



Recovery Ion Hg^{2+} dari Limbah Cair Industri Penambangan Emas Rakyat dengan Metode Presipitasi Sulfida dan Hidroksida

Ilma Fadlilah*, Agus Prasetya* dan Panut Mulyono
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
JI Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, 55281

*Alamat korespondensi: ilma.fadlilah03@gmail.com; aguspras@ugm.ac.id

(Submisi: 2 April 2018; Revisi: 14 Mei 2018; Penerimaan: 18 Mei 2018)

ABSTRACT

Unlicensed gold mining activities using mercury (Hg) as a gold element binder is called the amalgamation process. Mercury is a heavy metal and categorized as toxic material. The use of mercury can potentially cause a pollution in environment, especially the aquatic system. For overcoming the heavy metals of mercury in liquid waste, it needs an alternative wastewater treatment method e.g. chemical precipitation. This study is aimed to recover Hg^{2+} ions from liquid wastes by using sulphide precipitation and hydroxide methods. This research studied the effect of pH on Hg^{2+} ions which is deposited in the precipitation process and evaluated the rate of Hg^{2+} precipitation formation. Precipitation was carried out by using sodium sulphide (Na_2S) 0.3 M and $Ca(OH)_2$ 0.004 M as a precipitation agent with a rapid mixing speed for about 200 rpm for 3 minutes and continued with slow mixing for about 40 rpm for 30 minutes. Then, the liquid sample was left for 24 hours to precipitate. The results showed that precipitation method by using Na_2S solution can decrease the content of Hg in $HgCl_2$ synthetic waste. Optimum mass of HgS precipitate of 0.046 g was achieved at pH 9 with a removal efficiency percentage up to 99.81%. The rate of formation of HgS precipitate is 0.4mg/ hour. While, hydroxide precipitation method can decrease mercury level up to 90.11% at pH 12 and mass of Hg (OH)₂ precipitate obtained is 0.28 g. However, the result of EDX analysis of the precipitate of Hg (OH)₂ showed that the content of Hg precipitate is still low at 0.28 wt.%.

Keyword: mercury, pH, precipitation, natrium sulphide, calcium hydroxide

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 sebuah metode pengolahan limbah alternatif, yaitu metode presipitasi kimia. Penelitian ini bertujuan untuk me-recovery ion Hg^{2+} dari limbah cair dengan metode presipitasi sulfida dan hidroksida. Selain itu mempelajari pengaruh pH terhadap ion Hg^{2+} yang terendapkan dalam proses presipitasi dan mengetahui laju pembentukan endapan Hg. Presipitasi dilakukan dengan menggunakan natrium sulfida (Na_2S) 0,3 M dan $Ca(OH)_2$ 0,004 M sebagai agen presipitan dengan 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 Na_2S dapat menurunkan kadar Hg pada limbah sintetik $HgCl_2$. Massa endapan HgS optimum sebesar 0,046 g larutan dicapai pada pH 9 dengan persentase efisiensi penyisihan hingga 99,81 %. Laju pembentukan endapan HgS diperoleh

sebesar 0,4 mg/jam. Sedangkan metode presipitasi hidroksida dapat menurunkan kadar merkuri hingga 90,11% pada pH 12 dengan massa endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ yang diperoleh adalah 0,28 g. Akan tetapi hasil analisis EDX endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ memperlihatkan bahwa kandungan Hg dalam endapan tersebut masih sangat kecil yaitu sebesar 0,28%.

Kata kunci: merkuri, pH, presipitasi, natrium sulfida, kalsium hidroksida

1. Pendahuluan

Kegiatan penambangan emas di Selogiri, Wonogiri, Jawa Tengah dilakukan secara tradisional. Proses pengolahannya menggunakan teknik sederhana yaitu 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. 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. Widhiyatna dkk. (2006) memaparkan bahwa konsentrasi merkuri dalam tailing di Kecamatan Selogiri, Kabupaten Wonogiri yaitu 0,299 ppm – 460 ppm, sedangkan dari data Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 202 tahun 2004 tentang baku mutu air limbah bagi usaha dan atau kegiatan pertambangan bijih emas dan atau tembaga menjelaskan bahwa baku mutu lingkungan kadar Hg maksimal adalah 0,005 ppm. Data tersebut menunjukkan bahwa pencemaran merkuri di sekitar daerah penambangan emas sudah melebihi ambang batas. Oleh karena itu, diperlukan penelitian untuk mengatasi masalah tersebut.

Teknologi pengolahan air limbah dapat dilakukan secara proses biologi, kimia dan fisika, yang didasarkan pada karakteristik senyawa yang terkandung dalam air limbah. 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. 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 dan hidroksida lebih baik daripada metode karbonat untuk menurunkan kadar logam Cr, Ni dan Zn dalam limbah industri elektroplating. Skants (2012) menyatakan bahwa presipitasi sulfida merupakan metode yang dapat digunakan untuk menghilangkan merkuri an organik. Na_2S dipilih sebagai agen presipitan dalam presipitasi sulfida karena memiliki efisiensi tinggi dan kestabilan yang lebih baik (Hagemann dkk., 2014). Sedangkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dipilih sebagai agen presipitan dalam presipitasi hidroksida karena biaya yang relatif terjangkau, mudah untuk diperoleh dan sifat racun lebih rendah.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap jumlah ion Hg yang terendapkan dalam proses presipitasi sulfida dan hidroksida dan untuk mengetahui laju pengendapan Hg. Pengaruh derajat keasaman (pH) terhadap presipitasi logam berat telah dipelajari oleh Handoko dkk. (2013); Sheeja dan Selvapathy (2014). Andaka (2008) juga melakukan penelitian yang membuktikan bahwa waktu pengendapan berpengaruh terhadap volume endapan logam Cu pada limbah cair

industri kerajinan perak. Oleh karena itu penulis tertarik untuk mengkaji pengaruh jenis presipitan, pH dan waktu pengendapan dalam proses presipitasi limbah cair merkuri hasil pengolahan penambangan emas rakyat dengan metode presipitasi hidroksida dan sulfida. Hasil dari penelitian *recovery* ion Hg^{2+} dari limbah cair dengan metode presipitasi sulfida dan hidroksida diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam upaya memberikan informasi alternatif penanganan logam berat merkuri dalam limbah cair terutama pada industri penambangan emas rakyat.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan dan Alat Penelitian

Bahan yang digunakan sebagai limbah cair pertambangan emas rakyat dibuat dari reagen $HgCl_2$ 99% *p.a.* EMSURE (MERCK). *Precipitating agents* padatan Na_2S teknis 65% dan padatan $Ca(OH)_2$ teknis 95,27% (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 *Whatman* no. 42, neraca analitik, oven, *mercury analyzer* dan spektrofotometri *energy dispersion X-ray (EDX)*.

2.2 Cara penelitian

Tahapan penelitian meliputi beberapa tahap antara lain :

1. Tahap preparasi & karakterisasi larutan limbah merkuri awal
Tahap preparasi meliputi pembuatan larutan $HgCl_2$ 100 ppm, Na_2S 0,3 M dan larutan $Ca(OH)_2$ 0,004 M. Limbah sintetik dianalisis menggunakan *mercury analyzer* untuk menentukan konsentrasi awal. Sedangkan pH awal larutan diukur menggunakan pH meter.
2. Tahap presipitasi sulfida
Tahap presipitasi pada penelitian ini mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Marchioretto (2002). Presipitasi sulfida dilakukan dengan mengambil 200 mL limbah

kemudian dimasukkan ke dalam lima buah gelas beker 300 mL. Penambahan larutan Na_2S 0,3M dilakukan diantara pH 5,3; 8; 9; 10; 11; 12. Masing-masing sampel dilakukan 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 *whatman* no.42 lalu endapan dioven pada suhu 105-110 °C selama 1 jam.

3. Presipitasi hidroksida

Sebanyak 200 mL limbah sintetik $HgCl_2$ dimasukkan ke dalam lima buah gelas beker 300 mL. Penambahan larutan $Ca(OH)_2$ 0,004 M masing – masing pada pH 5,3; 8; 9; 10; 11; 12. Sampel diaduk dengan kecepatan 200 rpm selama 3 menit dengan *magnetic stirrer*, dilanjutkan dengan pengadukan lambat 40 rpm selama 30 menit (Barboti dkk., 2011). Setelah pengadukan selesai, masing-masing sampel ditutup aluminium foil dan diendapkan selama 24 jam. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtrat menggunakan kertas saring *Whatman* no.42 dan dioven pada suhu 105-110 °C selama 1 jam. Kemudian filtrat dianalisis kadar logam Hg menggunakan alat *mercury analyzer*.

4. Uji presipitasi dengan variasi waktu pengendapan

Sebanyak 200 mL limbah sintetik $HgCl_2$ dimasukkan ke dalam lima buah gelas beker 300 mL, dan dilakukan pengaturan pH. pH yang digunakan sebagai dasar pada penelitian variabel waktu pengendapan merupakan pH optimum dari uji presipitasi variasi pH. Variasi waktu pengendapan yang digunakan adalah 2, 5, 8, 12, dan 18 jam. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtrat menggunakan kertas saring *Whatman* no.42 dan dioven pada suhu 105-110 °C selama 1 jam. Kemudian filtrat dianalisis kadar logam Hg menggunakan *mercury analyzer*.

2.3 Analisis Hasil

1. 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.

2. Penentuan efisiensi penyisihan 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 penyisihan kadar merkuri dapat ditentukan dengan rumus :

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

3. Penentuan komposisi kimia senyawa Ca(OH)₂ dan endapan Hg(OH)₂

Pengujian karakteristik senyawa Ca(OH)₂ dan endapan Hg(OH)₂ dilakukan dengan *energy dispersion X-ray spectroscopy (EDX)* yang bertujuan untuk mengetahui komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur dalam senyawa Ca(OH)₂ dan endapan Hg(OH)₂.

2.4 Kinetika Pengendapan HgS

Apabila sebuah partikel turun di dalam fluida karena gaya gravitasi, maka kecepatan pengendapan akan tercapai apabila jumlah dari gaya friksi (*drag force*) dan gaya apung (*buoyancy*) sebanding dengan gaya gravitasi benda (Sukardjo, 2004). Beberapa asumsi yang diambil dari jatuhnya partikel HgS dalam fluida yaitu :

- Partikel jatuh dalam keadaan *free settling*
- Pengendapan mengikuti pola laminer
- Gerakan partikel akan berlangsung konstan (*terminal settling velocity*)

Persamaan kecepatan pengendapan untuk menghitung kecepatan penurunan partikel dalam keadaan *free settling* dengan pengendapan mengikuti pola laminer (*Stokes flow*) sesuai dengan model Persamaan (2):

$$v = \frac{g (\rho_p - \rho_w) d^2}{18 \mu} \quad (2)$$

Laju pengendapan partikel HgS dapat dihitung dengan Persamaan (3):

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m} = C_{Hg} v A \quad (3)$$

dengan nilai v diambil dari Persamaan (2) yang disubstitusikan ke dalam Persamaan (3) diperoleh Persamaan (4):

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m} = C_{Hg} \frac{g (\rho_p - \rho_w) d^2}{18 \mu} A \quad (4)$$

dengan, A = luasan penampang alat pengendap

C_{Hg} = konsentrasi Hg

Pada proses presipitasi HgS nilai-nilai g , μ , ρ_w , ρ_p , dan A konstan, sehingga diperoleh Persamaan (5):

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m} = K \cdot C_{Hg} \cdot d^2 \quad (5)$$

dengan $K = A \frac{g (\rho_p - \rho_w)}{18 \mu}$

Jika konsentrasi dan ukuran partikel konstan, maka nilai $K \cdot C_{Hg} \cdot d^2 \approx$ konstan, sehingga diperoleh Persamaan (6):

$$\frac{dm}{dt} = \text{konstan} \quad (6)$$

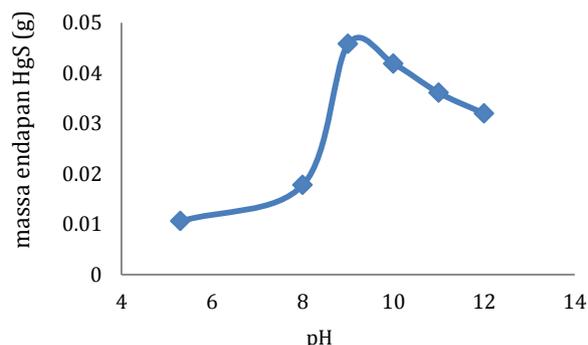
Persamaan (6) merupakan persamaan laju pengendapan HgS.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Presipitasi Sulfida

3.1.1 Pengaruh pH terhadap *Recovery* Merkuri (Hg)

Nilai 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 pengendapan sulfida ini adalah endapan Merkuri (II) Sulfida (HgS) yang berwarna hitam. pH presipitasi yang digunakan adalah dari pH 5,3 yaitu pH saat mulai terbentuknya larutan yang berwarna hitam sampai dengan pH 12 ketika larutan sampel menjadi bening kembali. Hasil presipitasi logam merkuri dengan agen presipitan Na₂S disajikan pada Gambar 1 dan Tabel 1.



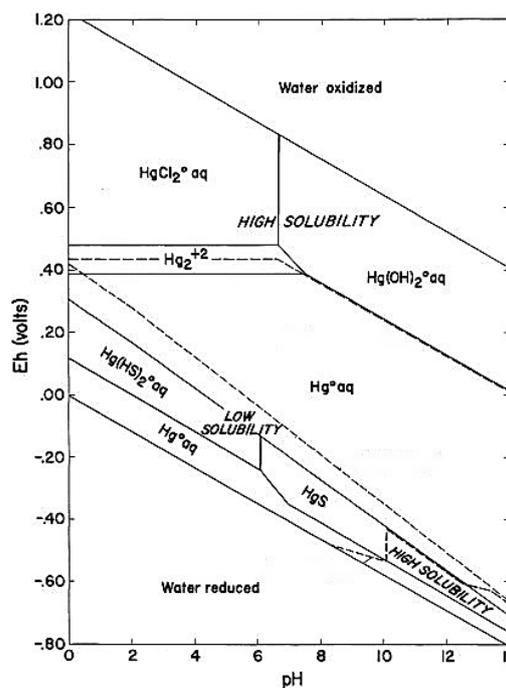
Gambar 1. Pengaruh pH terhadap HgS yang mengendap

Dari Gambar 1 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 (7):



Penambahan Na₂S secara bertahap akan menggeser kesetimbangan ke arah kanan sehingga semakin banyak endapan HgS yang terbentuk. Pada pH 9 pengendapan mencapai optimal, 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 2) 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 2. Diagram Pourbaix Merkuri pada T = 25°C dan P = 1 atm (Pecora & Kickel, 1970)

Lewis dan 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 persamaan reaksi (8):



Berdasarkan prinsip reaksi di atas maka reaksi terbentuknya kompleks polisulfida logam Hg dari agen presipitan natrium sulfida (Na₂S) adalah sesuai persamaan reaksi (9):



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

Tabel 1 menunjukkan bahwa Hg memiliki efisiensi penyisihan tertinggi yaitu sebesar 99,81% pada pH 9. Konsentrasi minimum yang bisa diturunkan pada pH tersebut mencapai 0,25

mg/L. Kelarutan merkuri mulai konstan pada pH yang lebih tinggi dan cenderung melarut kembali pada penambahan Na_2S lebih banyak sehingga efisiensi penyisihan 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 2.

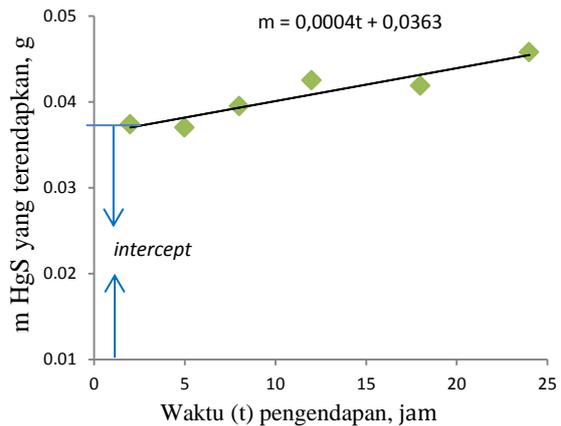
Tabel 1. Pengaruh pH terhadap efisiensi penyisihan Hg

pH	Konsentrasi Hg Awal (mg/L)	Konsentrasi Hg Akhir (mg/L)	Efisiensi Penyisihan (%)
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

3.1.2 Pengaruh Waktu Pengendapan Terhadap Laju Pengendapan HgS

Variasi waktu pengendapan yang dilakukan memberikan pengaruh terhadap massa endapan HgS yang terbentuk. Dari Gambar 3 dapat diketahui bahwa peningkatan massa endapan HgS selaras dengan bertambahnya waktu pengendapan. Massa HgS yang terendapkan meningkat dari 0,0374 gram hingga mencapai optimum sebesar 0,0458 gram pada waktu 24 jam pengendapan dengan nilai efisiensi penyisihan dari yang terendah sampai yang tertinggi berturut-turut sebesar 97% dan 99,81%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama kontak antara ion logam merkuri dalam larutan sampel dengan ion-ion agen presipitan maka ion merkuri akan semakin banyak terendapkan sehingga kadar merkuri dalam limbah cair berkurang (Andaka, 2008). Hasil yang sama juga dipaparkan oleh Baijnath dkk.(2014) bahwa waktu pengendapan memberikan pengaruh terhadap penghilangan Cr^{3+} dalam limbah cair dan peningkatan efisiensi penyisihan logam krom selaras dengan bertambahnya waktu pengendapan.

Waktu pengendapan dari $t=0$ dihitung dari selesainya *flow mixing* dan *rapid mixing*. Akan tetapi pada saat proses pengadukan berlangsung, sudah ada HgS yang mengendap sebesar nilai *intersept*nya yaitu 0,0363.



Gambar 3. Pengaruh waktu pengendapan terhadap massa HgS yang diperoleh

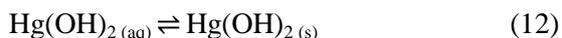
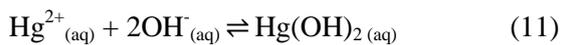
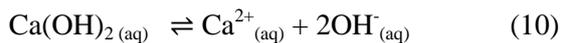
Grafik massa HgS terhadap waktu pengendapan pada pH optimum 9 dapat digunakan untuk menentukan laju pengendapan HgS ($\frac{dm}{dt}$) yang berdasar Persamaan (6). Hasil menunjukkan bahwa laju pengendapan HgS konstan dan mengikuti model linier. Nilai yang konstan didapatkan melalui plot grafik linear dengan persamaan garis lurus $m = b.t + a$, dimana b merupakan kemiringan (*slope*) dan a adalah *intersept*. Sehingga didapatkan laju pengendapan HgS sebesar 0,4 mg/jam.

Dari grafik linier yang diperoleh pada Gambar 3 terlihat bahwa laju pengendapan yang konstan. Hal tersebut dapat dijabarkan melalui persamaan (5) di mana dengan tidak adanya flokulasi, maka diameter partikel tidak mengalami perubahan selama waktu pengendapan berlangsung sehingga massa partikel sama, yang berarti laju pengendapannya konstan. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa waktu pengendapan tidak berpengaruh terhadap laju pengendapan HgS.

3.2 Presipitasi Hidroksida

3.2.1 Pengaruh pH terhadap Recovery Merkuri (Hg)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai agen presipitan yang ditambahkan akan menghasilkan ion OH^- yang akan bereaksi dengan kation logam Hg yang terdapat pada sampel limbah cair dan mengendapkan kation logam berat tersebut sebagai logam hidroksida-nya dalam bentuk $\text{Hg}(\text{OH})_2$ sesuai persamaan reaksi (10)-(12).



Penambahan agen presipitan hidroksida akan menciptakan endapan logam-hidroksida seperti yang terdapat pada kesetimbangan di atas. Pada penelitian, proses terbentuknya endapan setelah penambahan Ca(OH)_2 berlangsung cepat. Setelah didiamkan selama 24 jam, endapan dipisahkan melalui proses penyaringan. Kertas saring mampu menahan partikel-partikel endapan dalam campuran sehingga hasil penyaringan akan didapatkan berupa filtrat cairan yang selanjutnya dianalisis menggunakan *mercury analyzer*. Data hasil presipitasi hidroksida dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar 4.

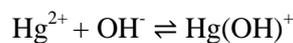
Tabel 2. Pengaruh pH terhadap efisiensi penyisihan Hg

pH	Konsentrasi HgCl_2 awal (mg/L)	Konsentrasi setelah presipitasi (mg/L)	Efisiensi penyisihan Hg (%)
7	130,23	34,61	73,42
8	130,23	62,15	52,28
9	130,23	89,63	31,18
10	130,23	77,54	40,46
11	130,23	86,98	33,21
12	130,23	12,88	90,11

Pengaruh meningkatnya pH larutan terhadap efisiensi penyisihan Hg dapat dilihat pada Tabel 2. Kenaikan pH dari pH awal 4,8 ke pH 7 menurunkan kadar Hg dari 130,23 mg/L hingga 34,61 mg/L dengan persentase efisiensi penyisihan sebesar 73,42 %. Persentase efisiensi penyisihan Hg cenderung mengalami penurunan dengan meningkatnya pH dari pH 7 hingga pH 10 yang berarti kadar Hg dalam filtrat mengalami kenaikan. Hal ini dimungkinkan karena ion OH^- dari agen presipitan Ca(OH)_2 bereaksi dengan ion Hg^{2+} membentuk Hg(OH)_2 *aqueous phase* $[\text{Hg(OH)}_2(\text{aq})]$ dan dimungkinkan hanya sebagian kecil yang membentuk endapan Hg(OH)_2 $[\text{Hg(OH)}_2(\text{s})]$. Oleh karena itu, ketika proses filtrasi, maka $[\text{Hg(OH)}_2(\text{aq})]$ akan lolos dan tetap berada dalam larutan supernatannya yang terbaca oleh *mercury analyzer*.

Fenomena tersebut dapat diperjelas pada diagram *Pourbaix* merkuri (Gambar 2), bahwa fase Hg(OH)_2 yang terbentuk pada rentang pH

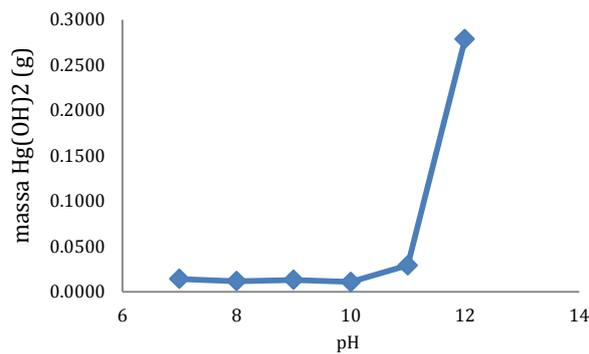
tersebut adalah $[\text{Hg(OH)}_2(\text{aq})]$ (Pecora dan Hickel, 1970). Selain itu padatan logam-hidroksida yang terbentuk dapat bersifat *amphoter*, yaitu penambahan ion OH^- yang berlebihan dapat membentuk kompleks $[\text{Hg(OH)}_4]^{2-}$ yang bersifat larut dalam air (Anbia dan Amirmahmoodi, 2011) sesuai persamaan reaksi (13)-(16):



Akan tetapi ketika pH sampel ditingkatkan lagi dari pH 11 hingga pH 12, efisiensi penyisihan cenderung meningkat. Hal ini berarti bahwa kadar Hg dalam filtrat mengalami penurunan kembali. Persentase tertinggi dicapai pada pH 12 sebesar 90,11 % dan kadar Hg dapat diturunkan hingga 12,88 mg/L. Berdasarkan Gambar 10 terlihat bahwa efisiensi penyisihan yang tinggi dicapai pada pH 7 dan pH 12 berturut-turut sebesar 73,42% dan 90,11%. Nilai ini memiliki selisih yang kecil. Untuk mencapai pH 7 diperlukan 12,9 mL sedangkan untuk mencapai pH 12 diperlukan 1429,5 mL Ca(OH)_2 . Sehingga apabila dilihat dari segi kemudahan aplikasi dan efisiensinya, maka pengoperasian presipitasi ion logam Hg^{2+} dengan metode presipitasi hidroksida dipilih pada pH 7 karena membutuhkan agen presipitan yang lebih sedikit. Untuk mengetahui pengaruh pH terhadap endapan yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.

Gambar 4 memperlihatkan hasil presipitasi hidroksida menghasilkan endapan terbanyak pada pH 12 sebanyak 0,278 g. Massa endapan yang diperoleh cenderung mengalami penurunan dengan meningkatnya pH dari pH 7 hingga pH 10. Hal ini terjadi karena ion OH^- dari agen presipitan Ca(OH)_2 bereaksi dengan ion Hg^{2+} dalam limbah membentuk Hg(OH)_2 *aqueous phase* $[\text{Hg(OH)}_2(\text{aq})]$ (Pecora dan Kickel, 1970), sehingga endapan yang dihasilkan semakin sedikit. Di lain pihak, pada kenaikan dari pH 11 hingga pH 12, endapan yang dihasilkan cenderung meningkat. Hal ini terjadi karena merkuri fase solid $[\text{Hg(OH)}_2(\text{s})]$ lebih banyak

terbentuk.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap Endapan yang diperoleh

Untuk mengetahui kandungan unsur apa saja yang terkandung dalam endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$, dilakukan analisis EDX terhadap sampel endapan hasil presipitasi pada pH 12 yang disajikan pada Tabel 3. Komposisi terbanyak dalam endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ yang terbentuk dari proses presipitasi hidroksida ini adalah kalsium yang kemungkinan berasal dari agen presipitan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang bereaksi dengan CO_2 di udara membentuk endapan kalsium karbonat (CaCO_3) sesuai reaksi (17) (Vogel, 1979) :



Nilai K_{sp} CaCO_3 sebesar $4,5 \times 10^{-9}$ lebih kecil dari K_{sp} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebesar $5,5 \times 10^{-9}$ mengindikasikan bahwa CaCO_3 lebih mudah mengendap. Berdasarkan hasil analisis EDX, kandungan Hg dalam endapan tersebut sangatlah kecil yaitu sebesar 0,281%. Hal ini menunjukkan bahwa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tidak efektif digunakan dalam pengendapan Hg. Esmali dkk. (2005) menambahkan bahwa penggunaan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai agen presipitan untuk *recovery* ion Cr^{3+} dari limbah penyamakan kulit menghasilkan kecepatan pengendapan yang rendah dan *sludge* yang diperoleh cenderung sulit untuk dipisahkan. Oleh karena itu percobaan presipitasi hidroksida dengan variasi waktu pengendapan dalam penelitian ini tidak dilakukan.

Nilai efisiensi penyisihan Hg pada pH 12 yang diperoleh dari analisis *mercury analyzer* tidak relevan dengan komposisi unsur Hg dalam endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ yang diperoleh dari analisis menggunakan EDX. Hal tersebut kemungkinan

terjadi karena penambahan ion hidroksida ke dalam larutan presipitat yang mengandung Hg^{2+} dapat membentuk padatan HgO berwarna kuning, yang terdiri dari susunan rantai zigzag $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$ dengan unit linier $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$. Namun dapat juga terbentuk molekul $\text{Hg}(\text{OH})_2$ yang diproduksi sesaat selama reaksi. Dengan kata lain presipitat $\text{Hg}(\text{OH})_2$ merupakan zat antara yang terbentuk selama proses reaksi yang diperkirakan membentuk kopresipitat dengan logam lain yang terkandung dalam limbah (Wang dan Andrews, 2005). Observasi tersebut mengindikasikan bahwa sampel yang dianalisis menggunakan EDX adalah zat antara yang terbentuk selama proses reaksi.

Tabel 3. Perbandingan komposisi unsur endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ dan padatan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dari analisis EDX

Unsur	Endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$		Padatan $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
	Unsur	Komposisi (%)	Unsur	Komposisi (%)
Ca		89,646	Ca	95,271
Hg		0,281		

4. Kesimpulan

Kesimpulan dari hasil penelitian ini adalah:

- Ion logam Hg^{2+} dapat diambil kembali (*recovery*) dengan metode presipitasi menggunakan larutan natrium sulfida 0,3 M dengan endapan optimal sebesar 0,0458 gram dicapai pada pH 9 dan persentase *removal* sebesar 99,81%.
- Metode presipitasi hidroksida dapat menurunkan kadar merkuri hingga 90,11% pada pH 12 dengan massa endapan $\text{Hg}(\text{OH})_2$ yang diperoleh adalah 0,278 gram.
- Laju pengendapan HgS diperoleh sebesar 0,4 mg/jam, dengan laju pengendapan HgS konstan dan tidak dipengaruhi waktu.

Daftar Notasi

$\frac{dm}{dt}$ = laju pengendapan partikel HgS , mg/jam

ρ_w = densitas air, kg/m^3

ρ_p = densitas partikel padatan, kg/m^3

g = percepatan gravitasi, m/s^2

d = diameter partikel, m

μ = viskositas fluida cair, Ns/m^2

Daftar Pustaka

- Andaka, G., 2008, Penurunan kadar tembaga pada limbah cair industri kerajinan perak dengan presipitasi menggunakan natrium hidroksida, *Jurnal Teknologi*, Volume. 1 Nomor 2, 127 – 134.
- Bajinath, Lal, L., Gautam, V., and Yadav, V.L., 2014, A Comparative study of the removal efficiency of calcium hydroxide and sodium hydroxide as precipitating agents for chromium (III), *Journal of Civil Engineering and Environmental Technology*, Vol. 1, Number 1, pp. 17-20.
- Gharabaghi, M., Irannajad, M. and Azadmehr, A. R., 2012, Selective sulphide precipitation of heavy metals from acidic polymetallic aqueous solution by thioacetamide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(2), pp. 954–963.
- Hagemann, S., Oppermann, U., and Brassler 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., and Marwati, S., 2013, Penggunaan metode presipitasi untuk menurunkan kadar Cu dalam limbah cair industri perak di Kota Gede, *Jurnal Penelitian Saintek*, Vol. 18, No. 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 Sanitaria Ambiental*, Mexico, 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., and Rafiq, M. K., 2012, Mercury removal techniques for industrial waste water, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 6 (12), 1164-1167.
- 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, *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci.*, 1 (6), 38-42.
- 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., and 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.
- Wang, X. and Andrews, L., 2005, Infrared spectrum of Hg(OH)₂ in solid neon and argon, *Inorg. Chem.*, 44, 108-113.
- 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.