

PROFIL KELARUTAN LIMBAH MINYAK BUMI DALAM AIR AKIBAT PENGARUH SURFAKTAN NONIONIK DAN LAJU PENGADUKAN

(Solubility Profile of Petroleum Waste In Water
as Effect of Nonionic Surfactant and Stirring Rate)

(Charlena*, Zainal Alim Mas'ud*, Ahmad Syahreza*, Asriqa Sary Purwadayu)

*Staf Pengajar Kimia Departemen Kimia FMIPA Institut Pertanian Bogor

ABSTRACT

Petroleum waste is classified as a dangerous waste that cause pollution and damage the environment. The remediation of petroleum polluted soil could be done by microorganism capability. Additional of nonionic surfactant and stirring rate would make soil dispersed well in water, facilitating good contact between microorganism and petroleum carbon as its feed. In this research, Tween 80 and Brij 35 were used as surfactants. The observed parameters were concentrations and stirring rates. Surfactant concentration was selected based on surface tension value and emulsion stability. The highest emulsion stability for Tween 80 observed was 0.24% at concentration 0.0175%, while for Brij 35 equal to 0.22% at concentration 0.0150%. Stirring rates were applied 100, 120, and 140 rpm, successively based on liquid Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) value. Liquid TPH value at 100, 120, and 140 rpm for Tween 80 and Brij 35 were 0.25, 0.32, 0.40 and 0.36, 0.55, 0.74%, successively. Liquid TPH depicted amount of oil that was dispersed into the water. The other parameters such as solid TPH and Chemical Oxygen Demand (COD) obtained for 140 rpm were 15.56% and 41235 mg/L for Tween 80 while for Brij 35 equal to 16.55% and 41717 mg/L.

ABSTRAK

Limbah minyak bumi merupakan limbah bahan berbahaya dan beracun yang memiliki potensi menimbulkan pencemaran dan kerusakan lingkungan. Pemulihan lahan tercemar oleh minyak bumi dapat dilakukan dengan menggunakan kapasitas kemampuan mikroorganisme. Penambahan surfaktan nonionik dan pengadukan akan meningkatkan kelarutan minyak dalam air sehingga mempermudah kontak antara mikroorganisme dan sumber karbon dari minyak bumi sebagai makanannya. Pada penelitian ini, surfaktan yang digunakan adalah Tween 80 dan Brij 35. Parameter yang diamati adalah konsentrasi surfaktan dan laju pengadukan. Konsentrasi surfaktan ditentukan dari nilai tegangan permukaan dan stabilitas emulsi. Stabilitas emulsi tertinggi untuk Tween 80 sebesar 0.24% pada konsentrasi 0.0175%, sedangkan Brij 35 sebesar 0.22% pada konsentrasi 0.0150%. Laju pengadukan yang digunakan adalah 100, 120, dan 140 rpm. Laju pengadukan optimum diperoleh pada nilai 140 rpm, hal ini didasarkan pada nilai TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) cair. Nilai TPH cair pada laju 100, 120, dan 140 rpm untuk Tween 80 dan Brij 35 berturut-turut sebesar 0.25, 0.32, 0.40 dan 0.36, 0.55, 0.74%. Nilai TPH cair menggambarkan banyaknya minyak yang terdispersi ke dalam air. Parameter lain seperti TPH padat dan COD (*Chemical Oxygen Demand*) yang diperoleh pada laju 140 rpm sebesar 15.56% dan 41235 mg/L untuk Tween 80, sedangkan untuk Brij 35 sebesar 16.55% dan 41717 mg/L.

PENDAHULUAN

Penanggulangan pencemaran akibat limbah minyak bumi dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu secara fisika, kimia, dan biologi. Upaya pengolahan limbah minyak bumi dan tanah terkontaminasi oleh minyak bumi dapat dilakukan dengan pengolahan secara biologis sebagai alternatif teknologi pengolahan limbah minyak bumi. Hal ini dilakukan untuk mencegah penyebaran dan penyerapan minyak ke dalam tanah. Penanggulangan tumpahan minyak bumi secara fisika biasanya digunakan pada awal penanganan. Pada penanganan ini, tumpahan minyak bumi diatasi secara cepat sebelum menyebar kemana-mana. Minyak bumi yang terkumpul di permukaan dapat diambil kembali, misalnya dengan *oil skimmer*, sedangkan yang mengendap sulit diambil secara fisika. Pengambilan minyak di permukaan tidak dapat dilakukan secara tuntas. Apabila minyak sudah menyebar kemana-mana, cara ini sulit dilakukan (Prince *et al.* 2003). Penanggulangan secara kimia dilakukan dengan mencari bahan kimia yang mempunyai kemampuan mendispersi minyak, tetapi pemakaiannya dapat menimbulkan masalah.

Salah satu cara pengolahan limbah minyak dan tanah terkontaminasi oleh minyak bumi adalah pengolahan secara biologis. Pemulihan lahan tercemar oleh minyak bumi dapat dilakukan dengan menggunakan kapasitas kemampuan mikroorganisme. Fungsi dari mikroorganisme adalah mendegradasi struktur hidrokarbon yang ada dalam tanah yang terkontaminasi minyak bumi menjadi mineral-mineral yang lebih sederhana serta tidak membahayakan terhadap lingkungan. Teknik seperti ini disebut bioremediasi. Menurut Udiharto (1996), bioremediasi adalah teknologi ramah lingkungan yang cukup efektif, efisien, dan ekonomis. Bioremediasi merupakan proses detoksifikasi dan degradasi limbah minyak.

Seluruh prosedur kerja serta pelaksanaan bioremediasi mengacu pada Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 128 Tahun 2003 tentang tata cara dan persyaratan teknik pengelolaan limbah minyak dan tanah terkontaminasi oleh minyak bumi secara biologis. Limbah yang akan diolah dengan metode biologis harus dianalisis terlebih dulu kandungan minyak atau *Total Petroleum Hydrocarbon* (TPH). Konsentrasi maksimum TPH awal sebelum proses pengolahan biologis adalah tidak lebih

dari 15%. Sedangkan nilai akhir hasil akhir pengolahannya adalah TPH 1%.

Biodegradasi limbah minyak bumi di lingkungan air terjadi pada bagian antarmuka lapisan air dan minyak. Oleh karena itu, biodegradasi akan lebih cepat terjadi bila limbah minyak tersebut dalam bentuk terdispersi dalam air. Kondisi ini akan memudahkan penyediaan oksigen dan unsur-unsur makanan yang diperlukan untuk pertumbuhan mikroorganisme (Udiharto 1996).

Surfaktan memiliki gugus polar dan nonpolar sekaligus dalam satu molekulnya. Salah satu sisinya akan mengikat minyak (nonpolar), di sisi lain surfaktan akan mengikat air (polar). Menurut Clark (2004), surfaktan nonionik adalah bahan esensial yang tidak beracun dengan konsentrasi ambang batas lebih dari 100g/kg. Selain itu, umumnya surfaktan nonionik bersifat biodegradabel. Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan penambahan surfaktan nonionik yang disertai pengadukan agar membantu kelarutan minyak sehingga mempercepat proses degradasi.

Penelitian bertujuan menentukan konsentrasi optimum surfaktan nonionik sebagai pengemulsi limbah minyak bumi dalam air serta laju pengadukan optimum yang mendukung kelarutan limbah minyak bumi dalam air.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah jenis surfaktan nonionik (Tween 80 dan Brij 35), dan limbah minyak bumi berasal dari Riau.

Alat-alat yang digunakan adalah *ultrasonic homogenizer*, dan *Surface Tensiometer* Model 20.

Lingkup Penelitian

Penelitian ini terbagi atas tiga tahap, yaitu menentukan tegangan permukaan surfaktan nonionik (Tween 80 dan Brij 35), menguji pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap stabilitas emulsi, memvariasikan laju pengadukan. Parameter yang ditentukan antara lain TPH padat, TPH cair, pH, dan COD (dari masing-masing pengadukan).

Pengukuran Bobot Jenis Akuades dan Surfaktan

Piknometer kosong ditimbang, lalu diisi dengan akuades sampai penuh dan ditimbang kembali. Bobot akuades adalah selisih antara

bobot piknometer yang berisi akuades dan bobot piknometer kosong. Pengukuran bobot jenis surfaktan dilakukan dengan metode yang sama.

Pengukuran Tegangan Permukaan Surfaktan (ASTM 2001)

Masing-masing surfaktan (Tween 80 dan Brij 35) dilarutkan dalam akuades dengan variasi konsentrasi 0.0000, 0.0025, 0.0050, 0.0075, 0.0100, 0.0125, 0.0150, 0.0175, 0.0200, 0.0225, 0.0250, 0.0275, 0.0300, 0.0350, 0.0400% (v/v). Pengukuran dilakukan menggunakan *Surface Tensiometer* Model 20. Cincin Pt-Ir yang bersih dicantelkan pada kail. Sebanyak 40 mL larutan surfaktan dipindahkan ke dalam gelas kimia dan ditempatkan pada meja sampel. Meja sampel digerakkan sampai cairan ada di bawah cincin Pt-Ir. Cincin tercelup sekitar 1/8 inchi. Tangan torsi dilepaskan dan alat diatur ke posisi nol, posisi diatur dengan sekrup kanan sampai garis dan jarum penunjuk berimpit. Sekrup di bawah skala depan diputar sampai skala *vernier* pada skala luar dimulai dari nol. Meja sampel diturunkan sampai cincin ada di permukaan cairan. Permukaan cairan akan menjadi gelembung, kemudian dilanjutkan dengan dua pengaturan bersama sampai lapisan gelembung pada permukaan cairan pecah. Skala yang terbaca pada titik pecah lapisan gelembung adalah tegangan permukaan terukur.

Pengaruh Konsentrasi Surfaktan Terhadap Stabilitas Emulsi

Stok surfaktan (Tween 80 dan Brij 35) dibuat pengenceran dengan lima konsentrasi yang memiliki nilai tegangan permukaan mendekati konsentrasi misel kritis (KMK), kemudian 50 mL surfaktan dengan masing-masing konsentrasi tersebut dicampurkan dengan 14.7059 gram limbah minyak. Lalu larutan tersebut diemulsikan dengan memakai *ultrasonic homogenizer* masing-masing selama 5 menit pada frekuensi 25 kHz, kemudian diukur turbiditasnya dengan menggunakan turbidimeter. Setiap emulsi yang sudah dibuat dimasukkan ke dalam tabung sentrifuse dan disentrifuse selama 45 menit pada laju 2000 rpm, kemudian diukur kembali turbiditasnya dengan menggunakan turbidimeter. Stabilitas emulsi dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\% \text{ Stabilitas emulsi} = \frac{\text{turbiditas akhir}}{\text{turbiditas awal}} \times 100\%$$

Pengaruh Konsentrasi Surfaktan Terhadap Pembentukan Busa (ASTM 2002)

Sebanyak 200 mL surfaktan dimasukkan ke dalam botol khusus (volume 500 mL). Botol tersebut ditempatkan dalam *water bath* ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) selama 1 sampai 2 jam. Suhu dalam penangas diukur dan diatur menjadi ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Botol dikeluarkan dari penangas dan ditandai tinggi cairan di atas permukaan cairan (I). Botol tersebut dikocok dengan kuat (minimal 40 kali) dalam waktu kurang dari 10 detik. Tinggi total busa ditandai (di atas permukaan busa), tinggi ini disebut dengan tinggi total busa pada waktu nol (M). Pencatat waktu dinyalakan. Tinggi busa setelah 5 menit dicatat sebagai tinggi total busa setelah 5 menit (R). Suhu pengukuran dicatat. Tinggi busa maksimum (F_M) dan tinggi busa setelah 5 menit (F_R) dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$F_M = M - I$$

$$F_R = R - I$$

Keterangan:

F_M : Tinggi busa maksimum

M : Tinggi total maksimum busa pada waktu nol

I : Tinggi awal cairan

F_R : Tinggi busa tersisa setelah 5 menit

R : Tinggi total busa setelah 5 menit

Pengaruh Pengadukan Terhadap Analisis pH, TPH padat, TPH cair, dan COD

Konsentrasi surfaktan dengan stabilitas tertinggi digunakan untuk mengetahui pengaruh pengadukan terhadap stabilitas emulsinya. Sebanyak 300 mL larutan surfaktan ditambahkan 88.2353 gram limbah minyak bumi. Pengadukan dengan laju 100, 120, dan 140 rpm selama 1 jam dilakukan pada contoh tersebut untuk masing-masing surfaktan. Masing-masing perlakuan diukur pH, TPH padat, TPH cair, dan CODnya.

Penetapan pH

Sebanyak 10 mL larutan surfaktan yang telah dicampur dengan limbah minyak dimasukkan ke dalam gelas piala 100 mL kemudian pengukuran pH dilakukan dengan indikator pH universal.

Pengukuran TPH padat (US EPA 1998)

Nilai TPH diukur menggunakan metode gravimetri. Sebanyak 5 gram limbah minyak hasil pengadukan dibungkus dengan kertas saring. Timbel yang telah dibuat tersebut dimasukan dalam soxhlet dan diekstrak dengan pelarut heksana sebanyak 100 mL selama 4 jam. Ekstrak yang diperoleh

dihilangkan airnya dengan Na_2SO_4 anhidrat lalu disaring. Ekstrak yang diperoleh kemudian dipekatkan dengan radas uap putar hingga kering. Labu yang telah kering dipanaskan dalam oven pada suhu 70°C selama 45 menit kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Bobot yang terukur adalah bobot minyak dan lemak. Sampel hasil pengeringan dilarutkan kembali dengan heksana dan ditambahkan silika gel untuk menghilangkan senyawa-senyawa polar dan disaring. Pelarut diuapkan kembali dan dipanaskan dalam oven, bobot yang terukur merupakan residu minyak (nilai TPH).

Pengukuran TPH cair (US EPA 1999)

Sebanyak 50 mL larutan surfaktan yang telah dicampur dengan limbah minyak (hasil pengadukan) diekstraksi dengan 25 mL heksana. Ekstraksi dilakukan dua kali. Kandungan air pada contoh dihilangkan dengan menambahkan Na_2SO_4 anhidrat, kemudian disaring. Pelarut dihilangkan menggunakan *rotary evaporator*, setelah itu dioven selama 45 menit pada suhu 70°C . Wadah dan sampel didinginkan dalam desikator lalu ditimbang. Bobot yang terukur bobot minyak dan lemak. Sampel hasil pengeringan dilarutkan kembali dengan heksana dan ditambahkan silika gel untuk menghilangkan senyawa-senyawa polar dan disaring. Pelarut diuapkan kembali dan dioven, bobot yang terukur merupakan residu minyak (TPH).

Analisis COD (Clesceri *et al.* 2005)

Sebanyak 10 mL sampel dipipet dan dimasukkan ke dalam tabung COD. Kemudian 5 mL larutan campuran kalium dikromat-merkuri sulfat dipipet ke dalam sampel. Setelah itu, ditambahkan 10 mL larutan campuran asam sulfat-perak sulfat dan campuran diaduk kemudian ditutup. Tahap diatas diulangi pada 10 mL akuades sebagai blanko. Setelah masing-masing unit pengaman pada tutup dipasang, tabung dimasukkan ke dalam oven pada suhu 150°C . Setelah 2 jam, tabung COD dikeluarkan dari dalam oven dan dibiarkan hingga dingin. Campuran dari tabung COD dipindahkan ke dalam Erlenmeyer 100 mL dan dibilas dengan 10 mL akuades. Lalu, 2 mL asam sulfat pekat dan 3 tetes larutan indikator ferroin ditambahkan secara berturut-turut ke dalam campuran. Campuran dititrasi dengan larutan baku ferro amonium sulfat 0,05 N yang telah distandardisasi sampai terjadi perubahan warna dari hijau menjadi merah coklat lalu

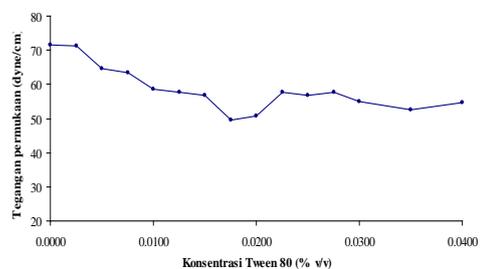
dicatat volume pemakaian larutan baku ferro amonium sulfat. Pembuatan reagen dan perhitungan dapat dilihat pada lampiran 17.

HASIL DAN PEMBAHASAN

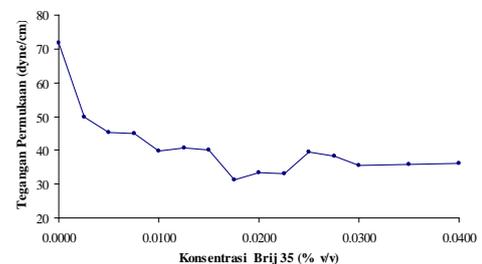
Tegangan Permukaan

Pengukuran tegangan permukaan larutan surfaktan Tween 80 dan Brij 35 menggunakan metode cincin Du Noüy. Metode ini didasarkan pada penentuan gaya yang diperlukan untuk menarik cincin Pt-Ir dari permukaan cairan (Holmberg *et al.* 2003). Gaya yang diperlukan untuk menarik cincin sebanding dengan tegangan permukaan surfaktan.

Gambar 1 dan 2 menunjukkan tegangan permukaan tanpa penambahan surfaktan mempunyai nilai tertinggi, yaitu 71.71 dyne/cm dibandingkan dengan penambahan surfaktan. Air mempunyai tegangan permukaan yang lebih besar di antara dispersi dan kebanyakan cairan lain karena gaya kohesifnya lebih besar berdasarkan ikatan hidrogennya. Hasil pengukuran menunjukkan penurunan tegangan permukaan maksimum untuk Tween 80 dan Brij 35 diperoleh pada konsentrasi 0.0175% yang mendekati nilai KMK.



Gambar 1 Tegangan permukaan Tween 80.



Gambar 2 Tegangan permukaan Brij 35.

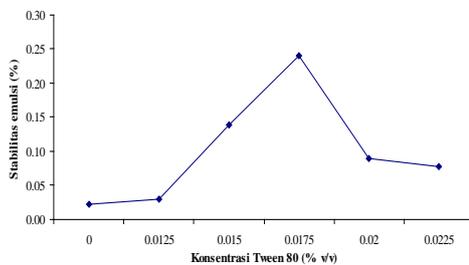
Penurunan tegangan permukaan mula-mula terjadi saat konsentrasi surfaktan sangat rendah. Hal ini disebabkan molekul surfaktan teradsorpsi di permukaan. Jika konsentrasi ditingkatkan lagi, sebagian molekul surfaktan

membentuk misel, yaitu gerombol kecil molekul yang gugus hidrokarbonnya (non polar) ada di bagian tengah dan gugus hidrofiliknya berada di bagian luar. Misel-misel tersebut tersolvasi oleh molekul air. Oleh karena itu, kenaikan konsentrasi akan meningkatkan jumlah misel yang terbentuk.

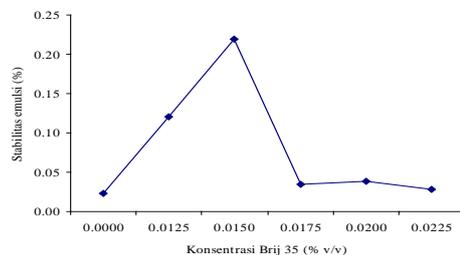
Konsentrasi saat surfaktan mulai membentuk misel dengan stabil disebut konsentrasi misel kritis (KMK). Pada KMK, tegangan permukaan hampir mencapai jenuh. Pada konsentrasi yang lebih tinggi, hampir semua molekul surfaktan membentuk misel dan sedikit molekul yang teradsorpsi di permukaan sehingga hanya sedikit terjadi perubahan tegangan permukaan.

Pengaruh Konsentrasi Surfaktan pada Stabilitas Emulsi

Konsentrasi surfaktan yang digunakan untuk mengamati pengaruh konsentrasi surfaktan terhadap stabilitas emulsi didasarkan pada nilai tegangan permukaan terkecil dari surfaktan, yaitu 49.58 dyne/cm untuk Tween 80 (0.0175%) dan 31.29 dyne/cm untuk Brij 35 (0.0175%). Hasil pengukuran stabilitas emulsi pada lima konsentrasi dengan membandingkan kekeruhan emulsi sebelum dan sesudah sentrifugasi hanya memberikan perubahan stabilitas emulsi sedikit saja.



Gambar 3 Stabilitas emulsi Tween 80.



Gambar 4 Stabilitas emulsi Brij 35.

Gambar 3 dan 4 menunjukkan kenaikan stabilitas emulsi pada suatu titik kemudian stabilitas emulsi menurun dan cenderung tetap. Stabilitas emulsi maksimum untuk Tween 80 sebesar 0.24% pada konsentrasi

0.0175%, sedangkan Brij 35 sebesar 0.22% pada konsentrasi 0.0150%. Pada pengukuran tegangan permukaan sebelumnya diperoleh nilai KMK sekitar 0.0175% untuk Tween 80 dan Brij 35. Jika dibandingkan dengan pengukuran tegangan permukaan tersebut, hasil pengukuran stabilitas emulsi sesuai dengan sifat surfaktan bahwa efektivitas surfaktan dalam menurunkan tegangan permukaan tercapai di sekitar titik KMKnya.

Kenaikan stabilitas emulsi disebabkan molekul-molekul surfaktan teradsorpsi pada antarmuka air dan minyak (Gambar 3 dan 4). Adsorpsi ini terjadi berdasarkan pergerakan gugus hidrofobik untuk mencegah kontak dengan air dan mengarah ke minyak karena tarik-menarik antara minyak dan gugus hidrofobik, sedangkan gugus hidrofilik dari molekul surfaktan tarik-menarik dengan air. Adsorpsi yang terjadi ini menurunkan tegangan antarmuka minyak-air sehingga meningkatkan stabilitas emulsi yang terbentuk. Tegangan antarmuka minyak-air telah jenuh pada saat misel terbentuk sehingga molekul surfaktan yang teradsorpsi pada antarmuka minyak-air juga lebih sedikit. Akibatnya, kemampuan dalam menurunkan tegangan antarmuka lebih kecil atau tidak mampu lagi menurunkan tegangan antarmuka sehingga stabilitas emulsi cenderung tetap setelah mencapai maksimum (Jaya 2005).

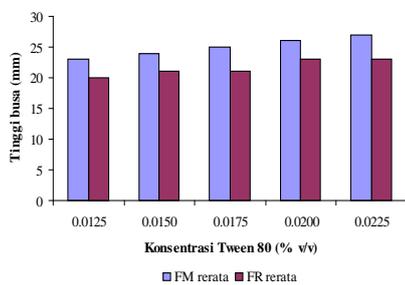
Tinggi Busa

Busa merupakan dispersi dari gas dalam cairan atau padatan (Holmberg *et al.* 2003). Metode pengocokan digunakan untuk mengetahui tinggi busa yang dihasilkan oleh surfaktan. Konsentrasi yang digunakan dalam pengukuran ini sama dengan pengukuran stabilitas emulsi.

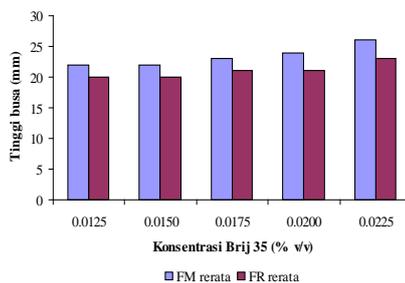
Gambar 5 dan 6 menunjukkan hasil pengukuran tinggi busa Tween 80 dan Brij 35. Kenaikan tinggi busa terjadi dengan penambahan konsentrasi surfaktan. Pada konsentrasi yang rendah, viskositas larutan surfaktan kecil sehingga mempermudah tumbukan antar lapisan tipis yang berdekatan. Akibatnya, pembentukan busa semakin sedikit dengan berkurangnya konsentrasi surfaktan.

Secara umum, kemampuan pembentukan busa surfaktan meningkat dengan meningkatnya panjang rantai alkil pada gugus hidrofobik dan menurun dengan percabangan pada gugus hidrofobiknya. Pembentukan busa juga menurun dengan meningkatnya jumlah unit oksietilen pada gugus hidrofilik yang dimiliki surfaktan nonionik (Schramm 2005).

Secara keseluruhan, tinggi busa Tween 80 lebih besar dibandingkan dengan Brij 35. Hal ini disebabkan oleh rantai hidrokarbon pada Tween 80 (18 atom karbon) lebih panjang daripada Brij 35 (12 atom karbon). Peningkatan jumlah atom karbon menyebabkan peningkatan jumlah lapisan tipis yang terbentuk sehingga semakin banyak jumlah gas atau udara yang terperap dalam lapisan tipis tersebut (busa semakin banyak). Jumlah unit oksietilen pada gugus hidrofilik yang dimiliki oleh Brij 35 sebanyak 23 buah, sedangkan Tween 80 sebanyak 20 sehingga jelas bahwa busa yang dihasilkan oleh Brij 35 lebih sedikit daripada Tween 80.



Gambar 5 Pembentukan busa Tween 80.



Gambar 6 Pembentukan busa Brij 35.

Busa yang dihasilkan oleh surfaktan nonionik lebih sedikit jika dibandingkan dengan surfaktan anionik. Sehingga, busa yang dihasilkan oleh surfaktan nonionik tidak akan mengganggu transfer oksigen yang diperlukan oleh bakteri pada biodegradasi limbah minyak bumi.

pH

Biodegradasi minyak bumi dipengaruhi oleh nilai pH yang terjadi pada lingkungan tersebut (Zhu *et al.* 2001). Nilai pH berhubungan dengan jumlah asam yang terkandung dalam tanah. Tabel 1 menunjukkan nilai pH sebelum dan sesudah pengadukan yaitu sekitar 4. Nilai ini disebabkan oleh kondisi limbah minyak bumi yang digunakan sudah asam, sehingga setelah

dicampurkan pada larutan surfaktan, campurannya menjadi asam.

Tabel 1 Nilai pH sebelum dan sesudah pengadukan

Laju pengadukan (rpm)	pH sebelum pengadukan			pH sesudah pengadukan		
	B	T80	B35	B	T80	B35
100	4	4	4	4	3	3
120	4	4	4	4	4	4
140	4	4	4	4	4	4

Keterangan:

B : Blanko

T80 : Tween 80 (0.0175%)

B35 : Brij 35 (0.0150%)

Menurut Dragun (1998), mayoritas mikroorganisme tanah akan tumbuh dengan subur pada pH antara 6 sampai 8. Nilai pH yang rendah pada campuran surfaktan dan limbah minyak bumi ini dapat diatasi dengan penambahan larutan basa sehingga mikroorganisme tidak mati dan dapat mendegradasi limbah dengan baik.

Pengaruh Pengadukan Terhadap Nilai TPH

TPH menggambarkan jumlah hidrokarbon dengan berbagai macam panjang rantainya tanpa melihat jenisnya yaitu alisiklik, aromatik atau alifatik. TPH merupakan parameter yang paling tepat untuk menggambarkan biodegradasi limbah minyak bumi. TPH awal limbah minyak bumi yang digunakan pada penelitian ini tergolong tinggi, yaitu 17.22% sehingga membuat laju degradasi tidak optimum (Lampiran 10). Menurut Vidali (2001) kondisi optimum biodegradasi terjadi pada total kontaminan (TPH) sebesar 5 – 10 %.

Salah satu cara untuk mengoptimalkan biodegradasi limbah minyak bumi ini dengan penambahan surfaktan dan melakukan pengadukan sebelum biodegradasi tersebut berlangsung. Hal ini akan meningkatkan jumlah minyak yang terdispersi dalam air karena biodegradasi terjadi pada bagian antarmuka air dan minyak.

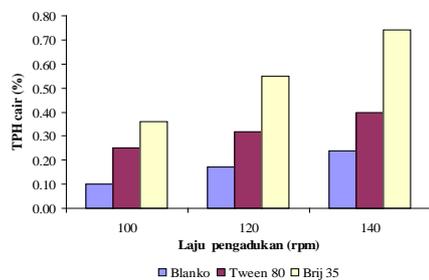
Nilai TPH cair dari sampel pada beberapa laju pengadukan dengan atau tanpa penambahan surfaktan ditunjukkan pada Tabel 2. Penambahan Brij 35 (0.0150%) memberikan nilai TPH cair lebih tinggi dibandingkan dengan Tween 80 dan blanko.

Tabel 2 Nilai TPH cair sampel

Laju pengadukan	TPH Blanko	TPH 0.0175%	TPH 0.0150%

	Tween 80		Brij 35	
(rpm)	(%)	(%)	(%)	(%)
100	0.10	0.25	0.36	
120	0.17	0.32	0.55	
140	0.24	0.40	0.74	

Gambar 7 menunjukkan dengan jelas perbedaan nilai TPH cair sampel tanpa penambahan surfaktan (blanko), dengan penambahan Tween 80, dan Brij 35 pada laju 100, 120, dan 140 rpm. Pada blanko, nilai TPH cair meningkat dengan bertambahnya laju pengadukan, tetapi hanya memberikan sedikit kenaikan nilai TPH cair. Sedangkan dengan penambahan surfaktan, kenaikan nilai TPH cair semakin besar seiring dengan penambahan laju pengadukan (Lampiran 12).



Gambar 7 Hasil pengukuran TPH cair.

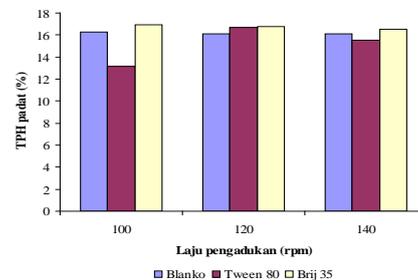
Nilai TPH cair dengan penambahan Brij 35 (0.0150%) lebih tinggi dibandingkan Tween 80 (0.0175%). Hal ini berarti dispersi minyak dalam air juga lebih tinggi. Laju pengadukan meningkatkan nilai TPH cair, dengan kata lain kelarutan limbah minyak bumi juga meningkat dengan bertambahnya laju pengadukan. Sehingga, nilai TPH cair tertinggi dengan penambahan Brij 35 (0.0150%) pada laju 140 rpm, yaitu sebesar 0.70%. Penambahan Brij 35 dengan konsentrasi lebih rendah (0.0150%) daripada Tween 80 (0.0175%) dianjurkan untuk aplikasi di lapangan, selain lebih ekonomis juga memberikan kelarutan limbah minyak bumi yang lebih besar daripada Tween 80.

Tabel 3 menunjukkan nilai TPH padat hasil penelitian. Semakin meningkatnya nilai TPH cair, maka nilai TPH padatnya akan menurun. Hal ini hanya terlihat pada blanko dan penambahan Brij 35. Semakin bertambahnya laju pengadukan, maka minyak yang terdispersi dalam air semakin meningkat sehingga menyebabkan nilai TPH padat menurun.

Tabel 3 Nilai TPH padat sampel

Laju pengadukan	TPH Blanko	TPH 0.0175%	TPH 0.0150%

	Tween 80		Brij 35	
(rpm)	(%)	(%)	(%)	(%)
100	16.29	13.13	16.91	
120	16.13	16.69	16.75	
140	16.10	15.56	16.55	



Gambar 8 Hasil pengukuran TPH padat.

Gambar 8 menunjukkan hasil pengukuran TPH padat sampel setelah pengadukan. Penurunan nilai TPH padat tidak terlihat jelas pada Gambar 8. Akan tetapi, hal ini dapat dilihat dengan menghitung persentase hidrokarbon minyak bumi yang larut dalam air dan yang masih tertinggal di padatan pada masing-masing sampel (Tabel 4 dan 5).

Tabel 4 Persentase hidrokarbon minyak bumi yang larut dalam air

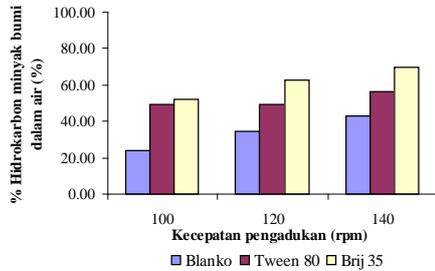
Laju pengadukan (rpm)	Blanko (%)	Tween 80 (%)	Brij 35 (%)
100	23.65	49.28	52.07
120	34.63	49.52	62.42
140	42.71	56.51	69.59

Tabel 5 Persentase hidrokarbon minyak bumi yang tertinggal di padatan

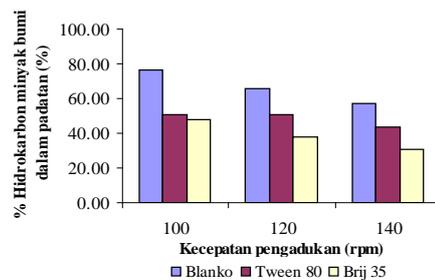
Laju pengadukan (rpm)	Blanko (%)	Tween 80 (%)	Brij 35 (%)
100	76.35	50.72	47.93
120	65.37	50.48	37.58
140	57.29	43.49	30.41

Kelarutan limbah minyak bumi juga dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10. Persentase hidrokarbon minyak bumi yang larut dalam air meningkat dengan bertambahnya laju pengadukan (Lampiran 15). Akibatnya, persentase hidrokarbon minyak bumi yang masih tertinggal di padatan akan menurun. Pada Penambahan Brij 35 memberikan persentase hidrokarbon dari limbah minyak bumi yang larut dalam air paling besar (69.59%) dan yang masih tertinggal di padatan paling kecil (30.41%). Nilai ini tercapai pada laju 140 rpm. Laju 140

rpm ini belum dapat dikatakan laju optimum karena kelarutan limbah minyak bumi yang lebih besar masih mungkin diperoleh pada laju pengadukan yang lebih tinggi. Akan tetapi, laju pengadukan yang terlalu tinggi akan menambah jumlah busa yang terbentuk sehingga dapat mempengaruhi kinerja bakteri pendegradasi limbah minyak bumi tersebut.



Gambar 9 Hidrokarbon minyak bumi dalam air.



Gambar 10 Hidrokarbon minyak bumi dalam padatan.

Pengaruh Pengadukan Terhadap Nilai COD

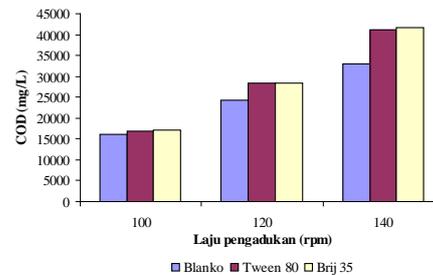
COD merupakan salah satu cara untuk menghitung kandungan bahan organik total (APHA 1992). Pengukuran nilai COD dalam penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan surfaktan dan laju pengadukan terhadap jumlah senyawa organik yang terkandung dalam limbah minyak bumi. Tabel 6 menunjukkan nilai COD sampel setelah pengadukan.

Laju pengadukan mempengaruhi nilai COD sampel. Semakin tinggi laju pengadukan, nilai CODnya akan semakin besar. Hal ini berarti semakin tinggi laju pengadukan, semakin banyak senyawa organik dari limbah minyak bumi yang masuk dalam air. Hal ini sesuai dengan nilai TPH cair sebelumnya karena semakin besar nilai TPH cair, maka semakin banyak senyawa organik yang masuk dalam air sehingga nilai CODnya akan meningkat pula. Penambahan Brij 35 pada 140 rpm

memberikan nilai COD terbesar (41717 mg/L) dibandingkan dengan sampel lainnya. Nilai COD menunjukkan limbah minyak bumi tersebut banyak mengandung senyawa organik berupa hidrokarbon, nitrogen, sulfur, dan oksigen. Sehingga jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi senyawa tersebut menjadi senyawa yang lebih sederhana semakin tinggi.

Tabel 6 Nilai COD sampel

Laju pengadukan (rpm)	COD Blanko mg/L	COD Tween 80 mg/L	COD Brij 35 mg/L
100	16171	16774	17256
120	24245	28342	28462
140	33041	41235	41717



Gambar 11 Hasil pengukuran COD.

Nilai COD blanko lebih rendah dibandingkan penambahan Tween 80 dan Brij 35 (Gambar 11). Hal ini menunjukkan penambahan surfaktan memberikan pengaruh yang besar terhadap kandungan senyawa organik dari limbah minyak bumi yang terdapat dalam air. Surfaktan sendiri merupakan senyawa organik sehingga akan menambah jumlah senyawa organik yang harus dioksidasi.

SIMPULAN

Penambahan surfaktan nonionik dan pengaruh laju pengadukan meningkatkan kelarutan limbah minyak bumi dalam air. Nilai TPH cair pada penambahan Brij 35 sebesar 0.74% dan Tween 80 sebesar 0.40% pada laju pengadukan 140 rpm membuktikan bahwa semakin tinggi kecepatan pengadukan maka kelarutan limbah minyak bumi dalam air semakin besar. Selain itu, nilai COD juga semakin tinggi dengan bertambahnya kecepatan pengadukan. Penggunaan Brij 35 0.0150% (stabilitas emulsi 0.22%) lebih baik dibandingkan dengan Tween 80 0.0175%

(stabilitas emulsi 0.24%) karena dengan konsentrasi yang lebih rendah mampu memberikan kelarutan limbah minyak bumi dalam air yang lebih besar walaupun stabilitas emulsinya sedikit lebih rendah.

DAFTAR PUSTAKA

- [APHA] American Public Health Association 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th edition. Washington DC: APHA, AWWA & WEF.
- [ASTM] American Society for Testing and Materials. 2001. D 1331-89. Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface Active Agents. West Conshohocken, PA19428-2959, West Conshohocken: ASTM.
- [ASTM] American Society for Testing and Materials. 2002. D 3601-88. Standard Test Methods for Foam In Aqueous Media. West Conshohocken, PA19428-2959, West Conshohocken: ASTM.
- Clark J. 2004. *Mechanism, chemistry, and physics dispersants in oil spill response. Presentation to NRC committee on understanding oil spill dispersants: efficacy and effects*. Exxon Mobile Research and Engineering.
- Clesceri LC, Greenberg AE, Eaton AD. 2005. *Standard Method for Examination of Water and Wastewater 21th*. 5220.C-Closed Reflux, Titrimetri Method. APHA, AWWA, WEF.
- Departemen Lingkungan Hidup Republik Indonesia. 2003. Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 128 Tahun 2003 tentang Tatacara dan Persyaratan Teknis Pengolahan Limbah Minyak Bumi dan Tanah Terkontaminasi Limbah Minyak Bumi secara Biologis. Jakarta: Departemen Lingkungan Hidup.
- Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B. 2003. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Ed ke-2. England: John Wiley & Sons.
- Jaya HS. 2005. Profil stabilitas emulsi fraksi ringan minyak bumi dalam air dengan penambahan surfaktan nonionik. [Skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- Prince RC, Lessard RR, Clark JR. 2003. Bioremediation of marine oil spills. *Oil & Gas Sci Technol* 58:463-468
- Schramm LL. 2000. *Surfactants: Fundamentals and Applications in The Petroleum Industry*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Schramm LL. 2005. *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Udiharto M. 1996. Bioremediasi minyak bumi. Di dalam: *Peranan Bioremediasi Dalam Pengelolaan Lingkungan. Prosiding Pelatihan dan Lokakarya*. Cibinong, 24-28 Juni 1996. Cibinong: Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia. hlm 24-39.
- US EPA. 1998. *Method 9071B, Revision 2: N-Hexane Extractable Material (HEM) for Sludge, Sediment, and Solid Samples*. Washington DC: United States Environment Protection Agency.
- US EPA. 1999. EPA-821-R-98-002. *Method 1664, Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGTHEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry*. Washington DC: United States Environment Protection Agency. <http://www.strataspe.com/speapps/enviro n/EPA%201664A.pdf> [5 Sep 2008]
- Zhu X, AD Venosa, MT Suidan and K Lee. 2001. *Guidelines For The Bioremediation of Marine Shorelines and Freshwater Wetlands*. United States Environment Protection Agency. Cincinnati.