbandingan dengan TPH padat antara bahan pencampur CMC dan batu apung tidak terlalu

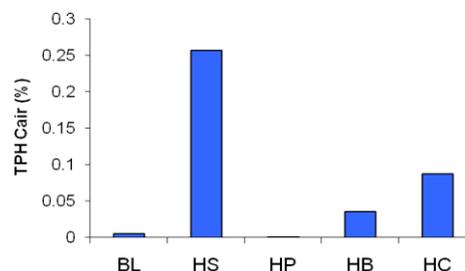
jauh, karena CMC yang terdiri atas selulosa juga memiliki kemampuan sebagai adsorben (Chaplin, 2006).

Campuran sampel limbah minyak berat dan STPP (HS) juga mengalami penurunan kadar TPH padatnya dibandingkan blanko, namun hasilnya tidak paling rendah sebesar 14.0%. Pada parameter yang lain STPP terbukti sebagai pendispersi yang baik dengan nilai TPH cair yang tinggi sebesar 0.26%, COD yang tinggi sebesar 759 mg L⁻¹, dan kekeruhan yang tinggi sebesar 452 NTU. Hal ini dapat disebabkan karena tidak semua minyak dapat terdispersi dalam air, karena limbah minyak berat (HOW) memiliki kadar minyak yang cukup tinggi.

Sampel limbah minyak berat dan pasir kuarsa (HP) mengalami penurunan kadar TPH padatnya dari blanko, kadar TPH padatnya lebih tinggi dibandingkan yang lainnya. Hal ini berhubungan dengan kadar TPH cairnya yang paling rendah. Hal ini disebabkan struktur pasir kuarsa yang berpori sehingga minyak dapat teradsorpsi secara fisik ke dalam pasir kuarsa.

Pengukuran TPH Cair

Parameter TPH Cair dapat dijadikan tolok ukur juga dalam degradasi limbah minyak berat. Adanya penambahan bahan pencampur mengakibatkan partikel limbah minyak berat terdispersi dalam air dan mengeluarkan minyak di dalamnya. Semakin tinggi nilai TPH cair limbah minyak berat menunjukkan semakin terdispersinya limbah minyak berat ke dalam air, yang memudahkan bakteri untuk mendegradasi.



BL= Blanko, HS=STTP, HP=Pasir Kuarsa, HB=Batu Apung, HC=CMC

Gambar 2. Pengaruh bahan pencampur terhadap kadar TPH cair dalam sampel

Berdasarkan Gambar 2 di atas kadar TPH cair mengalami peningkatan dari blanko, tetapi ada sampel yang mengalami penurunan yaitu sampel limbah minyak berat dan pasir kuarsa (HP). Hal ini dapat disebabkan pasir kuarsa yang memiliki sifat sebagai adsorben yang mengadsorpsi secara fisik dengan ikatan van der Waals sehingga lebih banyak minyak yang terjerap di dalam pasir kuarsa dibandingkan minyak yang terdispersi dalam air. Kadar TPH cair tertinggi sebesar 0.26% pada limbah minyak berat dan STPP (HS). Hal ini disebabkan STPP memiliki gugus fosfat yang memiliki kemampuan memecahkan partikel limbah minyak berat dalam air sehingga dapat mendispersikan limbah minyak berat dalam air (Rich, 2003). Limbah yang awalnya berbentuk gumpalan-gumpalan kecil menjadi lunak seperti lumpur

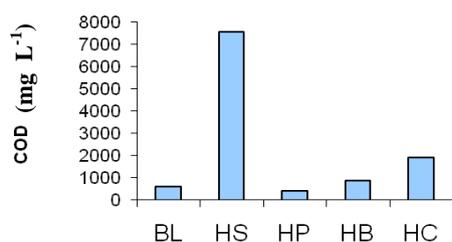
sehingga minyak yang terdapat di dalamnya dapat keluar ke dalam air. Hal ini mempermudah bakteri untuk mendegradasi.

Kadar TPH cair limbah minyak berat dan batu apung (HB) lebih tinggi dari blanko, dengan kadar TPH padat yang rendah akan diperoleh kadar TPH cair yang tinggi, namun hasil TPH cair yang diperoleh tidak terlalu tinggi. Hal ini disebabkan struktur batu apung yang memiliki pori-pori yang dapat mengadsorpsi minyak, sehingga minyak yang keluar ke dalam air tidak banyak.

Kadar TPH cair limbah minyak berat dan CMC (HC) lebih tinggi dari blanko. Hal ini sejalan dengan kadar TPH padat yang menurun dari blanko. Hal ini disebabkan kemampuan CMC untuk mengadsorpsi dan mendispersi.

Kadar COD

Nilai COD menggambarkan jumlah total oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi bahan organik secara kimiawi, baik yang tahan urai secara biologis maupun yang tidak tahan urai secara biologis (APHA, 1992). Kandungan COD besar menunjukkan banyaknya kandungan bahan organik.



BL= Blanko, HS=STTP, HP=Pasir Kuarsa, HB=Batu Apung, HC=CMC

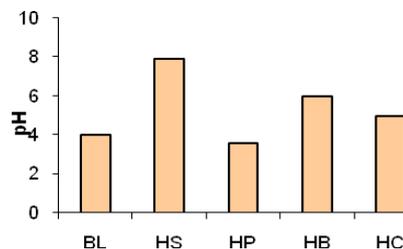
Gambar 3. Pengaruh bahan pencampur terhadap kadar COD dalam sampel

Dalam penelitian ini bahan pencampur yang digunakan STPP dan CMC merupakan bahan organik sehingga kadar COD-nya relatif lebih tinggi dibanding yang lain. Kadar COD tertinggi pada limbah minyak berat dan STPP sebesar 7,592 mg L⁻¹. Faktor besarnya COD dipengaruhi oleh kelarutan. Kelarutan antara limbah minyak bumi berat dan STPP (HS) dilihat dari kekeruhannya, yang secara fisik terlihat paling keruh di antara bahan pencampur lain.

Parameter COD ini digunakan untuk mengetahui boleh atau tidaknya hasil pengelolaan limbah ini langsung dibuang ke lingkungan. Nilai COD yang diperoleh berada di atas ambang batas yang ditentukan oleh Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 3 Tahun 1998 untuk limbah cair yaitu sebesar 100 mg L⁻¹, sehingga perlu adanya perlakuan tambahan untuk menurunkan nilai COD tersebut sehingga dapat langsung dibuang ke lingkungan secara aman.

Pengukuran pH

Parameter pH mempengaruhi pada aplikasi selanjutnya pada bioremediasi. Hal ini disebabkan karena bakteri dapat hidup dan berkembang pada kisaran pH 6 – 9, seperti yang terlihat pada Gambar 4 dibawah ini.



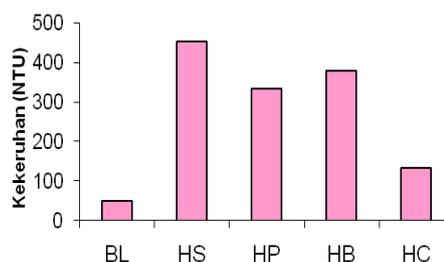
BL= Blanko, HS=STTP, HP=Pasir Kuarsa, HB=Batu Apung, HC=CMC

Gambar 4. Pengaruh bahan pencampur terhadap kadar pH dalam sampel

Berdasarkan Gambar 4 di atas pH yang diperoleh pada kisaran 3.6 - 7.9. Empat bahan pencampur dapat diaplikasikan pada penelitian bioremediasi. Jika pHnya kurang dari kisaran diperlukan penambahan larutan basa agar pHnya meningkat.

Kekeruhan

Kekeruhan merupakan salah satu parameter yang dapat menunjukkan minyak dapat terdispersi ke dalam air. Limbah minyak berat yang terdispersi dalam air menyebabkan kandungan minyak di dalamnya keluar, sehingga TPH cair menjadi meningkat dan memudahkan bakteri untuk mendegradasi.



BL= Blanko, HS=STTP, HP=Pasir Kuarsa, HB=Batu Apung, HC=CMC

Gambar 5. Pengaruh bahan pencampur terhadap kekeruhan sampel

Berdasarkan grafik di atas kekeruhan tertinggi pada limbah minyak berat dan STPP (HS) sebesar 452 NTU. Kekeruhan mempengaruhi kadar COD juga, ketika kekeruhannya tinggi, maka kadar COD-nya juga tinggi. Hal ini dapat dilihat pada sampel limbah minyak berat dan STPP (HS) yang memiliki kekeruhan dan kadar COD tertinggi.

KESIMPULAN

Limbah minyak berat (HOW) mengandung 17.2% TPH, 1.96% air, 1.19 ppm Cu dan 3.33 ppb Hg, sedangkan bahan pencampur terbaik dalam mendispersikan HOW adalah STPP.

DAFTAR PUSTAKA

- [APHA] American Public Health Association 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition. Washington DC: APHA, AWWA & WEF.
- Chaplin, M., 2006. CMC. <http://www.Isbu.ac.uk/water/hypcmc.html> [21 Jun 2009].
- [KLH]. Keputusan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 3 Tahun 1998 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kawasan Industri. Jakarta: Departemen Lingkungan Hidup. <http://www.proxis.com/perundangan/LH/doc/uu/J07-1998-00003.pdf> [21 Jun 2009].
- [KLH]. Keputusan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 128 Tahun 2003 tentang Pengolahan Limbah secara Biologis: Departemen Lingkungan Hidup. <http://www.proxis.com/perundangan/LH/doc/UU/Ke pMLH 28 2003-Biotreat%20Migas.pdf> [21 Jun 2009].
- Rich. 2003. What is STPP??. <http://ths.gardenweb.com/faq/lists/laundry/2003053601018823.html> [24 jun 2009].
- Rosianna. 2007. Fitoremediasi limbah cair dengan eceng gondok (*Eichhornia crassipes* (Mart) Solms) dan limbah padat industri minyak bumi dengan sengon (*Paraserianthes falcataria* L. Nielsen) bermikoriza [laporan penelitian]. Bandung: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjajaran.
- Udiharto M. 1996. Bioremediasi minyak bumi dalam: *Peranan Bioremediasi dalam Pengelolaan Lingkungan. Prosiding Pelatihan dan Lokakarya*, Bogor, 24-28 Jun 1996. hlm 97-105.
- [US EPA] United States Environmental Protection Agency. 1998. Method 1664, Revision A: n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry. Washington DC: U.S.EPA.
- [US EPA] United States Environmental Protection Agency. 1999. Method 9071B, n-Hexane Extractable Material (HEM) for Sludge, Sediment, and, Solid Samples. Washington DC: U.S.EPA.