



Penyisihan Fenol, H₂S Dan COD Limbah Cair Lumpur Bor Artifisial Dengan Metode Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon

Removing of Phenol, H₂S And COD from Synthetic Drilling Mud Wastewater Using Ozone-Based Advanced Oxidation Process Method

Jecky Asmura^{1,2}, David Andrio^{*1,2}, Wanda Suwarno¹

¹Program Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Universitas Riau, Kampus Bina Widya Jl. HR Soebrantas Km.12,5 Simpang Baru, Pekanbaru.

²Centre of Biomass Environmental & Energy, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau
*E-mail: davidandrio2009@gmail.com

Terima draft : 12 Juli 2017; Terima draft revisi: 28 Desember 2017; Disetujui : 29 Desember 2017

Abstrak

Limbah cair lumpur pengeboran minyak bumi termasuk limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) yang mengandung fenol, H₂S, dan COD. Pada penelitian ini dilakukan penyisihan parameter tersebut menggunakan proses oksidasi lanjut berbasis ozon dengan variasi pH dan waktu kontak. Teknik ozonasi dilakukan dengan cara menginjeksikan gas ozon pada reaktor sistem kontinyu dengan produktivitas ozon 0,239-0,264 g/jam. Hasil penelitian menunjukkan efisiensi penurunan fenol, H₂S dan COD terbesar terjadi pada pH 12.

Kata kunci: ozonasi, limbah cair lumpur pengeboran, fenol, COD, H₂S

Abstract

Drilling mud wastewater is one of hazardous waste containing phenol, H₂S, and COD that will be reduced with advanced oxidation processes ozone based. This observation conducted by injecting ozone continuously with the productivity of 0.239-0.264 gr/h, with pH (5.4; 8; 10 and 12) and contact time (60; 80; 100 and 120 minutes) variations. The results show that the phenol, H₂S, and COD reducing very influenced by pH process, with optimal pH 12.

Keywords: ozonation, drilling mud wastewater, phenol, COD, H₂S

1. Pendahuluan

Produksi energi Indonesia pada tahun 2015 sebesar 1.468,8 Mboe, dimana produksi energi fosil mencapai 75,35% dengan produksi minyak bumi sebesar 31,49% atau 444,8 Mboe (ESDM, 2016). Seiring meningkatnya kebutuhan energi fosil, jumlah produksi limbah lumpur pengeboran akan semakin meningkat.

Kegiatan proses pengeboran pada sektor hulu industri migas akan menghasilkan limbah bahan berbahaya dan beracun berupa limbah lumpur pengeboran yang mengandung *total petroleum hydrocarbon* yang terdiri atas hidrogen dan karbon, seperti *benzene*, *toluene*, *ethylbenzene* dan *isomer xylene* termasuk senyawa fenol dan H₂S (Sumastri, 2005). Salah satu alternatif pengolahan limbah cair pengeboran yang paling potensial adalah dengan ozonasi, untuk mendegradasi senyawa fenol, *chemical oxygen demand* (COD) dan H₂S (Bismo dkk., 2008).

Ozonasi merupakan metode oksidasi fasa larutan yang berdasarkan pada prinsip pembentukan ozon dan pemanfaatan radikal hidroksil, OH[•]. OH[•] merupakan oksidan kuat yang mampu mendegradasi senyawa yang tidak dapat teroksidasi oleh oksidan konvensional (Al-Kdasi dkk., 2004), bersifat elektrofili dan non-selektif dengan semua senyawa organik. Teknologi ini dapat menjadi metode alternatif dalam pengolahan air limbah serta dapat meningkatkan efisiensi pengolahan biologis terutama pada limbah beracun dan limbah yang sulit terdegradasi (Stasinakis, 2008).

Reaksi ozon dengan substrat dapat terjadi secara langsung dan tidak langsung dengan membentuk OH[•] yang akan bereaksi dengan substrat. Umumnya, pada kondisi asam (pH<4) ozon bereaksi sebagai O₃ dengan reaksi yang cukup lambat mengoksidasi senyawa pencemar. Dalam rentang pH 4-8 baik ozonasi langsung maupun tidak langsung terjadi bersamaan, serta pada

kondisi basa ($\text{pH} > 8$) reaksi tidak langsung, sehingga ozon akan terdekomposisi menjadi radikal hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) lebih banyak (Permadi, 2011).

Berdasarkan penelitian Isyuniarto, dkk (2005) efektivitas degradasi proses ozonasi cukup rendah jika kondisi limbah masih dalam suasana asam, hasil penelitiannya didapatkan penyisihan fenol sebesar 55,75% waktu optimum 100 menit pada pH 4,5. Proses ozonasi dalam reaktor *batch* dengan dosis injeksi ozon 100 mg/jam mampu menurunkan 68 % konsentrasi COD pada pH 9 dengan suhu 25°C (Yasar dkk., 2007). Laju sirkulasi 11,26 mL/detik dengan waktu kontak 180 menit diperoleh penyisihan konsentrasi fenol sebesar 95,49 % dengan kondisi pH optimum 10 (Bismo dkk., 2008). Tingkat persentase reduksi COD mencapai 61% dan residu COD kurang dari 200 mg/L setelah dilakukan oksidasi ozon dengan nilai pH 12 dan waktu reaksi selama 40 menit (Jixiang dkk., 2013).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH dan waktu kontak terhadap penyisihan fenol, H_2S dan COD. Reaktor yang digunakan dilengkapi ozonator, injektor dan *bubble diffuser* dengan sistem kontinyu. Teknik ozonasi ini diharapkan dapat menurunkan konsentrasi senyawa fenol, H_2S dan COD sesuai dengan nilai baku mutu limbah yang ditetapkan.

2. Metodologi

2.1. Bahan

Limbah cair yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cair artifisial yang mengandung senyawa fenol, H_2S dan COD yang beaurutan berasal dari kristal fenol, Na_2SO_4 dan glukosa. Pengaturan pH pada limbah artifisial menggunakan HCl dan NaOH. Semua material yang digunakan berasal dari Merck, *pro analytic grade*.

2.2. Pembuatan Limbah Artifisial

Ditimbang kristal fenol, Na_2SO_4 dan glukosa berurutan seberat 1,8; 2,3 dan 60 gr, dan masing-masing dilarutkan dalam 500 ml aquades. Larutan dicampur dalam jerigen 20 liter kemudian tambahkan 18,5 liter aquades.

2.3. Operasional Reaktor Dengan Teknik Ozonasi

Limbah cair dimasukkan ke dalam reaktor bervolume total 5 l dengan volume kerja 4 l,

kemudian dilakukan pengaturan pH dan dilakukan injeksi ozon. Variasi pH dan waktu kontak masing-masing adalah pH limbah cair artifisial, 8, 10 dan 12 dengan variasi waktu 60, 80, 100 dan 120 menit. Penelitian ini dilakukan dengan dua kali pengulangan (duplo).

2.4. Analisa Produktivitas Ozonizer

Analisa produktivitas ozon dilakukan secara Iodometri. Larutan KI dimasukkan kedalam erlenmeyer 500 ml sebanyak 200 ml, lalu ditutup dengan plastisin untuk mencegah terjadinya kontak antara larutan dengan udara. Selang dipasang dari ozonizer ke erlenmeyer. Waktu ozonizer diset selama 5 menit. Terjadi perubahan warna larutan dari bening menjadi kuning muda. Lalu ditambahkan H_2SO_4 sebanyak 10 ml dan di titrasi dengan larutan natrium thiosulfat hingga warna larutan berubah menjadi kuning pucat. Ditambahkan amilum 2% sebanyak 0,5 ml (larutan berubah warna menjadi biru gelap) lalu di titrasi kembali dengan natrium thiosulfat dan dihentikan hingga larutan berubah warna menjadi bening dan catat volume titran.

Perhitungan produktivitas dosis ozon menggunakan Persamaan (1) :

$$\text{O}_3 \text{ (gr/menit)} = \frac{1}{2} \frac{A \times 0,2N}{1000} \frac{B}{t} \quad (1)$$

Keterangan:

A : titran $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
B : Mr O_3
t : waktu nyala ozonizer
N : Normalitas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

2.5. Analisa Konsentrasi Fenol, H_2S dan COD

Analisa fenol, H_2S dan COD beaurutan menggunakan SNI 06-6989.21-2004; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 5220C (APHA, 1995) dan SNI-6989-73-2009.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Uji Karakteristik Limbah

Nilai konsentrasi fenol, H_2S dan COD limbah cair artifisial yang digunakan dalam penelitian menyesuaikan dengan rentang konsentrasi limbah cair pengeboran asli (Wang dkk., 2004). Dari pencampuran bahan baku pada tahapan pembuatan limbah cair artifisial, didapatkan karakteristik limbah seperti pada Tabel 1 dengan konsentrasi di atas nilai maksimum PERMENLH No. 19 Tahun 2010.

Tabel 1. Hasil Uji Karakteristik Limbah

Parameter	Konsentrasi Limbah	Baku Mutu*	Metode Analisa
COD (mg/l)	3400	200	SNI 6989.73-2009
Fenol (mg/l)	43,4	2	SNI 06-6989.21-2004
H ₂ S (mg/l)	7,332	0,5	APHA-4500-F
pH	5,4	-	-
Suhu (°C)	29,7	-	-

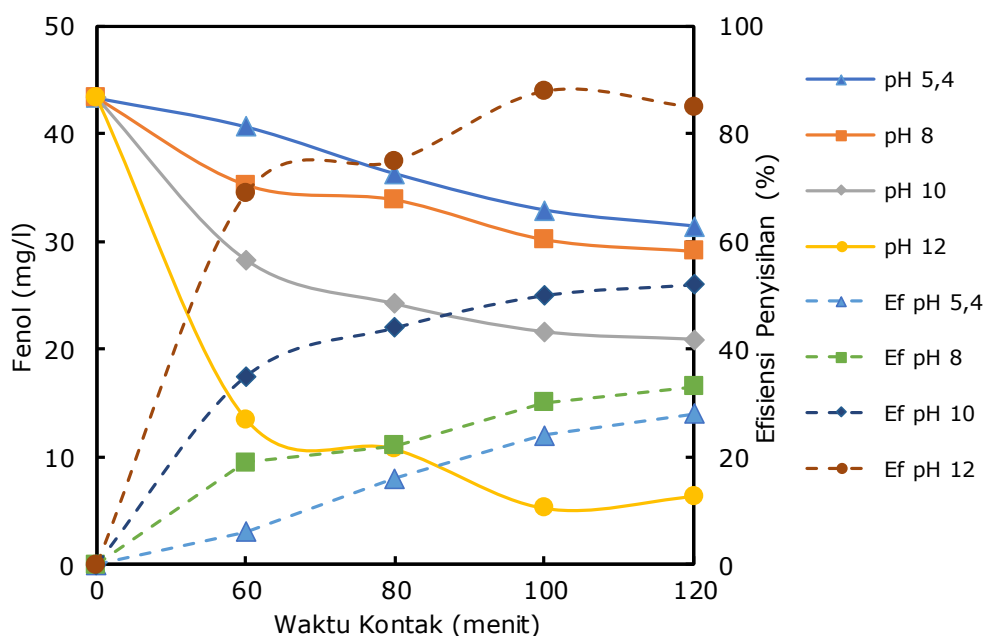
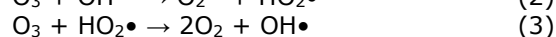
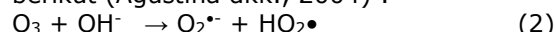
* Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 19 Tahun 2010 Tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Usaha Dan/Atau Kegiatan Minyak Dan Gas Serta Panas Bumi

3.2. Pengaruh pH dan Waktu Ozonasi Terhadap Penyisihan Fenol

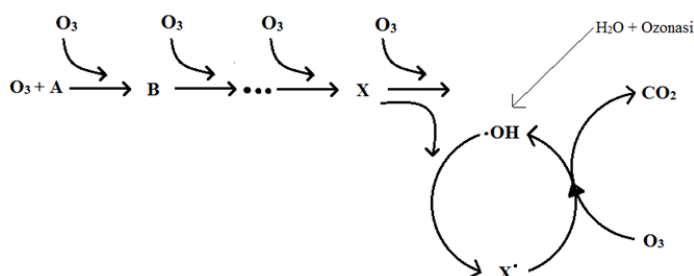
Pada proses ozonasi, kondisi pH dan waktu kontak sangat berpengaruh terhadap persentase hasil penyisihan senyawa organik fenolik. Tidak seperti oksidator pada umumnya, ozon dapat mendegradasi senyawa organik dengan dua cara, yaitu dengan reaksi langsung pada kondisi asam, dan reaksi tidak langsung dengan pembentukan OH[•] pada kondisi basa.

Pada Gambar 1, dapat dilihat bahwa penyisihan fenol terbesar terjadi pada kondisi pH 12 dan waktu kontak 100 menit dengan sisa fenol sebesar 6,3 mg/l dan efisiensi penyisihan sebesar 88,02%. Sangkuk dkk., (1998) menyatakan bahwa pengaruh pH sangat signifikan terhadap senyawa organik termasuk fenol. Pada kondisi basa, penyisihan akan semakin besar karena terjadi reaksi tidak langsung dimana ozon akan membentuk radikal OH[•].

Saat fenol bereaksi dengan ozon (Gambar 2, akan dihasilkan produk senyawa tak jenuh seperti glioksal, asam glioksalat dan asam oksalat (Gambar 2). Produk-produk ini tidak dapat dioksidasi lebih lanjut oleh ozon namun dapat dioksidasi oleh radikal OH[•]. Mekanisme reaksi pembentukan OH[•] yang terjadi pada kondisi pH basa adalah sebagai berikut (Agustina dkk., 2004) :



Gambar 1. Hubungan antara waktu kontak dan pH terhadap penyisihan fenol



Gambar 2. Mekanisme reaksi fenol dengan OH[•] dan ozon

3.3. Pengaruh pH dan Waktu Ozonasi Terhadap Penyisihan H₂S

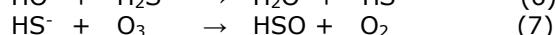
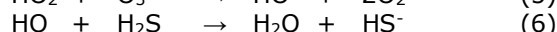
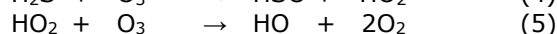
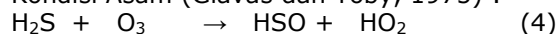
Hidrogen sulfida pada air limbah dapat terbentuk sebagai H₂S dan ion bisulfida HS⁻. Kehadiran kedua bentuk tersebut tergantung dari pH air limbah. Pada proses ozonasi, kondisi pH sangat berpengaruh terhadap pembentukan hidrogen sulfida dan tingkat presentase penyisihannya. Hasil pengujian pengaruh pH dan waktu kontak terhadap penyisihan H₂S dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3, diketahui penyisihan sulfida terlarut terbesar terjadi pada kondisi pH 12 dan waktu kontak 120 menit, dengan efisiensi penyisihan sebesar 79,50 % dan sisa H₂S sebesar 1,502 mg/l. Pada pH 5,4 penurunan konsentrasi sulfida terlarut tidak signifikan dan cenderung stabil, karena sulfida masih dalam bentuk H₂S dan belum teroksidasi secara maksimum oleh ozon.

Saat kondisi pH asam, dekomposisi ozon menjadi OH[•] belum terjadi secara maksimal sehingga tingkat oksidasi belum optimal. Peningkatan pH menjadi 8, 10 dan 12 menyebabkan penyisihan sulfida terlarut meningkat secara signifikan. Kondisi ini disebabkan karena pada basa, dekomposisi ozon menjadi OH[•] terjadi secara maksimal sehingga ozon dan OH[•] secara bersamaan mengoksidasi sulfida terlarut menjadi bentuk yang lebih sederhana.

Mekanisme reaksi kimia yang terjadi antara ozon dan radikal hidroksil dengan H₂S pada

kondisi pH asam dan basa adalah sebagai berikut :

Kondisi Asam (Glavas dan Toby, 1975) :



Kondisi Basa (Westenberg dan De Haas, 1973) :

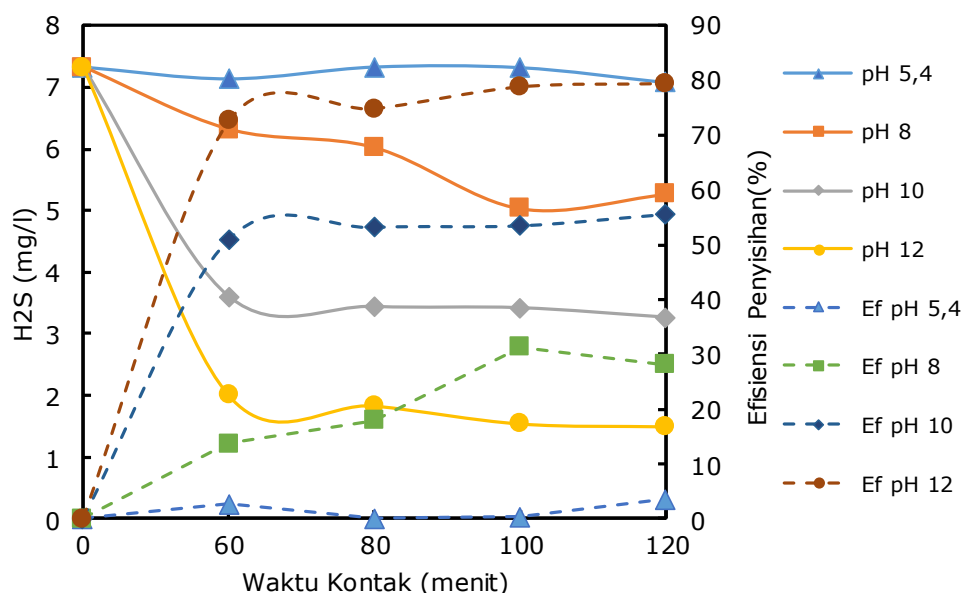


Dari reaksi pada pH asam dan basa diatas dapat dilihat ozon dan radikal hidroksil secara bersamaan menguraikan hidrogen sulfida menjadi senyawa yang lebih sederhana dan lebih ramah lingkungan yang dapat berupa O₂, [HO] dan [HSO].

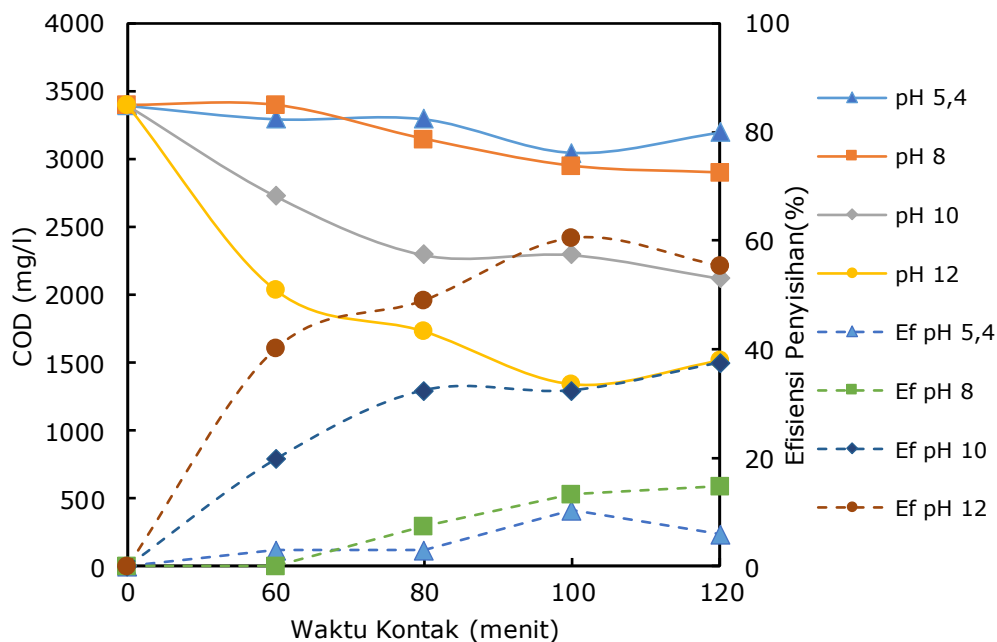
3.4. Pengaruh pH dan Waktu Ozonasi Terhadap Penyisihan COD

COD merupakan salah satu parameter yang umum digunakan untuk menentukan karakteristik kimia pada limbah.

Semakin tinggi konsentrasi COD maka kualitas limbah akan semakin buruk akibat tingginya senyawa organik yang terdapat didalam limbah yang tentu akan berdampak buruk terhadap lingkungan. Dalam proses ozonasi, penyisihan COD dipengaruhi oleh pH dan waktu kontak (Michniewicz dkk., 2012). Pada penelitian ini, penyisihan COD terbesar terjadi pada kondisi pH 12 dan waktu kontak 100 menit.



Gambar 3. Hubungan antara waktu kontak dan pH terhadap penyisihan H₂S



Gambar 4. Hubungan antara waktu kontak dan pH terhadap penyisihan COD

Gambar 4 menunjukkan penyisihan COD masih sedikit pada kondisi asam, karena tingkat kejenuhan ozon dan radikal OH° dalam mengoksidasi sudah mencapai batas maksimum pada pH tersebut dan kemungkinan juga dapat disebabkan oleh adanya *scavenger* berupa karbonat dan bikarbonat yang mencegah pembentukan radikal hidroksil sehingga dapat menurunkan efektivitas oksidasi. Selain itu, pada pH asam ($\text{pH} < 6$) kehadiran ion OH^- sangat rendah sehingga pembentukan radikal OH° menjadi sedikit dan ozon secara langsung mengoksidasi senyawa yang ada didalam limbah. Reaksi lanjutan pada kondisi asam, ozon bereaksi dengan ion H^+ membentuk HO_3° , lalu akan terdisosiasi membentuk OH° dan O_2 namun dengan laju yang lambat. Sedangkan pada pH basa ($\text{pH} > 8$) kehadiran ion OH^- berperan sebagai inisiator dalam proses dekomposisi ozon menjadi OH° , dengan kata lain kelarutan ozon semakin menurun dengan meningkatnya pH (Hoigne dan Bader, 1976).

Parameter COD mengalami penurunan sebagai efek dari kehadiran OH^- . COD yang terdiri dari zat-zat organik maupun anorganik akan teroksidasi menjadi CO_2 dan H_2O . Hal ini merupakan proses oksidasi yang menyebabkan mineralisasi terhadap komponen organik didalam limbah (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Proses penyisihan fenol, H_2S dan COD mengalami peningkatan seiring peningkatan waktu kontak. Menurut Rohmah dan Sugiarto (2008), proses oksidasi akan berlangsung berkali-kali sehingga dengan memperpanjang waktu kontak berarti akan memberikan waktu kontak yang lebih lama antara senyawa organik dengan O_3 maupun radikal OH° sehingga memungkinkan untuk terjadi proses oksidasi yang lebih baik. Hal tersebut juga dikemukakan oleh Nawrocki dkk., (2003) bahwa setiap penambahan waktu kontak ozonisasi, senyawa kompleks akan lebih banyak teroksidasi dan akan mengalami perubahan berat molekul menjadi lebih kecil.

4. Kesimpulan

Kemampuan proses ozonasi pada pengolahan limbah cair lumpur pengeboran minyak bumi artifisial untuk menyisihkan fenol, H_2S dan COD sangat signifikan dipengaruhi oleh kondisi pH proses. Hasil penelitian menyatakan kemampuan penyisihan parameter uji adalah $\text{pH } 12 > \text{pH } 10 > \text{pH } 8 > \text{pH } 5,4$. Pengaruh waktu kontak terhadap peningkatan penyisihan parameter uji terlihat pada waktu kontak 80 dan 100 menit dan tidak terjadi peningkatan berarti penyisihan pada waktu kontak 120 menit. Konsentrasi akhir fenol dan H_2S telah memenuhi persyaratan nilai maksimum,

namun demikian konsentrasi COD masih berada di atas nilai maksimum yang diperbolehkan menurut PERMENLH No 19 Tahun 2010, sehingga perlu pengembangan ozonasi lebih lanjut.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak Kemenristek Dikti melalui Hibah Penelitian Program Kreativitas Mahasiswa Tahun Anggaran 2017 dan Prodi Pengolahan Sawit Politeknik Kampar, Bangkinang, Riau.

Daftar Pustaka

- Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K. (2004) A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment. *Journal photochem photobiol Photochemistry reviews*, 6, 264-273.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Teong Guan, C. (2004) Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes-A Review. *Selangor. Global Nest: The International Journal*, 6 (3), 222-230.
- American Public Health Association. (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg (Eds.), 19th ed., Washington D.C.
- Bismo, S., Kustiningsih, I., Jayanudin., Haryanto, F., Saptono, H. J. (2008) Studi Awal Degradasi Fenol Dengan Teknik Ozonasi Di Dalam Reaktor Annular. *Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses ISSN: 1411-4216 Universitas Diponegoro*.
- Glavas, S., Toby, S. (1975) Reaction Between Ozon and Hydrogen Sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 79 (8), 779-782.
- Hoigne, J dan Bader, H. (1976) The Role of Hydroxyl Radical Reaction In Ozonation Processes In Aqueous Solution. *Water Research*, 10, 377-386.
- Isyuniarto., Usada, W., Suryadi., Purwadi. (2005) Degradasi Fenol Dalam Limbah Pengolahan Minyak Bumi Dengan Ozon. *Prosiding PPI – PDIPTN 2005 Puslitbang Teknologi Maju*. BATAN Jogjakarta.
- Jixiang, G., Yongjie, C., and Jingjing, C. (2013) Treatment of Drilling Wastewater from a Sulfonated Mud System. *Petroleum Science*, 10, 106-111.
- Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM). (2016) *Handbook of Energy & Economic Statistics of Indonesia*. Pusat Data dan Teknologi Informasi, ESDM.
- Michnicwicz M, Stufka O.J and Milczarek, A. (2012) Ozone Degradation Lignin Its Impact Upon The Subsequent Biodegradation. *Journal Fibries & Textilles in Eastern Europe*, 20, 6b(96), 191-196.
- Nawrocki, J., Dąbrowska, A., Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Biłozor, S., Ilecki, W. (2003) Influence of ozonation condition on aldehyde and carboxylic acid formation. *Journal ozone science and engineering*, 25 (1), 53-62.
- Permadi, S. (2011) Penyisihan Fenol Dengan Menggunakan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon: Pengaruh Kavitasi dan Konsentrasi Awal Fenol. *Tugas Akhir, Universitas Indonesia, Depok*
- Rohmah, N., Sugiarto, T.A. (2008) Penurunan TS (Total Solid) pada Limbah Cair Industri Perminyakan dengan Teknologi Advance Oxydation Processes (AOP). *Prosiding Semianr Teknik Kimia dan Tekstil*, 22 November 2008, Yogyakarta.
- Sang-Kuk, H., Kazuhiro, I., Utsumi, H., (1998) Quantitative Analysis for The Anchancement Hydroxyl Radical Generation by Phenols During Ozonation of Water
- SNI 6989.73-2009. Bagian 73: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan refluks tertutup secara titrimetric. http://sisni.bsn.go.id/index.php/sni_main/sni/detail_sni/10361. Diakses 20 Agustus 2017
- SNI 06-6989.21-2004. Bagian 21: Cara uji kadar fenol secara spektrofotometri. http://sisni.bsn.go.id/index.php/sni_main/sni/detail_sni/7000. Diakses 20 Agustus 2017
- Sumastri. (2005) *Bioremediasi Lumpur Minyak Bumi Secara Pengomposan Menggunakan Kultur Bakteri Hasil Seleksi*. Bandung : PPPPTK IPA

- Stasinakis, A.S. (2008) Use Of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) For Wastewater Treatment – A Mini Review. *Global Nest Journal*, 10 (3), 376-385.
- Tchobanoglous, G., Burton, L.F. (1991) *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse. Handbook. 3rd Edition*. Newyork: McGraw Hill. Inc
- Wang, L.K., Hung, Y.T., Howard H.Lo., Yapijakis, C. (2004) *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. Marcel Dekker, Inc
- Westenberg and N. De Haas. (1973) Rate of The Reaction $\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$ Over an Extended Temperature Range. *The Journal of Chemical Physics*, 59, 66-85.
- Yasar, A., N. Ahmad, M. N. Chaudhry, M. S. U. Rehman, A. A. A. Khan. (2007) Ozone for Color and COD Removal of Raw and Anaerobically Biotreated Combined Industrial Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16 (2), 289-294.