

PRESIPITASI LOGAM BERAT LIMBAH CAIR LABORATORIUM MENGGUNAKAN NATRIUM SULFIDA DARI BELERANG ALAM

Wisni Rona Anami, Mamay Maslahat, Dian Arrisujaya*
Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Nusa Bangsa,
Jl. Sholeh Iskandar Km 4, Tanah Sareal, Bogor 16166, Indonesia
*e-mail: arrisujaya@unb.ac.id

ABSTRACT

Precipitation of Laboratory Wastewater Heavy Metals by Natural Sulphur Sodium Sulfide

Sodium sulfide (Na₂S) from natural sulfur has been used for heavy metal precipitation from laboratory wastewater. Heavy metals in laboratory wastewater include mercury (Hg), lead (Pb), chromium (Cr) and zinc (Zn). Initial laboratory wastewater testing was performed by measuring the initial pH and the concentration of heavy metals in the wastewater prior to precipitation using the atomic absorption spectrophotometer. Sulfide precipitation phase consists of variations in the concentration of NaOH, time, temperature, and volume of dissolving Na₂S. Parameters for the efficiency of Hg, Pb, Zn and Cr heavy metal precipitation were the initial pH, concentration and rate of stirring of the solution. Results showed that the optimum precipitation efficiency for Zn is achieved by using 10 % Na₂S solution with an efficiency of 97.93 %. The most significant reduction in Cr and Hg was the use of 20 % Na₂S solution with a precipitation efficiency of 99.24 % and 99.76 % respectively. The optimal efficiency for Pb with a 30 % Na₂S solution was 99.68 %. Natural sulfur can reduce the levels of heavy metals in laboratory wastewater by precipitation.

Key words: Natural sulfur, Heavy metals, Precipitation, Sodium sulfide,

ABSTRAK

Presipitasi logam berat dari limbah cair laboratorium telah dilakukan dengan menggunakan natrium sulfida (Na₂S) dari belerang alam. Logam berat yang terkandung dalam limbah cair laboratorium diantaranya adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), kromium (Cr) dan seng (Zn). Pengujian awal limbah laboratorium dilakukan dengan mengukur pH awal dan kadar logam berat yang terdapat dalam limbah sebelum presipitasi menggunakan pH meter dan spektrofotometer serapan atom. Tahapan presipitasi limbah oleh sulfida meliputi pembuatan variasi konsentrasi NaOH, waktu, suhu, dan volume pelarutan Na₂S. Parameter efisiensi presipitasi logam Hg, Pb, Zn, dan Cr meliputi pH, Konsentrasi dan Kecepatan pengadukan. Hasil penelitian menunjukkan efisiensi pengendapan optimal untuk logam Zn terdapat pada penggunaan larutan Na₂S 10% dengan efisiensi 97,93%. Larutan Na₂S 20% paling banyak menurunkan logam Cr dan Hg dengan efisiensi masing-masing sebesar 99,24% dan 99,76%. Efisiensi optimal untuk logam Pb berada pada penggunaan larutan Na₂S 30% dengan efisiensi 99,68%. Belerang alam mampu menurunkan kadar logam berat dalam limbah cair laboratorium dengan metode presipitasi.

Kata kunci: Belerang alam, Logam berat, Presipitasi, Natrium sulfida

PENDAHULUAN

Limbah cair laboratorium mengandung kontaminan dari residu bahan baku, residu pelarut, limbah produk, pencucian dan pembilasan peralatan, serta sisa hasil analisis dari laboratorium itu sendiri. Salah satu bahan cemaran yang terdapat dalam limbah laboratorium adalah logam berat seperti merkuri (Hg), timbal (Pb), kromium (Cr) dan seng (Zn). Logam berat diklasifikasikan sebagai limbah B3 yang pada kadar tertentu dapat membahayakan lingkungan sekitar karena beracun bagi

hewan dan manusia (La Grega, 2001). Sumber limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) terdiri dari sumber mayor seperti contohnya limbah industri dan minor dengan contohnya adalah limbah dari laboratorium riset dan komersial yang ada umumnya limbah berbentuk cair (Sidik dan Damanhuri, 2012).

Logam berat bersifat toksik karena tidak dapat didegradasi oleh organisme di lingkungan (Widowati *et al*, 2008). Urutan toksisitas logam berat yang menimbulkan gangguan kesehatan manusia adalah Hg > Cd > Ag > Ni > Pb > As > Cr > Sn > Zn

(Munfarida, 2016). Logam berat yang masuk ke lingkungan atau masuk ke dalam tubuh manusia tidak dapat dihancurkan, namun tetap akan menumpuk dan mencemari lingkungan atau meracuni tubuh manusia. (Lusiani, 2011). Kandungan logam berat dalam limbah harus di bawah nilai ambang batas yaitu untuk Hg 0,002 mg/L, Pb 0,1 mg/L, Zn 5 mg/L, dan Cr 0,5 mg/L berdasarkan Peraturan menteri lingkungan hidup nomor 5 tahun 2014.

Salah satu cara untuk menurunkan kadar logam berat adalah dengan cara presipitasi. Penggunaan proses presipitasi adalah untuk menciptakan kondisi di mana terdapat padatan yang tidak dapat larut (Ismayana, 1997). Ada beberapa metode presipitasi logam yaitu pengendapan oleh hidroksida, sulfida dan karbonat. Setiap metode memiliki kelebihan dan kekurangan (Andaka, 2008). Metode hidroksida dan karbonat lebih sederhana dan lebih ekonomis dengan menggunakan pH yang lebih spesifik (Amer, 1998). Akan tetapi, endapan yang terbentuk sangat kecil, dan koagulan masih perlu ditambahkan untuk membentuk endapan yang lebih besar, sehingga proses pengurangan kandungan logam dapat ditingkatkan (Andaka, 2008).

Metode presipitasi menggunakan sulfida seperti natrium sulfida (Na_2S) yang ditambahkan secara bertahap ke air limbah untuk membentuk logam sulfida yang tidak mudah larut. Belerang di alam terdapat sebagai unsur murni atau sebagai mineral-mineral sulfida seperti FeS_2 , PbS , ZnS , dan sebagai sulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Urutan kecepatan pengendapan sulfida berdasarkan nilai Ksp yaitu HgS (1×10^{-54}), PbS (1×10^{-28}), ZnS (1×10^{-23}), dan Cr_2S_3 (1×10^{-20}). Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi kelarutan yaitu suhu, pH, sifat pelarut, efek ion sejenis, pengaruh aktivasi, pengaruh hidrolisis dan efek kompleks (Day dan Underwood, 2002).

Metode presipitasi dipilih untuk menurunkan kadar logam berat karena memiliki beberapa keunggulan yaitu penanganan yang mudah, konsentrasi akhir yang rendah, biaya yang relatif murah dan bahan-bahan presipitan yang digunakan juga

mudah diperoleh (Handoko *et al.*, 2013). Na_2S dipilih sebagai agen presipitan dalam presipitasi sulfida karena efisiensinya yang tinggi dan stabilitasnya yang lebih baik (Hagemann *et al.*, 2014).

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian meliputi bahan uji dan bahan kimia. Bahan uji yang digunakan adalah belerang dan limbah laboratorium. Bahan kimia yang digunakan adalah larutan penyangga pH, NaOH 10, 20 dan 30%, HNO_3 67%. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, neraca analitik, magnetic stirrer, pH meter (HANNA HI 83141), Spektrofotometer Serapan Atom (GBC Avanta), Spektrofotometer Serapan Atom (GBC Hg 3000), hotplate, dan kertas saring 0,45 μm .

Optimum Pembuatan Larutan Na_2S

Konsentrasi NaOH optimum terhadap waktu pelarutan Na_2S

Belerang yang telah dihaluskan dengan ukuran 30 mesh ditimbang sebanyak 10, 20 dan 30 gram masing-masing sebanyak tiga kali ulangan. Kemudian dilarutkan ke dalam NaOH dengan konsentrasi 10, 20, dan 30%. Larutan ini merupakan larutan Na_2S dengan konsentrasi 10, 20, dan 30%. Pelarutan dilakukan dengan pemanasan di atas hotplate pada suhu 100°C sambil diaduk dengan batang pengaduk dan dicatat waktu pelarutan Na_2S . Kondisi optimal pelarutan dilihat dari penggunaan konsentrasi NaOH yang dapat melarutkan belerang paling cepat untuk masing-masing konsentrasi Na_2S 10, 20, dan 30%.

Kondisi suhu optimum pelarutan Na_2S

Belerang yang telah dihaluskan dengan ukuran 30 mesh ditimbang sebanyak 10, 20, dan 30 gram masing-masing sebanyak tiga kali ulangan kemudian dilarutkan ke dalam NaOH yang memberikan waktu pelarutan paling cepat pada percobaan pertama, larutan ini menghasilkan Na_2S dengan konsentrasi 10, 20, dan 30%. Setelah itu

larutan Na₂S 10% dipanaskan pada suhu 80, 100, dan 120 °C. Begitu juga dengan larutan Na₂S 20 dan 30%. Kondisi optimum suhu dilihat dari suhu yang dapat melarutkan paling cepat pada konsentrasi Na₂S 10, 20, dan 30%.

Konsentrasi NaOH optimum terhadap volume penambahan larutan Na₂S

Belerang yang telah dihaluskan dengan ukuran 30 mesh ditimbang sebanyak 10, 20, dan 30 gram masing-masing sebanyak tiga kali. Kemudian dilarutkan ke dalam NaOH 10, 20, dan 30%. Larutan ini memiliki konsentrasi Na₂S sebesar 10, 20, dan 30%. Setelah itu larutan Na₂S ini ditambahkan ke dalam 250 mL sampai mencapai pH optimal proses presipitasi sulfida yaitu 10. Dicatat konsentrasi NaOH yang memberikan volume penambahan paling sedikit untuk masing- masing konsentrasi Na₂S.

Optimasi efisiensi presipitasi

Pengaruh konsentrasi Na₂S dan pH terhadap efisiensi presipitasi

Larutan Na₂S dengan konsentrasi 10% ditambahkan ke dalam 250 mL sampel limbah laboratorium sampai pH akhir mencapai 5 sambil dilakukan pengadukan dengan kecepatan 40 rpm. Hal yang sama dilakukan untuk pH akhir 7 dan 10 dengan konsentrasi Na₂S yang sama. Langkah tersebut diulangi untuk Na₂S dengan konsentrasi 20 dan 30%. Endapan yang terbentuk dibiarkan turun, lalu filtratnya disaring dan diukur kadar logam Hg, Pb, Zn, dan Cr. Sebelum analisis dilakukan destruksi untuk menghilangkan atau memisahkan kandungan ion lain.

Pengaruh Kecepatan Pengadukan terhadap Efisiensi Presipitasi

Sampel limbah cair laboratorium yang telah ditambahkan larutan Na₂S 30% yang dibuat hingga pH akhir mencapai 10 dilakukan variasi kecepatan pengadukan. Kecepatan pengadukan yang digunakan mulai dari 40, 70, dan 100 rpm. Kemudian diukur konsentrasi logam Hg, Pb, Zn dan Cr dengan menggunakan spektrofotometri

serapan atom dan dihitung efisiensi presipitasinya.

Perhitungan efisiensi presipitasi logam berat

Efisiensi presipitasi logam berat Hg, Pb, Zn dan Cr dalam limbah laboratorium lngkungan dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$%E = \frac{Co - Ci}{Ci} \times 100\%$$

Keterangan:

Co : Konsentrasi logam awal

Ci : Konsentrasi logam setelah presipitasi

%E : Efisiensi presipitasi logam

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Limbah Logam Berat

Pengujian pH limbah logam berat laboratorium diukur dengan menggunakan pH meter, sedangkan kadar logam berat diukur dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom. Logam Hg dianalisa kadarnya menggunakan spektrofotometri serpan atom uap dingin, sedangkan logam Pb, Zn, dan Cr dianalisa kadarnya menggunakan spektrofotometri serapan atom metode nyala. Kadar logam Hg, Pb, Zn, dan Cr setelah dianalisa kemudian dibandingkan dengan baku mutu yaitu Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 tahun 2014 lampiran XLVII. Kadar logam yang diukur kadarnya adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), seng (Zn), dan kromium (Cr). Hasil dari pengujian awal limbah laboratorium dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Kondisi Awal Limbah Laboratorium Sebelum Presipitasi

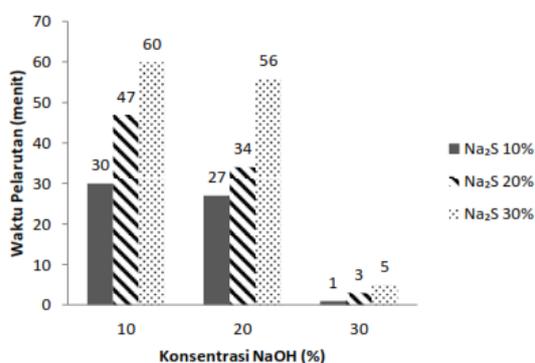
Parameter	Nilai	Baku Mutu	Satuan
pH	2	6-9	-
Merkuri (Hg)	74,192	0,002	mg/L
Seng (Zn)	17,718	5	mg/L
Timbal (Pb)	210,451	0,1	mg/L
Kromium (Cr)	57,427	0,5	mg/L

Tabel 1. menunjukkan kondisi awal limbah laboratorium sebelum dilakukan presipitasi. pH limbah laboratorium berada pada kondisi asam yaitu pH 2. Limbah dengan pH asam tidak boleh langsung dibuang ke perairan. Namun kondisi pH yang asam ini merupakan kondisi yang sesuai untuk memulai proses presipitasi. Proses presipitasi paling baik dilakukan pada kondisi pH 2-3 karena pada pH tersebut logam memiliki kelarutan yang tinggi dan dalam keadaan bebas sehingga mungkin diendapkan (Lusiani, 2011). Logam berat pada limbah laboratorium sebelum presipitasi memiliki kadar yang tinggi dan melebihi baku mutu yang ditetapkan.

Dari data yang diperoleh pada Tabel 1, dapat dilihat urutan kadar logam berat dalam limbah laboratorium dari paling tinggi hingga paling rendah adalah logam timbal (Pb), merkuri (Hg), seng (Zn) dan terakhir logam kromium (Cr). Sumber pencemar logam berat tersebut berasal dari sisa penggunaan bahan baku, sisa-sisa pengujian maupun sisa-sisa dari pencucian peralatan (Lusiani, 2011).

Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Waktu Pelarutan Na_2S

Efisiensi presipitasi metode sulfida dan hidroksida lebih baik daripada metode karbonat untuk mereduksi kandungan logam Cr, Ni dan Zn pada limbah industri elektroplating (Naim *et. al.*, 2010). Hasil pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap waktu pelarutan Na_2S disajikan dalam Gambar 1.

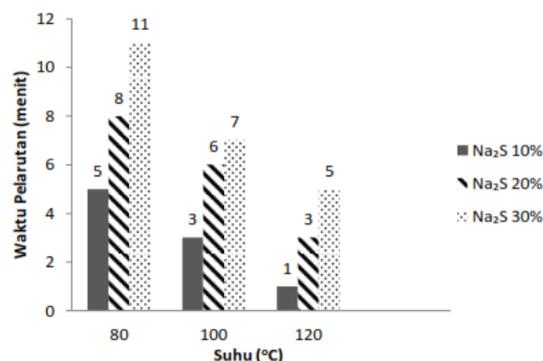


Gambar 1. Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Waktu Pelarutan Na_2S

Konsentrasi NaOH sangat berpengaruh terhadap waktu pelarutan Na_2S . Semakin besar konsentrasi NaOH yang digunakan maka semakin sedikit waktu yang diperlukan untuk melarutkan belerang. Rata-rata waktu pelarutan paling cepat terdapat pada penggunaan konsentrasi NaOH 30%. Pembuatan larutan Na_2S yang berbeda, membutuhkan waktu pelarutan yang berbeda pula dengan penggunaan konsentrasi NaOH yang sama. Semakin tinggi konsentrasi Na_2S yang dibuat, semakin lama waktu yang dibutuhkan untuk pelarutan.

Pengaruh Variasi Suhu terhadap Waktu Pelarutan Na_2S

Variasi suhu juga dibutuhkan untuk melihat efisiensi waktu pembuatan larutan Na_2S . Semakin tinggi suhu yang digunakan, maka semakin sedikit pula waktu yang dibutuhkan untuk melarutkan suatu bahan (Cucikodana, 2012). Hasil pengaruh variasi terhadap waktu pelarutan disajikan dalam Gambar 2.

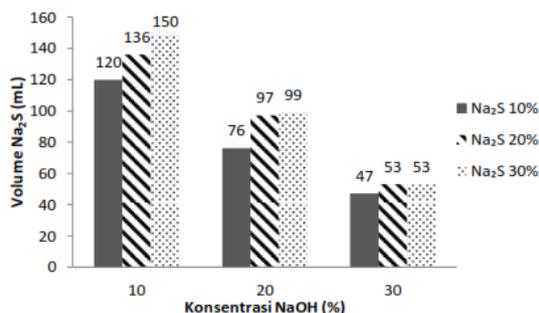


Gambar 2. Pengaruh Variasi Suhu terhadap Waktu Pelarutan Na_2S

Semakin tinggi suhu yang digunakan, maka semakin sedikit waktu yang diperlukan untuk melarutkan. Rata-rata waktu pelarutan paling cepat terdapat pada penggunaan suhu tertinggi yaitu 120 °C. Waktu yang diperlukan untuk membuat larutan Na_2S dengan konsentrasi berbeda pada suhu yang sama juga berbeda. Semakin tinggi konsentrasi Na_2S yang akan dibuat maka semakin lama juga waktu yang dibutuhkan untuk melarutkan.

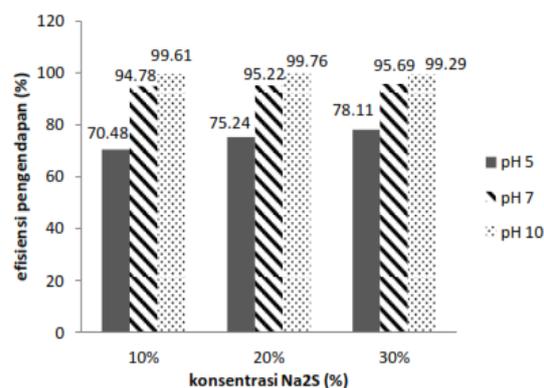
Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Volume Penambahan Na₂S

Belerang dapat larut di dalam larutan NaOH dengan disertai pemanasan dan pengadukan. Hasil pengaruh konsentrasi NaOH terhadap volume penambahan larutan Na₂S dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap Volume Penambahan Na₂S

Pembuatan larutan Na₂S dilakukan disertai dengan pemanasan di atas *hotplate* karena suhu dapat mempercepat kelarutan. Dari Gambar 3. dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan maka semakin sedikit volume larutan Na₂S yang digunakan untuk mengendapkan sampel. Semakin sedikit volume Na₂S yang ditambahkan untuk mengendapkan sampel maka semakin efektif proses presipitasi yang terjadi. Konsentrasi NaOH 30% paling efektif karena volume yang ditambahkan untuk mengendapkan logam di dalam limbah laboratorium lebih sedikit dibandingkan dengan penggunaan NaOH konsentrasi 10% dan 20%.



Gambar 4. Pengaruh Konsentrasi Na₂S dan Variasi pH terhadap Efisiensi Presipitasi Hg

Pengaruh Konsentrasi Na₂S dan pH terhadap Efisiensi Presipitasi

Pengaruh Konsentrasi Na₂S dan pH terhadap Efisiensi Presipitasi Hg

Konsentrasi NaOH sebesar 30% dipilih karena paling efektif digunakan untuk melarutkan belerang. Hal tersebut dapat dilihat dari waktu pelarutan belerang yang lebih singkat dan volume penambahan larutan Na₂S yang lebih sedikit dipakai untuk mengendapkan logam. Pengaruh konsentrasi Na₂S dan variasi pH terhadap efisiensi presipitasi merkuri dapat dilihat pada Gambar 4.

Semakin tinggi konsentrasi Na₂S yang digunakan, semakin besar efisiensi presipitasi yang terjadi. Hal ini dapat disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi Na₂S, semakin banyak yang dapat bereaksi dengan logam merkuri membentuk endapan. Kecuali pada pH 10, efisiensi presipitasi tertinggi terjadi pada konsentrasi Na₂S 20% dan turun kembali pada konsentrasi Na₂S 30%. Dimungkinkan pada konsentrasi Na₂S 30% kondisi larutan sudah lewat jenuh sehingga endapan terlepas kembali. Selain pengaruh dari larutan Na₂S, endapan dapat juga terbentuk dengan ion hidroksida dikarenakan larutan Na₂S yang digunakan dibuat dengan melarutkan belerang dengan larutan NaOH. Namun endapan yang lebih dulu terbentuk adalah endapan merkuri dengan sulfida dikarenakan K_{sp} merkuri (II) sulfida lebih kecil dibandingkan K_{sp}

merkuri (II) hidroksida. Nilai Ksp HgS adalah 1×10^{-54} , sedangkan nilai Ksp untuk $\text{Hg}(\text{OH})_2$ adalah $3,6 \times 10^{-26}$. Semakin kecil nilai Ksp maka endapan semakin cepat terjadi (Khopkar, 2007). Endapan HgS yang terbentuk berwarna hitam, sedangkan endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ berwarna putih. Berdasarkan nilai Ksp tersebut maka endapan yang lebih dominan terbentuk adalah endapan HgS karena nilai Ksp-nya lebih kecil dan warna endapan yang terbentuk dominan berwarna hitam.

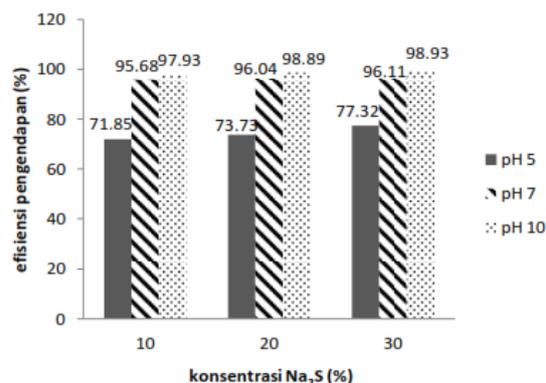
Selain konsentrasi NaS, variasi pH juga berpengaruh terhadap efisiensi presipitasi. Kondisi pH optimum terjadinya pengendapan dengan metode presipitasi sulfida adalah pada rentang pH 7-9, sedangkan pada pH lebih besar dari 9 endapan mulai larut kembali (Skants dan Jamali, 2012). Penambahan Na_2S secara bertahap akan menggeser kesetimbangan ke kanan sehingga lebih banyak endapan HgS yang terbentuk. Pada pH 9, pengendapan mencapai tingkat optimal, sebagian besar logam merkuri terendapkan dengan baik, dan pada pH di atas 9, jumlah endapan HgS mulai menurun. Hal ini dapat terjadi karena penambahan ion S^{2-} yang berlebihan berpotensi membentuk kompleks dengan endapan logam sulfida yang akan melarutkan endapan logam sulfida kembali (Fadlilah, 2018).

Pada saat pH mencapai 10 endapan masih terbentuk dan larut kembali pada pH melebihi 10. Gambar 4. menunjukkan semakin tinggi konsentrasi Na_2S yang digunakan, maka semakin tinggi efisiensi presipitasinya. Namun, penggunaan sulfida yang berlebihan dapat menyebabkan presipitat logam sulfida larut kembali sebagai kompleks polisulfida logam dalam larutan (Lewis, 2006). Pada pH 5 efisiensi presipitasi rata-rata berada di bawah 80%, pH ini merupakan pH awal terbentuknya endapan. Endapan yang terbentuk semakin banyak seiring dengan meningkatnya pH dan turun kembali saat melewati pH optimum. Endapan yang terbentuk dari presipitasi sulfida merupakan endapan hitam merkuri (II) sulfida (HgS) (Fadlilah, 2018). pH limbah laboratorium pada saat

sebelum dilakukan pengendapan berada pada pH 2. Kondisi proses presipitasi dengan sulfida optimum dimulai pada pH 2-3. Pada nilai pH ini, logam memiliki kelarutan yang tinggi dan dalam kondisi bebas sehingga dapat diendapkan (Lusiani, 2011). Nilai pH limbah laboratorium sudah sesuai untuk proses presipitasi sulfida sehingga tidak diperlukan pengkondisian lagi.

Pengaruh Konsentrasi Na_2S dan pH terhadap Efisiensi Presipitasi Zn

Logam seng dapat direduksi dengan presipitasi menggunakan sulfida karena endapan yang dihasilkan lebih stabil dan mempunyai efisiensi yang tinggi (Hagemann, 2014). Presipitasi sulfida pada percobaan ini menggunakan larutan Na_2S dengan konsentrasi berbeda dan variasi pH. Pengaruh konsentrasi Na_2S dan variasi pH terhadap efisiensi presipitasi dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh Konsentrasi Na_2S dan Variasi pH terhadap Efisiensi Presipitasi Zn

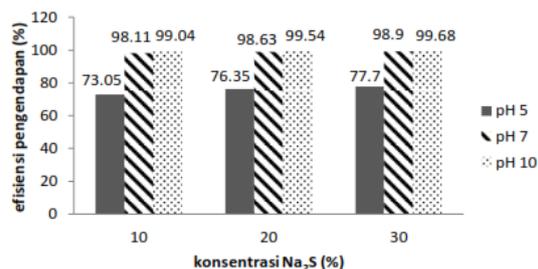
Gambar 5. menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi Na_2S yang digunakan maka semakin besar efisiensi presipitasinya. Hal ini karena semakin banyak sulfida yang bereaksi dengan logam Zn membentuk endapan. Endapan yang terbentuk dimungkinkan adalah endapan seng dengan sulfida (ZnS) dan endapan seng dengan hidroksida ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Endapan ZnS yang terbentuk berwarna putih, sedangkan endapan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ berbentuk gelatin berwarna

putih. Endapan ZnS akan lebih dulu terbentuk dibandingkan dengan endapan Zn(OH)₂ karena nilai Ksp ZnS lebih kecil yaitu 1×10^{-23} sedangkan nilai Ksp Zn(OH)₂ sebesar 5×10^{-17} (Khopkar, 2007). Efisiensi presipitasi logam Zn paling besar terjadi pada penggunaan Na₂S dengan konsentrasi 30%. Hal ini karena semakin banyak Na₂S bereaksi dengan logam seng membentuk endapan ZnS.

Untuk logam Zn, efisiensi paling tinggi berada pada pH 10. Semakin tinggi nilai pH semakin tinggi pula efisiensi presipitasinya. Pada presipitasi dengan sulfida, pH optimum presipitasinya berada pada pH 9 (Skants dan Jamali, 2012). Pada percobaan yang dilakukan, pH optimum presipitasinya terdapat pada pH 10 karena pada pH 9 endapan masih terbentuk pada saat ditambahkan larutan Na₂S. Hasil berbeda dari Skants dan Jamali (2012) yang menyatakan pH optimum untuk terjadinya presipitasi sulfida pada pH 9. Hal ini dapat dimungkinkan karena Na₂S yang dipakai dalam presipitasi sulfida berasal dari pelarutan belerang dengan NaOH bukan dari bahan kimia Na₂S.

Pengaruh Konsentrasi Na₂S dan pH terhadap Efisiensi Presipitasi Pb

Kadar cemaran Pb dalam limbah laboratorium sangat tinggi yaitu 210,451 mg/L. Karena itu kadar logam Pb harus dikurangi sebelum dibuang ke perairan. Logam Pb dapat direduksi melalui proses presipitasi dengan menggunakan agen presipitat sulfida. Sulfida yang digunakan adalah Na₂S. Pengaruh konsentrasi Na₂S dan variasi pH terhadap efisiensi presipitasi dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh Konsentrasi Na₂S dan Variasi pH terhadap Efisiensi Presipitasi Pb

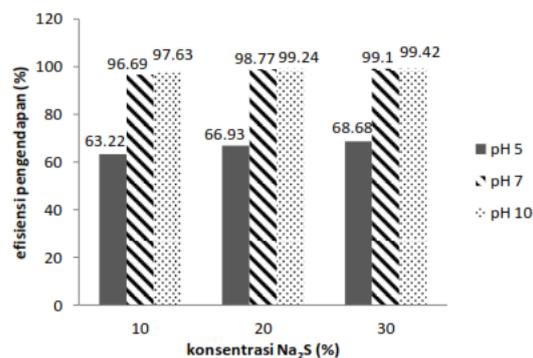
Semakin tinggi kadar Na₂S yang ditambahkan maka semakin banyak logam Pb yang dapat diendapkan. Larutan Na₂S yang digunakan untuk presipitasi sulfida dibuat dengan melarutkan belerang dengan NaOH 30%. Oleh karena itu, endapan yang mungkin terbentuk adalah endapan timbal dengan sulfida (PbS) dan endapan timbal dengan hidroksida (Pb(OH)₂). Nilai Ksp dari masing-masing endapan sangat berpengaruh terhadap kecepatan pengendapan yang terbentuk. Nilai Ksp dari PbS adalah 1×10^{-28} sedangkan nilai Ksp dari Pb(OH)₂ adalah 4×10^{-15} (Khopkar, 2007). Endapan yang terbentuk lebih dulu adalah endapan PbS karena nilai Ksp PbS lebih kecil dibandingkan dengan Pb(OH)₂. Semakin kecil nilai Ksp maka semakin cepat endapan terbentuk (Day dan Underwood, 2002). Endapan yang dominan terbentuk adalah endapan PbS dapat dilihat dari warna endapan yang dominan berwarna hitam, sedangkan endapan Pb(OH)₂ adalah endapan berwarna putih.

Nilai pH juga sangat berpengaruh terhadap efisiensi presipitasi. Presipitasi dengan sulfida pH optimum presipitasinya terjadi pada pH 9 (Skants dan Jamali, 2012). Begitu pula dengan presipitasi menggunakan hidroksida pH optimumnya terjadi pada pH 9 dan akan melarut kembali apabila pH di atas 10 (Adli, 2012). Dari percobaan yang dilakukan, efisiensi presipitasi logam Pb paling tinggi terjadi pada pH 10. Pada pH kurang dari 10 pengendapan masih terjadi pada saat ditambahkan larutan Na₂S dan melarut kembali pada pH melebihi 10. pH optimum dari percobaan yang dilakukan adalah 10, sedangkan pH optimum dari referensi yang diacu adalah 9. Hasil ini berbeda bisa dikarenakan Na₂S yang digunakan tidak murni melainkan hasil modifikasi dengan cara melarutkan belerang dengan NaOH.

Pengaruh Konsentrasi Na₂S dan pH terhadap Efisiensi Presipitasi Cr

Kadar logam Cr yang terkandung dalam limbah laboratorium sangat tinggi yaitu sebesar 57,427 mg/L. Kadar ini melebihi baku mutu yang ditetapkan oleh peraturan menteri lingkungan hidup nomor 5 tahun 2014 yaitu sebesar 0,5 mg/L. Presipitasi sulfida dalam percobaan ini menggunakan variasi konsentrasi Na_2S dan pH. Pengaruh konsentrasi Na_2S dan variasi pH terhadap efisiensi presipitasi dapat dilihat pada Gambar 7.

Efisiensi presipitasi paling tinggi terdapat pada penggunaan Na_2S 30% dengan nilai pH 10. Pada kondisi ini efisiensi paling tinggi yang dihasilkan adalah sebesar 99,42%. Kadar logam Cr dalam limbah laboratorium dapat dikurangi dari 57,427 mg/L menjadi 0,189 mg/L. Kadar ini sudah memenuhi baku mutu yang ditetapkan oleh peraturan menteri lingkungan hidup nomor 5 tahun 2014 yaitu sebesar 0,5 mg/L. Endapan yang terbentuk dengan logam Cr adalah endapan Cr dengan sulfida dan Cr dengan hidroksida. Namun, berbeda dengan logam Hg, Pb dan Zn, endapan yang lebih dulu terbentuk dengan logam Cr adalah $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Hal ini disebabkan karena nilai K_{sp} $\text{Cr}(\text{OH})_3$ lebih kecil dari Cr dengan sulfida (Cr_2S_3). Warna endapan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ adalah hijau, sedangkan warna endapan Cr_2S_3 adalah hitam kecoklatan. Endapan yang dominan terbentuk adalah endapan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ditandai dengan larutan yang berwarna hijau keruh. Nilai K_{sp} untuk $\text{Cr}(\text{OH})_3$ adalah $6,7 \times 10^{-31}$ sedangkan nilai K_{sp} untuk Cr_2S_3 adalah 1×10^{-20} (Khopkar, 2007). Nilai pH juga berpengaruh terhadap efisiensi presipitasi. pH optimal untuk terjadinya endapan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ berada pada kisaran 8,5- 9,5, sedangkan pH optimal untuk presipitasi sulfida berada pada pH 9 (Skant dan Jamali, 2012).

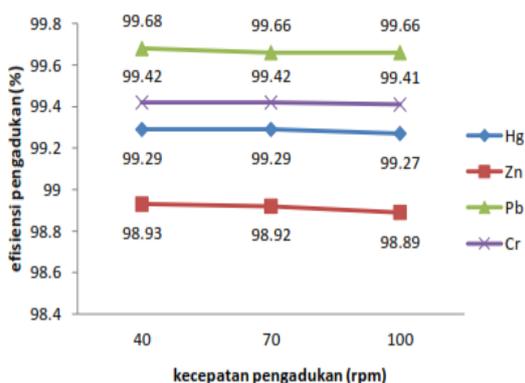


Gambar 7. Pengaruh Konsentrasi Na_2S dan Variasi pH terhadap Efisiensi Presipitasi Cr

Dari percobaan yang dilakukan didapatkan hasil efisiensi paling tinggi pada pH 10, karena pada saat pH mencapai 9 masih terjadi pengendapan ketika ditambahkan dengan larutan Na_2S . Efisiensi presipitasi paling kecil terjadi pada saat pH mencapai 6. Rata-rata efisiensi berada di bawah 70%. Hal ini dapat disebabkan karena kandungan logam Cr masih banyak terdapat di dalam limbah dan belum terendapkan secara sempurna. Ketika pH dinaikkan menjadi 7, efisiensi presipitasi juga naik karena penambahan larutan Na_2S menyebabkan lebih banyak logam Cr yang terendapkan. Namun kondisi pH ini belum optimal karena pada saat ditambahkan larutan Na_2S masih ada endapan yang terbentuk. pH mencapai optimal pada saat berada pada pH 10. Endapan yang terbentuk akan melarut kembali apabila pH larutan melebihi 10, hal ini karena ion hidroksil menjadi lebih banyak sehingga endapan melarut kembali (Asmadi, 2009).

Pengaruh Kecepatan Pengadukan terhadap Efisiensi Presipitasi

Terdapat beberapa faktor yang mendukung terhadap proses presipitasi, diantaranya adalah bahan kimia yang dipakai untuk menurunkan kadar logam berat (jenis presipitan), dosis presipitan, derajat keasaman (pH), kecepatan pengadukan dan waktu pengendapan (Asri *et al.*, 2010).



Gambar 8 Pengaruh Variasi Kecepatan Pengadukan terhadap Efisiensi Presipitasi

Variasi kecepatan pengadukan ini dilakukan pada pH 10 dengan konsentrasi Na_2S 30%. Pengaruh variasi kecepatan pengadukan terhadap efisiensi presipitasi dapat dilihat pada Gambar 8. Variasi kecepatan pengadukan dilakukan mulai dari kecepatan pengadukan lambat, sedang, hingga cepat. Pengadukan pada proses presipitasi sulfida ini berfungsi untuk menghomogenkan larutan Na_2S yang ditambahkan ke dalam limbah laboratorium agar dapat bereaksi sempurna dan membentuk endapan (Barbooti *et al.*, 2011). Namun pada saat percobaan tidak terlihat perbedaan yang signifikan terhadap efisiensi presipitasi. Kecepatan pengadukan yang digunakan baik lambat, sedang dan cepat tidak berpengaruh terhadap peningkatan efisiensi presipitasi.

KESIMPULAN

Belerang alam dapat mengendapkan logam berat Hg, Pb, Zn, dan Cr dengan dilarutkan terlebih dahulu menggunakan NaOH menjadi larutan Na_2S . pH optimum yang dapat mengendapkan logam Hg, Pb, Zn dan Cr dengan efisiensi paling tinggi adalah pH 10. Konsentrasi NaOH yang paling optimal untuk membuat larutan Na_2S adalah 30%. Logam Zn dan Cr dapat diturunkan kadarnya sampai memenuhi baku mutu dengan menggunakan larutan Na_2S dengan konsentrasi berturut-turut adalah 10

dan 20%. Efisiensi presipitasi yang dihasilkan berturut-turut adalah 97,93 dan 99,24%.

DAFTAR PUSTAKA

- Adli, H. (2012). Pengolahan Limbah Cair Laboratorium dengan Metode Presipitasi dan Adsorpsi untuk Penurunan Kadar Logam Berat. Skripsi. Universitas Indonesia. Depok.
- Amer, S.I. (1998). Treating Metal Finishing Wastewater. Aquachem. Canton.
- Andaka, G. (2008). Penurunan Kadar Tembaga pada Limbah Cair Industri Kerajinan Perak dengan Presipitasi Menggunakan Natrium Hidroksida. *Jurnal Teknologi 1* (2),109-224
- Asmadi, S. Endro, W. Oktiawan. (2009). Pengurangan Chrom (Cr) dalam Limbah Cair Industri Kulit pada Proses Tannery Menggunakan Senyawa Alkali $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH dan NaHCO_3 . *Jurnal Air Indonesia 5* (1), 41-54
- Asri, N. P., Abadi, R., Hasmawati, A., & Mubarok, S. A. (2010). Penurunan Kadar Logam Berat Limbah Cair Industri Emas (PT. X) di Surabaya. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia 9*(2), 55-61
- Barbooti M.M, Abid, B.A., & Al-Shuwaiki, N.M. (2011). Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Eng. & Tech. Journal 29* (3), 595 – 612
- Cucikodana, Y., Supriadi, A., & Purwanto, B. (2012). Pengaruh Perbedaan Suhu Perebusan dan Konsentrasi NaOH terhadap Kualitas Bubuk Tulang Ikan Gabus (*Channa striata*). *Jurnal Fishtech 1* (1),91-101

- Day, R.A & Underwood, A.L. (2002). Analisis Kimia Kuantitatif. Edisi ke Enam. Erlangga. Jakarta.
- Fadlilah, I., Prasetya, A., & Mulyono, P. (2018). Recovery Ion Hg^{2+} dari Limbah Cair Industri Penambangan Emas Rakyat dengan Metode Presipitasi Sulfida dan Hidroksida. *Jurnal Rekayasa Proses* 12 (1), 23-31
- 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*. 18 (2), 51-58
- Ismayana, A. (1997). Proses Presipitasi Kimia sebagai Pengolahan Air Buangan Lanjut Senyawa Ortofosfat. (Tesis). Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Khopkar, S.M. (2007). *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Diterjemahkan oleh A. Saptorahardjo. UI Press. Jakarta
- La Grega. (2001). *Hazardous Waste Management*. Mc Graw Hill Inc. New York.
- Lewis, A. & Hille, R.V. (2006). An Exploration Into The Sulphide Precipitation Method and Its Effect on Metal Sulphide Removal. *Hydrometallurgy Journal* 81(3), 197-204.
- Lusiani, T. (2011). Pengolahan Limbah Cair yang Mengandung Logam Merkuri dengan reaksi Fenton dan Presipitasi Sulfida. (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Munfarida, A, Haji, A.T.S, Susanawati, L.D., & Cahyono, H.B. (2016). Reduksi Logam Merkuri (Hg) dengan Penambahan Na_2S atau NaOH pada Limbah Cair Pengujian COD Refluk Terbuka. *Jurnal Sumberdaya Alam dan Lingkungan* 1(1), 71-77.
- Naim, R., Kisay, L., Park, J., Qaisar, M., Zulfiqar, A.B., Noshin, M., & Jamil, K. (2010). Precipitation chelation of cyanide complexes in electroplating industry wastewater. *International Journal of Environment Research*. 4(4), 735-740
- Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014 Tentang Baku Mutu Air Limbah.
- Sidik, A. A. & Damanhuri, E. (2012). Studi Pengelolaan Limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun) Laboratorium-Laboratorium di ITB. *Jurnal Teknik Lingkungan* 18 (1), 12-20
- Skants, C. & Jamali, A. (2012). Evaluation of Treatment Techniques for Mercury Contaminated Leachates. (Thesis. Master of Science). Chalmers University of Technology
- Widowati, W., Sastiono, A., & Jusuf, R. (2008). *Efek Toksik Logam Pencegahan dan Penanggulangan Pencemaran*. Penerbit Andi. Yogyakarta

