

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penambangan nikel di Indonesia terus berkembang karena prospek penambangan yang menarik. Tidak dapat dipungkiri bahwa di Indonesia pertambangan merupakan kegiatan penggalan sumber daya alam untuk pertumbuhan ekonomi dan pembangunan masyarakat (Konewka *et al.*, 2021; Nasution *et al.*, 2024). Indonesia dikenal dengan sumber daya alamnya yang melimpah menjadikan Indonesia sebagai penghasil nikel terbesar selama dua dekade yang menguasai lebih dari sepertiga tambang dunia, pada tahun 2023 Indonesia menghasilkan nikel dengan total 1,8 juta ton atau sekitar 50% dari total cadangan global (USGS, 2024).

Sumber daya alam berupa bijih nikel yang ada di Indonesia sebagian besar terdapat di pulau Sulawesi dan wilayah Maluku Utara (Halmahera, Obi, Kepulauan Gebe). Terdapat 47 tambang nikel yang masih beroperasi yang tersebar di sebagian besar pulau Sulawesi (Heijlen & Duhayon, 2024). Sumber daya alam berupa nikel dimanfaatkan untuk keperluan kendaraan, produksi listrik, perhiasan, kabel, pembangunan, dan aplikasi bioteknologi tinggi (Matebese *et al.*, 2024). Adanya aktivitas tambang untuk memenuhi kebutuhan dunia ini tentunya berakibat pada lingkungan. Kegiatan pertambangan tidak dapat dipisahkan dari pembentukan sejumlah besar limbah industri yang merusak lingkungan (Zabaikin *et al.*, 2022).

Aktivitas tambang menghasilkan beberapa jenis limbah seperti batuan sisa tailing, slag, ore, air asam tambang dan limbah cair. Dimana limbah tersebut hasil dari proses pertambangan mineral, mulai dari proses penggalan, pemrosesan mineral, pemrosesan pirometalurgi dan pemrosesan hidrometalurgi (Valenta *et al.*, 2023). Proses penambangan dan pemurnian sumber daya mineral memerlukan volume air yang tinggi yang kemudian menghasilkan limbah cair. Limbah cair merupakan limbah yang paling banyak dilepaskan di lingkungan biasanya mengandung kadar polutan organik dan anorganik seperti logam Cr, Ni Pb, Cd, Hg, Zn, Cu, Fe, Mn dan logam berat lainnya (Kumar & Dwivedi, 2021; Matebese *et al.*, 2024).

Limbah cair pertambangan umumnya sangat asam dan memiliki jumlah padatan tersuspensi yang tinggi, keasaman meningkat sebagai akibat dari tingginya konsentrasi sulfat dan logam dalam air. Salah satu jenis logam yang terkandung dalam limbah air dari aktivitas pertambangan nikel ialah Cr dan Ni kedua logam tersebut memiliki karakteristik karsinogenik dan mutagenik. Pelepasan limbah cair ke lingkungan menjadi perhatian publik yang besar karena dapat mudah mencemari sumber air dan tanah yang berdampak pada organisme hidup, termasuk manusia, hewan air dan tumbuhan. Manusia yang secara langsung atau rutin bersentuhan dengan limbah dari kegiatan pertambangan seperti pekerja tambang telah dilaporkan menderita kanker dan gangguan pernapasan (Kumar & Dwivedi, 2021; Matebese *et al.*, 2024).

Pegelolaan limbah cair dari aktivitas pertambangan nikel dapat dilakukan sebelum limbah tersebut di lepas ke lingkungan. Pengelolaan limbah cair dapat dilakukan secara kimia, fisika dan biologi seperti presipitasi kimia, flotasi ion dan pertukaran ion, filtrasi membrane, adsorpsi, fotokatalisis, metode elektrokimia,

remediasi biologis, dan pengintegrasian proses biologis dengan metode yang ada (Kumar & Dwivedi, 2021).

Salah satu metode yang efektif, murah dan ramah lingkungan ialah pengintegrasian proses biologis dengan metode yang ada seperti *constructed wetland* (cw) atau lahan basah buatan yang di integrasi dengan adsorben menggunakan biochar (*biological charcoal*), dan mikroba (Kumar & Dwivedi, 2021). Penelitian yang di lakukan oleh Fahrudin *et al.* (2024) dengan pengolahan yang menggabungkan biochar dengan sedimen secara signifikan lebih efektif dalam menurunkan konsentrasi sulfat pada air asam tambang, mencapai reduksi hingga 72,03% sekaligus meningkatkan nilai pH dari 3,4 menjadi 6,9. Demikian pula, kemampuannya dalam mereduksi konsentrasi logam berat Cd mencapai 80,16%, melampaui pengolahan yang hanya menggunakan biochar (55,46%) atau sedimen saja (65,83%).

Pemanfaatan agen biologis seperti bakteri pereduksi sulfat (BPS) mampu untuk mereduksi sulfat dan logam berat (Fahrudin *et al.*, 2021). Bakteri tersebut dapat kita jumpai dalam sedimen *wetland* (Fahrudin *et al.*, 2021). Penghilangan Cr (VI) pada cw didorong oleh mikroba yang berkontribusi sebanyak 4-20% (Kumar *et al.*, 2020). Biochar juga memiliki kemampuan adsorben logam berat.

Biochar adalah karbon aktif terbuat melalui proses pirolisis, memiliki karakteristik yaitu berserbuk halus dan berpori. Biochar terbuat dari material biomasa sisa -sisa limbah pertanian seperti sekam padi, ampas tebu, kayu dari hutan, tempurung kelapa dan biomassa lainnya dari limbah pertanian (Ighalo *et al.*, 2022; Du *et al.*, 2022). Limbah kopi seperti lapisan kulit luar (*eksokarp*), lapisan daging (*mesokarp*) dan lapisan kulit tanduk (*endokarp*) merupakan limbah pertanian yang melimpah terdapat di Kabupaten Toraja Utara yang belum dimanfaatkan, limbah kopi ini mengandung beberapa senyawa organik, seperti kafein sebanyak 11.15 mg pada kopi yang memiliki tingkat kematangan setengah tua, tanin, dan asam klorogenat, yang dapat mencemari lingkungan jika tidak diolah dengan benar (Latunra *et al.*, 2021, Kang *et al.*, 2022).

Oleh karena itu, perlu dilakukan daur ulang limbah kopi, yang tidak hanya melindungi lingkungan tetapi juga dapat mewujudkan potensi efisiensi energinya. Limbah kopi mengandung sejumlah besar selulosa 30%, lignin 17,4% dan hemiselulosa 22,5%, polifenol, karbohidrat, protein, dan berbagai komponen lain yang dapat diubah menjadi produk bernilai seperti biochar. Dalam beberapa tahun terakhir, beberapa penelitian juga menemukan bahwa limbah kopi memiliki kinerja penyerapan yang baik untuk menghilangkan polutan organik dan anorganik dalam air limbah, sehingga dapat digunakan sebagai adsorben dalam pengolahan air limbah (Kang *et al.*, 2022, I. Neme *et al* 2022., Nguyen *et al.*, 2023).

Menurut Yin *et al.* (2022) aplikasi biochar akan lebih efektif karena selain mendukung bakteri pereduksi sulfat membentuk sel imobile dalam proses reduksi sulfat, juga akan memaksimalkan adsorben logam berat pada ligand karbon aktif. Disamping itu, biochar tersusun dari cincin karbon aromatis lebih stabil di dalam air, memiliki kemampuan menaikkan pH dan menyediakan unsur hara bagi pertumbuhan bakteri (Lu *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2022; Xiang *et al.*, 2023). Untuk meningkatkan reduksi logam berat dan reduksi sulfat maka dilakukan penggabungan kedua mekanisme adsorben oleh biochar dan reduksi oleh bakteri pereduksi sulfat yang bersumber dari sedimen *wetland* (Soda and Nguyen, 2023).

Pada penelitian ini dilakukan eksperimen dengan pengintegrasian metode *constructed wetland* dalam skala laboratorium yang diintegrasikan dengan biochar limbah kopi dan sedimen mangrove untuk menurunkan kadar sulfat, Cr dan Ni dan meningkatkan pH pada limbah cair pertambangan nikel. Dilakukan karakterisasi terhadap biochar limbah kopi untuk mengetahui sifat fisika dan kimia dari biochar limbah kopi guna mendukung proses adsorpsi, seperti analisis gugus asam dan basa, FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) untuk mengetahui gugus fungsi pada permukaan biochar limbah kopi, analisis SEM (*Scanning Electron Microscope*) untuk mengetahui terbentuknya pori pada permukaan biochar limbah kopi, kemudian dilakukan Analisis EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) dilakukan pada sampel untuk menentukan komposisi unsur pada biochar dari limbah kopi. Penelitian ini dilakukan dengan beberapa perlakuan untuk melihat kemampuan biochar limbah kopi dan sedimen mangrove dengan menggunakan metode *constructed wetland* skala laboratorium pada penurunan konsentrasi sulfat, logam Cr dan Ni pada limbah cair pertambangan nikel.

1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan yang dikaji pada penelitian ini yaitu:

1. Bagaimana karakteristik fisika dan kimia karbon aktif dari biochar limbah kopi?
2. Bagaimana pengaruh perlakuan biochar limbah kopi dalam *constructed wetland* terhadap efektifitas reduksi logam berat Cr dan Ni pada limbah cair pertambangan nikel?
3. Bagaimana pengaruh perlakuan biochar dalam *constructed wetland* terhadap pertumbuhan mikroba total, efektifitas penurunan konsentrasi sulfat dan peningkatan pH dalam limbah cair pertambangan nikel?

1.3 Tujuan Penelitian

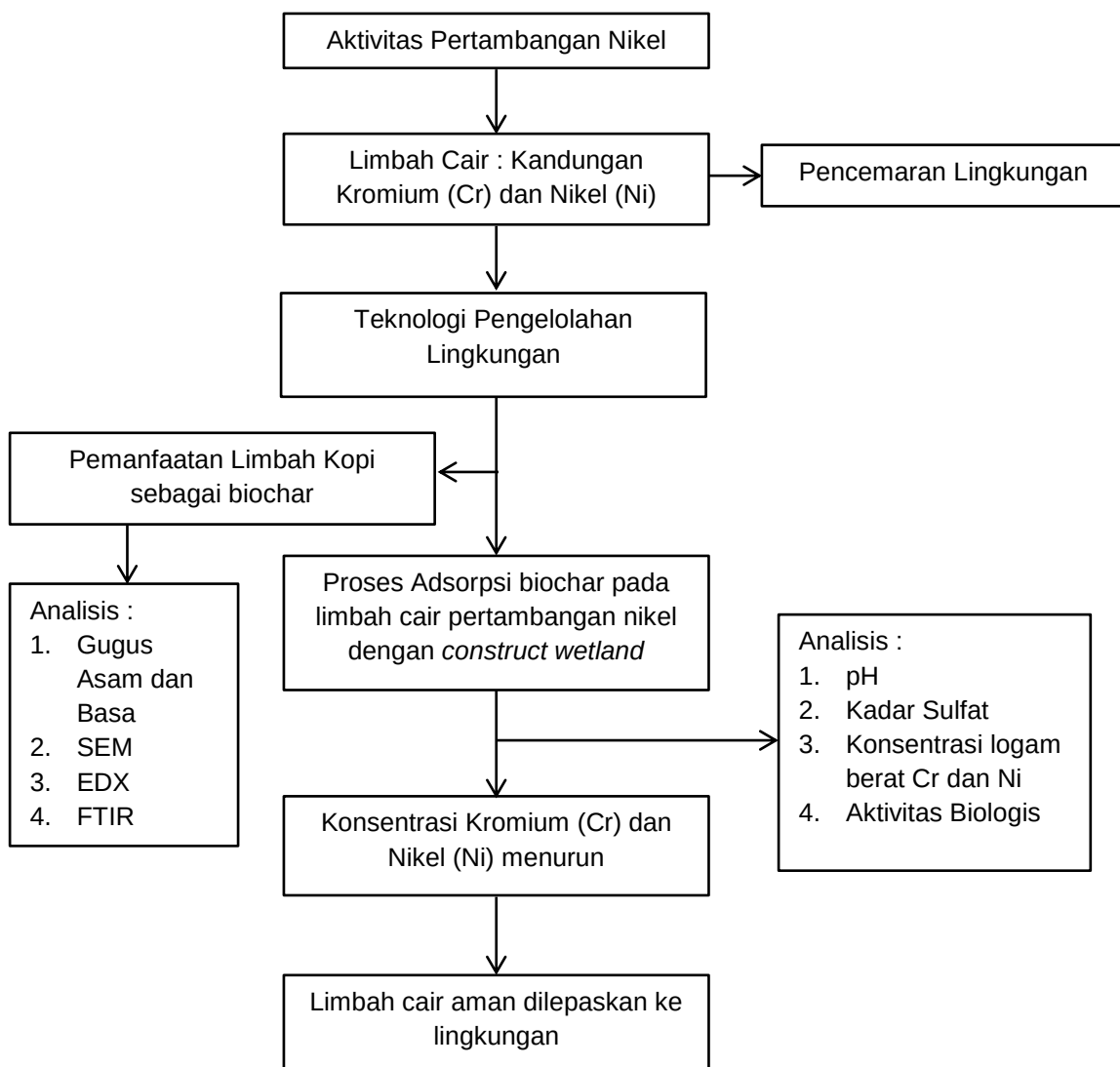
Tujuan penelitian adalah:

1. Menganalisis karakteristik fisik dan kimia karbon aktif dari biochar limbah kopi melalui analisis asam basa, SEM, EDX, dan FTIR
2. Menganalisis pengaruh perlakuan biochar dalam *constructed wetland* terhadap efektifitas reduksi logam berat Cr dan Ni
3. Menganalisis pengaruh perlakuan biochar dalam *constructed wetland* terhadap pertumbuhan mikroba total, efektifitas penurunan konsentrasi sulfat dan peningkatan pH dalam limbah cair pertambangan nikel.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini diharapkan dapat menjadi sumber informasi dalam pengembangan ilmu pengetahuan, terutama memberikan informasi ilmiah mengenai pemanfaatan limbah kopi serta mengetahui karakteristik fisika dan kimia karbon aktif dari biochar limbah kopi, pertumbuhan mikroba total pada perlakuan *constructed wetland* pengolahan limbah cair pertambangan nikel, pengaruhnya terhadap efektifitas reduksi logam berat Cr dan Ni dan efektifitas penurunan konsentrasi sulfat dan peningkatan pH dalam limbah cair pertambangan nikel yang diharapkan kedepannya dapat digunakan sebagai alternatif untuk mengolah limbah cair pertambangan nikel dengan memanfaatkan limbah kopi dengan biaya yang relative murah.

1.5 Kerangka Berpikir



Gambar 1. Kerangka Pikir Penelitian

BAB II

METODE PENELITIAN

2.1 Rancangan Penelitian

Penelitian ini merupakan penelitian kuantitatif untuk mengetahui kemampuan adsorpsi biochar limbah kopi dalam menyerap ion Kromium (Cr) dan Nikel (Ni) serta pengaruhnya pada parameter lingkungan yaitu pH, kandungan sulfat, dan total mikroba pada limbah cair pertambangan nikel.

2.2 Jenis Penelitian

Jenis penelitian yang dilakukan adalah menggunakan metode eksperimen dengan maksud melihat kemampuan adsorpsi biochar limbah kopi dalam *constructed wetland* terhadap efektifitas reduksi logam berat Cr dan Ni pada limbah cair pertambangan nikel.

2.3 Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan pada bulan Februari – Juni 2025 dengan proses pengambilan sampel limbah kopi dilakukan di Kecamatan Sesean Suloara, Kabupaten Toraja Utara dan pengambilan sedimen dilakukan di Desa Muladimeng, Kecamatan Ponrang, Kabupaten Luwu. Proses Karbonisasi dilakukan di Laboratorium Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, pengujian aktifitas mikroba, pH dan pembuatan limbah *artificial* dilakukan di Laboratorium Mikrobiologi Departemen Biologi dan pengujian sampel dilakukan di Laboratorium Kimia Departemen Kimia Universitas Hasanuddin dan Balai Besar Laboratorium Kesehatan Masyarakat Makassar, Kemudian analisis SEM dan EDX dilakukan di Laboratorium Departemen Teknik Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS).

2.4 Bahan Penelitian

Bahan meliputi sebagai beriku yaitu limbah kopi, sedimen *wetland*, media nutrient agar sebagai media tumbuh mikroba, bahan – bahan kimia yang diperlukan untuk analisis kimiawi seperti Alkohol 70%, H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_3 , $\text{Ni}(\text{SO}_4)$, K_2CrO_4 dan akuades.

2.5 Alat

Alat- alat yang digunakan pada penelitian ini adalah cawan petri, tabung reaksi, erlenmeyer, gelas kimia, gelas ukur, rak tabung reaksi, spoit, corong, labu semprot, mikropipet (Thermo), cling, enkas, oven, incubator, outoklaaf (Ammerican), dan spektrofotometer Serapan Atom (SSA) *Buck Scientific* model 205 VPG, Mikroskop Elektron, pH meter, spektrofotometer FTIR.

2.6 Metode Penelitian

2.6.1 Sterilisasi Alat

Alat-alat yang akan digunakan disterilkan terlebih dahulu media, akuades, tabung reaksi dan tip mikropipet dilakukan dengan teknik disterilisasi basah menggunakan autoklaf pada suhu 121°C dengan tekanan 2 atm selama 15 menit. Cawan petri disterilkan dengan teknik panas kering menggunakan oven dengan suhu 180°C selama 2 jam.

2.6.2 Pengambilan Sampel

a. Limbah kopi

Limbah kopi di ambil di salah satu kebun kopi di Kabupaten Toraja Utara, bagian limbah kopi yang digunakan ialah lapisan kulit luar (*eksokarp*), lapisan daging (*mesokarp*) dan lapisan kulit tanduk (*endocarp*) sebanyak 1000 gr, yang di simpan pada wadah plastik.

b. Sedimen Mangrove

Sedimen mangrove diambil pada celupan 5-10 cm sebanyak 1500 gr kemudian diletakkan pada wadah plastik, lalu disimpan di lemari pendingin dengan suhu 2°C.

2.6.3 Pembuatan Air Limbah Artifisial Pertambangan Nikel

Akuades sebanyak 10L di tambahkan H_2SO_4 hingga pH mencapai 2-3, kemudian melarutkan $Ni(SO_4)$ sebanyak 2,23 gr sebagai sumber cemaran Ni dan K_2CrO_4 sebanyak 1,86 gr sebagai sumber cemaran Cr.

2.6.4 Preparasi Sampel

Sampel limbah kopi dicuci dengan air bersih dan dikeringkan di bawah sinar matahari hingga kering.

2.6.5 Karbonisasi

Sebanyak 1000 gram limbah kopi kemudian dimasukkan ke dalam cawan porselin lalu dipanaskan dalam tanur pada temperatur 450°C selama 1 jam. Proses ini akan menghasilkan karbon limbah kopi. Setelah karbonisasi, Limbah kopi yang dihasilkan kemudian didinginkan, dihaluskan, lalu diayak dengan ukuran 80 mesh atau 177 μm .

2.6.6 Akitivasi

Biochar dari limbah kopi yang telah digerus dengan ukuran 80 mesh. Selanjutnya dilakukan pengaktifan secara kimia merendam dalam larutan aktivator asam fosfat (H_3PO_4) kemudian didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang kemudian dibilas kembali menggunakan aquades dan disaring menggunakan corong *Buchner*. Endapan arang dicuci dengan akuades secara berulang sampai pH pada filtrat mendekati netral dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu $\pm 110^\circ C$ selama 3 jam. Karbon aktif dari limbah kopi sebagai biochar siap untuk digunakan pada perlakuan.

2.6.7 Karakterisasi Biochar Limbah Kopi

1). Analisis Scanning Electron Microscope (SEM)

Sampel biochar dari limbah kulit kopi dilakukan uji karakterisasi sifat fisika pada karbon aktifnya menggunakan *scanning electron microscope* (SEM) pada pembesaran 1000x, 2000x, 5000x dan 10000x. Hal ini untuk mengetahui morfologi permukaan pada karbon aktif dengan melihat distribusi dan karakterisasi porinya.

2). Analisis Energy Dispersive X-ray (EDX)

Analisis *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) dilakukan untuk menentukan komposisi unsur pada biochar limbah kopi. Analisis ini berdasarkan berkas elektron primer berinteraksi dengan sampel biochar, hal itu dapat menyebabkan atom-atom dalam sampel memancarkan sinar-X karakteristik. Hasil EDX menunjukkan bahwa komposisi unsur – unsur yang terkandung dalam biochar limbah kopi.

3). Penentuan Gugus Fungsi Biochar Metode FTIR

Analisis *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)* dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi pada permukaan biochar karbon aktif dari limbah kopi. Hasil FTIR didapatkan berupa spektrum gugus fungsi yang diperoleh sebagai dasar dari analisis. Sampel biochar limbah kopi dikeringkan sampai konstan, kemudian dicampurkan dengan kristal KBr (kalium bromida) dan digerus hingga homogen. Selanjutnya campuran tersebut dicetak membentuk plat tipis, lalu dimasukkan dalam FTIR.

4). Analisis Gugus Asam dan Basa

Analisis gugus asam dan basa pada permukaan karbon aktif biochar dari limbah kopi dilakukan dengan metode titrasi Boehm, analisis gugus asam dengan merendam 0,5 gram biochar limbah kopi menggunakan analit NaHCO_3 0,5 N, Na_2CO_3 0,5 N dan NaOH 0,5 N masing-masing sebanyak 50 mL. Didiamkan selama 24 jam dan disaring. Analit tersebut di titrasi menggunakan HCl 0,5 N yang telah distandarisasi dengan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Analisis gugus basa dilakukan dengan merendam 0,5 gram biochar menggunakan analit NaOH 0,5 N sebanyak 50 mL. Didiamkan selama 24 jam dan disaring. Analit tersebut di titrasi menggunakan NaOH 0,5 N yang telah distandarisasi dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2.6.8 Perlakuan dan eksperimen

Perlakuan dibuat pada mikrokosmos *constructed wetland (CW)* yang dimodifikasi (Fahrudin et al., 2020) dalam skala laboratorium dengan ukuran diameter 15 cm dan tinggi 35 cm. Mikrokosmos CW diisi dengan 1000 ml air limbah pertambangan nikel. Pengolahan limbah cair pertambangan nikel yang di tambahkan biochar dari limbah kulit kopi selanjutnya dibuat dengan empat perlakuan sebagai berikut:

- P1 = limbah cair pertambangan nikel 1000 ml + sedimen 20% + biochar 3 gr;
- P2 = limbah cair pertambangan nikel 1000 ml + sedimen 20% + biochar 6 gr
- P3 = limbah cair pertambangan nikel 1000 ml + sedimen 20% + biochar 9 gr; dan
- P4 = hanya berisi limbah cair tambang nikel 1000 ml sebagai kontrol.

Setiap perlakuan dibuat duplo dan ditempatkan pada suhu ruangan (27°C). Pengamatan pH, dan total mikroorganisme dilakukan pada hari ke-0, ke-5, ke-10, ke-15, ke-20, ke-25 hingga hari ke-30. Sedangkan pengamatan kandungan sulfat dan kandungan logam berat Ni dan Cr dilakukan pada hari ke-0, ke-15 hingga hari ke-30.

2.6.9 Pengamatan

1) Pengukuran pH

Pengukuran pH menggunakan pH meter, sebelumnya dilakukan kalibrasi menggunakan buffer pada pH 4 dan pH7 kemudian distabilisasi selama 15 menit. Selanjutnya mencelupkan elektroda pH meter ke dalam sampel air asam tambang, ditunggu beberapa saat sampai muncul angka pada skala pH meter yang menunjukkan nilai pH.

2) Penentuan Konsentrasi Sulfat

Konsentrasi sulfat diukur menggunakan metode turbidimetri dengan menambahkan barium klorida (BaCl) pada larutan sampel perlakuan pada limbah cair pertambangan nikel. Larutan tersebut dikocok menggunakan vorteks selama 1 menit

sehingga BaSO_4 membentuk koloid dan larutan menjadi keruh. Absorbance larutan kemudian diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 420 nm.

3) Analisis Konsentrasi Logam Berat Kromium dan Nikel

Analisis logam berat meliputi logam berat Cr dan Ni, terlebih dahulu melakukan tahap destruksi pada sampel. Selanjutnya pengujian dilakukan dengan memindahkan larutan hasil destruksi basah ke dalam gelas ukur 50 mL, kemudian dicuci dengan air bebas logam dan dimasukkan ke dalam gelas ukur. Setelah itu ditambahkan aquades hingga mencapai volume akhir sampel sebanyak 25 mL lalu dihomogenkan. Kemudian larutan disaring dan siap dianalisa kandungan logam berat pada *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS), panjang gelombang tergantung jenis logam berat yang dianalisis.

4) Perhitungan Total Bakteri

Sampel diambil dari perlakuan, dibuat seri pengenceran 1:10 atau (10^{-1}) dengan menambahkan 1 mL suspensi sampel ke dalam 9 mL aquades steril. Sampel sebanyak 1 mL diinokulasikan pada medium nutrient agar dalam cawan petri, kemudian diinkubasi selama 24 jam pada suhu 37°C kemudian di hitung jumlah koloni mikrobaanya.

2.6.10 Analisis Data

Data yang diperoleh dalam hal ini pengukuran kadar sulfat, pengukuran kadar logam Kromium (Cr) dan Nikel (Ni), perubahan pH, dan perhitungan total mikroorganisme ditampilkan dalam bentuk tabel dan grafik dengan menggunakan Microsoft Word Office 2010 serta dibahas secara deskriptif.