

EFEK LOGAM BERAT TERHADAP SIFAT SEMEN PADA PROSES SOLIDIFIKASI/STABILISASI LIMBAH BERBAHAYA

M. Pranjoto Utomo

Jurusan Pendidikan Kimia UNY

ABSTRAK

Solidifikasi/stabilisasi (S/S) limbah menggunakan semen merupakan salah satu alternatif pengolahan limbah dengan tujuan untuk membuat suatu padatan, yang mudah penanganannya dan tidak meluluhkan kontaminan ke dalam 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.

Prinsip teknologi S/S melakukan proses solidifikasi limbah dan mereduksi mobilitas kontaminan dengan cara menstabilkan kontaminan sebagai bagian dari bentuk semen atau bertindak sebagai endapan yang menutupi butiran-butiran semen.

Penggunaan teknologi S/S secara komersial harus meliputi karakterisasi fundamental dari limbah yang mungkin bisa mempengaruhi proses-proses yang melibatkan semen. Studi yang cermat perlu dilakukan untuk mengetahui kekuatan dan ketahanan produk akhir S/S dan potensi peluluhan kontaminan dalam jangka waktu pendek maupun panjang.

Kata kunci: *solidifikasi/stabilisasi, limbah berbahaya, logam berat, semen*

ABSTRACT

Waste solidification/stabilization (S/S) by using cement is an alternative for hazardous waste treatment. The main goal of solidification/stabilization is to create a solid and easy to handle product that will not leach contaminants to the environment. The solidification/stabilization technology based on the interaction of waste to form solid waste physically or chemically. Cement, lime, soluble silica are the usual material that being used on the solidification/stabilization process.

The principle of solidification/stabilization technology is solidifies the waste and reduce contaminant mobility by stabilizing contaminant as a part of cement or as precipitant that cover the cement grains.

The use of solidification/stabilization technology commercially must include fundamental characterizations of waste that could influence cement processes. Treatability and feasibility studies must take into account the strength and durability of the final product and the leaching potential of the contaminants in both short and long terms

Keywords: *solidification/stabilization, hazardous waste, heavy metal, cement.*

PENDAHULUAN

Dua hal penting yang berkaitan dengan pencemaran tanah oleh logam berat adalah mobilitas dan pelepasan logam berat ke dalam tanah. 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 logam berat

dalam tanah terkontaminasi dengan cara penambahan apatit (kalsium fosfat) dan semen sebagai agen solidifikasi. Kombinasi S/S tersebut akan mereduksi mobilitas logam berat dalam tanah, sehingga hanya sebagian kecil logam berat yang diluluhkan dari tanah yang di-treatment, bahkan apabila tanah tersebut dihancurkan.

Solidifikasi/stabilisasi (S/S) limbah menggunakan semen merupakan salah satu alternatif pengolahan limbah dengan tujuan untuk mengurangi pencemaran logam berat ke dalam 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

1. Peluluhan

Tujuan utama dari proses S/S adalah mengurangi kemampuan meluluhkan kontaminan menjadi seminimum mungkin. Aspek pembuangan produk S/S harus didesain sedemikian rupa sehingga limbah tidak akan kontak dengan air tanah, air hujan ataupun aliran air. Untuk keperluan tersebut, haruslah diyakinkan bahwa produk S/S yang dihasilkan adalah produk yang kuat, tahan lama, tidak bersifat permiabel dan akan meluluhkan kontaminan sedikit mungkin. Penelitian dengan radioaktif menunjukkan bahwa limbah berbahaya masih meluluhkan kontaminannya seiring dengan berjalannya waktu, terutama dalam larutan dengan kondisi sedikit asam.

Karena produk S/S bersifat relatif basa, perhatian khusus haruslah ditekankan pada resistensinya terhadap kondisi asam. Kalsium hidroksida menghasilkan kebasaaan sebesar 20 meq per gram padatan (Shively et.al., 1986). Bishop (1988) mengemukakan pendapatnya tentang mekanisme ikatan dalam produk S/S yang didasarkan pada uji peluluhan secara statik (diam) dan dinamik (kontinyu). Hasil yang didapatkannya menunjukkan baik uji peluluhan secara static maupun dinamik memberikan hasil yang dapat dibandingkan. Kadmium dalam limbah mempunyai laju peluluhan yang lebih besar dibandingkan kromium maupun timbal. Hal ini diduga terjadi karena perbedaan cara ikat dan lokasi logam dalam limbah. Peluluhan kromium dan timbal dihubungkan dengan

pemutusan silika dalam semen, sedangkan kadmium meluluh dengan pola yang mirip dengan pelepasan kebasaaan.

Pengamatan dengan ekstraksi menunjukkan bahwa peluluhan logam berat dari produk S/S sering lebih kecil dibandingkan dengan harga hasil kali kelarutannya. Penemuan tersebut hanya dapat dijelaskan dengan mengasumsikan bahwa terjadi mekanisme ikatan yang lain disamping pengendapan hidroksida dan sulfida.

Menurut Cote (1986), peluluhan pada umumnya dibatasi oleh empat proses kontrol laju peluluhan, yaitu:

- Pembatasan difusi dari pori dan antarmuka (interface) terhadap bidang reaksi
- Kekurangan suplai hidrogen di dekat permukaan disebabkan oleh kapasistas buffer dari limbah ataupun ekstraktan yang lemah.
- Akumulasi logam di daerah yang mudah meluluh dapat menurunkan gradien konsentrasi yang akan menyebabkan terjadinya peluluhan
- Reaksi kimia yang lambat akan memobilisasi spesies dari produk S/S.

Limbah tersolidifikasi adalah padatan yang porus, dijenuhi oleh air dan gas. Kontaminan bisa berada dalam kesetimbangan dengan berbagai fasa dan bisa larut, mengendap ataupun mudah menguap (misalnya dalam kasus merkuri). Peluluhan yang disebabkan oleh konfeksi air tanah, aliran air permukaan dan atau/ pengendapan karena hujan asam akan mengganggu kondisi kesetimbangan. Akibatnya, gradien konsentrasi akan terbentuk dan difusi spesies akan terjadi. Reaksi kimia seperti halnya pelarutan endapan, desorpsi dan penghancuran kompleks akan terjadi dalam lingkungan yang basah. Di pori dalam, kontaminan dapat mengendap atau terserap karena adanya serangan dari material yang mudah meluluh yang akan melepaskan kalsium hidroksida sebagai penyedia ion hidroksida dan sisi pertukaran ion.

Dalam sistem pembuangan limbah yang bagus, tidak permiabel dan sistem pipanisasi akan mencegah kontak antara limbah dengan air tanah, air hujan maupun apliran air permukaan. Difusi yang disebabkan oleh sejumlah kecil air merupakan penyebab utama dalam proses peluluhan. Dalam kasus produk S/S yang dibuang tanpa penanganan yang baik, dalam kemungkinan keberadaan larutan asam dapat menyebabkan terjadinya peluluhan logam berat dari limbah ke dalam lingkungan.

Cheng dan Bishop (1992a) menemukan kenyataan bahwa terjadi perubahan bila produk S/S diekstraksi dengan cairan asam. Baik dengan uji statik maupun dinamik. Ekstraktan diganti secara periodik. Kedalaman penetrasi asam (APD, Acid Penetration Depth) didefinisikan sebagai kedalaman dari permukaan ke arah pusat bola limbah tersolidifikasi dimana pH berubah karena adanya penetrasi asam.

Pengembangan akan lapisan peluluhan dapat diintisarikan sebagai tiga tahapan proses, yaitu:

- Difusi asam dari bagian terbesar ke permukaan
- Difusi dari permukaan ke daerah peluluhan
- Kombinasi difusi dengan reaksi pada daerah peluluhan.

Hubungan antara penetrasi asam dengan kekuatan asam ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hubungan Antar Penetrasi Asam Dengan Kekuatan Asam

Rasio air/semen	Asam (N)	Uji Statik		Uji Dinamik	
		Waktu (hari)	APD (cm)	Waktu (hari)	APD (cm)
0,6	0,2	6,2	0,11	8,0	0,13
0,6	0,3	11,1	0,17	8,0	0,17
0,6	0,4	19,0	0,26	15,0	0,34
0,6	0,5	28,0	0,34	29,0	0,56

Perubahan kimia terjadi karena adanya asam di permukaan bentuk limbah. Kalsium dihilangkan dari permukaan, sementara silikon, besi dan aluminium tetap berada di permukaan. Sisa-sisa tersebut yang dikenal sebagai jumlah penyerapan dan dapat mengadsorpsi ion logam yang diluluhkan oleh asam. Apabila kalsium diluluhkan, maka kalsium akan menyebar ke dalam padatan atau akan terendapkan kembali karena pH yang tinggi dalam pori. Endapan kalsium hidroksida lebih tahan terhadap serangan asam lebih lanjut.

Ukuran partikel pada lapisan yang mudah meluluh berhubungan dengan jumlah logam terluluh melalui luas permukaan yang tersedia. Wen (1992) membandingkan difusi dari bentuk semen yang diberi timbal dengan berbagai ukuran. Dia menemukan bahwa semakin kecil ukuran partikel, semakin cepat jumlah timbal yang terluluh. Berdasarkan hasil itu, Wen menyimpulkan bahwa produk S/S harus memiliki perbandingan luas muka terhadap volume (rasio S/V) yang besar untuk mengurangi potensial peluluhan.

Brown et.al (1986) menggunakan kolom yang mengalir ke atas untuk menguji alkalinitas, pH dan perubahan logam dalam daerah yang mudah meluluh. Dari percobaan yang dilakukan, Brown menyimpulkan bahwa pada awalnya laju peluluhan logam dari partikel kolom berukuran adalah rendah, dan selanjutnya meningkat dengan cepat setelah beberapa saat. Kolom dengan partikel berukuran besar meluluhkan logam dengan laju yang tetap, dimana kadmium lebih banyak terluluh dibandingkan kromium dan timbal.

Semua penemuan di atas dijelaskan dengan alkalinitas yang tersedia pada netralisasi asam dan luas permukaan partikel. Partikel yang berukuran lebih kecil mempunyai luas permukaan yang lebih besar dan mempunyai alkalinitas yang lebih besar

untuk netralisasi asam. Pada partikel dengan ukuran lebih besar, pelepasan alkalinitas lebih lambat sehingga asam akan melewati kolom dengan laju yang tetap.

2. Kekuatan

Kekuatan merupakan karakter yang penting dari produk S/S. Walaupun penampungan limbah sudah didesain dengan baik, limbah belum tentu mendukung struktur penampungan limbah dan bangunannya, tetapi harus mendukung penutup dan peralatan tempat pengolahan limbah. Apabila limbah tersolidifikasi akan dipakai ulang, maka limbah tersebut haruslah kuat dan tahan lama. Hal umum yang dilakukan adalah melakukan uji tekanan terhadap produk S/S. Menurut EPA, tekanan minimum yang harus dimiliki produk S/S sebelum dimanfaatkan adalah 50 psi.

Logam yang membentuk garam sulfat sangat mungkin menurunkan kekuatan semen. Gypsum (CaSO_4) ditambahkan ke dalam klinker untuk menghambat flash setting. Jika logam bereaksi dengan sulfat membentuk endapan, kelebihan kalsium akan muncul dalam larutan dan flash setting sangat mungkin terjadi (Ortego, 1990).

Ortego (1990) melaporkan bahwa sampel semen yang mengandung 20% dan 30% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dan dilakukan proses pencuringan selama 3 bulan, akan remuk hanya dengan ditekan dengan satu jari, sedangkan dengan timbal akan jauh lebih kuat. FTIR menunjukkan bahwa ikatan silikat dalam sampel yang mengandung banyak Zn akan pecah. Zink akan menghambat proses kondensasi semen dan menghasilkan padatan yang tidak memiliki kekuatan.

Murat dan Sorentino (1996) melaporkan efek penambahan logam berat ke dalam klinker menunjukkan hal yang sama dengan laporan Ortego. Menurut Murat dan Sorenson, penambahan kromium ke dalam semen pada awalnya akan meningkatkan kekuatan semen, tetapi efek tersebut hanya dalam jangka waktu singkat. Setelah 38 hari kekuatan semen sangat menurun untuk sampel semen dengan kromium yang lebih banyak. Timbal menstabilkan semen pada saat dikeringkan di udara terbuka dan akan kehilangan air sebesar 11%, sementara zink kehilangan air lebih dari 60%. Hal ini membuktikan bahwa sebagian besar air dalam semen yang diberi zink tidak bereaksi dengan semen.

Wang dan Vipulanandan (1996) melaporkan bahwa kuat tekan bentuk tersolidifikasi berkurang seiring dengan penambahan timbal nitrat ke dalam semen dan campuran semen/abu. Pertumbuhan kekuatan semen terhalangi oleh proses hidrasi.

3. Setting Time

Setting time merupakan factor yang berpengaruh pada kekuatan semen. Pada semen regular, laju proses set dikontrol oleh gipsum. Gipsum mencegah terjadinya flash

set dan akan membiarkan proses hidrasi membentuk ikatan C-S-H yang memberi kekuatan akhir produk. Pada aplikasi semen untuk penanganan limbah berbahaya, logam dapat berinteraksi dengan setting membentuk produk yang tidak kuat.

Tashiro et.al (1977) mempelajari pengaruh logam berat pada pengerasan semen. Hasil yang didapatkan adalah Zn, Pb dan Cu menghambat pengerasan awal pada penambahan 5-25% logam berat. Pada penambahan 0,5% logam berat, tidak ditemukan adanya penghambatan proses pengerasan. Fakta, justru penambahan Pb dalam jumlah kecil akan mempercepat proses pengerasan semen.

Yousuf et.al. (1995) mengembangkan model reaksi untuk menerangkan penghambatan setting semen dan pelapisan permukaan. Mereka menguji sistem semen-limbah yang diberi Zn dan menemukan bahwa dalam lingkungan yang tingkat kebasaannya tinggi, zink ditemukan sebagai ion negatif dari $[Zn(OH)_6]^{4-}$ dan $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Dalam keberadaan ion kalsium yang cukup, anion zink hidroksil akan diubah menjadi $CaZn(OH)_6 \cdot H_2O$ yang akan melapisi butiran-butiran semen secara sempurna. Dalam sistem limbah-semen-Cd, terbentuk $CaCd(OH)_4$. hidrasi lebih lanjut dicegah oleh endapan yang terjadi.

4. Ketahanan

Forslund (1989) mengembangkan program uji fisika untuk mengevaluasi sebanyak 16 proses S/S komersial untuk menangani limbah lumpur hidroksida. Secara umum dapat dikatakan bahwa bentuk limbah tersolidifikasi lebih tahan terhadap siklus pembekuan/pencairan dibandingkan siklus pengeringan/pembasahan. Perlakuan pembekuan memberikan kontribusi tekanan hidrolis akan timbul pada saat volume air di dalam pori meningkat sejalan proses pembekuan.

5. Model Peluluhan

Sebagaimana disebutkan di atas bahwa peluluhan adalah bagian terpenting dan fenomena yang paling banyak diperhatikan dalam pemakaian teknologi S/S untuk menangani limbah berbahaya. Dewasa ini, produk S/S harus lolos uji TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) agar limbah tersebut bisa dimanfaatkan ataupun dibuang.

Terdapat perdebatan di antara para ahli limbah, bahwa TCLP adalah uji yang masih kasar untuk menentukan layak tidaknya bentuk limbah dimanfaatkan ataupun dibuang, karena TCLP hanya cocok untuk menjelaskan kemampuan meluluh dalam waktu yang pendek. Untuk itu dikembangkan model kinetik yang bisa menjelaskan kemampuan meluluh dalam jangka waktu panjang.

a. Model Difusi

Model difusi berasumsi bahwa peluluhan dikontrol oleh difusi melewati padatan. Hukum pertama Fick mengasumsikan bahwa konsentrasi awal kontaminan dalam padatan adalah seragam dan konsentrasi permukaan adalah nol (terjadi pelarutan padatan yang sesegera mungkin). Bila semua variabel diketahui, maka koefisien difusi efektif dapat ditentukan berdasarkan persamaan berikut:

$$\left(\frac{\sum a_n}{A_0} \right) \times \left(\frac{V}{S} \right) = 2 \times \left(\frac{D_e}{\pi} \right)^{0,5} \times t_n^{0,5}$$

Varibel:

a_n = kontaminan yang hilang selama periode peluluhan n (mg)

A_0 = jumlah kontaminan awal dalam bentuk limbah (mg)

V = volume bentuk limbah (cm^3)

S = luas permukaan bentuk limbah (cm^2)

t_n = waktu ampai akhir periode peluluhan n (detik)

D_e = koefisien difusi efektif (cm^2/detik)

Oleh American Nuclear Society, indeks kemampuan meluluh (LX) didefinisikan sebagai negatif logaritma dari koefisien difusi efektif dengan rumusan:

$$LX = -\log(D_e)$$

Indeks tersebut digunakan untuk membandingkan mobilitas relatif dari logam yang berbeda dalam kondisi yang berbeda. Harga LX kecil berarti mobilitasnya tinggi, sedangkan harga LX yang besar berarti mobilitasnya rendah (tidak mobil)

b. Model lain

Cote et.al. (1986) mengembangkan model peluluhan kinetik hipotetik. Model ini didasarkan pada dua hal, yaitu:

- Pertama, serangkaian sifat-sifat bentuk limbah yang mengontrol alur air dapat melakukan kontak dengan sifat bentuk limbah tersebut (misalnya porositas dan ketahanan).
- Kontaminan dihubungkan dengan sifat-sifat bentuk limbah (misalnya kelarutan dalam berbagai pH) dan dikuantifikasi.

KESIMPULAN

Teknologi S/S merupakan teknologi penanganan limbah berbahaya yang dapat meningkatkan nilai guna limbah dengan cara solidifikasi/stabilisasi dan dapat mereduksi mobilitas kontaminan dengan cara menstabilkan kontaminan sebagai bagian dari bentuk semen atau bertindak sebagai endapan yang menutupi butiran-butiran semen. Teknologi S/S memiliki keunggulan dalam hal pemakaian semen karena sudah banyak dipelajari dan mudah didapatkan. Akan tetapi limbah logam berat dapat mengubah beberapa sifat semen. Penggunaan teknologi S/S secara komersial harus meliputi karakterisasi fundamental dari limbah yang mungkin bisa mempengaruhi proses-proses yang melibatkan semen. Studi yang cermat perlu dilakukan untuk mengetahui kekuatan dan ketahanan produk akhir S/S dan potensi peluluhan kontaminan dalam jangka waktu pendek maupun panjang.

DAFTAR PUSTAKA

- Bishop, P.L. (1988) Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*. 5, 2:129.
- Brown, T.M. Bishop, P.L. and Gress, D.L. (1986) Use of an upflow column leaching test to study the release patterns of heavy metals from stabilized/solidified heavy metal sludges, in *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal: Sixth Volume*. ASTM STP 933. Philadelphia, American Society for Testing and Materials
- Cheng, K.Y., and Bishop, P.L. (1992a) Leaching boundary movement in Solidified/Stabilized waste forms, *Journal of Air and Waste Management Association*.
- Cote, P. Trevor, T. and Benedek, A. (1986) An approach for evaluating long-term leachability from measurement of intrinsic waste properties, in *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal: Sixth Volume*. ASTM STP 933. Philadelphia, American Society for Testing and Materials
- Forslund, B.L. Shekter Smith, L.J. and bergstorm, W.R. (1989) A physical testing program for stabilized metal hydroxide sludges, in *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive wastes*, ASTM STP 1033. American Society for Testing and Materials.
- Murat, M. and Sorrentino, F. (1996) Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement, *Cement and Concrete Research*.
- Ortego, J.D. (1990) Spectroscopic and leaching studies of solidified toxic metals, *Journal of Hazardous Materials*.
- Shively, W. Bishop, P. Gress, D. and Brown, T. (1986) Leaching tests of heavy metals stabilized with Portland cement, *Journal of Water Pollution Control Federation*.
- Tashiro, C. Takahashi, H. Kanaya, M. Hirakida, I. and YOSHIDA, R. (1977) Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar, *Cement and Concrete Research*.

- Wang, S.Y., and Vipulanandan, C. (1996) Leachability of lead from solidification cement-fly ash binders, *Cement and Concrete Research*.
- Wen, Y.C. (1992) Long term leaching predictions of Pb, Cd, and Cr in solidification/stabilization systems, Master Thesis, Lamar University, Beaumont.
- Yousuf, M., Mollah, A. Vempati, R.K. Lin, T.C. and Cocke, D.L. (1995) The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems, *Waste management*