

KAJIAN TENTANG PROSES SOLIDIFIKASI/STABILISASI LOGAM BERAT DALAM LIMBAH DENGAN SEMEN PORTLAND

**(The Study Of Solidification/Stabilization Process On Heavy Metals Contaminated
Waste By Portland Cement)**

M. Pranjoto Utomo dan Endang Widjajanti Laksono

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, UNY

ABSTRAK

Limbah, terutama limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B-3) merupakan masalah pelik yang harus ditangani dengan benar. Penanganan limbah B-3 yang tidak tepat akan menyebabkan terjangkitnya penyakit, keracunan dan akumulasi limbah di lingkungan. Salah satu pengolahan limbah adalah secara konvensional adalah dengan cara pengendapan. Proses solidifikasi/stabilisasi (S/S) merupakan salah satu alternatif pengolahan limbah B-3. Tujuan utama proses S/S adalah membentuk padatan limbah yang kuat dan tahan lama, serta mudah ditangani dan tidak meluluhkan kontaminan ke dalam lingkungan. Inti dari proses S/S adalah menurunkan mobilitas dan kelarutan logam berat (pencemar) dalam limbah. Semen Portland digunakan pada proses S/S karena semen mempunyai komposisi konsisten dan murah. Mekanisme ikatan yang terjadi pada proses S/S adalah pertukaran ion, pengendapan dan reaksi permukaan lain.

Kata kunci: limbah, logam berat, solidifikasi/stabilisasi, semen Portland

ABSTRACT

Waste, especially hazardous waste, is a serious problem that must be handled properly. The improperly treatment of hazardous waste make increase in serious irreversible or incapacitating reversible, illness or potential hazard to human health or environment when improperly tread, stored or transported. One of hazardous waste treatment is precipitation. Another treatment, an alternative, is solidification/stabilization process. The main goals of S/S process are to create the waste form that long life and strength, easy handled and don not leach the contaminant to environment. The major of S/S process are decreasing mobility and solubility heavy metals (contaminants) in the waste form. The use of Portland cement in S/S process cause by that cement has consisten composition and inexpensive. Binding mechanism in the S/S process are ion exchange, precipitation and other surface reaction.

Keywords: waste, heavy metal, solidification/stabilization, Portland cement

PENDAHULUAN

Limbah merupakan masalah pelik yang menyertai suatu proses industri dan banyak menyita perhatian masyarakat maupun pemerintah. Limbah yang dihasilkan dari poses produksi berupa bahan organik maupun bahan anorganik. Sebagian dari limbah merupakan limbah dalam kategori Bahan Berbahaya dan Beracun (limbah B-3). Penanganan limbah B-3 yang tidak benar akan membahayakan lingkungan maupun kesehatan manusia, seperti terjangkitnya penyakit, keracunan dan akumulasi limbah di lingkungan.

Salah satu pengolahan limbah yang dilakukan adalah pengolahan limbah secara konvensional yaitu dengan cara pengendapan. Pengolahan dilakukan dengan cara mengubah logam pencemar terlarut menjadi hidroksida atau endapan sulfida yang tidak larut dan dikumpulkan sebagai lumpur (*sludge*). Selanjutnya lumpur tersebut ditimbun dalam tanah. Pada kondisi asam, logam yang terkandung dalam lumpur akan dilepaskan kembali ke alam.



Bila hal ini berlangsung dalam jangka waktu yang lama, tentu saja bisa membahayakan kehidupan. Cara lain penanganan limbah adalah dengan cara elektrolisis, osmosis, penukar ion, emulsi membran cair dan absorpsi menggunakan mikroorganisme atau tumbuhan air tertentu (*bioassay*).

Solidifikasi/stabilisasi (S/S) limbah menggunakan semen merupakan salah satu alternatif pengolahan limbah dengan tujuan untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Teknologi solidifikasi/stabilisasi limbah didasarkan pada interaksi limbah membentuk padatan limbah baik secara fisik maupun kimiawi. Semen, kapur, silika terlarut merupakan bahan yang sering digunakan pada solidifikasi/stabilisasi limbah. Semen Portland digunakan sebagai matrik solidifikasi karena semen banyak digunakan dalam dunia perdagangan maupun penelitian.

Tujuan dari solidifikasi/stabilisasi (S/S) adalah membentuk padatan yang mudah penanganannya dan tidak akan meluluhkan kontaminan ke lingkungan. Produk dari proses S/S merupakan produk yang aman dan dapat diarahkan untuk pembuatan produk yang bermanfaat, misalnya *paving block*, batako, dan tiang listrik berbahan dasar limbah.

PEMBAHASAN

Dua hal penting yang berkaitan dengan pencemaran tanah oleh logam berat adalah mobilitas dan pelepasan logam berat. Mobilitas logam berat berkaitan dengan gerakan senyawa-senyawa berbahaya dalam tanah ke aliran air tanah dan efeknya bila terjadi kontak dengan material biologi. Pelepasan logam berat berkaitan dengan efek kontak fisik dengan kontaminan, termasuk kemungkinan masuknya kontaminan ke dalam material.

Stabilisasi/Solidifikasi (S/S) bisa digunakan untuk menstabilkan timbal dalam tanah terkontaminasi dengan cara penambahan apatit (kalsium fosfat) dan semen sebagai agen solidifikasi. Kombinasi S/S tersebut akan mereduksi mobilitas timbal dalam tanah, sehingga hanya sebagian kecil timbal yang diluluhkan dari tanah yang di-*treatment*, bahkan apabila tanah tersebut dihancurkan. Peneliti lain mengatakan bahwa apatit efektif untuk menurunkan mobilitas timbal.

Teknologi Stabilisasi/Solidifikasi (S/S) didasarkan pada penggabungan limbah yang bermacam-macam, baik secara fisik maupun kimiawi, dalam bentuk limbah. Semen, kapur, dan silika terlarut sering digunakan pada proses S/S. Semen Portland dapat digunakan sebagai matriks solidifikasi.

Tujuan utama dari proses (S/S) adalah menciptakan suatu padatan, yang mudah ditangani dan tidak meluluhkan kontaminan ke dalam lingkungan. Uji standard dan uji termodifikasi digunakan untuk mengevaluasi karakteristik fisik dan kimiawi dari produk S/S. Pada awalnya proses S/S digunakan untuk menangani limbah nuklir, kemudian dikembangkan untuk menangani limbah berbahaya lainnya. Karena senyawa organik tidak mengubah sifat semen, maka limbah-limbah dari senyawa organik jarang yang ditangani dengan proses S/S. Umumnya proses S/S digunakan untuk menangani limbah-limbah dari logam.

a. Definisi

Proses S/S dapat digunakan untuk menangani berbagai macam kontaminan, tetapi yang paling efektif adalah kontaminan pada limbah nuklir dan limbah anorganik. Proses S/S bertujuan untuk mereduksi toksisitas dan mobilitas limbah serta memudahkan penanganan limbah. Baik limbah padat maupun limbah cair dapat ditangani dengan proses S/S. Proses S/S telah digunakan dalam penanganan limbah lebih dari 20 tahun, dan beberapa istilah diberikan pada langkah penanganan yang berbeda yang termasuk dalam proses S/S.

- Limbah berbahaya adalah limbah yang dapat meningkatkan tingkat keracunan akut dan kematian, atau dengan kata lain limbah merupakan substansi yang berpotensi sebagai

racun terhadap kesehatan manusia atau lingkungan apabila tidak ditangani, diangkut, disimpan atau diatur dengan benar. Badan Perlindungan Lingkungan (EPA, *Environmental Protection Agency*) mendefinisikan limbah sebagai hasil proses produksi yang memenuhi salah satu atau lebih karakteristik, yaitu mudah terbakar, korosif, reaktif dan toksik. Prosedur Peluluhan Karakteristik Toksisitas (TCLP, *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) merupakan uji untuk limbah beracun. Proses S/S biasanya dipakai untuk menguji limbah beracun (Grasso, 1993).

- Solidifikasi adalah suatu penanganan yang menghasilkan padatan limbah yang memiliki identitas struktural yang tinggi. Proses solidifikasi menyebabkan kontaminan tidak dapat berinteraksi dengan reagen solidifikasi. Hal ini terjadi karena secara mekanik, kontaminan dikunci atau dijebak dalam padatan yang terbentuk dari proses solidifikasi.
- Stabilisasi adalah suatu teknik yang didesain untuk meminimalkan mobilitas atau kelarutan kontaminan baik dengan atau tanpa terjadi perubahan sifat fisik dari limbah. Proses stabilisasi biasanya melibatkan penambahan material ke dalam limbah berbahaya dan menciptakan produk yang lebih tidak berbahaya.
- Pengikat (*binder*), biasanya semen atau material seperti semen, atau resin yang digunakan untuk mengikat partikel secara bersama-sama. Penambahan air atau bahan aditif lain sangat dimungkinkan. Pengikat akan menciptakan bentuk limbah yang terstabilkan. Semen Portland merupakan pengikat yang paling umum digunakan dalam proses S/S.
- Bahan aditif adalah material yang ditambahkan ke dalam *binder* untuk meningkatkan keberhasilan proses S/S. Bahan aditif, seperti silika dapat memperlambat proses pengerasan, lempung dapat meningkatkan ketahanan terhadap air atau kontaminan, dan surfaktan dapat meningkatkan penyatuan senyawa organik. Bahan aditif biasanya ditambahkan hanya dalam jumlah kecil.
- Bentuk limbah dalam tulisan ini berarti produk hasil proses S/S.

b. Tujuan Proses S/S

Proses Solidifikasi/Stabilisasi (S/S) didesain untuk mengakomodasikan salah satu atau lebih dari tujuan berikut:

- Menurunkan mobilitas atau kelarutan kontaminan
- Meningkatkan penanganan dan karakteristik fisik limbah dengan cara menciptakan suatu matrik padatan yang tidak bebas air.
- Menurunkan luas muka limbah dengan cara mentransfer kontaminan yang mungkin terdapat dalam padatan limbah.

Untuk mengetahui keberhasilan tujuan dari proses S/S dilakukan dengan cara melakukan uji standard dan uji termodifikasi. Tiga hal yang umumnya dilakukan dalam pengujian proses S/S adalah:

- Fisik, mencakup kelembaban, kerapatan, kepadatan, kekuatan dan daya tahan.
- Kimiawi, mencakup pH, reaksi redoks, kapasitas penetralan asam, kebasaaan, dan kandungan senyawa organik.
- Peluluhan, mencakup TCLP, prosedur ekstraksi bertingkat, peluluhan dinamis prosedur peluluhan pengendapan asam sintesis (SPLP, *Synthetic Acid Precipitation Leaching Procedure*) dan ekstraksi berurutan.

Penanganan dengan proses S/S dikatakan berhasil bila dihasilkan produk limbah yang kuat dan tahan lama yang tidak akan meluluhkan logam dalam jangka waktu pendek maupun panjang.

Bentuk limbah yang tidak kuat dan padat akan mudah berkurang seiring dengan berjalannya waktu, mudah hancur menjadi bagian-bagian yang lebih kecil, sehingga akan meningkatkan resiko peluluhan. Bentuk limbah harus tahan lama dalam lingkungan yang



selalu berubah dan mempunyai tingkat ketahanan terhadap siklus kering/basah dan pembekuan/pencairan.

Identifikasi komponen kimia dalam bentuk limbah merupakan hal penting dalam penentuan waktu peluluhan logam. Secara umum, diasumsikan bahwa mobilitas logam relatif rendah dalam suasana pH yang tinggi. Sebagai contoh adalah hujan asam yang dapat menurunkan stabilitas dari proses peluluhan bentuk limbah, walaupun bentuk limbah tersebut mempunyai kapasitas penetralan asam yang tinggi, yang artinya mempunyai pH tinggi atau kebasahan yang besar.

Kelembaban yang tinggi dapat menurunkan jumlah air yang dibutuhkan pada proses sementasi. Keuntungan partikel besar adalah lebih kuat dan tahan lama, tetapi menjadi masalah dalam skala laboratorium karena terjadinya efek yang berlawanan pada proses pencampuran.

Rasio air – semen merupakan hal yang penting dalam proses S/S karena akan mempengaruhi ukuran pori dan perubahan volume. Rasio air – semen yang rendah akan menyebabkan ukuran pori yang kecil. Pori yang kecil merupakan hal penting dalam proses S/S, karena kontaminan akan terjebak di dalamnya sehingga mobilitasnya dalam limbah akan berkurang. Permeabilitas adalah faktor lain yang dipengaruhi oleh rasio air – semen. Permeabilitas yang kecil akan menyebabkan penurunan mobilitas kontaminan dalam limbah. Walaupun beton adalah material yang tahan lama, tetapi deformasi fisis dan kimiawi tetap akan berjalan. Beton tipe tertentu mengandung kapur (kalsium hidroksida) sebesar 30%. Kapur merupakan bahan paling penting dalam beton yang berfungsi untuk meningkatkan ketahanan terhadap asam. Beton mempunyai kapasitas penetralan asam sebesar 8 – 20 meq/g. Nilai ini akan menghasilkan larutan dengan pH = 12 – 13. Bila semen diserang oleh asam maka kapur akan meluluh keluar. Jika kapasitas penetralan asam terganggu, mobilitas logam dalam beton akan meningkat.

Keuntungan penggunaan semen dalam proses Solidifikasi/ Stabilisasi limbah berbahaya adalah:

- Mengandung komposisi yang konsisten
- Reaksi *setting*, pengerasan dan fiksasi berjalan lebih bagus dibandingkan semen pozzolan lain.
- Kebanyakan penelitian tentang peluluhan logam menggunakan semen Portland, sehingga lebih banyak acuan yang bisa dipakai
- Murah

c. Mekanisme Ikatan

Logam bereaksi dengan cara yang berbeda dalam proses sementasi menghasilkan bermacam-macam ikatan, senyawa dan kompleks. Keberhasilan proses S/S harus didasarkan pada pemahaman akan sifat dan mekanisme ikatan logam – semen. Agar tercipta produk yang stabil, kuat dan tahan lama, maka logam harus diikat secara benar atau terkorporasi dalam bentuk limbah.

Uji peluluhan sering digunakan untuk mengetahui karakteristik perilaku bentuk limbah semen - logam dalam lingkungan yang berbeda. Kesimpulan yang diambil dari uji peluluhan digunakan untuk menjelaskan fenomena lain misalnya lokasi limbah, kekuatan yang selang-seling serta ketahanan limbah. Cara lain yang digunakan untuk menjelaskan ikatan logam dan interaksinya dengan semen adalah XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), SEM/EDS (*scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy*) dan FTIR (*fourier transform infrared techniques*).

Mekanisme utama dalam pengikatan logam oleh semen diperkirakan melalui proses pengendapan dan beberapa reaksi permukaan lain, termasuk adsorpsi, absorpsi dan

pembentukan kompleks. Lingkungan basa dan efeknya terhadap kimiawi logam harus dipelajari apabila ingin menjelaskan reaksi dalam semen.

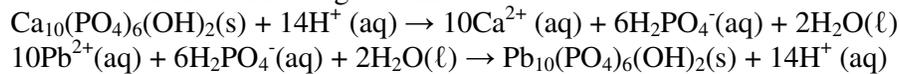
1) Pertukaran ion

Pertukaran ion bukanlah merupakan mekanisme utama dalam pengikatan logam berat oleh semen. Pertukaran ion merupakan proses reversibel, misalnya pada penanganan lair limbah, akan menghilangkan logam dari air dengan cara mengganti kation dalam resin. Pada proses S/S, logam tetap berada dalam semen. Untuk membuktikan keberadaan pertukaran ion, diperlukan fakta adanya pelepasan satu logam yang digantikan dengan logam lain. Ortego (1990) melaporkan bahwa XPS menunjukkan adanya perpindahan kalium ke permukaan pada proses hidrasi semen dalam keberadaan garam logam nitrat. Pada saat logam terkorporasi dalam semen, kesetimbangan muatan dengan nitrat harus dijaga, dalam hal ini dilakukan dengan kalium.

2) Pengendapan

Kandungan logam berat dalam semen dapat dikontrol dengan pengaturan pH dengan syarat bahwa logam tersebut mempunyai tingkat kelarutan yang kecil pada pH tinggi. Beberapa logam bersifat amfoter dan menyebabkan kelarutannya tetap tinggi pada pH rendah maupun tinggi. Derajat keasaman (pH) optimum pada proses pengendapan hidroksida merupakan karakteristik dari tiap-tiap logam tergantung kelarutan hidroksida logamnya. Cartledge (1990) melaporkan bahwa sistem Cd/semen meliputi pembentukan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ yang menyediakan situs nukleasi bagi kalsium hidroksida dan gel C-S-H dalam matriks semen, yang akan menghasilkan kadmium dalam bentuk hidroksida tak larut. Pada sistem Pb/semen meliputi campuran garam hidroksida, sulfat dan nitrat yang akan membentuk lapisan kedap air pada butiran semen dan akan memperlambat proses *setting* dari semen sebagai garam timbal yang larut. Beberapa peneliti menjelaskan kemungkinan terjadinya proses pengendapan sebelum dan selama proses S/S. Proses pengendapan tersebut didasarkan pada kombinasi pengendapan dan sementasi.

Kalsium fosfat (apatit) secara efisien dapat memperlambat proses mobilisasi dari timbal berdasarkan reaksi sebagai berikut:



Penghilangan timbal berlangsung dengan cepat. Dalam kurun waktu setengah menit, 93% timbal dapat dihilangkan dari larutannya dan 90% dari tanah terkontaminasi setelah 5 hari. Chen dkk. (1997), melakukan penelitian tentang efek apatit pada tanah terkontaminasi. Mereka meluluhkan tanah dalam cairan pengekstraksi TCLP pada pH 4 selama 24 jam. Fasa cairan dipisahkan dan direaksikan dengan apatit. Chen dkk. menyimpulkan bahwa apatit sangat efisien dalam proses penghilangan timbal (hampir 100%) dan relatif moderat dalam menyerap kadmium (49%) serta zink (29%). Apatit juga bisa menurunkan konsentrasi logam dalam TCLP dari larutannya. Setelah terjadinya reaksi, mobilisasi endapan sangat kecil dalam lingkungan dengan range pH yang besar.

Adsorpsi dan/atau pembentukan padatan amorf merupakan mekanisme imobilisasi kadmium dan zink. Hal tersebut sejalan dengan temuan Xu dkk. (1994) yang melaporkan adanya serapan hidroksiapatit pada kadmium dan zink dan kemungkinan proses adsorpsi dan/atau pembentukan padatan amorf pada immobilisasi timbal dalam proses S/S. Berdasar penelitiannya ditemukan bahwa penambahan apatit sebelum dilakukannya proses solidifikasi dengan semen akan menurunkan tingkat peluluhan timbal dari bentuk tersolidifikasi.

Ortego (1990) mempelajari pengaruh penambahan bahan aditif, misalnya sulfida, fosfat dan lateks, pada proses S/S terhadap timbal, kadmium dan kromium. Ditemukan bahwa penambahan fosfat akan menurunkan tingkat peluluhan logam dimana timbal



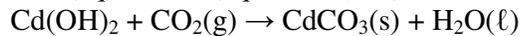
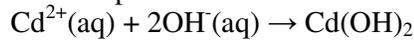
adalah logam yang terkena efek paling besar. Temuan ini mendukung hipotesis bahwa pengendapan logam, seperti garam fosfat, dapat meningkatkan keberhasilan proses S/S.

3) Reaksi permukaan lain

Ortego (1990) melakukan penelitian tentang ikatan yang terbentuk oleh logam pada saat logam tersebut distabilkan dengan semen. Berdasarkan analisis dengan FTIR didapatkan beberapa kesimpulan sebagai berikut:

- Merkuri membentuk merkuri oksida (HgO), suatu spesies yang relatif mudah larut dan volatil.
- Barium membentuk barium sulfat (BaSO_4) yang tak larut yang kemungkinan akan menurunkan kekuatan bentuk limbah
- Zink mempunyai efek negatif pada proses hidrasi, kemungkinan melalui proses pembentukan zink karbonat, yang akan menghambat proses hidrasi.
- Timbal, berdasarkan XPS dan FTIR, membentuk spesies sulfat dan bisulfat di permukaan semen.
- Kromium berdasarkan studi XPS, terkorporasi dalam matrik semen dan tidak tampak sebagai spesies permukaan.

Cocke (1990) dengan metode spektroskopi menemukan bahwa dalam bentuk limbah, kromium terkorporasi ke dalam padatan dan timbal pada matrik silika. McWhinney dan Cocke (1993) melaporkan temuan mereka tentang solidifikasi zink, merkuri dan cadmium menggunakan CPS, SEM dan EDS. Cadmium merupakan spesies permukaan yang kuat yang akan membentuk oksida dan senyawaan karbonat tergantung dari pH, waktu, dan konsentrasinya. Pembentukan senyawaan karbonat terjadi melalui proses absorpsi karbon dioksida:



Stabilisasi merkuri didasarkan pada interaksi secara fisika dalam matriks membentuk padatan berkonsentrasi tinggi.

Beberapa logam berat bersifat amfoter dengan tingkat kelarutan yang tinggi pada pH rendah maupun tinggi. Cheng dan Bishop melaporkan bahwa sifat amfoterisme pada timbal dan cadmium tidak muncul pada proses S/S dengan bahan peluluh asam asetat. Hal ini kemungkinan terjadi karena logam sudah terserap ke dalam rangka silika yang tetap tinggal setelah proses peluluan. Selama pH dalam pori di atas 9, maka kemungkinan besar logam dalam limbah tersolidifikasi akan tetap terserap dalam rangka silika.

PENUTUP

Berbagai cara penanganan limbah telah dilakukan, mulai dari cara konvensional sampai dengan penanganan yang memerlukan teknologi tinggi. Salah satu alternatif penanganan limbah berbahaya yang mengandung logam berat adalah proses solidifikasi/stabilisasi dengan semen Portland. Pemilihan semen Portland sebagai matrik solidifikasi karena semen banyak digunakan dalam dunia perdagangan maupun penelitian, disamping harganya murah.

Penanganan limbah berbahaya melalui proses solidifikasi/stabilisasi dengan semen Portland bertujuan untuk menurunkan mobilitas kontaminan (logam berat) dalam limbah, meningkatkan /memudahkan penanganan limbah serta menurunkan luas muka kontaminan. Dari proses ini diharapkan akan dihasilkan produk proses S/S yang bermanfaat, misalnya paving block, batako, dan tiang listrik berbahan dasar limbah

DAFTAR PUSTAKA

- Bishop, P.L. (1988). Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*. Vol.5, 2:129.
- Carledge, F.K., Butler, L.G., Chalasani, D., Eaton H.C., Ferry,, P.F., Herrera, E., Tittlebeum, M.E. and Yang, S.L. (1990). Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. *Environmental Science and Technology*. Vol.24, 867
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L, and Peurrung, L.M. (1997). Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite, *Water, Air and Soil Pollution*. Vol 98. 57
- Cocke, D.L. (1990). The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems, *Journal of Hazardous Material*, vol. 24, 231
- Grasso, D. (1993) *Hazardous Waste Site Remediation, Source Control*, Lewis Publishers.
- Ortego, J.D. (1990). Spectroscopic and leaching studies of solidified toxic metals, *Journal of Hazardous Material*, vol. 24, 137
- McWhinny, H.G. and Cocke, D.L. (1993). A surface study of chemistry of Zinc, Cadmium, and Mercury in Portland Cement, *Waste Management*. Vol 13, 114
- http://www.cti.uconn.edu/pdf/jhr99-271_96-1.pdf
- <http://www.freepatentsonline.com/5037479.html>,