

Proses untuk Menurunkan Konsentrasi Sianida Bebas dalam Air Limbah Pertambangan Emas Skala Kecil

The Process to Reduce Free Cyanide Concentration in Wastewater from Small-Scale Gold Mining

ASEP NUROHMAT MAJALIS*, SRI LUSIANI, YENI NOVITASARI

Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Mineral, BPPT
Gedung 820 Geostech, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan
Email: asepnurohmatmajalis@gmail.com

ABSTRACT

The processing of gold by cyanidation has an impact on the release of free cyanide into the environment contained in the tailings. Free cyanide is very dangerous because it has very high toxicity. The process to remove free cyanide from tailings is the oxidation-precipitation using a mixture of sulfur and oxygen catalyzed by copper (II). This process can reduce the concentration of free cyanide as well as heavy metals. Free cyanide is oxidized to cyanate and heavy metals are deposited as metal-hydroxide. The optimum parameter of these methods on tailing cyanidation from gold ore Lebak Situ Village-Lebak Gedong District-Lebak Regency-Banten province are the ratio of the weight of SO_2/CN^- is 7; the catalyst dose is 75 mg/L; pH is 9 and the processing time is 4 hours. Application tests of the optimum parameter were able to reduce free cyanide concentration from 95.8 mg/L to 0.25 mg/L. Wastewater from the processing with this process has fulfilled the specified Quality Standards. The wastewater pollution index value before the treatment process is 136.32, changing to 0.36 after processing. These changes indicate that the oxidation-precipitation process has been able to change the condition of cyanidation wastewater from heavily polluted to better conditions.

Keywords: cyanidation, tailing, oxidation, optimum parameter, application test, pollution index

ABSTRAK

Pengolahan emas dengan sianidasi berdampak pada pelepasan sianida bebas ke lingkungan yang terkandung di dalam *tailing*. Sianida bebas sangat berbahaya karena mempunyai toksisitas yang sangat tinggi. Salah satu proses untuk menghilangkan sianida bebas dari *tailing* adalah oksidasi-presipitasi menggunakan campuran gas sulfur dan oksigen terkatalisis tembaga (II). Proses ini mampu menurunkan konsentrasi sianida bebas sekaligus logam berat. Sianida bebas dioksidasi menjadi sianat dan logam berat diendapkan sebagai logam-hidroksida. Parameter optimum proses tersebut pada *tailing* sianidasi bijih emas Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten adalah rasio berat SO_2/CN^- 7; dosis katalis 75 mg/L; pH pengolahan 9 dan waktu pengolahan 4 jam. Uji aplikasi parameter optimum tersebut mampu menurunkan konsentrasi sianida bebas dari 95,8 mg/L menjadi 0,25 mg/L. Air limbah hasil pengolahan dengan proses tersebut telah memenuhi Baku Mutu yang ditetapkan. Nilai indeks pencemaran air limbah sebelum proses pengolahan adalah 136,32 berubah menjadi 0,36 setelah dilakukan proses pengolahan. Perubahan tersebut menunjukkan bahwa proses oksidasi-presipitasi telah mampu mengubah kondisi air limbah sianidasi dari tercemar berat menjadi kondisi lebih baik.

Kata kunci: sianidasi, *tailing*, oksidasi, parameter optimum, uji aplikasi, indeks pencemaran

1. PENDAHULUAN

Pengolahan emas pada pertambangan emas skala kecil dengan proses sianidasi dapat berdampak negatif pada lingkungan khususnya perairan sebagai akibat lepasnya senyawa sianida yang bersifat toksik⁽¹⁾. Senyawa sianida lepas ke lingkungan terutama bersamaan dengan pembuangan *tailing*. Toksisitas senyawa sianida yang ada di dalam *tailing* tersebut sangat tergantung pada spesinya. Toksisitas sianida

bebas lebih tinggi dari *weak acid dissociable cyanide* (CN_{WAD}) dan toksisitas *weak acid dissociable cyanide* (CN_{WAD}) lebih tinggi dari *strong acid dissociable cyanide* (CN_{SAD})⁽¹⁾. Konsentrasi yang mematikan dari sianida bebas dimana 50% populasi ikan mati setelah terpapar 96 jam (LC_{50} 96h) adalah 0,05-0,18 mg/L⁽²⁾. Paparan sianida melalui pernapasan sebagai gas HCN pada konsentrasi 100-300 ppm dapat

mengakibatkan kematian dalam waktu 10-60 menit dan pada konsentrasi 2000 ppm dapat mengakibatkan kematian dalam waktu satu menit. Dosis mematikan dimana 50% biota mati (LD_{50}) sianida melalui proses pencernaan adalah 1-3 mg/kg berat badan yang dihitung sebagai hidrogen sianida⁽³⁾. Oleh karena itu, senyawa sianida khususnya spesi sianida bebas pada *tailing* proses sianidasi bijih emas perlu dihilangkan terlebih dahulu sebelum dilepas ke lingkungan.

Beberapa proses untuk menurunkan konsentrasi sianida bebas dalam air limbah telah banyak dikaji oleh para peneliti^(4,5,6,7,8,9). Proses-proses tersebut diantaranya adalah pengasaman (*acidification*)⁽⁴⁾, klorinasi basa (*alkaline chlorination*), oksidasi kimia, pertukaran ion, penguraian secara alami (*natural degradation*), penguraian menggunakan mikroorganisme, evaporasi, dan adsorpsi⁽²⁾. Pemilihan proses-proses tersebut didasarkan pada faktor-faktor spesifik, diantaranya volume atau jumlah sianida, biaya pengolahan dan komposisi senyawa sianida yang akan diolah⁽⁵⁾.

Upaya untuk menurunkan konsentrasi sianida bebas melalui proses oksidasi-presipitasi menggunakan campuran gas sulfur dan oksigen serta tembaga (II) sebagai katalis telah diaplikasikan pada pertambangan emas skala besar di dunia⁽²⁾. Proses tersebut secara selektif mengoksidasi spesi sianida bebas dan kompleks sianida lemah (CN_{WAD}^-) menjadi sianat (CNO^-)^(10,11). Sianat memiliki toksisitas 1/1000 kali sianida bebas⁽³⁾. Namun demikian, informasi aplikasi proses tersebut pada pertambangan emas skala kecil masih terbatas

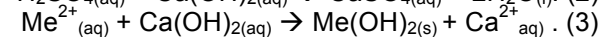
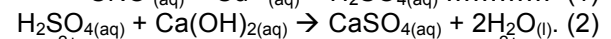
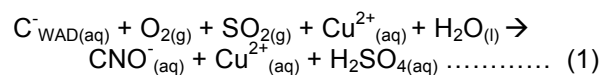
Tabel 1. Hasil aplikasi penghilangan sianida bebas pada beberapa tambang di dunia dengan proses $SO_2/udara(O_2)$ terkatalis tembaga⁽¹³⁾.

Pertambangan	Konsentrasi sianida (mg/L)	
	Sebelum	Setelah
Colosseum	364	0,4
Ketza River	150	5
Equity	175	2,3
Casa Berardi	150	1
Weatmin Premiere	150	<0,2
Golden Bear	205	0,3
McBean	370	0,2
Lynngold	106	0,6
Mineral Hill	350	0,5
Lac Shortt	10	0,5
Citadel	350	5
St. Andrew	15	1

Upaya untuk menurunkan konsentrasi sianida dengan proses ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan proses atau metode lain. Kelebihan tersebut adalah: (1) sumber gas sulfur yang digunakan mudah

diperoleh karena dapat berasal dari proses *roasting* bijih yang mengandung sulfida atau dari sumber lain seperti sodium bisulfit, sodium metabisulfit. Namun yang paling banyak digunakan adalah sodium metabisulfit⁽¹²⁾. (2) pengoperasiannya mudah karena pengolahannya dapat dilakukan di dalam tangki reaktor pelindian sianidasi, (3) efektif mereduksi sianida bebas dalam fasa cair maupun fasa padatan, (4) mampu mengendapkan logam-logam yang ada dalam *tailing*, (5) waktu yang diperlukan relatif singkat, dan (5) secara ekonomi cukup efisien⁽³⁾.

Persamaan reaksi oksidasi sianida oleh campuran gas sulfur dan oksigen terkatalis tembaga (II) serta proses netralisasi dan pengendapan atau presipitasi logamnya disajikan di dalam reaksi (1), (2) dan (3)⁽³⁾.



Berdasarkan reaksi (1), (2) dan (3) tersebut, maka faktor-faktor yang mempengaruhi proses penghilangan senyawa sianida menggunakan campuran gas sulfur dan oksigen terkatalis tembaga (II) adalah: rasio SO_2/CN^- , kelarutan oksigen, konsentrasi katalis tembaga (II) dan pH pengolahan. Secara stoikiometri rasio berat SO_2 terhadap CN^- teroksidasi adalah 2,46⁽³⁾. CN^- teroksidasi yang dimaksud adalah sianida yang mudah terdisosiasi yang meliputi sianida bebas dan kompleks sianida lemah (CN^-_{WAD}). Kebutuhan gas SO_2 untuk proses disediakan dalam berbagai bentuk seperti gas SO_2 , natrium metabisulfit yang dikenal dengan nama dagang SMBS (*sodium meta bisulfite*) atau proses *roasting* bijih yang mengandung sulfur. Natrium sulfit dan natrium metabisulfit adalah yang sering digunakan saat ini. Jumlah tembaga (II) yang dibutuhkan untuk mengkatalis reaksi bervariasi dan tergantung pada konsentrasi konstituen dalam limbah. Tembaga yang dibutuhkan akan berkurang secara signifikan untuk limbah yang mengandung lebih dari 50 mg/L $Cu^{(3)}$. Kondisi pH yang diperlukan ada pada rentang pH 7 – 10⁽¹³⁾ atau pH 8 – 10⁽³⁾. Selain parameter-parameter tersebut, parameter lain yang juga berpengaruh adalah waktu reaksi, temperatur dan pengadukan.

Penelitian ini bertujuan untuk menurunkan konsentrasi sianida bebas dalam air limbah pengolahan emas dari lokasi pertambangan emas skala kecil (PESK) Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten dengan menggunakan campuran gas belerang dan oksigen serta katalis tembaga (II) pada kondisi *batch* skala laboratorium. Faktor-faktor yang

berpengaruh yaitu rasio SO_2/CN^- (w/w), dosis katalis Cu (II), pH dan waktu telah diteliti. Kondisi optimum parameter operasi pengolahan yang telah diperoleh telah diaplikasikan pada skala yang lebih besar. Perbandingan kualitas air limbah sebelum dan setelah proses pengolahan pada uji aplikasi dianalisis dengan metode indeks pencemaran.

2. BAHAN DAN METODE

2.1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada proses uji optimasi yaitu: reaktor gelas bervolume 4 liter sebagai tempat proses penghilangan sianida, agitator IKA RW 20 sebagai alat untuk proses pengadukan, dua (2) buah aerator untuk mensuplai oksigen ke dalam reaktor. Alat-alat yang digunakan pada proses uji aplikasi yaitu: reaktor SS-316 bervolume 32 liter yang dilengkapi dengan satu agitator yang dapat diatur kecepatan putarannya serta dua buah aerator.

Peralatan untuk analisis dan pengukuran yaitu pH meter Hanna HI83141 untuk mengukur pH slurry, DO meter Lutron DO-5509 untuk mengukur kelarutan oksigen di dalam *slurry*, spektrofotometer Hach 2010 untuk analisa konsentrasi sianida bebas yang ada dalam fasa cair *tailing*, dan alat-alat gelas serta plastik lainnya yang diperlukan.

Bahan yang digunakan meliputi: limbah berupa *tailing* proses sianidasi bijih emas dari lokasi Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten, aquades, sodium metabisulfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 99,9%, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,9%, NaOH 1,5 M, asam sulfat 0,1 M, *cyaniver 3*, *cyaniver 4* dan *cyaniver 5*.

2.2. Prosedur Kerja dan Pengumpulan Data

2.2.1. Optimasi Proses

Optimasi proses pengolahan dilakukan untuk memperoleh parameter-parameter optimum dalam menurunkan konsentrasi sianida bebas dalam limbah. Parameter-parameter yang dimaksud adalah pH pengolahan, rasio berat SO_2/CN^- , konsentrasi katalis dan waktu pengolahan.

Disiapkan *tailing* proses sianidasi bijih emas pertambangan emas skala kecil dari lokasi Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten, kemudian dikondisikan pH pada 12 dengan penambahan NaOH selanjutnya dihomogenisasi menggunakan agitator IKA RW 20 selama $\frac{1}{2}$ jam pada 500 rpm. *Tailing* yang telah dipreparasi diambil sampelnya untuk dianalisis konsentrasi sianida bebas awalnya. Ditimbang kebutuhan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (SMBS) dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ untuk volume limbah 1 liter. *Tailing* dimasukkan ke dalam reaktor gelas 4 liter yang telah dirangkai dengan agitator IKA RW 20

dan 2 buah aerator serta 1 buah detektor gas HCN. Reaktor dihidupkan, dimasukkan katalis Cu dan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ yang telah ditimbang, selanjutnya proses pengolahan dilakukan pada pH, waktu reaksi, konsentrasi katalis Cu(II) dan rasio SO_2/CN^- yang ditetapkan. Setelah proses pengolahan selesai, *tailing* hasil pengolahan diambil sampelnya untuk dianalisa konsentrasi sianida bebas akhir.

2.2.2. Uji aplikasi

Disiapkan 20 liter limbah/*tailing* proses sianidasi bijih emas pertambangan emas skala kecil dari lokasi Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten kemudian disampling hingga diperoleh 1000 ml *tailing*. Sampel selanjutnya disentrifugasi dan disaring. Air limbah hasil penyaringan atau fasa cair *tailing* kemudian dipreparasi untuk analisis sianida bebas, CN_{WAD} , sianida total dan logam berat. Sampel untuk analisa sianida bebas, CN_{WAD} dan sianida total dikondisikan pada $\text{pH} > 12$. Sampel untuk analisa logam berat dikondisikan pada $\text{pH} < 2$. Sampel yang telah dikondisikan pada $\text{pH} > 12$ sebagian diambil untuk dianalisis konsentrasi awal sianida bebasnya. Fasa padat *tailing* yang diperoleh dari proses sentrifugasi dikumpulkan untuk kebutuhan analisis sianida bebas, CN_{WAD} dan sianida total.

Ditimbang kebutuhan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (SMBS) dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ untuk volume *tailing* 15 liter. *Tailing* dengan volume 15 liter dimasukkan ke dalam reaktor SS-316 yang telah dilengkapi dengan agitator dan 2 buah aerator serta 1 buah detektor gas HCN. Reaktor dihidupkan, dimasukkan katalis Cu (II) dan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ yang telah ditimbang, selanjutnya proses pengolahan dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh dari proses optimasi.

Di akhir proses, *tailing* hasil pengolahan diambil sampelnya untuk dianalisis konsentrasi sianida bebas, CN_{WAD} , sianida total dan logam berat. Preparasi sampel yang dilakukan adalah sama seperti preparasi pada *tailing* sebelum proses penghilangan sianida bebas.

Penelitian dilakukan di Laboratorium Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Mineral (PTPSM) Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT) – PUSPIPTEK.

2.2.3. Analisis

Sampel fasa cair *tailing* yang telah disaring dimasukkan ke dalam *cuvet* 10 ml menggunakan pipet volumetri 10 mL. Ke dalam sampel dimasukkan *cyaniver 3* kemudian diaduk sampai terlarut, dibiarkan selama 30 detik, setelah itu ditambahkan *cyaniver 4* sambil diaduk dan secepatnya ditambahkan *cyaniver 5*, diaduk kembali hingga terlarut. Pada spektrofotometer Hach DR2010 dipilih program 160, kemudian

setting timer. Setelah 30 menit alat akan memberikan isyarat bunyi tiga kali, masukkan blanko (akuades) ke dalam alat kemudian tekan "zeroing". Layar digital pada alat akan menunjukkan angka 0,000 mg/L. Blangko dikeluarkan dari alat, selanjutnya sampel fasa cair *tailing* yang telah ditambah *cyaniver 3, 4 dan 5* dimasukkan, kemudian tekan "read". Konsentrasi sianida bebas dalam sampel ditunjukkan pada layar digital alat. Analisis sianida bebas tersebut menggunakan metode piridin pirazonol, warna biru yang terbentuk diukur pada panjang gelombang 520 nm.

Analisis eksternal dilakukan di laboratorium Intertek dan ALS. Analisis tersebut untuk mengetahui kandungan sianida bebas, CN_{WAD}, total sianida serta logam berat pada fasa cairan dan fasa padatan *tailing* awal dan *tailing* setelah proses pengolahan. Preparasi sampel untuk kebutuhan analisa eksternal adalah sebagaimana yang telah diuraikan sebelumnya.

2.3. Penentuan Kualitas Air Limbah

Kualitas air limbah sebelum dan setelah proses pengolahan dianalisis secara deskriptif. Analisis dilakukan dengan membandingkan parameter hasil uji laboratorium terhadap parameter baku mutu sesuai Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.202 Tahun 2004⁽¹⁴⁾ (Tabel 2) dan status mutu air ditentukan menggunakan metode indeks pencemaran sesuai Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.115 Tahun 2003⁽¹⁵⁾. Status mutu air merupakan tingkat kondisi mutu air yang menunjukkan kondisi cemar atau kondisi baik pada suatu sumber air dalam waktu tertentu dengan membandingkannya terhadap baku mutu yang ditetapkan⁽¹⁶⁾.

Tabel 2. Baku mutu air limbah bagi kegiatan pengolahan bijih emas⁽¹⁴⁾

No	Parameter	Sat	Kadar Maksimum
1	pH	-	6-9
2	TSS	mg/L	200
3	Cu	mg/L	2
4	Cd	mg/L	0,1
5	Zn	mg/L	5
6	Pb	mg/L	1
7	As	mg/L	0,5
8	Ni	mg/L	0,5
9	Cr	mg/L	1
10	CN	mg/L	0,5
11	Hg	mg/L	0,005

Sesuai dengan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.115 Tahun 2003 perhitungan indeks pencemaran dilakukan dengan menggunakan persamaan (1).

$$PI_j = \sqrt{\frac{(\frac{C_i}{L_{ij}})^2 M + (\frac{C_i}{L_{ij}})^2 R}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

Di mana: *PI* adalah indeks pencemaran bagi peruntukan *j*, *L_{ij}* adalah konsentrasi parameter kualitas air yang dicantumkan dalam baku mutu, *C_i* adalah konsentrasi parameter kualitas air hasil pengukuran, *(C_{ij}/L_{ij})M* adalah nilai *C_i/L_{ij}* maksimum dan *(C_{ij}/L_{ij})R* adalah nilai *C_i/L_{ij}* rata-rata. Evaluasi nilai indeks pencemaran disajikan di dalam Tabel 3.

Tabel 3. Evaluasi nilai indeks pencemaran

No	Indeks Pencemar	Mutu Perairan
1	0 ≤ P _{ij} ≤ 1,0	Kondisi baik
2	1,0 < P _{ij} ≤ 5,0	Cemar ringan
3	5,0 < P _{ij} ≤ 10	Cemar sedang
4	P _{ij} > 10	Cemar berat

Sumber: KepmenLH No.115 Tahun 2003⁽¹⁵⁾

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakteristik *tailing* sianidasi

Tailing sianidasi bijih emas Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten dapat ditinjau dari karakteristik fisika dan kimia. Karakteristik fisiknya yaitu *slurry* dengan komposisi padatan sekitar 40%, fasa padatnya berwarna putih-kuning dan fasa cairnya kuning keruh. Karakteristik kimiawinya dicirikan oleh pH *slurry* 10,3; konsentrasi sianida bebas, CN_{WAD} dan sianida total yang tinggi, baik dalam matriks padatan maupun dalam matriks cairan; namun konsentrasi logam beratnya seperti As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni dan Zn relatif kecil. Karakteristik *tailing* sianidasi bijih emas Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak Provinsi Banten disajikan di dalam Tabel 4.

Konsentrasi sianida bebas dalam fasa cair *tailing* berada di atas baku mutu air limbah untuk kegiatan pengolahan emas sesuai Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.202 Tahun 2004. Konsentrasi sianida bebas dalam fasa cair *tailing* adalah 95,8 mg/L lebih besar dibanding baku mutunya yaitu 0,5 mg/L. Konsentrasi CN_{WAD} dan sianida total di dalam matriks cairan *tailing* berturut-turut adalah 147 dan 701 mg/L. Konsentrasi sianida bebas, CN_{WAD} dan sianida total di dalam matriks padatan *tailing* berturut-turut 170; 242 dan 477 mg/L.

Konsentrasi logam berat dalam matriks cairan *tailing* relatif kecil dan ada di bawah baku mutu. Kondisi ini mengindikasikan bahwa (1) proses sianidasi yang dilakukan cukup selektif mengekstraksi emas dan perak, (2) logam berat yang dilepaskan dari proses sianidasi bijih emas Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong

Kabupaten Lebak Provinsi Banten tidak mempunyai dampak negatif yang signifikan

terhadap lingkungan. Namun demikian kondisi ini sifatnya kasuistik dan tidak dapat digeneralisir.

Tabel 4. Hasil analisa *tailing* sianidasi bijih emas Desa Lebak Situ

Parameter	Satuan	Hasil	Baku Mutu
Padatan			
Sianida total	mg/dry kg	477	-
CN _{WAD}	mg/dry kg	242	-
Sianida bebas	mg/dry kg	170	-
Cairan			
Sianida total	mg/L	701	-
CN _{WAD}	mg/L	147	-
Sianida bebas	mg/L	95,8	0,5
Arsenik (As)	mg/L	0,017	0,5
Kadmium (Cd)	mg/L	<0,001	0,1
Kromium (Cr)	mg/L	0,011	1
Tembaga (Cu)	mg/L	0,044	2
Timbal (Pb)	mg/L	<0,005	1
Merkuri (Hg)	mg/L	<0,0005	0,005
Nikel (Ni)	mg/L	0,109	0,5
Seng (Zn)	mg/L	0,013	5

Sumber: Hasil analisis Intertek dan ALS

Kandungan sianida total dan CN_{WAD} dalam matriks padatan dan cairan *tailing* yang tinggi berdampak pada peningkatan sianida bebas di lingkungan. CN_{WAD} merupakan senyawa kompleks logam-sianida yang relatif mudah mengalami disosiasi di lingkungan menghasilkan sianida bebas. Sianida total mengandung CN_{SAD} yaitu senyawa kompleks logam-sianida yang stabil sehingga relatif sulit terdisosiasi di lingkungan, namun seiring waktu CN_{SAD} dapat mengalami disosiasi ketika terpapar oleh sinar UV matahari menghasilkan sianida bebas. Cahaya UV menyebabkan kompleks logam seperti ferisianida dan ferrosianida terdisosiasi parsial, dalam kasus ini besi sianida terfotolisis menjadi sianida bebas dan besi hidroksida⁽³⁾.

Nilai CN_{WAD} dan sianida total yang tinggi pada fasa cairan *tailing* menunjukkan bahwa ada logam lain terlarutkan di dalam fasa cair *tailing*⁽¹³⁾. Logam lain tersebut kemungkinan besar adalah perak (Ag) yang berkontribusi terhadap tingginya konsentrasi CN_{WAD} dan logam besi (Fe) yang membentuk CN_{SAD} serta berkontribusi terhadap tingginya konsentrasi sianida total pada *tailing*. Konsentrasi kedua logam tersebut tidak dianalisis karena tidak masuk kedalam parameter yang ada di dalam baku mutu yang telah ditetapkan.

3.2. Proses pengolahan sianida

3.2.1. Pengaruh pH

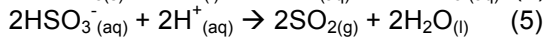
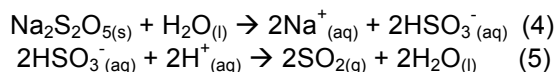
Spesiasi sianida bebas dan gas sulfur (SO₂) di dalam air sangat dipengaruhi oleh pH. Spesi CN⁻ dari sianida akan dominan pada pH di atas 9,24 namun spesi HCN dari sianida akan dominan pada pH dibawah 9,24. Nilai pKa dari sianida bebas (CN⁻ dan HCN) adalah 9,24⁽⁹⁾. Spesi gas sulfur (SO₂) di dalam air akan berkesetimbangan dengan hidrogen sulfid dan bisulfid tergantung dari pH lingkungan. Pada pH di bawah 2 spesi yang dominan adalah SO₂, pada pH antara 2,5-6,5 spesi yang dominan adalah hidrogen sulfid dan spesi bisulfid dominan pada pH di atas 8,5⁽¹⁷⁾.

Untuk mengetahui pengaruh pH terhadap proses penurunan sianida bebas dengan metode oksidasi dengan campuran gas sulfur dan oksigen terkatalisis tembaga (II), maka dilakukan percobaan pada variasi pH 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; dan 10. Parameter lainnya adalah waktu pengolahan 1 jam, rasio SO₂/CN⁻ (w/w) 4, dosis katalis Cu 50 mg/L, kelarutan oksigen 8 mg/L dan pengadukan 500 rpm.

Hasil uji coba pengaruh pH pada penurunan konsentrasi sianida bebas yang diperoleh yaitu: pada pH 8 dan 8,5, konsentrasi sianida awal adalah 34 mg/L dan setelah proses pengolahan diperoleh konsentrasi sianida akhir berturut-turut 8 mg/L dan 9,7 mg/L; pada pH 9, 9,5 dan 10 konsentrasi sianida bebas awal adalah 43 mg/L dan setelah proses pengolahan diperoleh

konsentrasi sianida bebas akhir berturut-turut 9,2 mg/L, 11,2 mg/L dan 16, mg/L. Berdasarkan hasil optimasi proses, pada pH pengolahan 9 diperoleh nilai persen penurunan konsentrasi sianida bebas terbesar yaitu 78,6%.

Kondisi tersebut tidak terlepas dari proses kesetimbangan spesi gas SO₂ di dalam air. Pada pH di sekitar 9, spesi yang dominan di dalam air adalah bisulfit (SO₃⁻). Dan hal ini sesuai juga dengan reagen yang digunakan yaitu sodium metabisulfit (SMBS). Ketika SMBS dilarutkan ke dalam air, maka reaksi pelarutan yang terjadi adalah sebagai berikut :



Spesi bisulfit dan oksigen yang terlarut mempunyai kemampuan mengoksidasi spesi CN⁻ menjadi OCN⁻. Dengan demikian, pH 9 merupakan pH optimum oksidasi spesi CN⁻ menjadi OCN⁻ pada *tailing* sianidasi bijih emas dari lokasi Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedung Kabupaten Lebak Provinsi Banten dengan metode oksidasi menggunakan campuran gas sulfur dan oksigen terkatalisis tembaga (II).

3.2.2. Pengaruh katalis

Katalis yang digunakan di dalam proses penurunan sianida bebas dengan proses oksidasi menggunakan campuran gas SO₂ dan O₂ adalah tembaga (II). Variasi konsentrasi katalis yang diujicobakan yaitu 10, 25 50, 75 dan 100 mg/L. Parameter-parameter lainnya adalah pH pengolahan 9, waktu pengolahan 1 jam, rasio berat SO₂/CN⁻ 4, kelarutan oksigen 8 mg/L dan pengadukan 500 rpm. Gambar 2.b memperlihatkan hubungan antara penurunan konsentrasi sianida bebas (%) terhadap dosis katalis Cu(II) berdasarkan hasil percobaan.

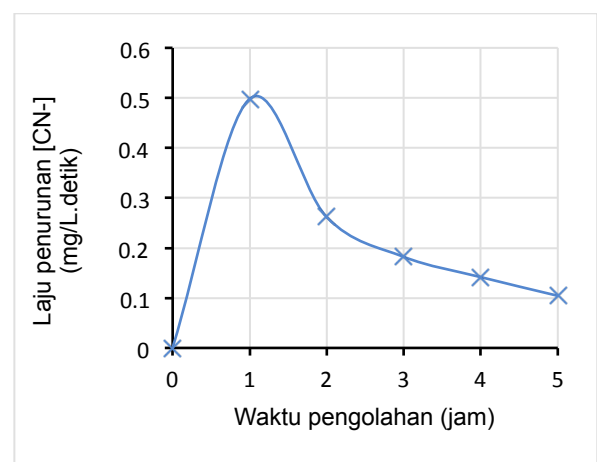
Hasil percobaan pengaruh konsentrasi katalis Cu(II) terhadap penurunan konsentrasi sianida bebas yaitu: pada konsentrasi katalis Cu(II) 10, 25 ,50, 75 dan 100 mg/L konsentrasi sianida bebas awal adalah 39 mg/L dan setelah proses pengolahan diperoleh konsentrasi sianida bebas akhir berturut-turut 9,1; 7,6 ; 6,2; 5 dan 7,7 mg/L.

Berdasarkan hasil optimasi, penurunan konsentrasi sianida bebas di dalam *tailing* meningkat seiring dengan bertambahnya dosis katalis Cu(II) yaitu dari 10-75 mg/L. Namun pada dosis katalis Cu(II) 100 mg/L persen pengurangan konsentrasi sianida bebas cenderung menurun hal ini kemungkinan disebabkan oleh proses disosiasi kompleks logam-sianida lemah (CN_{WAD}) menjadi sianida

bebas. Dosis katalis Cu(II) 75 mg/L merupakan dosis optimum katalis yang diperoleh karena pada dosis tersebut terjadi pengurangan konsentrasi sianida bebas di dalam limbah yang tertinggi yaitu dengan persen penurunan 87.18%.

3.2.3. Pengaruh waktu

Percobaan pengaruh waktu terhadap penurunan konsentrasi sianida bebas dilakukan pada variasi waktu 1, 2, 3, 4 dan 5 jam. Parameter lain yang digunakan adalah pH pengolahan 9, rasio berat SO₂/CN⁻ 4, dosis katalis Cu (II) 75 mg/L, kelarutan oksigen 8 mg/L dan pengadukan 500 rpm.



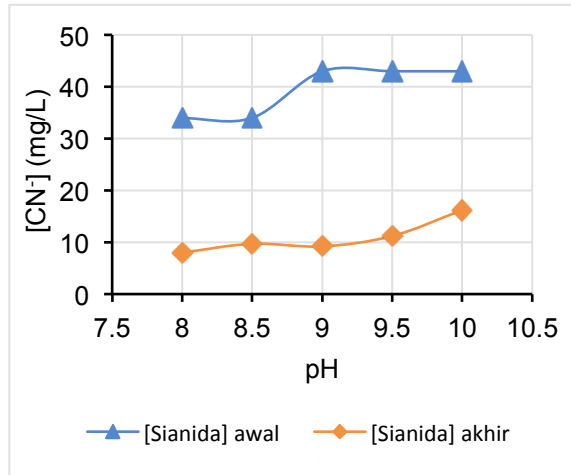
Gambar 1. Hubungan laju penuruna konsentrasi sianida bebas terhadap waktu pengolahan

Laju penurunan konsentrasi sianida bebas terhadap waktu pada proses penghilangan dengan metode oksidasi menggunakan campuran gas sulfur dan oksigen terkatalisis tembaga (II) disajikan di dalam Gambar 1.

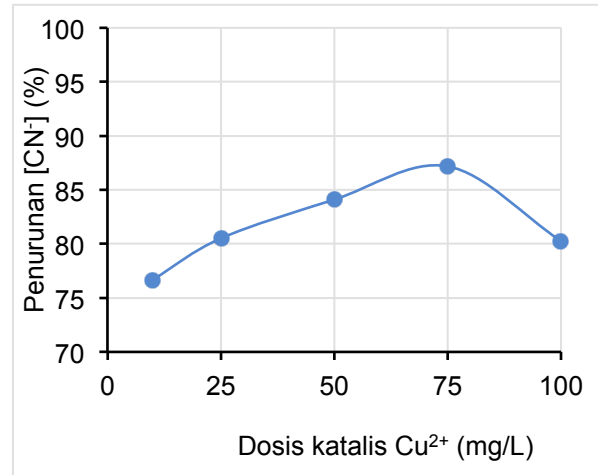
Hasil percobaan pengaruh waktu terhadap penurunan konsentrasi sianida bebas menunjukkan bahwa seiring dengan bertambahnya waktu yaitu dari 1-4 jam, maka penurunan konsentrasi sianida bebas juga meningkat yaitu berturut-turut dari 76,67%, 80,51%, 84,1% dan 87,1%. Namun ketika waktu ditambah hingga jam ke-5, penurunan konsentrasi sianida bebas turun menjadi 80,26%. Kondisi yang terjadi pada jam ke-5 tersebut kemungkinan terjadi sebagai akibat dari laju penurunan konsentrasi sianida bebas yang semakin rendah sementara itu laju disosiasi kompleks logam-sianida lemah (CN_{WAD}) menjadi sianida bebas meningkat. Hal ini juga mengindikasikan bahwa jumlah gas SO₂ di dalam limbah tidak mencukupi untuk

mengoksidasi sianida bebas yang terbentuk dari proses disosiasi CN_{WAD}^- menjadi sianat. Data sebelumnya menunjukkan bahwa senyawa kompleks lemah dari logam-sianida (CN_{WAD}^-) pada limbah sianidasi bijih emas Desa Lebak Situ adalah 147 mg/L.

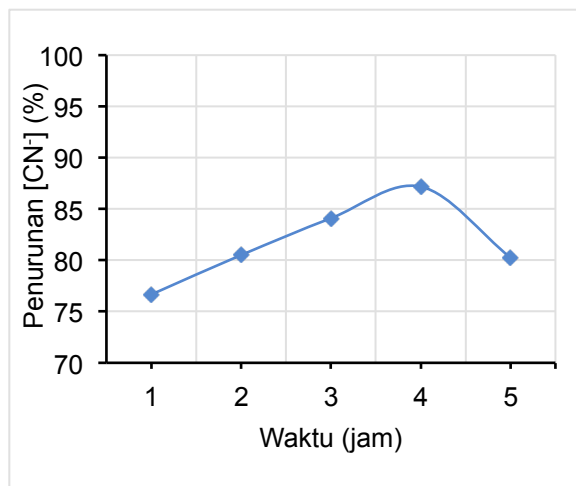
Grafik hubungan antara penurunan konsentrasi sianida bebas dalam *tailing* terhadap pH, konsentrasi katalis $Cu(II)$, waktu dan rasio berat SO_2/CN^- disajikan di dalam Gambar 2.



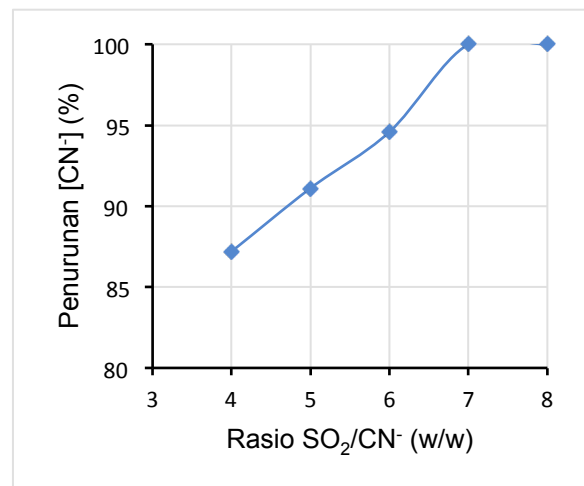
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 2. Penurunan konsentrasi sianida bebas pada optimasi proses, hubungan antara konsentrasi sianida terhadap pH (a), dosis katalis Cu^{2+} (b), waktu (c) dan rasio SO_2/CN^- (d).

3.2.4. Pengaruh rasio berat SO_2/CN^-

Rasio berat SO_2/CN^- sangat signifikan dalam proses detoksifikasi sianida bebas dalam *tailing*. Semakin tinggi nilai rasio SO_2/CN^- (w/w) artinya semakin banyak material sumber gas SO_2 yang dibutuhkan. Pada kegiatan uji coba ini sumber SO_2 yang digunakan adalah natrium metabisulfid ($Na_2S_2O_5$). Gas SO_2 yang dihasilkan dari natrium metabisulfid bersama-sama dengan oksigen yang terlarut secara berturut-turut akan mengoksidasi sianida bebas dalam *tailing* menjadi sianat (CNO^-) dan memecah ikatan

kompleks logam-sianida lemah (CN_{WAD}^-) menjadi sianida bebas seperti pada reaksi (1). Toksisitas sianat (CNO^-) sebagai spesi yang dihasilkan dari proses oksidasi sianida bebas adalah 1000 kali lebih rendah dibandingkan sianida bebas⁽³⁾.

Rasio berat SO_2/CN^- yang digunakan dalam percobaan adalah rasio 4, 5, 6, 7 dan 8. Secara teoretis rasio berat konsumsi SO_2 terhadap CN_{WAD}^- adalah 2,46⁽³⁾. Rasio yang digunakan dalam percobaan ini lebih besar dibandingkan dengan rasio secara teoretis karena didasarkan pada perbandingan berat gas belerang terhadap berat sianida bebas dan bukan terhadap berat CN_{WAD}^- .

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin besar nilai rasio berat SO_2/CN^- maka akan semakin besar persen penurunan sianida bebasnya. Penurunan konsentrasi sianida bebas pada rasio berat SO_2/CN^- sebesar 4 adalah 87,18% dimana konsentrasi sianida bebas turun dari 39 mg/L menjadi 5 mg/L. Penurunan konsentrasi sianida bebas pada rasio berat SO_2/CN^- sebesar 5 adalah 91,11% dimana konsentrasi sianida bebas turun dari 45 mg/L menjadi 4 mg/L. Penurunan konsentrasi sianida bebas pada rasio berat SO_2/CN^- sebesar 6 adalah 94,59% dimana konsentrasi sianida bebas turun dari 37 mg/L menjadi 2 mg/L. Pada rasio berat SO_2/CN^- sebesar 7 dan 8, penurunan konsentrasi sianida bebas yang terjadi adalah 100%. Rasio berat SO_2/CN^- sebesar 7 dan 8 sepertinya mampu menyediakan gas SO_2 dengan cukup untuk mengoksidasi sianida bebas dan CN_{WAD} pada limbah menjadi sianat. Dengan mempertimbangkan keefektifan dan efisiensi proses, maka rasio berat SO_2/CN^- sebesar 7 ditetapkan sebagai rasio optimum pengolahan.

3.3. Uji aplikasi

Uji aplikasi merupakan uji coba proses pengolahan dengan menerapkan parameter pengolahan optimum yang diperoleh dari uji coba optimasi pengolahan dengan memperbesar skala operasinya. Oleh karena itu, uji aplikasi merupakan lanjutan dari proses optimasi parameter-parameter pengolahan. Parameter pengolahan yang diperoleh dari proses optimasi dan diterapkan selama uji aplikasi adalah pH pengolahan 9, dosis katalis Cu(II) 75 mg/L, waktu pengolahan 4 jam dan rasio berat SO_2/CN^- sebesar 7. Sementara itu parameter lainnya adalah volume limbah 15 liter; kecepatan pengadukkan 350 rpm, kelarutan oksigen ± 8 mg/L dan dilakukan pada temperatur ruang.

Konsentrasi pencemar dalam *tailing* selama proses uji aplikasi mengalami penurunan. Sianida total, CN_{WAD} dan sianida bebas pada matriks padatan *tailing* dari 477; 242 dan 170 mg/L secara berturut-turut turun menjadi 1,25; 2,36 dan 1,3 mg/L. Sianida total, CN_{WAD} dan sianida bebas pada matriks cairan *tailing* dari 701; 147 dan 95,8 mg/L secara berturut-turut turun menjadi 0,270; 0,46 dan 0,25 mg/L. Konsentrasi logam berat As, Ni dan Zn mengalami penurunan walaupun tidak signifikan

sementara konsentrasi logam berat Cd, Cr, Pb dan Hg relatif konstan namun untuk konsentrasi logam Cu mengalami kenaikan dari 0,044 mg/L menjadi 0,062 mg/L. Kenaikan yang terjadi pada konsentrasi logam Cu diakibatkan karena ada penambahan konsentrasi dari katalis Cu(II) .

Uji aplikasi pengolahan telah mampu menurunkan parameter-parameter pencemar yang dianalisis sehingga masuk Baku Mutu lingkungan limbah cair untuk proses pengolahan bijih emas sesuai Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.202 Tahun 2004. Parameter-parameter yang dianalisa sesuai peraturan tersebut adalah sianida bebas (CN^-) dan logam terlarut tembaga (Cu), cadmium (Cd), seng (Zn), timbal (Pb), arsenik (As), nikel (Ni), kromium (Cr) dan merkuri (Hg). Parameter yang tidak dianalisis dan sesuai dengan peraturan tersebut adalah pH dan total padatan tersuspensi atau TSS. Namun demikian, secara kualitatif parameter tersebut dapat masuk Baku Mutu yang ditetapkan karena: (1) proses pengolahan dilakukan pada pH 9 dan selama proses berlangsung cenderung menurun karena terbentuk asam sulfat yang kemudian dinetralkan dengan penambahan basa, dan (2) limbah hasil pengolahan dengan proses oksidasi-presipitasi ini setelah diendapkan fasa cairnya relatif jernih. Baku mutu untuk pH dan total padatan tersuspensi atau TSS sesuai peraturan tersebut secara berturut-turut adalah 6-9 dan 200 mg/L. Hasil uji aplikasi pengolahan limbah sianidasi bijih emas dari Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak dengan proses oksidasi-presipitasi menggunakan campuran gas SO_2 -udara (O_2) terkatalisis Cu(II) dan perbandingannya dengan Baku Mutu pengolahan emas sesuai Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.202 Tahun 2004 disajikan di dalam Tabel 5.

3.4. Penentuan status mutu air

Kualitas suatu perairan dapat ditinjau dari nilai indeks pencemarannya. Semakin tinggi nilai indeks pencemaran, maka kondisi perairan tersebut semakin tercemar. Nilai Indeks pencemaran air sebelum proses penghilangan sianida bebas adalah 136,32 yang berarti kondisi air tersebut tercemar berat dan setelah proses penghilangan sianida bebas adalah 0,36 yang berarti kondisi airnya baik⁽¹⁵⁾.

Tabel 5. Hasil uji aplikasi pengolahan limbah sianidasi bijih emas Lebak Situ oleh gas sulfur-oksigen terkatalis Cu(II) dan perbandingannya dengan Baku Mutu

Parameter	Satuan	Hasil		Baku Mutu
		Sebelum	Sesudah	
Matriks padat				
Sianida total*	mg/dry kg	477	1,25	--
CN _{WAD} *	mg/dry kg	242	2,36	--
Sianida bebas*	mg/dry kg	170	1,30	--
Matriks cair				
Sianida total*	mg/L	701	0,270	--
CN _{WAD} *	mg/L	147	0,460	--
Sianida bebas*	mg/L	95,8	0,250	0,5
Arsenik (As)**	mg/L	0,017	0,015	0,5
Kadmium (Cd)**	mg/L	<0,001	<0,001	0,1
Kromium (Cr)**	mg/L	0,011	0,011	1
Tembaga (Cu)**	mg/L	0,044	0,062	2
Timbal (Pb)**	mg/L	<0,005	<0,005	1
Merkuri (Hg)**	mg/L	<0,0005	<0,0005	0,005
Nikel (Ni)**	mg/L	0,109	0,018	0,5
Seng (Zn)**	mg/L	0,013	0,012	5

Sumber : Hasil analisis Intertek (*) dan ALS (°)

Parameter yang paling dominan pengaruhnya terhadap besarnya nilai indeks pencemaran tersebut adalah konsentrasi sianida bebas. Konsentrasi sianida bebas pada limbah atau *tailing* sebelum proses pengolahan adalah 95,8 mg/L dan setelah proses pengolahan turun menjadi 0,25 mg/L. Sementara itu, baku mutu untuk konsentrasi sianida bebas adalah 0,5 mg/L. Adapun konsentrasi logam berat terlarut pada *tailing* sebelum pengolahan dan setelah pengolahan tidak mengalami perubahan signifikan. Status mutu air limbah sebelum dan setelah proses pengolahan disajikan di dalam Tabel 6.

Tabel 6. Kualitas air sebelum dan setelah proses pengolahan

No	Sampel Air	Indeks Pencemaran	Mutu Perairan
1	Sebelum	136,32	Cemar berat
2	Setelah	0,36	Kondisi baik

4. KESIMPULAN

Parameter optimum proses untuk menurunkan konsentrasi sianida bebas pada air limbah pengolahan emas dari bijih yang berasal dari Desa Lebak Situ Kecamatan Lebak Gedong Kabupaten Lebak dengan oksidasi-presipitasi menggunakan campuran gas belerang dan oksigen terkatalis tembaga (II) adalah rasio berat SO₂/CN⁻ sebesar 7; dosis katalis 75 mg/L; pH pengolahan 9 dan waktu pengolahan 4 jam. Uji aplikasi yang dilakukan dengan menggunakan parameter-parameter optimum tersebut telah mampu menurunkan konsentrasi

sianida bebas pada matriks padatan dan matriks cairan berturut-turut dari 170 mg/L dan 95,8 mg/L menjadi 1,3 mg/L dan 0,25 mg/L. Parameter pencemar pada air limbah hasil pengolahan yaitu konsentrasi sianida bebas dan konsentrasi logam berat As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni dan Zn telah memenuhi Baku Mutu limbah cair proses pengolahan bijih emas. Nilai indeks cemaran air sebelum pengolahan adalah 136,32 yang artinya air tercemar berat, dan nilai indeks cemaran air setelah pengolahan adalah 0,36 yang artinya air dalam kondisi baik. Penurunan konsentrasi sianida bebas dan nilai indeks cemaran yang signifikan menunjukkan bahwa proses oksidasi-presipitasi menggunakan gas sulfur dan oksigen terkatalis tembaga (II) cukup efektif dalam mengolah limbah sianida pada pertambangan emas skala kecil.

PERSANTUNAN

Kami sampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan kontribusi pada kegiatan penelitian ini, khususnya Ir. Adelin Setiabudi, M.Eng selaku chief engineer dan Ir. Dadan M Nurjaman, M.T selaku Direktur Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Mineral BPPT atas bimbingan dan arahnya. Kegiatan penelitian ini dibiayai oleh dana DIPA PTPSM 2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Mekuto, L., Ntwampe, S.K.O., Akcil, A. (2016). An Integrated Biological Approach for Treatment of Cyanidation Wastewater. *Sci. Total Environ*, 571, 711-720

2. Ritcey, G.M. (2005). Tailing Management in Gold Plants. *Hydrometallurgy*, 78, 3-20
3. Kuyucak, N., Akcil, A. (2013). Cyanide and Removal Options from Effluents in Gold Mining and Metallurgical Processes. *Miner. Eng.*, 50-51, 13-29
4. Siller, H., Winter, J. (1998). Degradation of Cyanide in Agroindustrial or Industrial Wastewater in an Acidification Reactor or in a Single-step Methane Reactor by Bacteria Enriched from Soil and Peels of Cassava. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50, 384-389
5. Nurohmat, A. (2016). Adorpsi Sianida dalam Air pada Mg/Al Hidrotalsit. Tesis. FMIPA UGM Yogyakarta
6. Razanamahandry, L. C., Andrianisa, H. A., Keroui, H., Kouakou, K. M., Yacouba, H. (2016). Biodegradation of free cyanide by bacterial species isolated from cyanide-contaminated artisanal gold mining catchment area in Burkina Faso, *Chemosphere.*, 157, 71-78
7. Rader, W. S., Solujic, L., Milosavljevic, E. B., Hendrix, J. L., Nelson, J. H. (1995). Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents, *Environ. Pollut.*, 90, 331-334
8. Dash, R. R., Balomajumder, C., Kumar, A. (2009). Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 146, 408-413
9. Kitis, M., Akcil, A., Karakaya, E., Yigit, N. O. (2004). Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailing slurries from low bearing sulphidic gold ore, *Miner. Eng.*, 18, 353-362
10. Saarela, K., Kuokkanen, T. (2004). Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide: analytical methods for new electrolysis technology developed for total treatment of wastewater containing gold or silver cyanide. In: Pongracz, E. (Ed.), *Proceedings of the Waste Minimization and Resource Use Optimization Conference*, June 10, 2004. University of Oulu, Oulu Finland
11. Nelson, G.M., Kroeger, E.B., Arps, P.J. (1998). Chemical and biological destruction of cyanide: comparative costs in a cold climate, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 19, 217-226
12. Maimekov, Z.K., Sambaeva, D.A., Kemelov, K.A., Moldobaev, M.B., Izakov, J. B. (2014). Destruction of Sodium Cyanide and Determination of Hydrogen Index of the Industrial Waste Water, *Journal of The Institute of Natural & Applied Sciences*, 19 (1-2):25-29
13. Dzombak, D. A., Ghosh, R. S., Wong-Chong, G. M. (2006). *Cyanide in Water and Soil, Chemistry, Risk, and Management*, CRC Press, Boca Raton
14. Pemerintah Republik Indonesia. (2004). Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.202 Tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Limbah untuk Usaha dan atau Kegiatan Pertambangan Bijih Emas dan Atau Tembaga. Jakarta, Sekretariat Negara
15. Pemerintah Republik Indonesia. (2003). Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 115 Tahun 2003 tentang Pedoman Penentuan Status Mutu Air. Jakarta, Sekretariat Negara.
16. Djoharam, V., Riani, E., Yani, M. (2018). Analisis Kualitas Air dan Daya Tampung Beban Pencemaran Sngai Pesanggrahan di Wilayah Provinsi DKI Jakarta. *Jurnal pengelolaan sumberdaya alam dan lingkungan*, 8, 1 (127-133)
17. Guido, L. F. (2016). Sulfite in Beer: Reviewing Regulations, Analysis and Role. *Sci. Agric*