

F117 - RECOVERY ION Hg²⁺ DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PENAMBANGAN EMAS RAKYAT DENGAN METODE PRESIPITASI SULFIDA

Ilma Fadlilah¹, Agus Prasetya¹, Panut Mulyono¹

¹ Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No.2 Yogyakarta 55281 Telp. 0274-555320
Email: ilma.fadlilah03@gmail.com

Abstrak

Kegiatan penambangan emas rakyat tanpa izin (PETI) dengan menggunakan merkuri (Hg) sebagai pengikat unsur emas disebut proses amalgamasi. Merkuri merupakan logam berat yang bersifat racun. Penggunaan merkuri ini berpotensi menimbulkan pencemaran di lingkungan sekitar, terutama lingkungan perairan. Untuk penanganan logam berat merkuri dalam limbah cair ini, maka diperlukan pengolahan terlebih dahulu. Penelitian ini bertujuan untuk me-recovery ion Hg²⁺ dari limbah cair dengan metode presipitasi sulfida. Penelitian ini mempelajari pengaruh pH terhadap ion Hg yang terendapkan dalam proses presipitasi. Presipitasi dilakukan dengan menggunakan natrium sulfida (Na₂S) 0,3 M sebagai agen presipitan dengan kontrol kecepatan pengadukan cepat 200 rpm selama 3 menit dan dilanjutkan dengan pengadukan lambat 40 rpm selama 30 menit. Larutan sampel didiamkan selama 24 jam untuk mengendapkan presipitat yang terbentuk. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode presipitasi menggunakan larutan Na₂S dapat me-recovery logam berat merkuri. Jumlah endapan optimum sebesar 0,0458 gram dicapai pH 9 untuk sampel limbah cair sebanyak 200 mL dengan persentase removal hingga 99,81 %. Kadar merkuri dapat diturunkan dari 130 ppm menjadi 0,25 ppm.

Kata kunci: merkuri; Natrium Sulfida; pH; presipitasi

Pendahuluan

Kabupaten Wonogiri, Provinsi Jawa Tengah merupakan salah satu pusat penambangan emas rakyat di Indonesia sejak tahun 1993 sampai saat ini. Kegiatan penambangan ini dilakukan secara tradisional dimana proses pengolahannya hanya menggunakan teknik yang sederhana seperti penggunaan merkuri (Hg) sebagai pengikat dan pemisah unsur emas dengan lumpur, pasir dan air dalam proses amalgamasi. Keberadaan merkuri dalam penambangan ini dapat mencemari lingkungan sekitar jika tidak dikelola dengan baik. Pencemaran tersebut terjadi ketika merkuri yang telah digunakan untuk pengolahan emas dibuang bersama air limbah pencucian ke lokasi pembuangan baik di tanah maupun di air sungai. Lingkungan yang tercemar akan mengancam kehidupan flora dan fauna yang ada di sekitarnya, termasuk manusia. Masuknya merkuri dalam tubuh manusia akan menjadi ancaman serius bagi kesehatan terutama penyakit yang diakibatkan oleh logam berat.

Widhiyatna dkk (2006) memaparkan bahwa konsentrasi merkuri dalam *tailing* di Kecamatan Selogiri, Kabupaten Wonogiri yaitu 0,299 ppm – 460 ppm, sedangkan dari data Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air menyebutkan bahwa kriteria mutu air berdasarkan kelas untuk parameter merkuri (Hg) adalah 0,001 mg/L untuk kelas I, 0,002 mg/L untuk kelas II dan III, serta 0,005 mg/L untuk kelas IV. Berdasarkan data tersebut menunjukkan bahwa pencemaran merkuri di sekitar daerah penambangan emas sudah melebihi ambang batas. Oleh karena itu perlu dilakukan sebuah penelitian yang menyediakan teknologi pengolahan limbah merkuri untuk mengatasi masalah tersebut.

Teknologi pengolahan air limbah dapat dilakukan secara proses biologi, kimia dan fisika. Pengolahan ini didasarkan pada karakteristik senyawa yang terkandung dalam air limbah. Pengolahan berdasarkan proses biologi dengan bantuan mikroorganisme sering kali digunakan pada air limbah organik yang mudah terurai. Untuk limbah yang mengandung logam berat seperti limbah pengolahan penambangan emas ini tentu saja pengolahan secara biologi bukan merupakan pilihan pertama. Hal tersebut dikarenakan logam berat yang ada dapat meracuni mikroorganisme yang digunakan (Purwanto, 2005). Pengolahan limbah yang mengandung logam berat dapat dilakukan dengan beberapa metode yaitu presipitasi kimia, adsorpsi, *ion exchange*, *reverse osmosis* maupun ultrafiltrasi (Shafeeq dkk, 2012). Untuk tujuan *recovery* logam merkuri dalam limbah, kombinasi proses kimia-fisika merupakan metode yang paling tepat, yaitu dengan cara presipitasi kimia.

Presipitasi dilakukan dengan cara menaikkan pH yakni dengan penambahan *precipitating agent* sehingga limbah buangan yang mengandung logam berat dapat terendapkan. Menurut Handoko dkk. (2013) metode

presipitasi memiliki beberapa kelebihan yaitu mudah pengoperasiannya, konsentrasi keluaran rendah, membutuhkan biaya yang relatif kecil dan bahan-bahan presipitan yang digunakan juga mudah untuk didapatkan. Sehingga metode presipitasi ini dapat menjadi alternatif penanganan limbah yang terkontaminasi logam merkuri, terutama untuk *recovery* logam berat.

Metode yang umum digunakan dalam presipitasi logam berat ialah hidroksida, karbonat, dan sulfida (Tchobanoglous dkk, 1991). Naim dkk (2010) melakukan penelitian yang membuktikan bahwa efisiensi presipitasi dengan metode sulfida lebih baik daripada metode karbonat dan hidroksida untuk menurunkan kadar logam Cr, Ni dan Zn dalam limbah industri elektroplating. Skants (2012) menambahkan bahwa presipitasi sulfida merupakan metode yang dapat digunakan untuk menghilangkan merkuri anorganik. Berdasarkan hal tersebut, penelitian ini menggunakan Na₂S sebagai agen presipitan karena memiliki kestabilan yang lebih baik (Hagemann dkk., 2014). Pengaruh derajat keasaman (pH) terhadap presipitasi logam berat telah dipelajari oleh Handoko dkk (2013); Sheeja & Selvathy (2014). Hasil dari penelitian *recovery* ion Hg²⁺ dari limbah cair dengan metode presipitasi sulfida diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam upaya memberikan informasi alternatif penanganan logam berat merkuri dalam limbah cair terutama pada industri penambangan emas rakyat.

Metodologi Penelitian

Alat dan bahan

Bahan yang digunakan sebagai limbah cair pertambangan emas rakyat dibuat dari reagen HgCl₂ p.a EMSURE (MERCK). *Precipitating agents* padatan Na₂S teknis diperoleh dari PT. Brataco Chemica, Yogyakarta dan aquades diperoleh dari Laboratorium Konservasi Energi dan Pencegahan Pencemaran (KEPP), Fakultas Teknik UGM Yogyakarta. Sedangkan alat-alat yang digunakan adalah gelas beker 300 mL, gelas beker 500 mL, labu ukur 1000 mL, buret 50 mL, *magnetic stirrer*, pH meter digital, penyaring *buchner*, kertas saring *whatmann* no. 42, neraca analitik, oven dan *mercury analyzer*.

Prosedur kerja

Tahapan penelitian meliputi beberapa tahap antara lain :

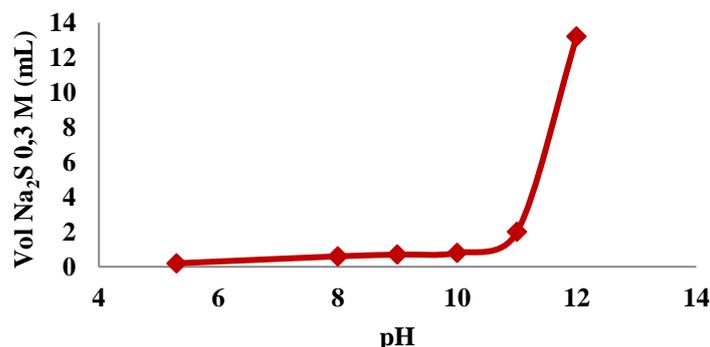
1. Tahap Preparasi & Karakterisasi Larutan Limbah Merkuri Awal
Limbah sintetik dianalisis menggunakan *mercury analyzer* untuk menentukan konsentrasi awal. Sedangkan pH awal larutan sampel diukur menggunakan pH meter.
2. Pembuatan Larutan Na₂S 0,3 M
Larutan Na₂S 0,3 M dibuat dengan cara melarutkan padatan Na₂S teknis sebanyak 23,41 gram dengan aquades dalam labu ukur sampai volume 1000 mL.
3. Tahap Presipitasi
Tahap presipitasi pada penelitian ini mengacu dari penelitian yang dilakukan oleh Marchioretto (2002), dimana presipitasi sulfida dilakukan dengan mengambil 200 mL limbah yang kemudian dimasukkan ke dalam lima buah gelas beker 300 mL. Penambahan larutan Na₂S 0,3M dilakukan diantara pH 5,3 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12. Masing – masing sampel dilakukan pengadukan pengadukan cepat 200 rpm selama 3 menit dengan *magnetic stirrer*, dilanjutkan dengan pengadukan lambat 40 rpm selama 30 menit. Setelah pengadukan selesai, masing-masing sampel ditutup aluminium foil dan diendapkan selama 24 jam. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtrat menggunakan kertas saring *whatmann* no.42 yang kemudian endapan dioven pada suhu 105-110 °C selama 1 jam.
4. Penentuan Massa Endapan HgS
Massa endapan ditentukan secara gravimetri dengan menimbang berat kertas saring sebelum dan sesudah proses penyaringan endapan. Massa endapan dihitung dari selisih berat keduanya.
5. Penentuan % Penghilangan (*Removal*) Kadar Hg
Filtrat hasil presipitasi dianalisis kadar merkurnya menggunakan *Mercury Analyzer* sesuai dengan metode SNI 6989.78 : 2011 di Laboratorium Penelitian dan Pengujian Terpadu (LPPT) Universitas Gadjah Mada. Efisiensi penghilangan kadar merkuri dapat ditentukan dengan rumus :

$$\% \text{ Removal} = \frac{\text{Kadar awal} - \text{Kadar akhir}}{\text{Kadar awal}} \times 100 \% \quad (1)$$

Hasil dan Pembahasan

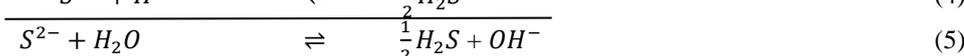
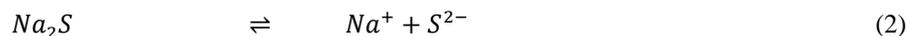
Pengaruh volume Na₂S terhadap pH

Presipitasi sulfida dilakukan dengan menambahkan larutan natrium sulfida (Na₂S) 0,3M ke dalam larutan limbah sintetik merkuri secara bertahap sedikit demi sedikit. Proses pengendapan ion logam Hg dilakukan selama 24 jam. Hubungan antara volume Na₂S yang ditambahkan dengan pH sampel dapat dilihat pada Gambar 1 di bawah ini.



Gambar 1. Pengaruh volume Na₂S terhadap pH larutan sampel

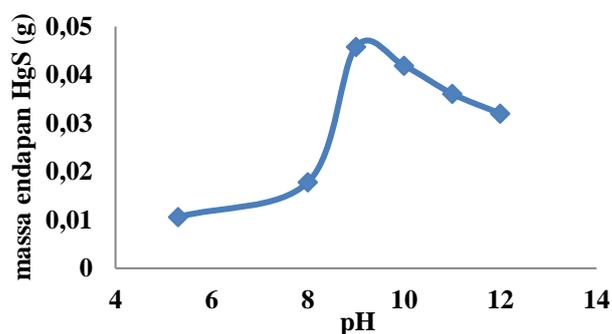
Dari Gambar 1 terlihat bahwa semakin banyak volume Na₂S yang ditambahkan sebanding dengan meningkatnya pH larutan sampel. Hal tersebut mengindikasikan bahwa terjadi hidrolisis pada ion S²⁻ menghasilkan ion OH⁻ dalam larutan sehingga pH larutan sampel akan semakin meningkat. Vogel (1979) menyatakan bahwa garam dari asam lemah dan basa kuat, apabila dilarutkan dalam air menghasilkan larutan yang bersifat basa sesuai dengan reaksi :



ion-ion hidrogen yang terbentuk dari disosiasi air akan bergabung dengan ion sulfida membentuk asam lemah yang sedikit berdisosiasi sehingga ion hidroksi akan melebihi ion hidrogen dalam larutan dan menjadikan larutan sampel akan semakin basa.

Pengaruh pH terhadap recovery Merkuri (Hg)

pH memiliki pengaruh yang besar terhadap presipitasi logam. Masing-masing logam memiliki pH spesifik presipitasi pada saat logam tersebut memiliki kelarutan minimum, sehingga logam Hg dapat terendapkan secara maksimal. Endapan yang terbentuk dari presipitasi sulfida ini adalah endapan Merkuri (II) Sulfida (HgS) yang berwarna hitam. pH presipitasi yang digunakan adalah dari pH 5,3 yaitu pH dimana mulai terbentuknya larutan yang berwarna hitam s/d pH 12 ketika larutan sampel menjadi bening kembali. Hasil presipitasi logam merkuri dengan precipitating agent Na₂S disajikan pada Gambar 2 dan Tabel 1.



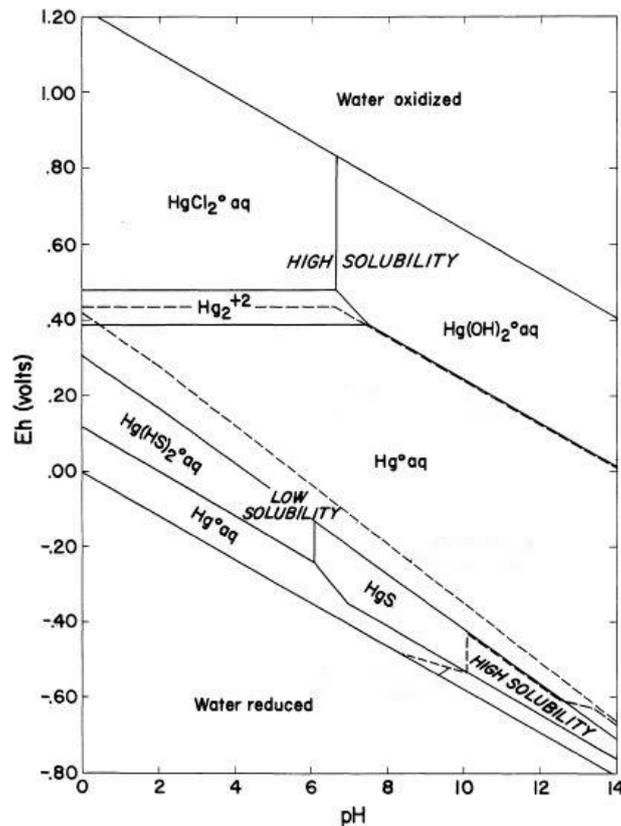
Gambar 2. Pengaruh pH terhadap HgS yang mengendap

Dari Gambar 2 menunjukkan bahwa endapan HgS yang terbentuk semakin meningkat dengan bertambahnya pH larutan dan mencapai jumlah endapan optimal pada pH 9 seberat 0,0458 gram. Hasil ini sesuai dengan Skants (2012) yang memaparkan bahwa pada rentang pH 7-9, natrium sulfida (Na₂S) dapat bekerja sebagai agen presipitan untuk mengendapkan logam berat merkuri.

Penambahan larutan Na₂S pada sampel limbah sintetik akan menyebabkan meningkatnya jumlah ion S²⁻ dalam larutan yang akan bereaksi dengan kation logam berat pada limbah (Hg²⁺) dapat terendapkan dalam bentuk logam sulfida dengan reaksi sebagai berikut:



dari persamaan (47) di atas penambahan Na₂S secara bertahap akan menggeser kesetimbangan ke arah kanan sehingga semakin banyak endapan HgS yang terbentuk. Pada pH 9 pengendapan mencapai optimal dimana sebagian besar logam merkuri terendapkan dengan baik, sedangkan pH > 9 jumlah endapan HgS mulai berkurang. Hal ini dapat terjadi dikarenakan penambahan ion S²⁻ secara berlebihan dapat berpotensi untuk membentuk kompleks dengan endapan logam sulfida yang akan melarutkan kembali logam sulfida yang telah mengendap. Hasil ini sesuai dengan diagram *pourbaix* merkuri (Gambar 3) yang menunjukkan bahwa mulai pada pH 10 hingga pH 14 (pada suhu 25°C dan tekanan 1 atm) merkuri sulfida memiliki kelarutan yang tinggi.

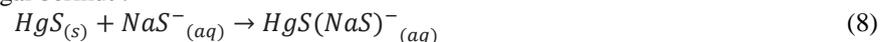


Gambar 3. Diagram Pourbaix Merkuri pada T = 25°C dan P = 1 atm (Pecora & Kickel, 1970)

Lewis and Van Hille (2006) dalam penelitiannya tentang pengendapan logam Ni, Co dan Cu yang menggunakan H₂S sebagai agen presipitan memaparkan bahwa penggunaan sulfida berlebih dapat menyebabkan presipitat logam sulfida terlarut kembali sebagai kompleks polisulfida logam dalam larutan. Hal ini dibuktikan melalui reaksi :



berdasarkan prinsip reaksi di atas maka reaksi terbentuknya kompleks polisulfida logam Hg dari agen presipitan natrium sulfida (Na₂S) adalah sebagai berikut :



terbentuknya kompleks polisulfida, menunjukkan bahwa ion natrium tidak dikonsumsi atau dilepaskan pada reaksi ini. Gharabaghi *et al.* (2012) juga memaparkan hal yang sama dimana dengan meningkatkan pH (pada konsentrasi sulfida berlebih) kompleks logam sulfida dapat terbentuk.

Tabel 1. Pengaruh pH terhadap % *Removal* Hg

pH	Konsentrasi Hg Awal (mg/L)	Konsentrasi Hg Akhir (mg/L)	% <i>Removal</i>
5,3	130,23	2,90	97,77
8	130,23	1,41	98,92
9	130,23	0,25	99,81
10	130,23	8,12	93,76
11	130,23	71,49	45,10
12	130,23	79,14	39,23

Tabel 1 menunjukkan bahwa Hg memiliki persentase *removal* tertinggi yaitu sebesar 99,81% pada pH 9. Konsentrasi minimum yang bisa diturunkan pada pH tersebut mencapai 0,25 mg/L. Kelarutan merkuri mulai akan konstan pada pH yang lebih tinggi dan cenderung melarut kembali pada penambahan Na₂S lebih banyak sehingga persentase *removal* presipitasi menjadi semakin menurun. Hal ini dapat dilihat bahwa kelarutan merkuri kembali meningkat setelah melewati pH sekitar 10 yang sesuai dengan diagram *pourbaix* merkuri pada Gambar 3.

Kesimpulan

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan pada penelitian ini, maka dapat disimpulkan bahwa ion logam Hg²⁺ dapat di-*recovery* dengan metode presipitasi menggunakan larutan natrium sulfida 0,3 M dimana endapan optimal sebesar 0,0458 gram dicapai pada pH 9 dengan persentase *removal* sebesar 99,81%.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Departemen Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta yang telah memberikan bantuan dana bagi terlaksananya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Gharabaghi, M., Irannajad, M. and Azadmehr, A. R., (2012), "Selective sulphide precipitation of heavy metals from acidic polymetallic aqueous solution by thioacetamide", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(2), pp. 954–963
- Hagemann, S., Oppermann, U., Brasser T., (2014), *Behaviour of Mercury and Mercury Compounds at The Underground Disposal In Salt Formations and Their Potential Mobilisation By Saline Solutions*, Federal Environment Agency Germany, Umweltbundesamt
- Handoko, C. T., Yanti, T. B., Syadiyah, H., Marwati, S., (2013), Penggunaan Metode Presipitasi untuk Menurunkan Kadar Cu dalam Limbah Cair Industri Perak di Kota Gede, *Jurnal Penelitian Saintek*, Vol. 18, Nomor 2, pp. 51–58
- Lewis, A. and Van Hille, R., (2006), "An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal", *Hydrometallurgy*, 81(3–4), pp. 197–204
- Marchioretto, M. M. and Bruning, H., (2002), "Optimization of Chemical Dosage in Heavy Metals Precipitation in Anaerobically Digested Sludge", *Congreso Interamericano de Ingeniera Sanitary Ambiental*, No.28
- Naim, R., Kisay, L., Park, J., Qaisar, M., Zulfiqar, A. B., Noshin, M. and Jamil, K., (2010), "Precipitation Chelation of Cyanide Complexes in Electroplating Industry Wastewater", *Int. J. Environ. Res.*, 4(4):735-740
- Pecora, William T. and Hickel, Walter J., (1970), *Mercury in The Environment: A compilation of papers on the abundance, distribution, and testing of mercury in rocks, soils, waters, plants, and the atmosphere*". Geological Survey Professional Paper, United States Government Printing Office, Washington
- Purwanto, (2005), *Permodelan Rekayasa Proses dan Lingkungan*, Badan penerbit Universitas Diponegoro, Semarang

- Shafeeq, A., Muhammad, A., Sarfraz, W., Toqeer, A., Rashid, S., Rafiq, M. K., (2012), "Mercury Removal Techniques for Industrial Waste Water", *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol: 6, No:12
- Sheeja, P. and Selvapathy, P., (2014), Comparative Study on The Removal Efficiency of Cadmium and Lead Using Hydroxide and Sulfide Precipitation With The Complexing Agents, *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, Vol. 1, No. 6
- Skants, A. J. C., (2012), *Evaluation of Treatment Techniques for Mercury Contaminated Leachates*, Master of Science Thesis, Chalmers University of Technology
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., (1991), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse 4th Edition*, Metcalf & Eddy Inc, USA
- Vogel, G., (1979), *Analisa Anorganik Kuantitatif Makro dan Semi Mikro*, Vol.1, Longman Group Limited, London
- Widhiyatna, D., Hutamadi, R., Ahdiat, A., (2006), "Pendataan Penyebaran Merkuri pada Wilayah Pertambangan Di Daerah Selogiri, Kab.Wonogiri, Provinsi Jawa Tengah", *Proceeding Pemaparan Hasil-Hasil Kegiatan Lapangan dan Non Lapangan*, Pusat Sumberdaya Geologi