

PENGOLAHAN KROMIUM(VI) PADA AIR LIMBAH PERTAMBANGAN BIJIH NIKEL MENGGUNAKAN BESI(II) YANG DIPEROLEH DARI SLAG NIKEL

Cr(VI) Treatment of Nickel Ore Mining Wastewater Using Fe(II) Generated from Nickel Slag

ASEP N. MAJALIS^{1*}, NOVIARSO WICAKSONO^{2**}, YENI NOVITASARI^{2**},
NURVITA PERMATASARI^{2**} dan RIZKI PRATIWI^{3**}

¹ Pusat Riset Kimia Maju, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Puspiptek

² Pusat Riset dan Teknologi Pertambangan, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Puspiptek

³ PT. Vale Indonesia, Tbk., Sorowako, Luwu Timur-Sulawesi Selatan

Korespondensi e-mail: asepnurohmatmajalis@gmail.com

* Kontributor Utama ** Kontributor anggota

ABSTRAK

Aktivitas penambangan dan pengolahan bijih nikel yang memiliki kandungan kromium tinggi mengakibatkan lepasan Cr(VI) pada air limbah pertambangan. Cr(VI) pada air limbah menjadi perhatian utama pengelolaan lingkungan pertambangan bijih nikel. Cr(VI) memiliki toksisitas dan mobilitas tinggi, serta bersifat karsinogenik dan mutagenik. Di sisi lain, proses pirometalurgi bijih nikel menghasilkan slag yang memiliki kandungan Fe tinggi dan berpotensi menjadi sumber Fe(II) untuk mengolah Cr(VI). Pengolahan Cr(VI) dengan Fe(II) dari slag nikel dilakukan pada kondisi *batch* dan kontinu untuk menentukan parameter kunci yaitu rasio berat Fe(II):Cr(VI). Kondisi *batch* pada konsentrasi Fe(II) di larutan ferro sulfat tetap dan bervariasi dengan menerapkan rasio berat Fe(II):Cr(VI) 1:1; 2,5:1; 5:1; 7,5:1; 10:1 dan 12,5:1 diperoleh penurunan Cr(VI) pada rentang 98,18 - 99,09%. Kondisi kontinu pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1 diperoleh penurunan Cr(VI) pada rentang 98,46 - 100%. Hasil analisis konsentrasi logam terlarut Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr pada air limbah hasil pengolahan telah memenuhi baku mutu air limbah pertambangan bijih nikel di Indonesia, dan konsentrasi logam terlarut As < 0,001 mg/L. Hasil ini menunjukkan bahwa Fe(II) dari slag nikel dapat menurunkan Cr(VI) pada air limbah pertambangan bijih nikel dengan signifikan.

Kata kunci: bijih nikel, kondisi *batch*, kondisi kontinu, rasio berat Fe(II):Cr(VI), slag nikel.

ABSTRACT

Mining and processing activities of nickel ore having high chromium content generate Cr(VI) within mining wastewater. Cr(VI) in wastewater becomes the main issue in the environmental management of nickel ore mining. Cr(VI) has high toxicity and mobility, and also carcinogenic and mutagenic. On the other hand, the pyrometallurgy processes of nickel ore produce a slag which has high Fe content and potential as a source of Fe(II) for Cr(VI) treatment. The treatment of Cr(VI) using Fe(II) from nickel slag was conducted on batch and continuous conditions to determine a key parameter i.e. the weight ratio of Fe(II):Cr(VI). Batch condition on Fe(II) concentration in fixed ferro sulfate solution and varied using weight ratio of Fe(II):Cr(VI) 1:1, 2.5:1, 5:1, 7.5:1, 10:1, and 12.5:1 obtained removal of Cr(VI) ranging from 98.18 to 99.09%. Continuous condition with weight ratio of Fe(II):Cr(VI) yielded Cr(VI) removal of 98.46 - 100%. Analysis results show that the dissolved metal concentration of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, and Cr in treated wastewater is compliant with ore nickel mining wastewater quality standard in Indonesia, and the dissolved metal concentration of As was < 0.001 mg/L. These results indicate that Fe(II) from nickel slag can significantly reduce Cr(VI) in nickel ore mining wastewater.

Keywords: batch condition, continuous condition, nickel ore, nickel slag, weight ratio Fe(II):Cr(VI).

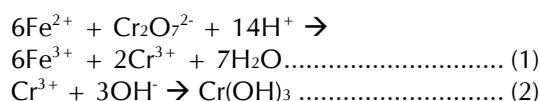
PENDAHULUAN

Bijih nikel yang berasal dari deposit laterit Fe-Ni mengandung konsentrasi kromium yang cukup tinggi, sehingga menjadi sumber potensial kontaminasi kromium (Economou-Eliopoulos, Frei dan Megremi, 2016). Kontaminasi dan pencemaran lingkungan oleh kromium dari pertambangan bijih nikel dapat berasal dari kegiatan penambangan dan pengolahan bijih. Penambangan bijih nikel umumnya dilakukan secara terbuka (*open pit*), sehingga ketika hujan dapat mengakibatkan *run off* yang membawa material padatan tersuspensi (*suspended solid*) dan logam terlarut seperti Cr(VI). Pengolahan bijih nikel yang dilakukan dengan proses pirometalurgi maupun proses hidrometalurgi juga dapat menimbulkan padatan tersuspensi (*suspended solid*) dan logam terlarut Cr(VI). Sumber utama padatan tersuspensi dan logam terlarut Cr(VI) dari kegiatan pengolahan bijih nikel yaitu pencucian bijih (*washing*), *run off* dari area *stock pile* bijih, dan pelindian bijih nikel pada proses hidrometalurgi.

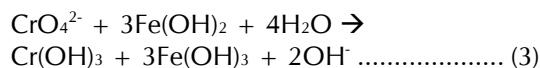
Kromium memiliki tingkatan bilangan oksidasi dari -2 hingga +6, dan kromium dengan bilangan oksidasi +3 dan +6 adalah yang paling dominan ada di alam (Kwak *dkk.*, 2018). Kromium dengan bilangan oksidasi +3 atau Cr(III) merupakan nutrisi esensial, serta memiliki toksisitas dan mobilitas yang rendah sehingga dimasukkan sebagai bahan yang tidak berbahaya (Kwak *dkk.*, 2018). Sementara itu kromium dengan bilangan oksidasi 6 atau Cr(VI) mempunyai toksisitas 100 kali lebih tinggi dibandingkan Cr(III) serta mempunyai mobilitas yang tinggi karena Cr(VI) berada sebagai bentuk oksidasi-anion (Ahmadi, Kouhgard dan Ramavandi, 2016; (Haroon *dkk.*, 2016). Oksi-anion dari Cr(VI) yaitu CrO_4^{2-} , HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Hori, Shozugawa dan Matsuo, 2015). Karena mobilitasnya yang tinggi, Cr(VI) bisa menembus hingga area yang dalam dari tanah (Wang *dkk.*, 2021). Cr(VI) juga dikenal sebagai karsinogen atau penyebab penyakit kanker dan mutagenik (Mahringer, Polenz dan El-Athman, 2020; Kim *dkk.*, 2019); Stearns *dkk.*, 1995) dan lebih berbahaya dibandingkan Cr(III) untuk tumbuhan, binatang dan organisme lainnya (Carolin *dkk.*, 2017). Oleh karena itu keberadaan Cr(VI) di dalam air limbah, khususnya air limbah pertambangan bijih nikel menjadi perhatian utama upaya pengelolaan lingkungan pertambangan.

Cr(VI) di dalam air limbah dapat diolah dengan filtrasi membran, pertukaran ion, adsorpsi, ekstraksi dan reduksi (Kwak *dkk.*, 2018). Secara alamipun, Cr(VI) akan tertampung pada komposit yang terbentuk selama kopresipitasi/koagulasi dari material organik terlarut dan ion besi yang ada di dalam air atau air limbah melalui proses sorpsi dan reduksi (Chen *dkk.*, 2019). Pasca sorpsi Cr(VI) di permukaan hidroksida besi, peningkatan rasio C/Fe akan memperbaiki efisiensi penghilangan Cr(VI) melalui reduksi menjadi Cr(III) (Chen *dkk.*, 2019). Selain itu, mineral lempung yang membawa Fe(II/III), yang berada di sistem bawah permukaan air, memiliki kemampuan mereduksi Cr(VI), dan hasil reduksinya yaitu Cr(III) akan masuk ke dalam *interlayer* atau teradsorpsi di situs tepi mineral lempung (Joe-Wong, Brown dan Maher, 2017).

Pengolahan air limbah yang mengandung Cr(VI) efektif dilakukan dengan proses reduksi seperti : reduksi-*graphen-base* nano katalis (Besharat, Ahmadpoor dan Nasrollahzadeh, 2021) reduksi-fotokatalitik, bio-reduksi dan Fe-reduksi (Pang *dkk.*, 2019) dan Fe(II) adalah agen pereduksi Cr(VI) yang paling umum (Kim *dkk.*, 2019). Proses yang paling visible adalah reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) menggunakan Fe(II) kemudian diendapkan menjadi $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Kwak *dkk.*, 2018). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Jika spesi Cr(VI) yang ada di dalam air adalah CrO_4^{2-} , maka reaksi reduksi yang terjadi adalah sebagai berikut (Mončeková *dkk.*, 2016):



Kecepatan reduksi Cr(VI) oleh Fe(II) sangat tergantung pada:

- (1) bentuk dari Fe(II), apakah Fe(II) terlarut ($\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$), Fe(II) yang teradsorpsi pada permukaan mineral ($\text{Fe}(\text{II})_{\text{ads}}$), Fe(II) yang tergabung dalam struktur mineral ($\text{Fe}(\text{II})_{\text{s}}$) atau Fe(II) yang terkompleksasi oleh ligan organik,
- (2) heterogenitas hidrologi, dan
- (3) kondisi geokimia bawah permukaan seperti pH dan kekuatan ion (Nelson, Joe-Wong dan Maher, 2019). Rasio Fe(II):Cr(VI) juga merupakan faktor penting di dalam proses reduksi Cr(VI)

(He, Chen dan Traina, 2004). $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ dapat berasal dari fero sulfat. Fero sulfat selain berfungsi sebagai reduktor, juga berfungsi sebagai koagulan yang dapat mendestabilkan logam-logam terlarut dan padatan tersuspensi sehingga dapat diendapkan (Majalis dkk., 2020).

Slag nikel khususnya *ferronickel slag* masih mengandung material yang bisa dimanfaatkan untuk berbagai hal di antaranya: (1) sebagai agregat beton, (2) sebagai bahan baku untuk memproduksi klinker semen, (3) untuk preparasi fiber mineral anorganik, (4) sebagai bahan pendukung material keramik gelas, (5) untuk preparasi garam sulfat, (6) untuk material konstruksi, (7) perolehan kembali logam-logam berharga melalui proses *acid dipping*, dan (8) silikon dan magnesium, yang merupakan *essential trace element*, yang ada di dalam slag nikel dapat mendukung pertumbuhan tanaman (Xi dkk., 2018). Selain itu pemanfaatan slag nikel pada konstruksi jalan menunjukkan bahwa migrasi partikel halus dari slag nikel ke dalam lapisan tanah dan pelindian dari elemen-elemen yang ada di dalam slag nikel ke dalam air tanah adalah rendah (Lind, Fällman dan Larsson, 2001). Namun untuk pemanfaatan logam dari slag nikel untuk aplikasi pengelolaan lingkungan khususnya di lingkungan pertambangan belum banyak dikaji.

Kandungan besi di dalam slag nikel hasil proses pirometalurgi cukup tinggi sehingga berpotensi menjadi sumber Fe(II) untuk proses pengolahan Cr(VI) . Logam besi (Fe) di dalam slag nikel konsentrasinya berkisar antara 95.400 – 528.000 mg/kg atau 9,54-52,8%, dan khusus untuk slag nikel PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako-Luwu Timur, kandungannya sekitar 37% (Majalis dkk., 2020). Pelindian slag nikel PT. Vale Indonesia, Tbk pada kondisi temperatur ruang dengan asam sulfat 0,2 M selama 4 hari telah mampu melarutkan Fe(II) pada kisaran sekitar 2000-5000 mg/L (Majalis dkk., 2020). Fe mempunyai rentang bilangan oksidasi dari -2 hingga +6, tetapi di alam hanya ada di dalam dua keadaan redoks, yaitu *ferrous iron/Fe(II)* dan *ferric iron/Fe(III)* (Huang dkk., 2021).

Permasalahan dalam penelitian ini adalah apakah larutan Fe(II) dari slag nikel hasil pelindian dengan asam sulfat dapat digunakan

untuk pengolahan Cr(VI) pada air limbah pertambangan bijih nikel. Jika Fe(II) dari slag nikel direaksikan dengan Cr(VI) yang ada di dalam air limbah dengan mengatur rasio berat Fe(II):Cr(VI) dan parameter lain di antaranya pengadukan/pencampuran maka proses reduksi akan berjalan dan penurunan konsentrasi Cr(VI) dapat terjadi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efektivitas pengolahan Cr(VI) pada air limbah pertambangan bijih nikel menggunakan Fe(II) hasil pelindian slag nikel dengan asam sulfat. Penelitian dilakukan pada skala terbatas di kondisi *batch* dan di kondisi kontinu.

METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: drum plastik kapasitas 1000 liter, kontainer plastik kapasitas 50 liter, kontainer plastik kapasitas 5 liter, pompa air shimizu, agitator IKA RW 20, mikro pipet 100-1000 μL , gelas kimia 1000 mL, gelas ukur 100 ml dan 25 ml, timer, pH meter Hanna HI98130, dan *Hach DR900 Multiparameter Portable Colorimeter*.

Bahan yang digunakan yaitu: air limbah pertambangan bijih nikel PT. Vale Indonesia, Tbk, Sorowako, Luwu Timur-Sulawesi Selatan, larutan fero sulfat hasil pelindian slag nikel, reagen *ChromaVer 3* dari Hach, reagen *FerroVer Iron* dari Hach, reagen *Ferrous Iron* dari Hach, dan EDTA serta aquades dari Merck.

Prosedur Kerja dan Pengumpulan Data

Uji coba pada kondisi *batch*

Pelindian slag dengan asam sulfat menghasilkan larutan dengan konsentrasi Fe(II) yang bervariasi (Tabel 1). Uji coba pengolahan secara *batch* dilakukan menggunakan larutan fero sulfat dengan konsentrasi Fe(II) bervariasi dan konsentrasi Fe(II) tetap. Larutan fero sulfat dengan konsentrasi Fe(II) bervariasi merujuk pada penggunaan larutan fero sulfat ke-1, 2, 3 dan ke-4 pada Tabel 1, dan kondisi *jar test*nya ada di Tabel 2. Sementara larutan fero sulfat dengan konsentrasi Fe(II) tetap merujuk pada penggunaan larutan fero sulfat ke-5 (Tabel 1). Rasio berat Fe(II):Cr(VI) yang digunakan adalah 1:1; 2,5:1; 5:1; 7,5:1; 10:1 dan 12,5:1. Ditakar

dengan gelas kimia 1000 ml sebanyak 4 liter air limbah yang konsentrasi Cr(VI)nya telah ditentukan dan dimasukkan ke dalam wadah plastik kapasitas 4 liter, diukur pHnya, dan ditambahkan larutan fero sulfat dengan volume sesuai rasio berat Fe(II):Cr(VI) yang ditetapkan menggunakan mikropipet. Campuran diaduk selama 2 menit pada kecepatan 500 rpm menggunakan agitator IKA RW 20 dan selanjutnya didiamkan selama 30 menit untuk mengendapkan flok-flok yang terbentuk. Air limbah hasil pengolahan kemudian diukur pHnya dan dianalisis konsentrasi Cr(VI)nya. Pada uji coba menggunakan larutan fero sulfat konsentrasi Fe(II) tetap, air limbah hasil pengolahan juga dilakukan analisis residu Fe(II) dan total Fe.

Uji coba pada kondisi kontinu

Pada kondisi kontinu ditetapkan parameter-parameter berikut: (1) debit air limbah sekitar 2 liter/menit. (2) rasio berat Fe(II):Cr(VI) yaitu 5:1 dan 7,5:1. Pemilihan nilai rasio ditentukan dengan mempertimbangkan hasil dari uji coba pada kondisi *batch* yang menunjukkan bahwa nilai rasio tersebut merupakan titik kritis, yaitu terjadinya penurunan Cr(VI) yang signifikan, namun ada kecenderungan Fe(II) terlarut melebihi nilai baku mutu. (3) gradien kecepatan (G) pengadukan hidrolis reduksi sekitar 600/detik. (4) bak pengendapan terdiri dari 4 kompartemen yang disusun seri. Dan (5) waktu tinggal air limbah di tiap kompartemen adalah sekitar 25 menit, sehingga total waktu tinggal air limbah di dalam kolam pengendapan sekitar 2 jam. Diagram alir percobaan pengolahan Cr(VI) pada air limbah pertambangan nikel PT. Vale Indonesia, Tbk pada kondisi kontinu disajikan di dalam Gambar 1.

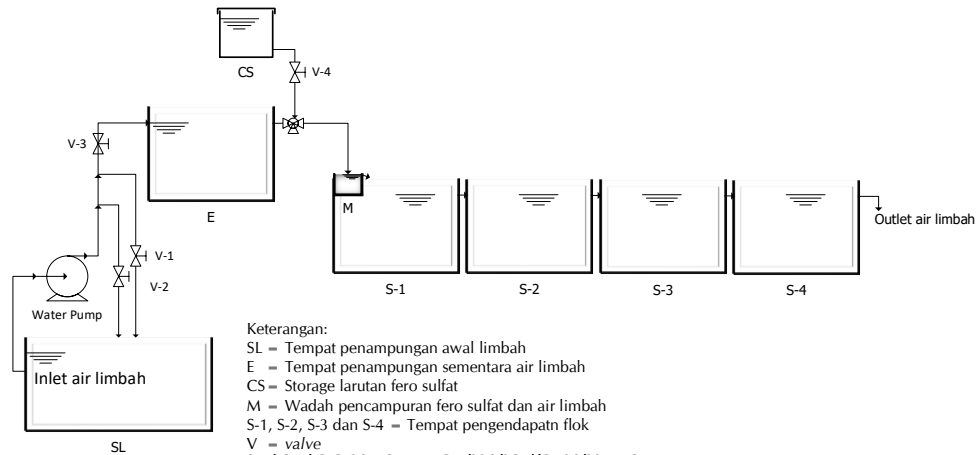
Air limbah sekitar 1000 liter ditampung di dalam drum plastik (SL). Selanjutnya dipompa ke bak penampungan sementara (E) menggunakan pompa air Shimizu. Debit air limbah (Q_L) yang mengalir ke E diatur pada 2 liter/menit. Takaran Q_L diukur menggunakan labu takar 100 ml dan timer. Kelebihan Q_L diresirkulasi ke dalam SL dengan cara membuka valve (V) pada saluran resirkulasi air limbah. Dari E air limbah mengalir secara gravitasi ke wadah pencampuran air limbah

dan larutan fero sulfat (M), tinggi jatuhnya air dari E ke M dan volume M diatur supaya diperoleh gradien kecepatan (G) pengadukan hidrolis sekitar 600/detik. Nilai G menentukan baik atau tidaknya proses pencampuran larutan fero sulfat dengan air limbah untuk reduksi Cr(VI) oleh Fe(II). Larutan fero sulfat dialirkan dari *storage* (CS) ke M dengan debit (Q_F) sesuai nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI) yaitu 5:1 dan 7,5:1. Takaran Q_F diukur menggunakan labu takar 25 ml dan timer. Air limbah dari M mengalir secara gravitasi ke dalam bak pengendapan (S) yang terdiri dari empat buah dan disusun seri, total waktu pengendapan air limbah adalah sekitar 100 menit. Air limbah yang keluar dari saluran outlet kemudian disampling pada interval 0, 1, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit untuk diukur pH dan dianalisis Cr(VI)nya. Pada uji coba menggunakan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1 yang merupakan rasio tertinggi pada uji coba di kondisi kontinu, *outlet* air limbah di menit ke-60 dan 120 disampling dan dianalisis konsentrasi logam-logam terlarutnya yaitu Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn dan As untuk memastikan apakah air limbah hasil pengolahan masih memenuhi nilai baku mutu atau tidak, sesuai dengan Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup No 09 Tahun 2006.

Analisis Cr(VI), Fe(II) dan Total Fe

Cr(VI) di dalam larutan dianalisis menggunakan metode *1,5-diphenylcarbohydrazide* (USEPA 8023). Reagen yang digunakan adalah *ChromaVer 3 Chromium* dari Hach yang mengandung buffer asam dikombinasi dengan *1,5-diphenylcarbohydrazide*, reagen tersebut di dalam larutan akan bereaksi membentuk warna ungu jika terdapat Cr(VI). Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 560 nm di *Hach DR900 Multiparameter Portable Colorimeter*.

Fe(II) di dalam larutan dianalisis dengan metode *1,10 phenanthroline*. Indikator *1,10 phenanthroline* di dalam reagen *Ferrous Iron* dari Hach akan bereaksi dengan ion fero atau Fe(II) dalam larutan sampel membentuk warna oranye yang proporsinya sesuai dengan konsentrasi Fe(II). Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 520 nm pada alat *Hach DR900 Multiparameter Portable Colorimeter*.



Gambar 1. Diagram alir percobaan pengolahan Cr(VI) air limbah pertambangan nikel PT. Vale Indonesia, Tbk pada kondisi kontinu

Total Fe di dalam larutan dianalisis dengan metode FerroVer. Reagen FerroVer Iron dari Hach mengkonversi seluruh besi terlarut dan tidak larut di dalam sampel menjadi besi(II). Selanjutnya besi(II) dalam larutan sampel bereaksi dengan indikator 1,10 phenanthroline di dalam reagen membentuk warna oranye yang sebanding dengan konsentrasi besi. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 520 nm di Hach DR900 Multiparameter Portable Colorimeter.

Perhitungan

Rasio berat Fe(II):Cr(VI) adalah representasi dari perbandingan berat Fe(II) terhadap berat Cr(VI) yang ada di dalam larutan. Volume fero sulfat (V_F) dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$V_F(\text{ml}) = \frac{\text{Nilai rasio berat} \times [\text{Cr(VI)}]}{[\text{Fe(II)}]} \times V_L \dots\dots\dots (4)$$

[Cr(VI)] adalah konsentrasi Cr(VI) di dalam larutan (mg/L), [Fe(II)] adalah konsentrasi Fe(II) di dalam larutan baku fero sulfat (mg/L), dan V_L adalah volume air limbah (ml).

Laju alir fero sulfat (Q_F) saat melakukan uji coba pada kondisi kontinu dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$Q_F = \frac{\text{Nilai rasio berat} \times [\text{Cr(VI)}]}{[\text{Fe(II)}]} \times Q_L \times 1000 \dots\dots\dots (5)$$

Q_F dalam ml/menit, [Cr(VI)] adalah konsentrasi Cr(VI) di dalam larutan (mg/L), [Fe(II)] adalah konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat

(mg/L), dan Q_L adalah debit air limbah (liter/menit).

Persen penurunan konsentrasi Cr(VI) dihitung menggunakan persamaan:

$$\% \text{ penurunan } [\text{Cr(VI)}] = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

C₀ adalah konsentrasi Cr(VI) awal (mg/L) dan C_i adalah konsentrasi Cr(VI) akhir (mg/L).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji coba pengolahan Cr(VI) pada air limbah pertambangan bijih nikel PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako-Sulawesi Selatan dilakukan dengan menggunakan Fe(II) yang berasal dari fero sulfat hasil proses pelindian slag nikel dengan asam sulfat. Slag nikel yang dilindi tidak dilakukan perlakuan untuk mengecilkan ukuran partikel. Konsentrasi Fe(II) dalam larutan fero sulfat yang diperoleh dari proses pelindian bervariasi. Faktor yang berpengaruh pada hasil pelindian adalah konsentrasi asam sulfat, kandungan besi di dalam slag, porositas slag, ukuran partikel slag dan waktu pelindian. Selain logam Fe, di dalam larutan hasil pelindian juga terdapat logam Co, Ni, Zn dan Cu namun dalam konsentrasi yang rendah (Majalis dkk., 2020). Konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat dan pH larutan fero sulfat yang digunakan di dalam uji coba disajikan di dalam Tabel 1. Untuk mempermudah dalam penentuan pengaruh konsentrasi Fe(II) dalam proses pengolahan Cr(VI) maka ditentukan parameter penentunya, yaitu rasio berat Fe(II):Cr(VI).

Parameter tersebut mengandung arti bahwa semakin tinggi rasio maka semakin banyak jumlah massa Fe(II) yang digunakan, dan sebaliknya semakin rendah rasio maka semakin sedikit jumlah massa Fe(II) yang digunakan pada jumlah berat Cr(VI) tetap.

Uji coba pengolahan skala terbatas dilakukan pada dua kondisi, yaitu kondisi air limbah diam (*batch*) dan kondisi air limbah mengalir (kontinu). Pada kondisi *batch* digunakan larutan fero sulfat dengan konsentrasi Fe(II) bervariasi dan konsentrasi Fe(II) tetap. Uji coba dilakukan untuk menentukan hubungan konsentrasi Fe(II) dan kebutuhan fero sulfat terhadap rasio berat Fe(II):Cr(VI), hubungan pH dengan rasio berat Fe(II):Cr(VI) dan pengaruh rasio berat Fe(II):Cr(VI) terhadap penurunan konsentrasi Cr(VI). Rasio Fe(II):Cr(VI) optimum yang diperoleh dari uji coba pada kondisi *batch* digunakan pada kondisi kontinu. Lokasi kegiatan uji coba adalah *in situ* di area PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako, Luwu Timur-Sulawesi Selatan.

Uji Coba pada Kondisi *Batch* (*Jar Test*)

Uji coba pengolahan Cr(VI) pada kondisi *batch* (*jar test*) dilakukan dengan menerapkan parameter-parameter proses, yaitu: volume air limbah sekitar 4 liter; rasio berat Fe(II):Cr(VI) antara 1:1 sampai 12,5:1; kecepatan pengadukan 200 rpm selama 2 menit; waktu

pengendapan 30 menit; konsentrasi awal Cr(VI) aktual dalam air limbah dan pH awal aktual air limbah. Uji coba dilakukan menggunakan larutan fero sulfat pada konsentrasi Fe(II) bervariasi dan konsentrasi Fe(II) tetap.

Rasio berat Fe(II):Cr(VI) yang diujicobakan tidak terlepas dari persamaan reaksi reduksi Cr(VI) oleh Fe(II) yang dipengaruhi oleh spesi Cr(VI). Berdasarkan stoikiometri reaksi reduksi Cr(VI) dengan Fe(II), jika spesi Cr(VI) yang ada di dalam air limbah adalah Cr₂O₇²⁻ maka rasio berat Fe(II):Cr(VI) adalah 3,22:1, begitu juga jika spesi Cr(VI) yang ada adalah CrO₄²⁻ maka rasio berat Fe(II):Cr(VI) adalah 3,22:1. Sementara itu, PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako, Luwu Timur-Sulawesi Selatan menggunakan rasio berat fero sulfat:Cr(VI) = 33:1 atau rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 12,13:1 pada pengolahan air limpasan pertambangannya menggunakan fero sulfat komersial. Untuk itu pada uji coba menggunakan Fe(II) dari pelindian slag nikel ditentukan nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI) yaitu 1:1; 2,5:1; 5:1; 7,5:1; 10:1; dan 12,5:1.

Percobaan *jar test* pengolahan Cr(VI) menggunakan fero sulfat pada variasi konsentrasi Fe(II) dilakukan menggunakan air limbah yang mengandung Cr(VI) antara 1 hingga 1,3 mg/L dan memiliki pH antara 7,73 hingga 8,08. Data kondisi *jar test* pada variasi konsentrasi Fe(II) dalam larutan fero sulfat disajikan di dalam Tabel 2.

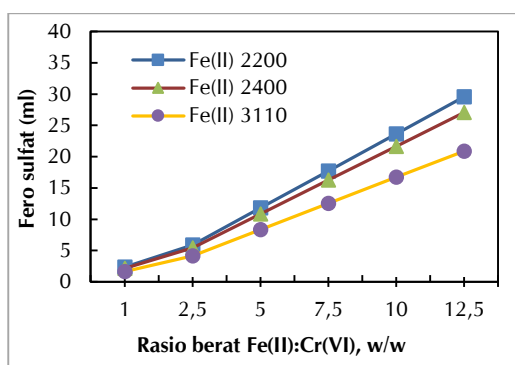
Tabel 1. Larutan fero sulfat yang digunakan dalam uji coba

Larutan	Konsentrasi Fe(II), (mg/L)	pH larutan	Aplikasi
Fero sulfat ke-1	2200	2,42	Kondisi <i>batch</i>
Fero sulfat ke-2	2210	0,98	Kondisi <i>batch</i>
Fero sulfat ke-3	2400	0,95	Kondisi <i>batch</i>
Fero sulfat ke-4	3110	1,09	Kondisi <i>batch</i>
Fero sulfat ke-5	5160	2,32	Kondisi <i>batch</i>
Fero sulfat ke-6	2670	1,63	Kondisi kontinu
Fero sulfat ke-7	2200	2,42	Kondisi kontinu

Tabel 2. Kondisi *jar test* pada variasi konsentrasi Fe(II) dalam larutan fero sulfat

Percobaan	Konsentrasi Fe(II), (mg/L)	Konsentrasi Cr(VI), (mg/L)	Rasio Fe(II)/Cr(VI), (w/w)	pH air limbah
1	2200	1,3	1	7,73
2	2400	1	2,5	7,97
3	2400	1	5	7,97
4	2210	1,2	7,5	7,92
5	3110	1,2	10	8,08
6	2210	1,2	12,5	7,92

Konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat berpengaruh terhadap volume larutan yang diperlukan pada pemakaian rasio berat Fe(II):Cr(VI). Dengan konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat yang relatif sama, maka kebutuhan volume larutan fero sulfat akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya rasio berat Fe(II):Cr(VI). Gradien peningkatan kebutuhan volume larutan fero sulfat pada nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI) akan semakin besar ketika konsentrasi Fe(II) di dalam larutan rendah, dan sebaliknya gradien peningkatan kebutuhan volume larutan fero sulfat pada nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI) akan semakin rendah ketika konsentrasi Fe(II) di dalam larutan tinggi. Kondisi ini diilustrasikan seperti yang ada di dalam grafik di Gambar 2 yang menerapkan nilai konsentrasi Cr(VI) 1,3 mg/L.

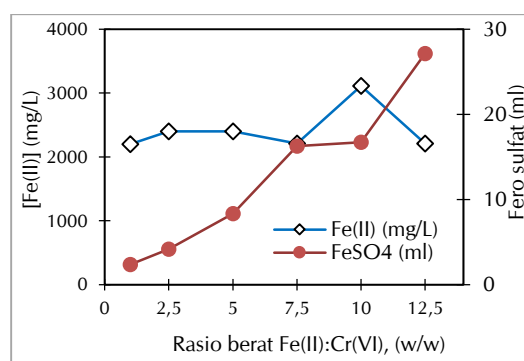


Gambar 2. Grafik pengaruh rasio berat Fe(II):Cr(VI) terhadap pemakaian fero sulfat

Penggunaan berbagai larutan fero sulfat dengan variasi kandungan Fe(II) yang digunakan di dalam penelitian ini menunjukkan hal yang mendekati kondisi yang disebutkan sebelumnya. Jika konsentrasi Fe(II) dalam fero sulfat adalah 2200 mg/L dan rasio berat Fe(II):Cr(VI) yang dipakai adalah 1:1, maka ketika di dalam 4 liter air limbah terdapat Cr(VI) 1,3 mg/L, kebutuhan larutan fero sulfat yang ditambahkan adalah 2,36 ml. Selanjutnya seperti disajikan di dalam grafik pada Gambar 3, pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) 2,5:1; 5:1; dan 7,5:1 dengan konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat tidak berbeda signifikan yaitu 2400; 2400 dan 2210 mg/L maka volume fero sulfat yang ditambahkan adalah 4,17; 8,33 dan 16,29 ml. Berdasarkan data di grafik, pada rasio Fe(II):Cr(VI) = 1:1 hingga 7,5:1 tersebut kebutuhan volume fero sulfat relatif linier, galat

terjadi karena perbedaan pada konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah yang memiliki rentang dari 1 hingga 1,3 mg/L.

Hal kontras tetapi menegaskan kemiripan dengan kondisi sebelumnya terjadi pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1 dan 10:1. Peningkatan rasio tidak berpengaruh besar kepada kebutuhan volume fero sulfat. Hal ini terjadi karena pada rasio Fe(II):Cr(VI) = 10:1, konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat berbeda cukup signifikan dengan selisih sekitar 900 mg/L lebih besar dibandingkan dengan yang digunakan pada rasio Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1. Kebutuhan fero sulfat pada rasio Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1 dan 10:1 adalah 16,29 ml dan 16,72 ml.

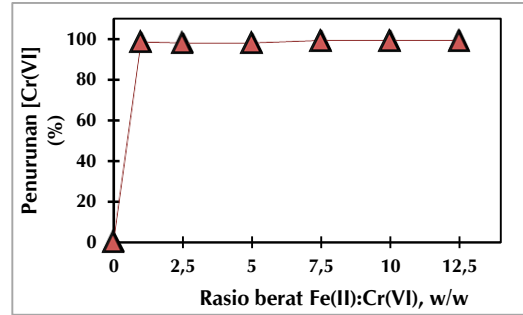


Gambar 3. Pengaruh rasio Fe(II):Cr(VI) dan konsentrasi Fe(II) terhadap kebutuhan fero sulfat

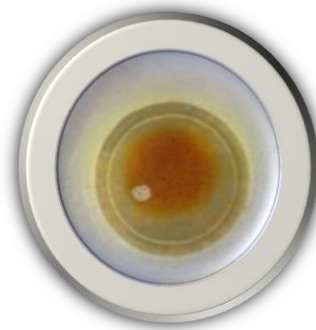
pH larutan fero sulfat dan rasio berat Fe(II):Cr(VI) akan memengaruhi pH akhir air limbah hasil pengolahan. Semakin rendah pH larutan fero sulfat dan semakin tinggi nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI), maka akan semakin menurunkan pH air limbah hasil pengolahan. Keadaan ini disajikan di dalam Gambar 4. Pada penelitian ini rentang pH air limbah sebelum diolah adalah antara 7,73 – 8,08 dan rentang pH air limbah setelah diolah adalah antara 5,9 – 7,89. pH pengolahan di sekitar 6 memungkinkan transformasi spesi *hexaquo* Fe(II) menjadi spesi Fe(II) *hydroxo-complexes*, pada spesi ini atom pusat Fe(II) diperkirakan akan mengabstraksi kerapatan elektron dari ligan *hydroxo* (H₂O) melalui pembentukan orbital σ dan π yang memfasilitasi reaksi redoks antara Cr(VI) dan Fe(II) (Jiang dkk., 2019). Karena baku mutu air limbah untuk pertambangan bijih nikel adalah pada rentang 6-8, maka pH air limbah setelah diolah harus ada pada rentang nilai baku mutu

dan menghindari air limbah dengan pH di luar rentang tersebut. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=12,5:1 menghasilkan pH air hasil pengolahan 5,9. Selain itu, seperti yang telah disampaikan sebelumnya bahwa konsentrasi Fe(II) di dalam larutan fero sulfat akan berpengaruh terhadap volume larutan fero sulfat yang diperlukan. Untuk itu supaya perbedaan pH air limbah awal dan air limbah hasil pengolahan tidak terlalu besar yang mengakibatkan pH air hasil pengolahan di luar rentang nilai baku mutu, maka diperlukan larutan fero sulfat yang memiliki kandungan Fe(II) tinggi dan pHnya di antara 2-3. Pada pH < 4, jumlah spesi ion Fe²⁺ lebih dari 99,999% dari Fe(II) (Sedlak dan Chan, 1997).

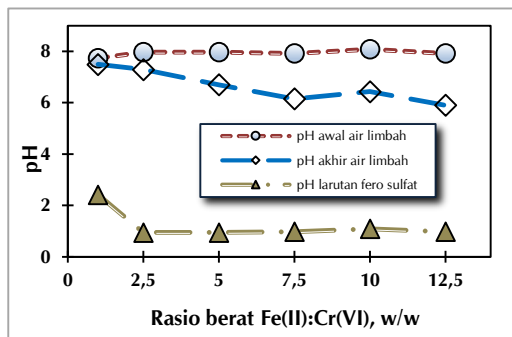
Penurunan konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah sangat signifikan setelah direaksikan dengan Fe(II) dari fero sulfat yang berasal dari slag nikel. Walaupun kandungan Fe(II) di dalam larutan fero sulfat berbeda, namun dengan menetapkan rasio berat Fe(II):Cr(VI), jumlah Fe(II) yang diperlukan untuk direaksikan dengan Cr(VI) akan tetap, yang berbeda adalah kebutuhan volume larutan fero sulfat. Penurunan konsentrasi Cr(VI) direpresentasikan sebagai persen penurunan Cr(VI). Penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) dari 1:1 sampai 12,5:1 telah mampu menurunkan konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah dengan persen penurunan lebih dari 98%, seperti yang ditampilkan di dalam grafik pada Gambar 5. Indikator kualitatif adanya reaksi Cr(VI) oleh Fe(II) adalah terbentuknya flok-flok berwarna merah kecoklatan seperti ditampilkan di dalam Gambar 6.



Gambar 5. Pengaruh rasio berat Fe(II):Cr(VI) terhadap penurunan Cr(VI) menggunakan larutan fero sulfat dengan kandungan Fe(II) bervariasi



Gambar 6. Perubahan pada air limbah setelah proses pengolahan (pembentukan flok-flok)

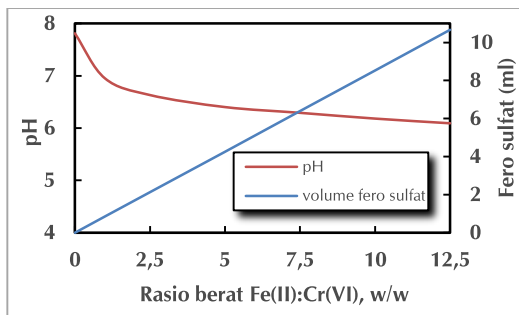


Gambar 4. Pengaruh rasio berat Fe(II):Cr(VI) dan pH awal terhadap pH akhir air limbah hasil pengolahan

Penambahan Cr(VI) ke dalam larutan Fe(II) akan menghasilkan padatan berwarna merah kecoklatan secara seketika yang menandakan penghilangan kromium secara parsial atau total, dan pembentukan agregat yang berbentuk jarum terbentuk ketika rasio Fe(II):Cr(VI) tinggi, yaitu 6:1 hingga 12:1 (He, Chen dan Traina, 2004). Berdasarkan pengukuran rasio Fe(II):Cr(VI) pada flok yang terbentuk pada pH 3,91-11,06, formula dari flok berwarna coklat kemerahan tersebut adalah Fe_{0,75}Cr_{0,25}(OH)₃ (Buerge dan Hug, 1997). Flok-flok yang terbentuk kemungkinan besar mengandung spesi kromium dan spesi besi. Spesi Cr(OH)₃ adalah spesi logam hidroksida yang kemungkinan mengendap pasca reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III), sementara itu spesi Fe(OH)₃ merupakan Fe(II) yang teroksidasi menjadi Fe(III) pasca proses reduksi dan spesi yang terbentuk karena perubahan pH dan adanya kandungan oksigen yang terlarut di dalam air. Spesi Fe(OH)₃ merupakan koagulan yang bisa mendestabilkan partikel koloid sekaligus sebagai adsorben spesi logam yang

sudah terdestabilkan (Smoczynski *dkk.*, 2019). Hasil analisis XRD mengindikasikan bahwa tiga padatan yang berbeda ada di dalam endapan pasca reduksi Cr(VI) oleh Fe(II), yaitu *akaganeite* (β -FeO(OH)), oksida Fe-Cr ($(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$) dan hidroksida besi (FeOOH), yang jumlahnya bervariasi tergantung pada rasio Fe(II):Cr(VI), dan pada rasio Fe(II):Cr(VI) tinggi yaitu antara 6:1 dan 12:1 endapan dari kromit ($Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$) juga terdeteksi (He, Chen dan Traina, 2004).

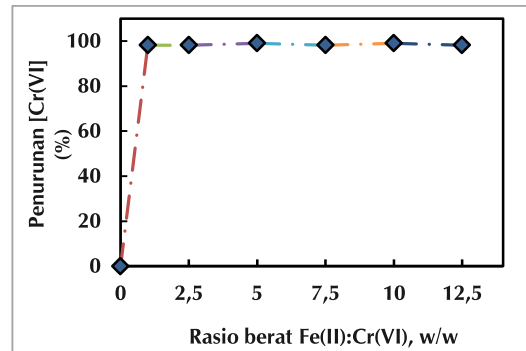
Uji coba pengolahan Cr(VI) dengan menggunakan larutan fero sulfat berkonsentrasi Fe(II) tetap yaitu 5160 mg/L dan pH 2,32 dilakukan pada 4 liter air limbah dengan konsentrasi Cr(VI) 1,1 mg/L dan pH 7,81. Penurunan pH air limbah hasil pengolahan terjadi seiring dengan peningkatan rasio berat Fe(II):Cr(VI). Pada rasio berat Fe(II):Cr(VI)=1:1 jumlah larutan fero sulfat yang ditambahkan adalah 0,85 ml, dengan penambahan tersebut pH air limbah turun dari 7,81 menjadi 6,95. Sementara itu pada rasio berat Fe(II):Cr(VI)=12,5:1 jumlah larutan fero sulfat yang ditambahkan adalah 10,66 ml, dengan penambahan tersebut pH air limbah turun dari 7,81 menjadi 6,09. Seiring dengan peningkatan rasio berat Fe(II):Cr(VI) maka terjadi penurunan pH air limbah hasil pengolahan sebagai akibat dari peningkatan jumlah larutan fero sulfat yang ditambahkan seperti yang disajikan grafik pada Gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh rasio Fe(II)/Cr(VI) terhadap kebutuhan fero sulfat dan perubahan pH air limbah

Uji coba pada kondisi *batch* reduksi Cr(VI) pada air limbah pertambangan nikel dengan Fe(II) yang bersumber dari slag nikel menunjukkan hasil yang sangat baik. Persen penurunan Cr(VI) yang diperoleh sangat tinggi. Penggunaan nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI) yaitu 1:1; 2,5:1; 5:1;

7,5:1; 10:1 dan 12,5:1 secara berturut-turut menghasilkan persen penurunan Cr(VI) sebesar 98,18%; 98,18%; 99,09%; 98,18%; 99,09% dan 98,18%. Persen penurunan Cr(VI) yang diperoleh tersebut tidak berbeda secara signifikan walaupun rasio berat Fe(II):Cr(VI) ditingkatkan (Gambar 8). Penelitian lain yang terkait menunjukkan bahwa efisiensi penurunan Cr(VI) mendekati 100% ketika rasio molar $Fe_3S_4:Cr(VI)$ ada pada rentang 1:0,011 hingga 1:0,171, dan turun menjadi 72% ketika rasio molar $Fe_3S_4:Cr(VI)$ mencapai 1:0,228 (Liu *dkk.*, 2019). Penelitian terkait lainnya menunjukkan bahwa Cr(VI) berkurang secara gradual seiring peningkatan nilai rasio molar $FeSO_4 \cdot 7H_2O:Cr(VI)$ hingga 25:1, tetapi ketika rasio molah > 25:1 pengurangan Cr(VI) tidak signifikan (Wang *dkk.*, 2021).



Gambar 8. Pengaruh rasio berat Fe(II):Cr(VI) terhadap persen penurunan konsentrasi Cr(VI) menggunakan larutan fero sulfat dengan kandungan Fe(II) tetap

Spesi Cr(VI) yang ada di dalam air limbah pertambangan bijih nikel pada rentang pH aktualnya kemungkinan besar adalah CrO_4^{2-} . Perubahan spesi Cr(VI) terjadi antara pH 5,5-7,5, yang menunjukkan CrO_4^{2-} bertambah dengan signifikan dari 1% menjadi 99% dari total spesi Cr(VI) (Sedlak dan Chan, 1997). Hal ini terbukti dengan hasil penurunan Cr(VI) pada rasio berat Fe(II):Cr(VI)=2,5:1, Cr(VI) sudah dapat direduksi hingga 98,18%. Nilai rasio berat tersebut mendekati rasio berat Fe(II):Cr(VI) berdasarkan stoikiometri reaksi reduksi Cr(VI) pada spesi CrO_4^{2-} oleh Fe(II) yaitu 3,22:1. Selain itu, sesuai dengan persamaan reaksi 3 (Mončeková *dkk.*, 2016), reaktan reduksi spesi CrO_4^{2-} oleh $Fe(OH)_2$ tidak memunculkan spesi OH^- atau H^+ , yang berarti dalam reaksi tersebut tidak ada penambahan asam atau basa, dan di

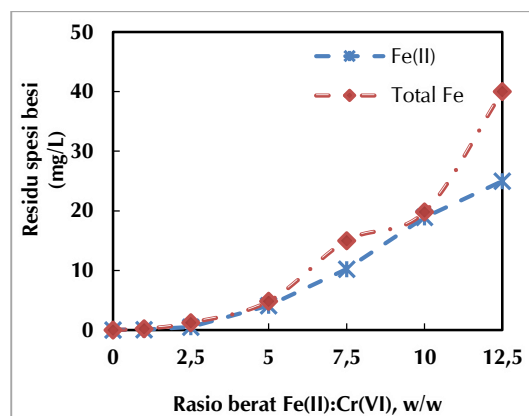
dalam uji coba penelitian ini tidak dilakukan pengkondisian pH pengolahan. Namun penelitian lain menunjukkan bahwa nilai pH optimum untuk menurunkan Cr(VI) dengan koagulan FeSO₄ adalah 8 (Hariani, Hidayati dan Oktaria, 2009). Konstanta laju penghilangan Cr(VI) menurun dengan meningkatnya pH larutan dari 3,5-10, pH rendah memberikan lingkungan yang lebih baik untuk proses reduksi Cr(VI), namun demikian pH yang lebih tinggi secara signifikan meningkatkan pembentukan hidroksida Fe-Cr yang memiliki $K_{sp} 4 \times 10^{-38} \sim 6,3 \times 10^{-34} M^4$ (Liu *dkk.*, 2019). Oleh karena itu, pH pengolahan di dalam penelitian pada kisaran 6-8 memungkinkan proses reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dan pembentukan hidroksida Fe-Cr dapat terjadi.

Rasio berat Fe(II):Cr(VI) akan berimplikasi terhadap spesi logam khususnya kromium dan besi yang ada di dalam air limbah. Jika rasio berat Fe(II):Cr(VI) << dibandingkan rasio secara teoretis, maka spesi Cr(VI) di dalam air limbah kemungkinan masih ada dan masih bisa melampaui nilai baku mutu Cr. Begitu juga jika rasio berat Fe(II):Cr(VI) >> dibandingkan rasio secara teoretis, maka kemungkinan spesi Fe(II) dan total Fe akan tersisa di dalam air limbah dan bisa melampaui nilai baku mutu Fe terlarut. Hal yang perlu diperhatikan adalah partikel flok-flok yang terbentuk, jika flok yang terbentuk adalah *ultra fine flocs* maka akan menimbulkan *total suspended solid* tinggi pada air limbah hasil pengolahan dan berakibat pada peningkatan konsentrasi total kromium dan total Fe. Peningkatan rasio berat Fe(II):Cr(VI) pada nilai tertentu akan memperbaiki agregasi flok-flok menjadi lebih besar yang ditandai oleh formasi jarum pada mikroskopis sedimen (He, Chen dan Traina, 2004). Agregasi flok-flok yang terbentuk akan memperbaiki proses pengendapan. Ada korelasi antara diameter flok dan konsentrasi feri sulfat, semakin besar konsentrasi feri sulfat maka diameter flok yang terbentuk semakin besar (Sulistyo *dkk.*, 2012). Konsentrasi feri sulfat akan meningkat dengan meningkatkan rasio berat Fe(II):Cr(VI).

Baku mutu Cr(VI), total kromium dan Fe terlarut di dalam air limbah pertambangan nikel secara berturut-turut adalah 0,1; 0,5; dan 5 mg/L (Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 09 Tahun 2006). Sementara itu untuk air minum, Indonesia mensyaratkan

kadar maksimum total kromium adalah 0,05 mg/L atau 50 µg/L (Peraturan Menteri Kesehatan No 492/Menkes/Per/IV/2010). *European Union (EU)* dan *United State Environmental Protection Agency (USEPA)* membatasi nilai total kromium dalam air minum yaitu 50 µg/L dan 100 µg/L (Mahringer, Polenz dan El-Athman, 2020).

Hasil uji coba pengolahan pada rasio berat Fe(II):Cr(VI)=1:1 hingga 12,5:1 adalah konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah ada pada rentang 0,01 sampai 0,02 mg/L atau berada di bawah 0,1 mg/L. Namun untuk konsentrasi Fe(II) (representasi Fe terlarut) dan total Fe mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan rasio berat Fe(II):Cr(VI) seperti disajikan grafik pada Gambar 9.



Gambar 9. Grafik hubungan antara rasio Fe(II):Cr(VI) terhadap residu konsentrasi Fe(II) dan total Fe di dalam air limbah

Berdasarkan nilai baku mutu Fe terlarut yaitu 5 mg/L, maka titik kritis rasio berat Fe(II):Cr(VI) adalah antara 5:1 dan 7,5:1. Pada penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=5:1, residu Fe terlarut (Fe(II)) adalah 4,1 mg/L dan pada rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1, residu Fe terlarut adalah 10,2 mg/L. Penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1 hingga 12,5:1 mengakibatkan Fe terlarut berada di atas nilai baku mutu yang ditetapkan. Hasil ini memberikan petunjuk bahwa penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) dari 1:1 hingga 12,5:1 telah mampu menurunkan konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah hingga berada di bawah nilai baku mutu, namun ada batas rasio yang mengakibatkan konsentrasi Fe terlarut dan total Fe tinggi. Konsentrasi total Fe yang tinggi selain merugikan kesehatan juga menurunkan estetika

air permukaan. Total Fe merupakan gabungan dari berbagai spesi Fe. Spesi Fe terjadi pada tiga keadaan valensi, yaitu Fe(II) terlarut pada pH asam, Fe(III) yang tidak larut pada $\text{pH} > 3$ dan Fe^0 yang reaktif (Jiang dkk., 2019).

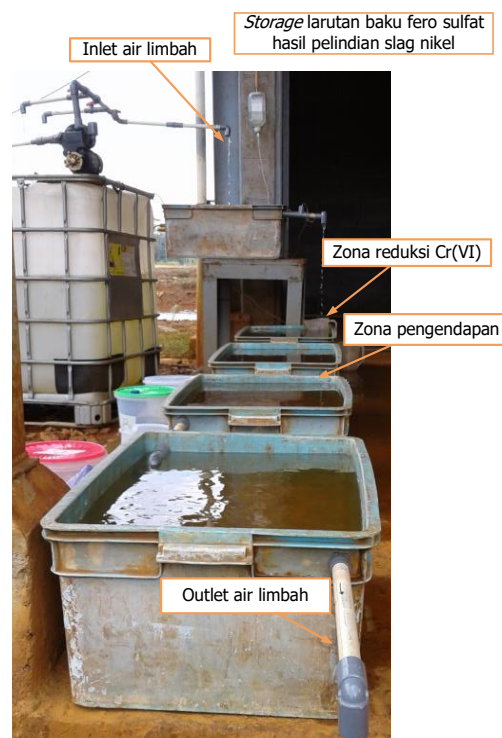
Uji Coba pada Kondisi Kontinu

Uji coba pengolahan Cr(VI) dalam air limbah pertambangan PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako-Sulawesi Selatan dengan menggunakan fero sulfat yang diperoleh dari slag nikel pada kondisi air limbah mengalir (kontinu) dilakukan untuk menindaklanjuti hasil yang diperoleh dari uji coba pada kondisi *batch*. Parameter proses yang digunakan dalam uji coba ini yaitu debit air limbah sekitar 2 liter/menit, gradien kecepatan (G) pencampuran hidrolis yaitu 600/detik, waktu pengendapan sekitar 2 jam, konsentrasi Cr(VI) aktual dalam air limbah dan rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 5:1 dan 7,5:1.

Rasio tersebut dipilih untuk menindaklanjuti temuan uji coba pada kondisi *batch* bahwa batas rasio ada di rentang 5:1 dan 7,5:1. Pada kondisi *batch*, penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 5:1 mengakibatkan residu Fe

terlarut pada air limbah hasil pengolahan sebesar 4,1 mg/L dan penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1 mengakibatkan Fe terlarut di dalam air hasil pengolahan melampaui nilai baku mutu yang ditetapkan yaitu 5 mg/L. Data yang ingin diperoleh dari uji coba pada kondisi kontinu adalah apakah penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1 menimbulkan residu Fe terlarut melampaui nilai baku mutu seperti pada kondisi *batch* atau tidak. Peralatan uji coba pada kondisi kontinu dirangkai seperti yang ditampilkan di dalam Gambar 10.

Uji coba pengolahan pada kondisi kontinu pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 5:1 dilakukan menggunakan larutan fero sulfat dengan kandungan Fe(II) 2670 mg/L dan pH 1,63. Oleh karena itu, ketika debit air limbah 2 liter/menit, dan konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah 1,1 mg/L, maka debit aliran larutan fero sulfat yang dicampurkan dengan air limbah adalah sekitar 4,11 ml/menit. Persen penurunan konsentrasi Cr(VI) serta pH akhir setelah air keluar dari saluran *outlet* pada waktu 1, 15, 30, 45 dan 60 menit secara berturut-turut ada pada rentang 97,27% – 99,09% serta 6,82 – 7,04.



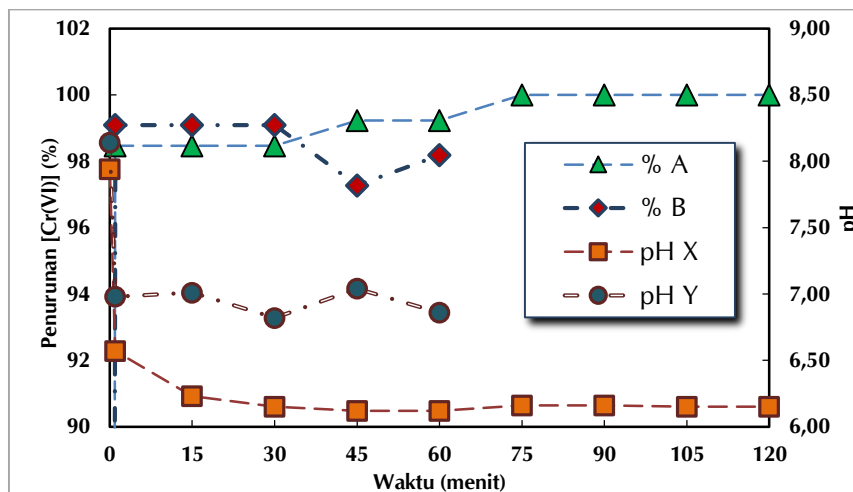
Gambar 10. Rangkaian alat pada uji coba pengolahan air limbah pertambangan PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako-Sulawesi Selatan pada kondisi air limbah mengalir (kontinu)

Uji coba pengolahan pada kondisi kontinu pada rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1 dilakukan menggunakan larutan fero sulfat dengan kandungan Fe(II) 2200 mg/L dan pH 2,42. Oleh karena itu, ketika debit air limbah 2 liter/menit dan konsentrasi Cr(VI) di dalam air limbah 1,3 mg/L, maka debit aliran larutan fero sulfat yang dicampurkan dengan air limbah adalah sekitar 8,42 ml/menit. Persen penurunan konsentrasi Cr(VI) serta pH akhir setelah air keluar dari saluran *outlet* pada waktu 1, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 dan 120 menit secara berturut-turut ada pada rentang 98,46% – 100% serta 6,12 – 6,57.

Hasil yang ditampilkan di dalam grafik pada Gambar 11 membuktikan bahwa penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=5:1 dan 7,5:1 mempunyai perbedaan yang cukup signifikan. Pada rentang waktu pengamatan yang ditetapkan, penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1 menunjukkan kestabilan yang lebih baik dibandingkan rasio 5:1, baik untuk persen penurunan konsentrasi Cr(VI) maupun pH akhir pengolahan. Pada kondisi air limbah mengalir (kontinu), oksigen yang terlarut di dalam air dan terbawa dalam aliran air akan mengoksidasi Fe(II) menjadi Fe(III) sebelum mereduksi Cr(VI). Sebagai akseptor elektron yang kuat, pada pH 6-8, O₂ yang ada di dalam air limbah dapat berkompetisi dengan Cr(VI) di dalam proses reduksi dan selanjutnya berefek pada kinetika reaksi (Li *dkk.*, 2016; Zheng *dkk.*, 2020). Kecepatan oksidasi Fe(II) oleh oksigen

sangat tergantung pada pH karena spesi Fe yang terhidrolisis sebagai fungsi dari pH, ketika pH larutan meningkat akan terjadi hidrolisis hexaquo-Fe menjadi Fe(OH)⁺ dan kemudian Fe(OH)₂ (Huang *dkk.*, 2021). Oleh karena itu, pada kondisi kontinu untuk mereduksi Cr(VI) diperlukan konsentrasi Fe(II) berlebih atau yang lebih besar dibandingkan nilai stoikiometri reaksinya. Pada kondisi *batch*, penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1 menimbulkan konsentrasi Fe terlarut di dalam air limbah hasil pengolahan melampaui nilai baku mutu, sebaliknya pada kondisi kontinu penggunaan nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI)=7,5:1 tidak menimbulkan konsentrasi Fe terlarut di dalam air limbah hasil pengolahan melampaui nilai baku mutu, dan begitu juga dengan konsentrasi ion logam-logam terlarut yang lainnya, seperti disajikan di dalam Tabel 3.

Hasil penelitian yang diperoleh menunjukkan bahwa potensi pemanfaatan Fe(II) dari slag nikel untuk proses pengolahan air limbah yang mengandung Cr(VI) cukup menjanjikan. Slag nikel PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako, Luwu Timur-Sulawesi Selatan memiliki kandungan besi (Fe) yang cukup tinggi yaitu sekitar 37%. Dengan kandungan besi (Fe) yang cukup tinggi tersebut, maka produksi fero sulfat dari slag nikel sebagai bahan baku untuk proses pengolahan air limbah ataupun bahan baku untuk keperluan lainnya dapat diupayakan, dan penentuan prosesnya menjadi tantangan tersendiri.



Gambar 11. Perubahan konsentrasi Cr(VI) dan pH air limbah hasil pengolahan menggunakan fero sulfat dari slag nikel pada kondisi kontinu. [%A = % penurunan konsentrasi Cr(VI) pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1; %B = % penurunan konsentrasi Cr(VI) pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 5:1; pH X = pH air limbah hasil pengolahan pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1; dan pH Y = pH air limbah hasil pengolahan pada rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 5:1]

Tabel 3. Konsentrasi logam di dalam air limbah hasil pengolahan pada kondisi kontinu menggunakan rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1

No	Parameter	Hasil analisis (mg/L)*			Baku Mutu (mg/L)**
		Inlet	Outlet menit ke-60	Outlet menit ke-120	
1	Besi (Fe)	0,5	1,35	1,21	5
2	Kobal (Co)	0,0017	0,149	0,132	0,4
3	Nikel (Ni)	0,0159	0,190	0,169	0,5
4	Tembaga (Cu)	<0,005	<0,005	<0,005	2
5	Seng (Zn)	<0,005	<0,005	0,0078	5
6	Arsenik (As)	<0,001	<0,001	<0,001	-
7	Kadmium (Cd)	<0,001	<0,001	<0,001	0,05
8	Timbal (Pb)	<0,001	<0,005	<0,005	0,1
9	Total kromium (Cr)	1	<0,005	0,0083	0,5

Keterangan:

*analisis dilakukan di laboratorium PT.ALS Indonesia

** Nilai baku mutu sesuai Lampiran Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup No 9 Tahun 2006

KESIMPULAN

Fe(II) dari pelindian slag nikel dengan asam sulfat dapat menurunkan konsentrasi Cr(VI) dalam air limbah dengan signifikan. Jumlah volume larutan Fe(II) yang dibutuhkan ditentukan oleh nilai rasio berat Fe(II):Cr(VI) dan konsentrasi Fe(II) di dalam larutan. Pada kondisi *batch*, penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) yaitu 1:1; 2,5:1; 5:1; 7,5:1; 10:1 dan 12,5:1 berhasil memperoleh persen penurunan konsentrasi Cr(VI) pada rentang 98,1-99,1%. Pada kondisi kontinu, penggunaan rasio berat Fe(II):Cr(VI) = 7,5:1 berhasil memperoleh persen penurunan konsentrasi Cr(VI) pada rentang 98,46 - 100%. Hasil analisis air limbah hasil pengolahan menunjukkan bahwa konsentrasi ion logam terlarut yaitu Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb dan Cr berada di bawah nilai baku mutu yang ditetapkan. Hasil ini menunjukkan bahwa potensi pemanfaatan Fe(II) dari slag nikel untuk proses pengolahan air limbah yang mengandung Cr(VI) cukup menjanjikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Vale Indonesia, Tbk Sorowako-Luwu Timur atas dukungan serta pembiayaan kegiatan penelitian ini sesuai kontrak No 46000029407 amandemen ke-4.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmadi, M., Kouhgard, E. dan Ramavandi, B. (2016) "Physico-chemical study of dew melon peel biochar for chromium attenuation from simulated and actual wastewaters," *Korean*

Journal of Chemical Engineering, 33(9), hal. 2589–2601. doi: 10.1007/s11814-016-0135-1.

Besharat, F., Ahmadpoor, F. dan Nasrollahzadeh, M. (2021) "Graphene-based (nano)catalysts for the reduction of Cr(VI): A review," *Journal of Molecular Liquids*, 334, hal. 116123. doi: 10.1016/j.molliq.2021.116123.

Buerge, I. J. dan Hug, S. J. (1997) "Kinetics and pH dependence of Chromium(VI) reduction by Iron(II)," *Environmental Science & Technology*, 31(5), hal. 1426–1432. doi: 10.1021/es960672i.

Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J. dan Naushad, M. (2017) "Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), hal. 2782–2799. doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029.

Chen, K.-Y., Tzou, Y.-M., Chan, Y.-T., Wu, J.-J., Teah, H.-Y. dan Liu, Y.-T. (2019) "Removal and simultaneous reduction of Cr(VI) by organo-Fe(III) composites produced during coprecipitation and coagulation processes," *Journal of Hazardous Materials*, 376, hal. 12–20. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.055.

Economou-Eliopoulos, M., Frei, R. dan Megremi, I. (2016) "Potential leaching of Cr(VI) from laterite mines and residues of metallurgical products (red mud and slag): An integrated approach," *Journal of Geochemical Exploration*, 162, hal. 40–49. doi: 10.1016/j.gexplo.2015.12.007.

Hariani, P. L., Hidayati, N. dan Oktaria, M. (2009) "Penurunan konsentrasi Cr(VI) dalam air dengan koagulan FeSO₄," *Jurnal Penelitian Sains*, 12(2), hal. 12208:1–4. doi: 10.56064/jps.v12i2.180.

- Haroon, H., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Sherazi, T. A., Ali, M., Rashid, N. dan Bilal, M. (2016) "Equilibrium kinetic and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto a novel adsorbent of Eucalyptus camaldulensis waste: Batch and column reactors," *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(10), hal. 2898–2907. doi: 10.1007/s11814-016-0160-0.
- He, Y. T., Chen dan Traina, S. J. (2004) "Inhibited Cr(VI) reduction by aqueous Fe(II) under hyperalkaline conditions," *Environmental Science & Technology*, 38(21), hal. 5535–5539. doi: 10.1021/es049809s.
- Hori, M., Shozugawa, K. dan Matsuo, M. (2015) "Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis," *Journal of Hazardous Materials*, 285, hal. 140–147. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.047.
- Huang, J., Jones, A., Waite, T. D., Chen, Y., Huang, X., Rosso, K. M., Kappler, A., Mansor, M., Tratnyek, P. G. dan Zhang, H. (2021) "Fe(II) redox chemistry in the environment," *Chemical Reviews*, 121(13), hal. 8161–8233. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c01286.
- Jiang, B., Gong, Y., Gao, J., Sun, T., Liu, Y., Oturan, N. dan Oturan, M. A. (2019) "The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: State-of-the-art and perspectives," *Journal of Hazardous Materials*, 365, hal. 205–226. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.070.
- Joe-Wong, C., Brown, G. E. dan Maher, K. (2017) "Kinetics and products of Chromium(VI) reduction by Iron(II/III)-bearing clay minerals," *Environmental Science & Technology*, 51(17), hal. 9817–9825. doi: 10.1021/acs.est.7b02934.
- Kim, H.-B., Kim, J.-G., Kim, S.-H., Kwon, E. E. dan Baek, K. (2019) "Consecutive reduction of Cr(VI) by Fe(II) formed through photo-reaction of iron-dissolved organic matter originated from biochar," *Environmental Pollution*, 253, hal. 231–238. doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.026.
- Kwak, S., Yoo, J.-C., Moon, D. H. dan Baek, K. (2018) "Role of clay minerals on reduction of Cr(VI)," *Geoderma*, 312, hal. 1–5. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.10.001.
- Li, Y., Liang, J., He, X., Zhang, L. dan Liu, Y. (2016) "Kinetics and mechanisms of amorphous FeS₂ induced Cr(VI) reduction," *Journal of Hazardous Materials*, 320, hal. 216–225. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.010.
- Lind, B. B., Fällman, A.-M. dan Larsson, L. B. (2001) "Environmental impact of ferrochrome slag in road construction," *Waste Management*, 21(3), hal. 255–264. doi: 10.1016/S0956-053X(00)00098-2.
- Liu, W., Jin, L., Xu, J., Liu, J., Li, Y., Zhou, P., Wang, C., Dahlgren, R. A. dan Wang, X. (2019) "Insight into pH dependent Cr(VI) removal with magnetic Fe₃S₄," *Chemical Engineering Journal*, 359, hal. 564–571. doi: 10.1016/j.cej.2018.11.192.
- Mahringer, D., Polenz, C. dan El-Athman, F. (2020) "Stabilization of Chromium (VI) in the presence of Iron (II): Method development and validation," *Water*, 12(4), hal. 924. doi: 10.3390/w12040924.
- Majalis, A. N., Permatasari, N. V., Novitasari, Y., Wicaksono, N., Armin, D. dan Pratiwi, R. (2020) "Kajian awal produksi fero sulfat dari slag nikel melalui proses pelindian menggunakan asam sulfat," *Jurnal Ilmu Lingkungan*, 18(1), hal. 31–38. doi: 10.14710/jil.18.1.31-38.
- Mončeková, M., Novotný, R., Koplík, J., Kalina, L., Bílek, V. dan Šoukal, F. (2016) "Hexavalent chromium reduction by ferrous sulphate heptahydrate addition into the Portland Clinker," *Procedia Engineering*, 151, hal. 73–79. doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.382.
- Nelson, J., Joe-Wong, C. dan Maher, K. (2019) "Cr(VI) reduction by Fe(II) sorbed to silica surfaces," *Chemosphere*, 234, hal. 98–107. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.039.
- Pang, Y., Kong, L., Chen, D. dan Yuvaraja, G. (2019) "Rapid Cr(VI) reduction in aqueous solution using a novel microwave-based treatment with MoS₂-MnFe₂O₄ composite," *Applied Surface Science*, 471, hal. 408–416. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.180.
- Sedlak, D. L. dan Chan, P. G. (1997) "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), hal. 2185–2192. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00077-X.
- Smoczynski, L., Kalinowski, S., Cretescu, I., Smoczynski, M., Ratnaweera, H., Trifescu, M. dan Kosobucka, M. (2019) "Study of sludge particles formed during coagulation of synthetic and municipal wastewater for increasing the sludge dewatering efficiency," *Water*, 11(1), hal. 101. doi: 10.3390/w11010101.
- Stearns, D. M., Kennedy, L. J., Courtney, K. D., Giangrande, P. H., Phieffer, L. S. dan

- Wetterhahn, K. E. (1995) "Reduction of Chromium(VI) by ascorbate leads to Chromium-DNA binding and DNA strand breaks in Vitro," *Biochemistry*, 34(3), hal. 910–919. doi: 10.1021/bi00003a025.
- Sulistyo, H., Sediawan, W. B., Sarto, S., Yusuf, Y. dan Nainggolan, R. (2012) "Water treatment by coagulation-flocculation using ferric sulphate as coagulant," *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 12(1), hal. 42–50. doi: 10.22146/ajche.49754.
- Wang, D., Li, G., Qin, S., Tao, W., Gong, S. dan Wang, J. (2021) "Remediation of Cr(VI)-contaminated soil using combined chemical leaching and reduction techniques based on hexavalent chromium speciation," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, hal. 111734. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111734.
- Xi, B., Li, R., Zhao, X., Dang, Q., Zhang, D. dan Tan, W. (2018) "Constraints and opportunities for the recycling of growing ferronickel slag in China," *Resources, Conservation and Recycling*, 139, hal. 15–16. doi: 10.1016/j.resconrec.2018.08.002.
- Zheng, Y., Liu, S., Dai, C., Duan, Y., Makhinov, A. N., Hon, L. K. dan Araruna Júnior, J. T. (2020) "Study on the influence mechanism of underground mineral element Fe(II) on Cr(VI) transformation under subsurface and groundwater interaction zones," *Environmental Sciences Europe*, 32(1), hal. 62. doi: 10.1186/s12302-020-00332-7.

