



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENYISIHAN MINYAK-AIR-PADATAN DARI LIMBAH MINYAK
PADAT UNIT PROSES HULU DENGAN PROSES OZONASI DAN
DEMULSIFIKASI**

TESIS

IRSHAM VILIA

0906651340

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENYISIHAN MINYAK-AIR-PADATAN DARI LIMBAH MINYAK
PADAT UNIT PROSES HULU DENGAN PROSES OZONASI DAN
DEMULSIFIKASI**

TESIS

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Magister Teknik**

**IRSHAM VILIA
0906651340**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
KEKHUSUSAN PERANCANGAN PRODUK DAN REAKSI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : IRSHAM VILIA

NPM : 0906651340

Tanda Tangan : *Irsham Vilia*

Tanggal : 11 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh:

Nama : Irsham Vilia
NPM : 0906651340
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Tesis : Penyisihan Minyak-Air-Padatan dari Limbah Minyak Padat Unit
Proses Hulu dengan Ozonisasi dan Demulsifikasi

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ing. Misri Gozan, M.Tech

(.....)

Pembimbing : Dr. Ir. Nelson Saksono, MT

(.....)

Penguji : Prof. Dr. Ir. Slamet. MT

(.....)

Penguji : Kamarza Mulia, PhD

(.....)

Penguji : Ir. Dijan Supramono, MSc

(.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 11 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan makalah penelitian seminar ini. Penulisan makalah penelitian seminar ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan hingga penyusunan tesis ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Dr. Ing. Misri Gozan, M.Tech dan Dr. Ir. Nelson Saksono, MT., selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini;
- (2) Ir. Mahmud Sudibandriyo, MSc., PhD., selaku pembimbing akademik (PA) yang telah memberikan nasehat dan semangat kepada saya untuk terus maju dan berjuang dalam meraih gelar Magister Teknik ini;
- (3) Manda Suci dan Dzaka yang telah memberikan dukungan moral dan tenaga dalam penyelesaian thesis ini
- (4) Pak Sjamsul, Bu Nur, Rany, Rahma dan Izzha yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral.
- (5) Teman – teman di TS Laboratory Duri yang telah meminjamkan laboratorium untuk tempat penulis bekerja
- (6) Sahabat seperjuangan saya di S2 Teknik Kimia UI angkatan 2009 & 2010

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 11 Juni 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai civitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Irsham Vilia
NPM : 0906651340
Program Studi : Magister Teknik Nimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

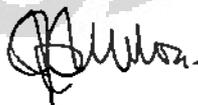
Penyisihan Minyak-Air-Padatan dari Limbah Minyak Padat Unit Proses Hulu dengan Proses Ozonasi dan Demulsifikasi

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 11 Juli 2012

Yang menyatakan



(Irsham Vilia)

ABSTRAK

Nama : Irsham Vilia
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Teknologi pemisahan minyak-air-padatan dari limbah minyak padat unit proses hulu.

Riset ini melakukan pengolahan dengan menggunakan proses ozonasi dan demulsifikasi dengan harapan memperoleh kembali sisa-sisa minyak yang terperangkap dalam lumpur. Setelah dilakukan pengujian *bottle test* didapatkan hasil antara lain: perolehan minyak 9 %, laju sentrifugasi 2761 rpm, waktu optimum 2 jam, suhu optimum 60⁰C, dosis optimum 10000 ppm, hasil TPH air 169,9 mg/L dan hasil TPH lumpur 16,47 %. Hasil ozonasi lumpur dengan lumpur tidak diozonasi ditemukan banyak senyawa hidrokarbon yang terdegradasi, hal ini dapat terlihat dari perbedaan peak *fingerprint* gas kromatografi untuk masing-masing sampel. Air dari proses ini dapat dimasukkan ke fasilitas produksi untuk pengolahan lebih lanjut. Sedangkan untuk lumpur minyak harus diulang kembali dengan demulsifikasi dan ozonasi hingga didapat TPH lumpur menjadi 1 %.

Kata kunci : ozonasi, demulsifikasi, industry hulu minyak dan limbah minyak padat.

ABSTRACT

Name : Irsham Vilia
Program Studi : Chemical Engineering
Judul : Separation process oil-water-sludge from oil sludge upstream process.

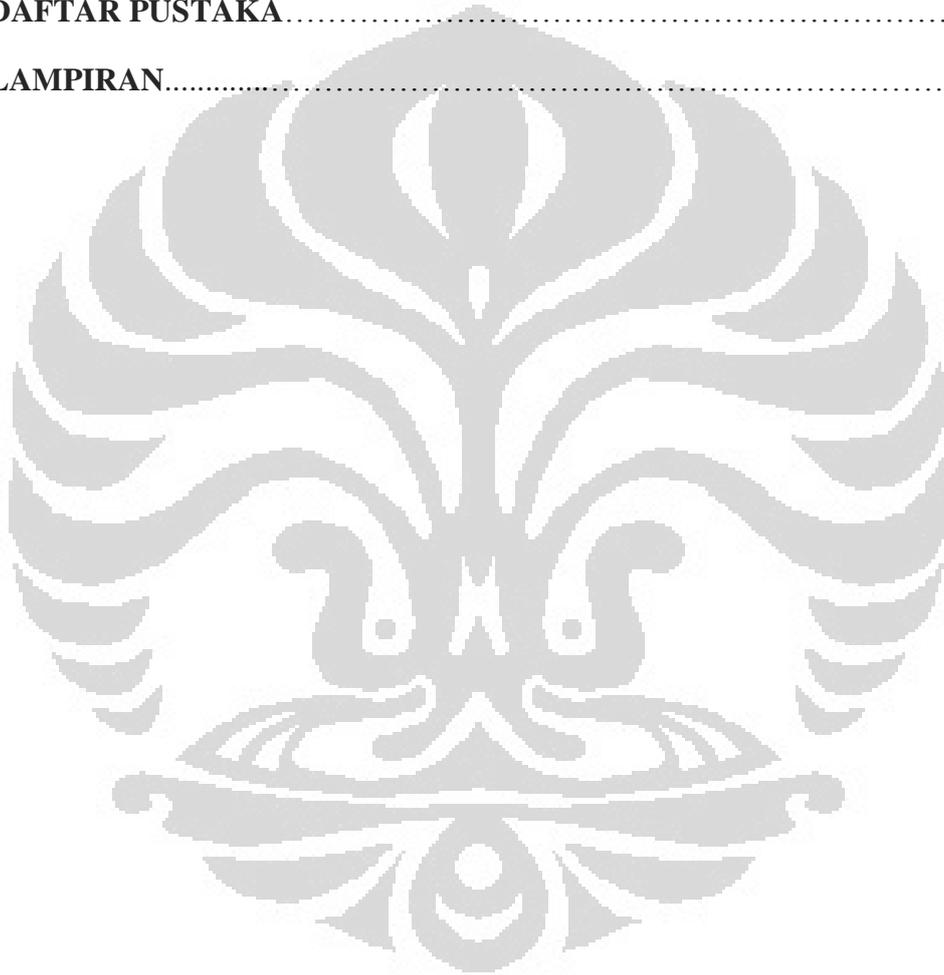
This research will try to recover the oil with ozonation and demulsification which purpose to recover oil traps in sludge . Bottle test result are: oil recovery 9 %, centrifuge velocity 2761 rpm, settling time 2 hours, optimum temperature 60⁰ C, optimum dosage 10000 ppm, water TPH 169,9 mg/L and sludge 16,47%. Qualitative test result to ozonized sludge show degraded hydrocarbon, it can be looked on the difference peak from gas chromatography finger print for each sample. Water from this process can be follow up to production facility. Oil sludge should be reprocess again with demulsifier and ozonator treatment until TPH sludge become 1 %.

Keyword : ozonation, demulsification, oil industry upstream process and oil sludge.

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	ii
KATA PENGANTAR.....	iii
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	iv
ABSTRAK.....	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL	ix
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1. LATAR BELAKANG	1
1.2. RUMUSAN MASALAH	2
1.3. TUJUAN PENELITIAN	2
1.4. BATASAN MASALAH	3
1.5. SISTEMATIKA PENELITIAN	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. LIMBAH MINYAK PADAT	5
2.2. OZON	7
2.3. PEMBENTUKAN OZON	9
2.4. OZONATOR UNTUK PENGOLAHAN LIMBAH MINYAK.....	14
2.5. DEMULSIFIER.....	15
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN.....	18
3.1. METODE DAN PELAKSANAAN PENELITIAN	18
3.2. PERALATAN PENELITIAN	20
3.3. BAHAN PENELITIAN	20
3.4. PROSEDUR PENELITIAN	21
3.5. PENGOLAHAN DAN HASIL ANALISA DATA.....	24
3.6. CARA PENAFSIRAN DAN PENYIMPULAN HASIL PENELITIAN..	26
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	30
4.1. BOTTLE TEST.....	30

4.2. UJI OZONATOR.....	36
4.3. PEREAKSIAN DENGAN OZONATOR	36
4.4. PERHITUNGAN TPH AIR DAN LUMPUR.....	38
4.5. UJI <i>FINGERPRINT</i> KROMATOGRAFI GAS.....	43
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	47
5.1. KESIMPULAN.....	47
5.2. SARAN	47
DAFTAR PUSTAKA	48
LAMPIRAN	52



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Skema proses pemisahan minyak dari sumur.....	5
Gambar 2.2. Struktur Ozon	8
Gambar 2.3. Pembentukan ozon dengan metoda pelepasan korona	10
Gambar 2.4. Pembentukan Ozon dengan lampu UV	11
Gambar 2.5. Skema pembentukan ozon dengan metode elektrolisis	12
Gambar 2.6. Senyawa Surfaktan	16
Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian	19
Gambar 3.2. Skema pereaksian ozon dengan sampel.....	22
Gambar 3.3. Skema alat pengukuran kadar ozon	23
Gambar 4.1. Perolehan Minyak Hasil Centrifuge	31
Gambar 4.2. Perolehan Minyak dengan variasi waktu	32
Gambar 4.3. Perolehan minyak dengan variasi demulsifier.....	33
Gambar 4.4. Nilai tegangan permukaan terhaap konsentrasi surfaktan.....	34
Gambar 4.5. Pereaksian ozon dengan air	36
Gambar 4.6. Pereaksian ozon dengan lumpur	37
Gambar 4.7. Grafik kurva kalibrasi DR 3900	39
Gambar 4.8. Penurunan TPH air akibat degradasi oleh ozon	40
Gambar 4.9. Warna air sebelum dan sesudah direaksikan dengan ozon	41
Gambar 4.10. Penurunan TPH lumpur setelah pereaksian dengan ozon.....	42
Gambar 4.11. komposisi minyak setelah dianalisa kromatografi gas.....	43
Gambar 4.12. Hasil fingerprint lumpur sebelum dan sesudah diozonasi.....	45

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Sifat fisika ozon.....	7
Tabel 2.2. Kelarutan ozon dalam air	8
Tabel 3.1. Alat yang digunakan dalam penelitian	20
Tabel 3.2. Putaran optimum centrifuge untuk pemisahan minyak	26
Tabel 3.3. Konsentrasi demulsifier, waktu tunggu dan suhu optimum untuk pemisahan minyak	26
Tabel 3.4. Nilai TPH Lumpur dari masing-masing variable pada tabel 3.3	27
Tabel 3.5. Nilai TPH Air dari masing-masing variable pada tabel 3.3.....	28
Tabel 3.6. Tabel untuk titrasi iodometri penentuan produksi ozon	29
Tabel 4.1. Tingkat putaran centrifuge.....	31
Tabel 4.2. Laju degradasi TPH air oleh ozon.....	41
Tabel 4.3. Laju degradasi TPH lumpur oleh ozon.....	42
Tabel 4.4. Efisiensi Laju degradasi TPH air dan lumpur oleh ozon.....	43
Tabel 4.5. Komposisi hidrokarbon minyak yang terbentuk	44
Tabel 4.6. Perbandingan komposisi hidrokarbon lumpur sebelum dan sesudah diozonasi.....	46

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang Masalah.

Minyak bumi dan hasil turunannya dibuat untuk memenuhi kebutuhan manusia yang menghasilkan ribuan produk yang kita gunakan setiap hari telah menjadi sumber utama pencemaran lingkungan. Tumpahan minyak meracuni banyak spesies tanaman, hewan dan manusia di lingkungan. Dengan demikian, polusi minyak bumi ini merupakan masalah lingkungan yang harus terpecahkan (Plohl et al., 2002).

Lumpur minyak dalam jumlah besar dihasilkan selama pembersihan tangki, penyimpanan minyak mentah, pemeliharaan fasilitas yang terkait dan kegiatan pengolahan sebelum penjualan minyak mentah ke terminal laut. Pembuangan lumpur minyak yang mengandung zat beracun seperti hidrokarbon aromatik (benzena, toluena, etil benzena dan xylene), hidrokarbon poli-aromatik (Swoboda-Colberg, 1995) dan total kandungan hidrokarbon yang tinggi (Ayotamuno et al, 2007.) tanpa pengolahan yang memadai dapat menjadi pencemar terhadap lingkungan khususnya terhadap tanah.

Lumpur ini biasanya mengandung bahan yang tidak diinginkan seperti senyawa organik, anorganik dan zat beracun yang disebabkan penyakit patogen dari mikroorganisme. Pengolahan yang telah dilakukan selama ini adalah dengan penguburan di dalam tanah, bioremediasi dan pembakaran (Werther J-Ogada T, 1999).

Proses pembuangan lumpur limbah minyak umumnya dengan penimbunan tanah, bioremediasi tanah dan insinerasi. Pembuangan dengan penimbunan limbah masih merupakan alternatif yang paling sering dipilih untuk lumpur minyak di Eropa. Pembuangan metode ini membutuhkan banyak lahan dan tanah harus diisolasi secara memadai untuk mencegah pencucian senyawa beracun pada tanah akibat hujan. Aplikasi bioremediasi dengan pupuk dan bakteri dapat mengakibatkan akumulasi polutan berupa logam beracun. Metode lain dengan pembakaran lumpur minyak telah diperkenalkan untuk menggantikan metode penimbunan dan bioremediasi. Namun metode tersebut memiliki keterbatasan berupa kekhawatiran proses pembakaran dapat melepaskan gas beracun yang

menguap ke lingkungan. Uap senyawa organik (VOC) yang lebih beracun dapat dibentuk dan dilepaskan. Logam berat beracun juga tidak dapat dihilangkan selama proses pembakaran dan akan terakumulasi sebagai partikulat padat di daerah pembakaran (Dominguez et.al 2005)

Sebagaimana ditunjukkan di atas, semua proses pengolahan tanah terkontaminasi memiliki keterbatasan secara teknis, ekonomi dan lingkungan. Sebuah proses baru untuk mengolah tanah yang terkontaminasi (tanah yang terkontaminasi dengan minyak bumi, minyak, bensin, solar, benzena, toluena, senyawa organo-klorin, merkuri dll) atau endapan minyak bumi dengan menggunakan sistem ozonasi secara bersih dan efisien seperti ditunjukkan di penelitian ini.

Ozonisasi merupakan suatu proses oksidasi lanjutan. Ozon (O_3) adalah salah satu teknologi alternatif yang berfokus pada pencapaian oksidasi melalui reaksi kimia. Karena ozon sangat reaktif maka dapat mengoksidasi senyawa non-biodegradable seperti mineral hidrokarbon. Secara umum proses oksidasi lanjutan biasanya telah digunakan untuk pengurai bahan organik, warna dan desinfektan. Sedangkan untuk pengolahan minyak / emulsi air belum dipelajari secara mendalam. Sebagai contoh, hidrokarbon aromatik sepenuhnya terurai dengan waktu oksidasi lebih lama dibanding hidrokarbon alifatik lainnya seperti dodekan (Kornmuller, et al, 1997; Bower, et al, 1993.). Sebuah emulsi minyak dapat dicirikan sebagai senyawa hidrokarbon. Penerapan oksidasi lanjutan dapat menjadi pilihan layak untuk pendegradasian minyak / emulsi air (Suthi, 2001).

1.2. Perumusan Masalah

Dari latar belakang tersebut di atas dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Perlunya inovasi baru untuk pengolahan limbah minyak padat dengan teknologi ozon dan demulsifier.
2. Menguji efektifitas teknologi ozon dan demulsifier dalam menguraikan senyawa organik atau dapat mengolah kembali minyak yang ada.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan teknologi ozon dan demulsifer untuk pengolahan limbah lumpur minyak (sludge) dalam skala

produksi yang terukur sebagai salah satu alternatif dalam memecahkan masalah limbah yang dihasilkan oleh industri perminyakan di Indonesia.

Hipotesa dari penelitian ini adalah lumpur minyak yang ada masih bisa diperoleh kembali dan sisa hasil pengolahan air dan lumpur limbah minyak padat dapat diolah dengan menggunakan teknologi ozon.

1.4. Batasan Masalah.

Batasan dari penelitian ini adalah

1. Proses pemisahan limbah minyak padat dengan demulsifier dibantu dengan penggunaan ozonator dan di Departemen Teknik Kimia UI
2. Mengukur TPH air dan lumpur sebelum dan sesudah pengolahan.
3. Mencapai TPH untuk air dan lumpur yang bisa dibuang sesuai regulasi pemerintah.
4. Finger print minyak yang dihasilkan dengan menggunakan gas kromatografi.

1.5. SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan terdiri dari:

BAB I: PENDAHULUAN

Bab ini menjelaskan latar belakang masalah, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tinjauan pustaka tentang limbah padat, ozon, pembentukan ozon, ozonator untuk pengolahan limbah minyak dan demulsifier.

BAB III: METODE PENELITIAN

Bab ini berisi tentang metode pelaksanaan penelitian, peralatan dan bahan yang digunakan dalam penelitian, prosedur penelitian, parameter penelitian, pengolahan dan analisis data dan cara penyimpulan serta penafsiran hasil penelitian.

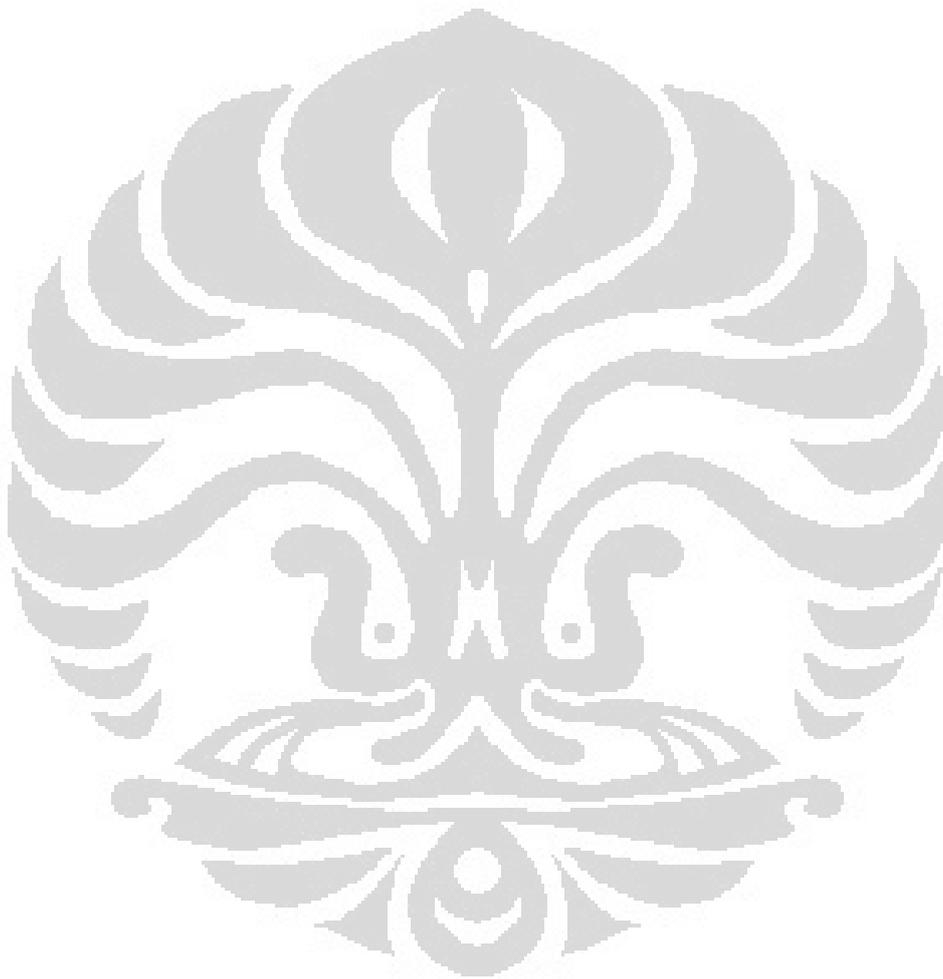
BAB IV: HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi beberapa hasil analisa yang berkaitan dengan hasil tersebut meliputi hasil optimasi *bottle test*, pengujian produktifitas ozon, pereaksian

ozon dengan lumpur dan air, *fingerprint* untuk minyak hasil perolehan dan lumpur hasil pereaksian ozon.

BAB V: KESIMPULAN DAN SARAN

Bab ini berisi tentang kesimpulan dari hasil penelitian ini, serta saran-saran untuk pengembangannya.



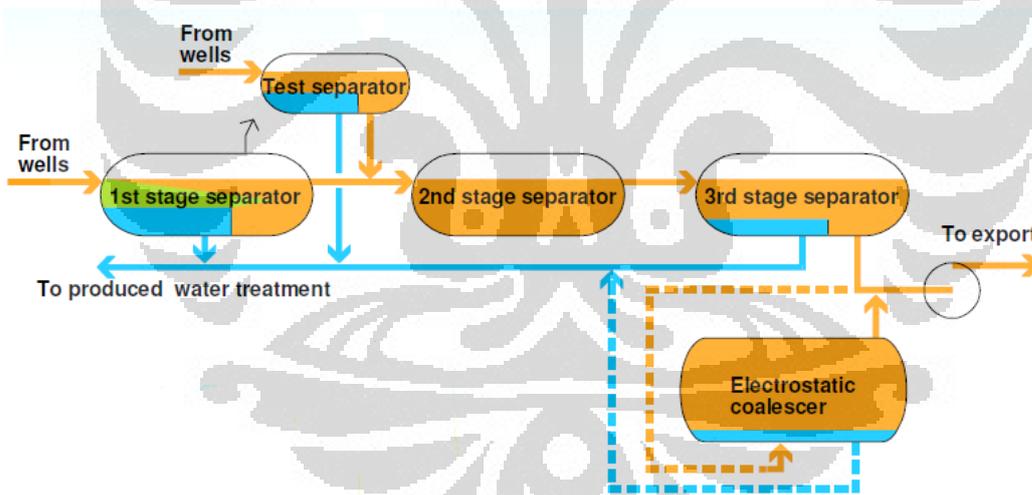
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 LIMBAH MINYAK PADAT.

Pencemaran lingkungan oleh minyak bumi dan turunannya adalah masalah serius di seluruh dunia. Jumlah yang besar dari hidrokarbon telah dibuang ke dalam air dan tanah sebagai akibat dari kebocoran pipa, kecelakaan transportasi dan pecah tangki penyimpanan. Selain dari kontaminasi ekosistem akibat kecelakaan, sejumlah besar lumpur berminyak yang dihasilkan dalam pemisahan air-minyak di ladang minyak dan akumulasi limbah minyak mentah dari tangki penyimpanan juga menyebabkan masalah pada lingkungan (Mrayyan-Battikhi 2005).

Limbah minyak bumi berupa lumpur berminyak atau oil sludge merupakan salah satu limbah yang berasal dari hasil samping kegiatan industri migas. Secara umum proses pemisahan minyak dari sumur adalah sebagai berikut.



Gambar 2.1. Skema proses pemisahan minyak dari sumur (Sumber : Clariant)

Lumpur berminyak terdiri dari minyak, air, abu, karat tangki, pasir dan bahan-bahan lainnya. Kandungan senyawa hidrokarbon dalam lumpur berminyak seperti benzena, toluena, etilbenzena, xylene dan logam-logam berat berpotensi karsinogenik (Syafrizal et al, 2010).

Pengolahan minyak mentah (crude oil) sangat membutuhkan energi yang merupakan bahan baku sumber daya alam sangat berpotensi terjadinya kerusakan/pencemaran lingkungan, disamping melalui proses fisik dan kimia dalam pengolahan bahan baku cenderung menghasilkan polusi seperti : partikel, gas karbon monoksida (CO), gas karbon dioksida (CO₂), gas belerang oksida (SO₂), dan uap air. Sesuai dengan jenis produksinya, maka kilang minyak tidak dapat lepas dari masalah limbah dan polusi yang timbul terutama pada lingkungan yaitu pencemaran air, tanah, dan udara.(Peter et al., 1989; Setiani, 2005).

Salah satu dampak negatif dari kilang minyak adalah timbulnya pencemaran lingkungan oleh limbah yang berbentuk gas, padatan atau cairan yang timbul pada proses dan hasil pengolahan minyak tersebut. Limbah ini akan mencemari daerah kilang minyak dan lingkungannya, sehingga pekerja maupun masyarakat disekitar kilang minyak dapat terpapar oleh limbah. Limbah gas, padat maupun cair dapat berpengaruh terhadap lingkungan dan kesehatan manusia bila tidak ditangani dengan baik dan benar (Susilo, 2006)

Kegiatan usaha minyak bumi mempunyai peranan penting dalam pertumbuhan ekonomi nasional. Minyak bumi merupakan komoditas ekspor utama Indonesia yang digunakan sebagai sumber bahan bakar dan bahan mentah bagi industri petrokimia. Kegiatan eksploitasi yang meliputi pengeboran dan penyelesaian sumur, pembangunan sarana pengangkutan, penyimpanan, dan pengolahan untuk pemisahan dan pemurnian minyak bumi sering mengakibatkan terjadinya pencemaran minyak pada lahan-lahan di area sekitar aktivitas tersebut berlangsung. Minyak pencemar tersebut mengandung hidrokarbon bercampur dengan air dan bahan-bahan anorganik maupun organik yang terkandung di dalam tanah. Undang-undang No 22 tahun 2001 tentang Minyak dan Gas Bumi mensyaratkan pengelolaan lingkungan hidup, yakni pencegahan dan penanggulangan pencemaran serta pemulihan atas terjadinya kerusakan lingkungan hidup sebagai akibat kegiatan pertambangan, bagi badan usaha yang menjalankan usaha di bidang eksploitasi minyak bumi (Priyambada, 2006).

Limbah lumpur minyak bumi merupakan limbah akhir dari serangkaian proses dalam industri proses pemisahan minyak bumi. Kegiatan operasinya dimulai dari eksplorasi, produksi (pengolahan sampai pemurnian) sampai

penimbunan dan berpotensi menghasilkan limbah berupa lumpur minyak bumi (*oily sludge*) (Rossiana et al., 2007).

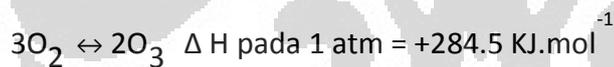
2.2 OZON

Ozon O₃ adalah bentuk oksigen triatom. Dalam kondisi normal ozon tidak stabil dan cepat didekomposisi ke gas oksigen lebih stabil, O₂. Karena ozon tidak stabil dan tidak dapat maka harus direaksikan langsung pada titik aplikasi. Ozon di alam terdapat pada bagian atas dan bawah dari lapisan stratosfer yang melindungi bumi dari radiasi berlebihan oleh ultraviolet.

Secara sederhana, ozon dapat dihasilkan dengan melewati oksigen, atau udara yang mengandung oksigen, melalui daerah memiliki debit listrik atau percikan. Bau udara segar setelah setelah guntur dan badai petir disebabkan oleh ozon dibentuk oleh petir melewati atmosfer.

2.2.1 Sifat Fisika dan Kimia Ozon.

Ozon adalah gas iritasi, biru pucat, lebih berat daripada udara, sangat reaktif dan tidak stabil. Pembentukan ozon dengan proses endoterm. Ozon secara termodinamika tidak stabil dan langsung terkonversi kembali menjadi oksigen seperti ditunjukkan dalam persamaan berikut



Sifat fisika ozon diberikan pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Sifat fisika ozon (MSDS Ozon)

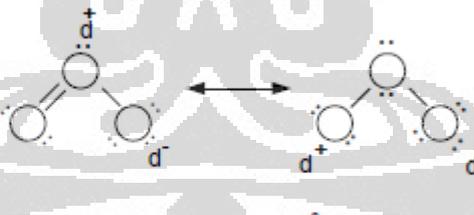
No	Karakteristik	Nilai
1	Berat Molekul	48 gr/mol
2	Tekanan Kritis	5460 kPa
3	Temperatur Kritis	-12,10 °C
4	Densitas (0 °C dan 1 atm)	2,143 kg/m ³
5	Densitas relatif (di udara)	1,667 kg/m ³
6	Titik didih	-111,9 °C
7	Titik leleh	-192,5 °C

Meskipun ozon larut dalam air, ozon sangat tidak stabil dalam air dan bereaksi dengan air. Kelarutan ozon dalam air pada temperatur yang berbeda diberikan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2. Kelarutan ozon dalam air (Sumanaweera, 2004)

Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Kelarutan (kg/m^3)
0	1.09
10	0.78
20	0.57
30	0.40
40	0.27
50	0.19
60	0.14

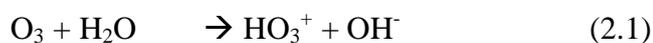
Ozon tidak bisa disimpan dan diangkut, sehingga harus diproduksi 'in situ'. Ozon bersifat racun dan mudah meledak bahkan pada konsentrasi rendah. Ozon larut dalam air sekitar 14 kali. Molekul Ozon dianggap memiliki struktur resonansi seperti yang diberikan pada Gambar 2.2.

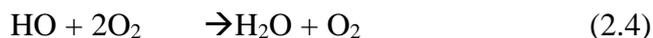
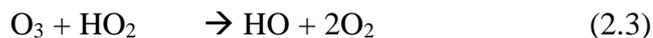


Gambar 2.2. Struktur Ozon (Sumanaweera, 2004)

Fitur unik dari ozon adalah dekomposisinya menjadi radikal OH ($\bullet\text{OH}$) yang merupakan oksidator terkuat di air. Disinfeksi terjadi dominan oleh ozon. Proses oksidasi terjadi pada ozon dan radikal OH. Reaksi radikal OH adalah penting terhadap oksidasi senyawa tahan ozon.

Reaksi ozon terurai dalam air digambarkan melalui persamaan berikut.





Ozon adalah oksidator selektif. Ia bereaksi cepat dengan banyak senyawa terlarut dalam air. Untuk reaksi ozon, lebih dari 500 konstanta laju telah diukur untuk radikal OH di luar database ribuan konstanta laju reaksi (Gunten, 2003). Desinfektan dan ozonisasi dapat dicapai secara bersamaan oleh ozon dan ozon akan berubah menjadi OH radikal untuk mengoksidasi senyawa tahan ozon. Potensi oksidasi ozon cukup tinggi untuk oksidasi langsung bahan organik. Sebuah inisiator seperti H_2O_2 bisa mempercepat pembentukan radikal OH. Pengendalian penahan radikal adalah penting untuk tahap ini. Umumnya, konsumsi ozon adalah sekitar 2,3-3 g O_3 / g untuk setiap COD dihilangkan (Cossu et al, 2003.).

Pada larutan cair, ozon dapat bereaksi dengan berbagai macam komponen (M) dengan dua cara yaitu:

1. Reaksi langsung dengan molekul ozon.
2. Reaksi tidak langsung dengan spesies radikal yang terbentuk saat ozon bereaksi dengan air.

Proses ozonisasi umumnya dirancang untuk waktu proses yang berlangsung dalam kisaran 10 menit. Sebagai reaksi ozon tidak stabil sering dikontrol oleh laju dekomposisi ozon daripada ozonisasi zat terlarut. pH air adalah penting karena ion hidoksida memulai dekomposisi ozon melibatkan reaksi berikut.

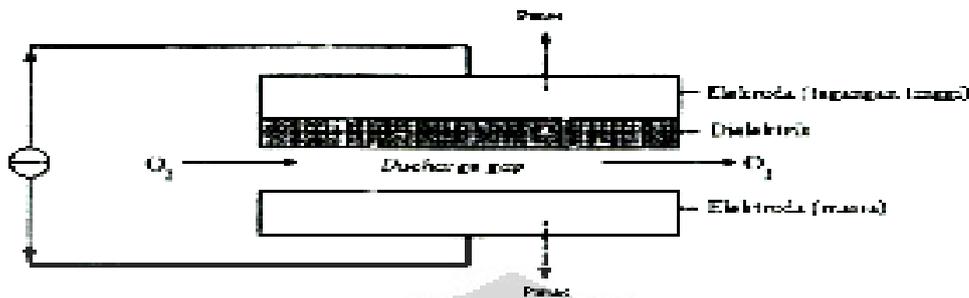
2.3 PEMBENTUKAAN OZON

Secara prinsip, ozon dihasilkan dari pemisahan molekul diatomik oksigen. Molekul – molekul diatomic ini akan bereaksi dengan molekul diatomik yang lain untuk membentuk molekul ozon triatomik. Untuk lebih detilnya proses pembentukan ozon adalah sebagai berikut.

2.3.1 Pelepasan korona (Corona discharge).

Ozon dibuat secara komersial dengan metode pelepasan korona. Korona terjadi akibat peristiwa percepatan ionisasi yang terdapat diantara dua elektroda yang diakibatkan medan listrik yang cukup tinggi. Elektroda itu ialah elektroda

tegangan tinggi dan tegangan rendah yang dipisahkan oleh satu media dielektrik dan disediakan celah pelepasan muatan yang sempit (Gambar 2.3).



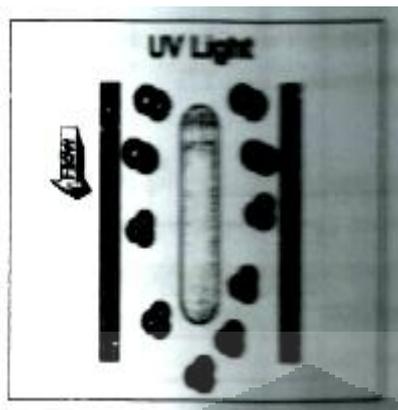
Gambar 2.3 Pembentukan ozon dengan metoda pelepasan korona (Rice)

Adanya medan listrik yang tinggi menyebabkan adanya pergerakan elektron ini yang menumbuk atom oksigen dan menghasilkan dua atom Oksigen bebas. Atom oksigen bebas ini akan menumbuk kembali molekul oksigen disekitarnya sehingga membentuk ozon. Persamaan reaksinya adalah sebagai berikut:



2.3.2 Radiasi Ultraviolet

Secara alamiah ozon terbentuk melalui radiasi ultraviolet pancaran sinar matahari yang menyebabkan penguraian gas oksigen di udara bebas menjadi atom oksigen. Untuk proses komersial radiasi ultraviolet dilakukan dengan mengalirkan oksigen melalui lampu UV.



Gambar 2.4 Pembentukan Ozon dengan lampu UV (Ozon Solution)

Reaksi dengan ultraviolet berlangsung apabila cahaya yang diabsorpsi oleh oksigen berada pada rentang panjang gelombang lebih pendek dari 842 nm (Votman, 1963; Mc Nesby, 1964). Reaksi yang terjadi adalah:

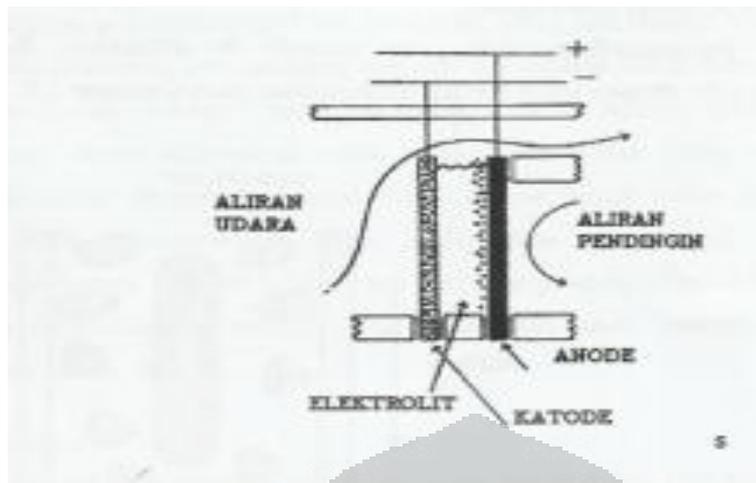


Pembentukan Ozon dapat dihasilkan pada panjang gelombang lainnya yaitu pada panjang gelombang 307 nm (Votman, 1963; Mc Nesby, 1964). Reaksi yang terjadi adalah:



2.3.3 Elektrokimia

Ozon secara kima akan terbentuk dari larutan elektrolit yang mengandung air. Tegangan dari sumbu listrik searah mengalir diantara anoda dan katoda dalam elektrolit tersebut dan larutan anion dengan keelektronegatifan tinggi.



Gambar 2.5 . Skema pembentukan ozon dengan metode elektrolisis (Foller, 1982).

Pada reaksi elektrokimia, terjadi reaksi setengah sel di anoda dan katoda sebagai berikut:

- Anoda, ada dua reaksi bersamaan



- Katoda



2.3.4 Ozonator

Pada industri, ozon dengan gas masukan yang berasal dari udara atau oksigen dapat dihasilkan oleh *voltage electrical discharge* dengan frekuensi arus bolak-balik yang rendah atau tinggi dengan energi radiasi yang tinggi. Generator ozon banyak diproduksi secara komersial dengan menggunakan metoda *corona discharge*.

Kondisi optimal produksi ozon ditunjukkan oleh persamaan dibawah ini
(Bismo 1998):

$$\frac{Y_{Ozon}}{A_{el}} = \frac{k_0 \epsilon f V_p}{t_{md}} \quad (2.12)$$

dengan $\frac{Y_{Ozon}}{A_{el}}$ = jumlah ozon persatuan luas permukaan electrode

(kondisi optimal)

k_0	= konstanta produktivitas
f	= frekuensi arus bolak-balik, (hertz)
ϵ	= konstanta dielektrik media dielektrik
V_p	= tegangan puncak antara 2 elektrode(Volt)
t_{md}	= tebal media dielektrik (m)

Nilai tegangan puncak dapat ditentukan dengan persamaan dibawah ini
(Bismo, 1998)

$$V_p = k_v \cdot p \cdot g \quad (2.13)$$

V_p	= tegangan puncak antara 2 elektrode(Volt)
k_v	= konstanta perubahan potensial akibat tekanan gas
p	= tekanan gas antara dua elektroda (bar)
g	= jarak antara dua elektroda (m).

Untuk optimasi ozon yang dihasilkan maka harus dilakukan beberapa hal sebagai berikut:

1. Jika ozon menggunakan umpan dari udara dilingkungan maka udara harus dikeringkan dan dibersihkan dari beberapa macam pengotor.
2. Penambahan laju alir akan mengakibatkan kenaikan jumlah ozon yang dihasilkan persatuan waktu dan persatuan listrik yang digunakan
3. Suhu yang terlalu tinggi akan membuat ozon yang dihasilkan dalam ozonator akan mudah terdekomposisi

2.4 OZONATOR UNTUK PENGOLAHAN LIMBAH MINYAK

Metode yang paling umum untuk remediasi tanah terkontaminasi minyak adalah penggalian diikuti oleh penimbunan atau pembakaran. Namun penggalian diikuti oleh penimbunan tidak bisa menghancurkan kontaminan, sedangkan insinerasi dapat menyebabkan pencemaran sekunder seperti pembentukan dibenzofurans biphenyls atau biphenyls-p-dioxin. Menggunakan teknologi oksidasi kimia untuk pembersihan tanah adalah cara paling baru saat ini, penyediaan data teknis yang layak, nilai yang ekonomis dan metode lingkungan yang memadai.

Beberapa studi terbaru telah menunjukkan efisiensi proses oksidasi, seperti ozonisasi dan pengolahan Fenton untuk remediasi tanah terkontaminasi (Watts dan Dilly, 1996; Masten dan Davies, 1997; Lee et al, 1998; Lee dan Hosomi, 2001)

Implementasi teknologi oksidasi bertujuan mengubah bahan biodegradable menjadi komponen ke yang lebih baik. Tidak ada keraguan bioremediasi tetap merupakan teknologi yang paling banyak digunakan untuk pembersihan tercemar tanah. Namun bioremediasi memiliki respons yang lambat dalam kondisi iklim dingin. Proses oksidasi memiliki keuntungan lebih bioremediasi tentang hal ini. Peningkatan biodegradabilitas dengan oksidasi dengan proses biodegradasi. Separasi dihasilkan oleh gelembung-gelembung gas (*diffuser*) yang digunakan . Gas yang ditambahkan ke dalam campuran lumpur dan minyak akan mengalami kontak dengan partikel-partikel minyak, sehingga menghasilkan gaya apung yang cukup besar, yang menyebabkan partikel-partikel tersebut mengapung ke permukaan. *Diffuser* yang umum digunakan dalam proses flotasi adalah udara atau oksigen. Pada penelitian ini, digunakan ozon sebagai *diffuser* karena mempunyai kemiripan sifat dengan oksigen dengan beberapa kelebihan diantaranya: merupakan oksidator yang lebih kuat dan lebih mudah larut dalam air dibandingkan dengan oksigen dan merupakan bahan bantu koagulan (Karamah, et.al 2008).

Salah satu alternatif pengolahan limbah minyak yang paling potensial adalah dengan teknik ozonasi, yaitu teknik oksidasi kimiawi yang menggunakan ozon sebagai oksidator kuat untuk mendegradasi minyak. Selain mendegradasi

minyak, secara umum, ozon sebagai oksidator yang paling kuat setelah radikal hidroksida ($\bullet\text{OH}$), dapat dimanfaatkan dengan baik untuk mengoksidasi logam-logam berat (terlarut dalam air), mendegradasi senyawa-senyawa organik (termasuk juga senyawa organo-klorida dan aromatik), menghilangkan warna dan bau, ataupun rasa.

Teknik ozonasi merupakan teknologi yang ramah terhadap lingkungan. Disamping itu juga, beberapa kelebihan dari teknologi ini dapat disebutkan di antaranya: instalasi pengolahannya tidak membutuhkan tempat yang luas, proses pengolahan yang relatif cepat, tidak memerlukan pemakaian bahan kimia lain, efektifitas dan efisiensi yang tinggi dalam penguraian berbagai senyawa organik (Bismo, et.al., 2008).

2.5 DEMULSIFIER.

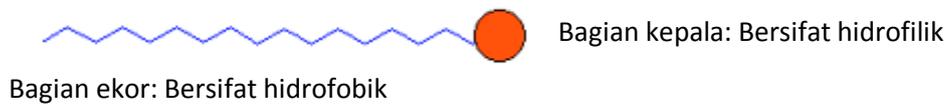
Pada umumnya molekul air yang terperangkap di dalam minyak mentah distabilkan oleh campuran komponen yang mempunyai permukaan aktif seperti lilin, aspal, resin dan asam naphtha terikat secara elektostatik dengan permukaan butiran minyak. Komponen itu menyebabkan terjadinya lapisan tipis antar permukaan butiran air sehingga menyebabkan ikatan yang sangat elastis antar butiran yang pada akhirnya menyulitkan minyak sulit bergabung.

Salah satu cara untuk mengatasi hal tersebut adalah dengan menambahkan bahan kimia yang dapat memecah emulsi minyak dengan air yang disebut demulsifier. Demulsifier biasanya merupakan campuran beberapa bahan kimia yang dapat memberikan sifat hidrofobik dan/atau sifat hidrofilik yang dapat memecahkan lapisan penstabil yang mengelilingi tetesan air. Komponen demulsifier antara lain terdiri dari beberapa komponen sebagai berikut.

2.5.1. Surfaktan

Surfaktan merupakan molekul yang memiliki gugus polar yang suka air (hidrofilik) dan gugus non polar yang suka minyak (lipofilik) sekaligus, sehingga dapat mempersatukan campuran yang terdiri dari minyak dan air. Surfaktan adalah bahan aktif permukaan, yang bekerja menurunkan tegangan permukaan cairan, sifat aktif ini diperoleh dari sifat ganda molekulnya. Bagian polar molekulnya dapat bermuatan positif, negatif ataupun netral, bagian polar

mempunyai gugus hidroksil sementara bagian non polar biasanya merupakan rantai alkil yang panjang.



Gambar 2.6. Senyawa surfaktan (Telah diolah sendiri)

Critical Micelle Concentration atau CMC merupakan salah satu sifat penting surfaktan yang menunjukkan batas konsentrasi kritis surfaktan dalam suatu larutan. Diatas konsentrasi tersebut akan terjadi pembentukan micelle atau agregat. Pada prakteknya dosis optimum surfaktan ditetapkan disekitar harga CMC.

Penggunaan dosis surfaktan yang jauh diatas harga CMC mengakibatkan terjadinya emulsi balik, disamping itu juga secara ekonomis tidak menguntungkan. Cara yang umum untuk menetapkan CMC adalah dengan mengukur tegangan muka atau tegangan antar muka larutan surfaktan sebagai fungsi dari konsentrasi. Makin tinggi konsentrasi surfaktan menyebabkan tegangan muka makin rendah sampai mencapai suatu konsentrasi dimana tegangan antar mukanya konstan.

Untuk mengatasi hal tersebut digunakan *surfactant (surface active agent)*, molekul yang terdiri dari bagian hidrofilik dan hidrofobik . Surfaktan ini akan bertindak sebagai pengemulsi, yaitu senyawa yang dapat mengurangi tegangan antarmuka dua cairan. Emulsi yang terjadi akan meningkatkan disperse minyak bumi di dalam air, dan memperluas daerah pertemuan antara minyak bumi dan ozon. Surfaktan diklarifikasikan menjadi beberapa jenis sebagai berikut.

2.5.1.1 Surfaktan anionik

Surfaktan jenis ini merupakan surfaktan yang paling banyak digunakan dalam memisahkan emulsi minyak-air. Aplikasinya digunakan sebagai detergent. Gugus hidrofobik biasanya biasanya berupa rantai alkil lurus dengan panjang 12-16 atom C. Gugus hidrofilik yang sering digunakan adalah: karboksilat, sulfat,

sulfonat dan fosfat. Secara umum, formula molekul surfaktan anionic adalah sebagai berikut:

Karboksilat	: $C_nH_{2n+1}COO^-X$
Sulfat	: $C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$
Sulfonat	: $C_nH_{2n+1}SO_3^-X$
Fosfat	: $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$

n biasanya berkisar 12-16 atom C, X biasanya atom Na^+

2.5.1.2 Surfaktan Kationik

Hidrofiliknya merupakan grup senyawa bermuatan positif misalnya, quarter ammonium halide ($R_4N^+X^-$)

2.5.1.3 Surfaktan Nonionik

Senyawa hidrofiliknya tidak mempunyai muatan, tapi berasal dari turunan grup air yang sangat populer seperti polioksitelina (POE atau $R-OCH_2CH_2O-$) atau grup R-polyol termasuk garam.

2.5.1.4 Surfaktan Amphoter

Molekul biasanya mengandung muatan positif dan negative seperti sulfobetaines $RN^+((CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-)$.

2.5.2 Pelarut

Pelarut demulsifier biasanya menggunakan senyawa aromatik tinggi seperti toluene, xylene dan kondensat aromatic tinggi seperti *heavy aromatic naphtha* yang dikombinasikan dengan oxygenated solvent seperti diethylene monobutyl ether atau benzyl alcohol.

BAB III

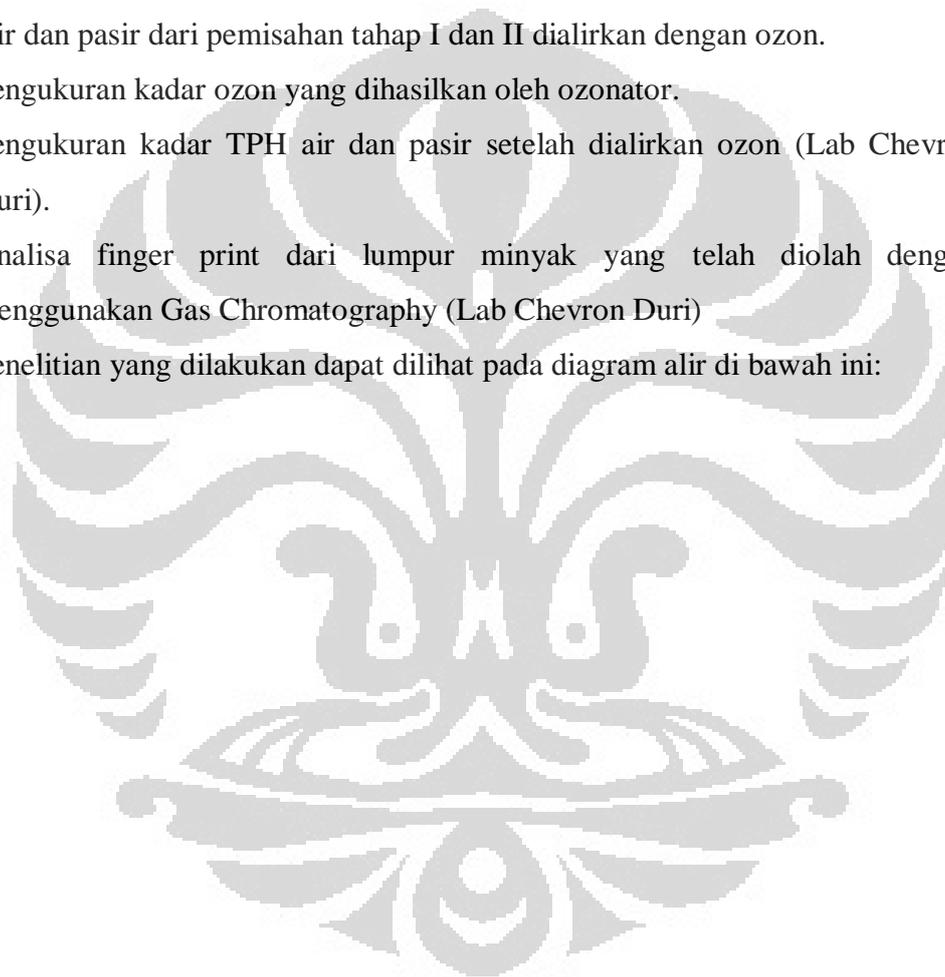
METODOLOGI PENELITIAN

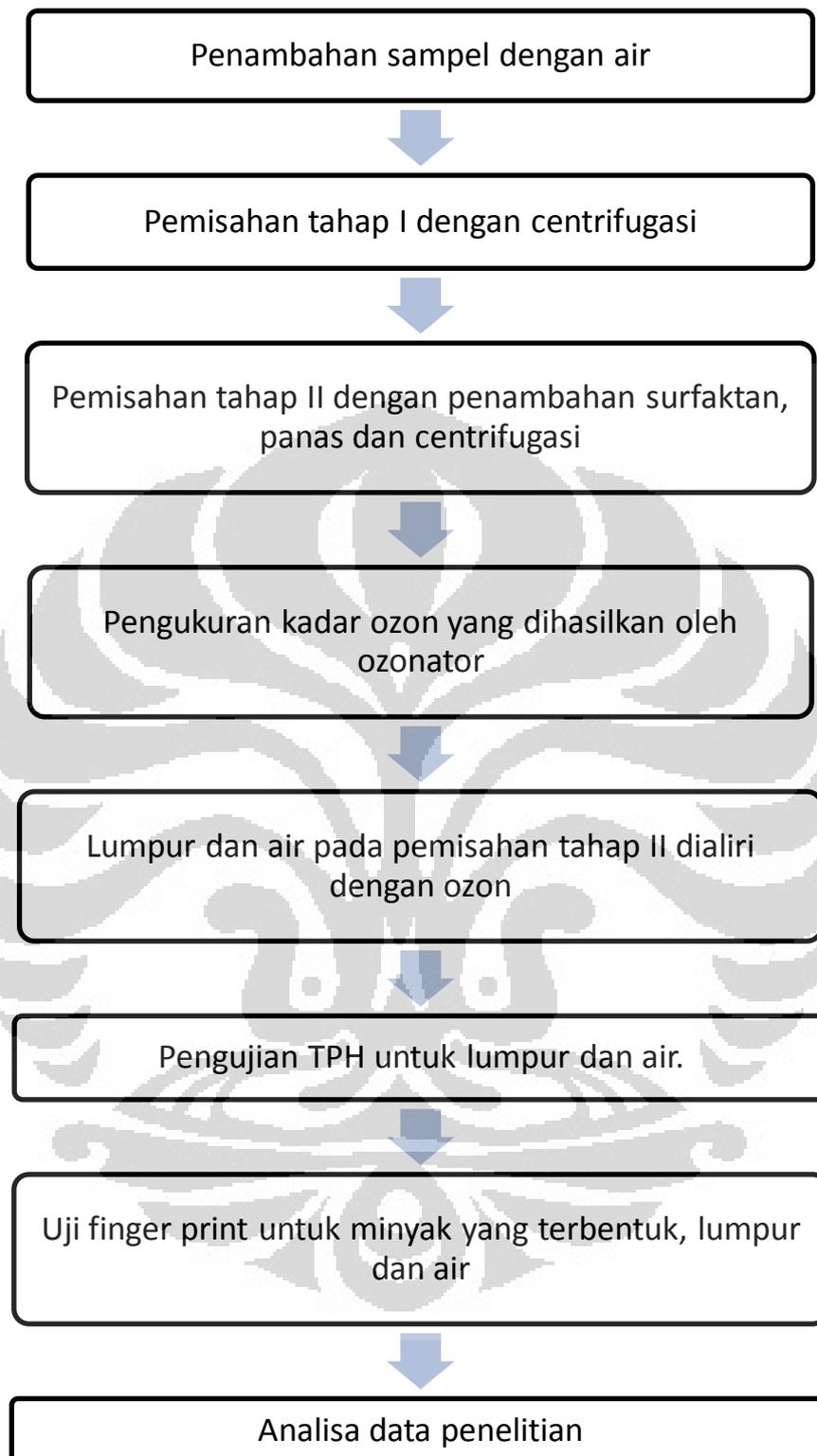
3.1 METODE DAN PELAKSANAAN PENELITIAN

Dalam penelitian ini akan dilaksanakan beberapa tahapan penelitian, yaitu :

- a) Penambahan lumpur minyak dengan air.
- b) Pemisahan tahap I dengan sentrifugasi.
- c) Pemisahan tahap II dengan sentrifugasi, demulsifier dan panas.
- d) Air dan pasir dari pemisahan tahap I dan II dialirkan dengan ozon.
- e) Pengukuran kadar ozon yang dihasilkan oleh ozonator.
- f) Pengukuran kadar TPH air dan pasir setelah dialirkan ozon (Lab Chevron Duri).
- g) Analisa finger print dari lumpur minyak yang telah diolah dengan menggunakan Gas Chromatography (Lab Chevron Duri)

Penelitian yang dilakukan dapat dilihat pada diagram alir di bawah ini:





Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

3.2 PERALATAN PENELITIAN

Alat yang dibutuhkan dalam penelitian ini antara lain:

Tabel 3.1 Alat yang digunakan dalam penelitian

No	Alat	Kegunaan
1	Ozonator AOSN BL 2000	Pembangkit/Pembuat senyawa ozon dari udara bebas
2	Centrifuge	Memisahkan padatan dan air dari minyak dengan prinsip gaya sentrifugal
3	HACH DR 3900	Spektrofotometer
4	Reaktor	Tempat mereaksikan ozon dengan sampel
5	Labu Erlenmeyer	Tempat mereaksikan sample dengan bahan kimia
6	Timbangan analitik	Untuk mengukur berat reagen yang dibutuhkan
7	Labu Takar	Untuk pengenceran bahan kimia
8	Spatula	Untuk mengambil reagen
9	Jerigen	Untuk menyimpan bahan B3
10	Beker gelas berbagai ukuran	Untuk menampung sampel.
11	Gas Kromatografi	Untuk uji fingerprint lumpur
12	Water Bath	Pemanas untuk bottle test

3.3 BAHAN PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

a. Bahan untuk mengukur kadar ozon.

- KI (pa)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 N
- H_2SO_4 (pa)
- Indikator Kanji
- Aquades.

b) Demulsifier

c) Toluene

d) Natrium Sulphate

3.4 PROSEDUR PENELITIAN.

3.4.1 Pembuatan variasi konsentrasi antara lumpur minyak dengan air.

a) Buat campuran dengan komposisi air dan lumpur 50ml:50ml

3.4.2 Pemisahan tahap I dengan sentrifugasi.

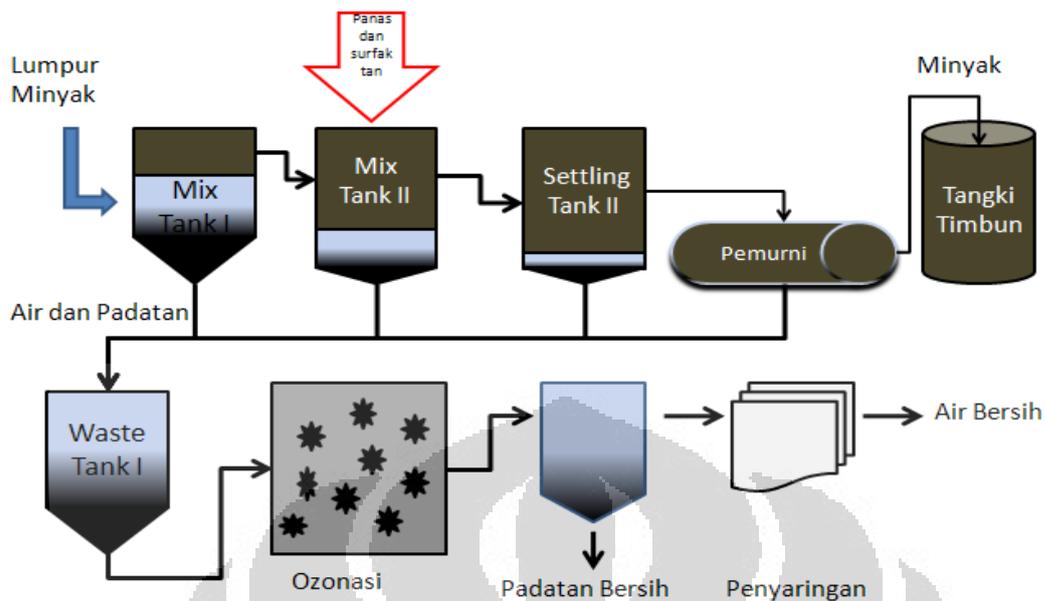
- a) Masukkan sampel yang sudah ditambahkan air ke dalam centrifuge
- b) Hidupkan centrifuge dengan rpm dengan waktu 10 menit.

3.4.3 Pemisahan tahap II dengan sentrifugasi, demulsifier dan panas

- a) Sampel pada langkah 3.4.2 ditambahkan dengan demulsifier dengan variasi berbagai variasi konsentrasi.
- b) Masing-masing konsentrasi tersebut dipanaskan dari suhu 50 hingga 70^o C.
- c) Ukur perolehan minyak, air dan padatan yang terbentuk
- d) Pisahkan minyak, air dan padatan dengan centrifuge.
- e) Ambil air dan padatan untuk dimasukkan ke dalam reaktor ozon.

3.4.4 Air dan pasir dari pemisahan tahap I dan II dialirkan dengan ozon.

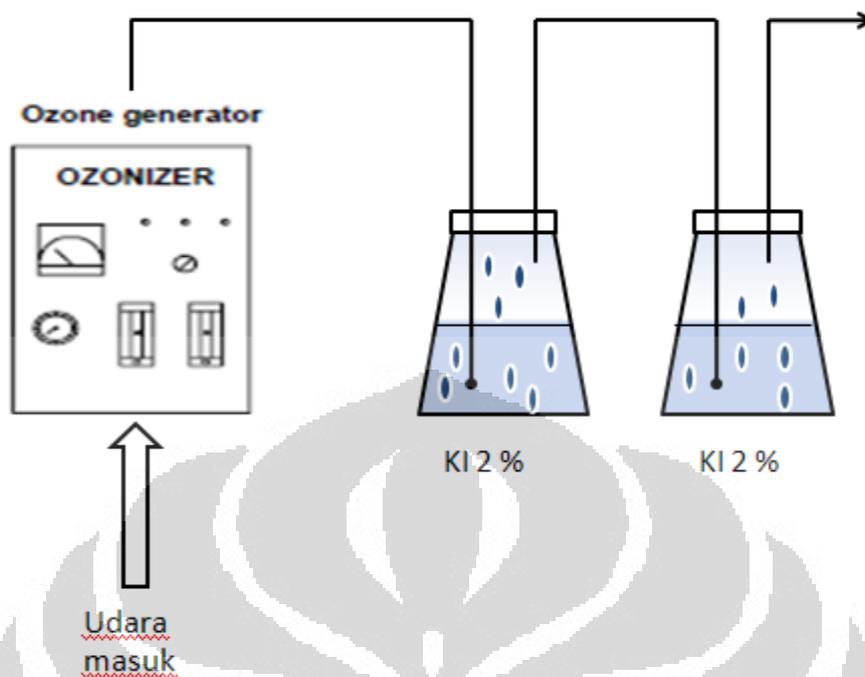
- a) Masukkan air (50 mL) dan lumpur (25 gram) dari langkah 3.4.3 kedalam reaktor ozon.
- b) Hidupkan reaktor agar pasir dan air teraliri ozon dari ozonator.
- c) Biarkan sampel dengan berbagai variasi waktu.
- d) Ukur kadar TPH dari air dan pasir tersebut.



Gambar 3.2. Skema pereaksian ozon dengan sampel (Modifikasi)

3.4.5 Pengukuran kadar ozon yang dihasilkan oleh ozonator

- Larutkan KI sebanyak 20 gram dalam aquades sehingga diperoleh larutan KI 0.48 N sebanyak 250 mL.
- Masukkan KI ke dalam 2 bubler sebanyak 200 ml.
- Nyalakan ozonator, kemudian alirkan ozon yang terbentuk kedalam bubler pertama yang telah diisi KI.
- Ambil sampel untuk dititrasi ketika warna larutan KI pada bubler yang semula bening menjadi kuning muda.
- Tambahkan larutan H_2SO_4 2N sebanyak 10 ml dan indikator amilum sehingga sample berwarna coklat tua (menandakan adanya I_2 dalam sampel).
- Titrasasi dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 N sampai warna biru tua berubah menjadi bening.
- Lakukan hal yang sama pada bubler 2.



Gambar 3.3. Skema alat pengukuran kadar ozon (Modifikasi)

3.4.6 Analisa TPH air dengan HACH DR 3900

- a) Ambil 25 ml sampel air hasil ozonisasi, masukkan kedalam erlenmeyer.
- b) Larutkan dengan 25 mL toluene didalam labu ekstraksi
- c) Kocok untuk melarutkan zat organik yang terlarut dalam air.
- d) Tampung air dibagian bawah sampai tinggal toluene dibagian atas tersisa.
- e) Saring fasa organik dalam toluene dibagian atas dengan kertas saring dan Natrium Sulphate.
- f) Ukur kandungan TPH dengan DR 3900.

3.4.7 Analisa TPH pasir dengan HACH DR 3900

- a) Ambil 2 gram sampel lumpur hasil ozonisasi, masukkan kedalam kuvet.
- b) Larutkan dengan 10 mL toluene didalam kuvet.

- c) Kocok dengan vortex mixer untuk melarutkan zat organik yang terlarut dalam pasir.
- d) Tampung air dibagian bawah sampai tinggal toluene dibagian atas tersisa.
- e) Saring fasa organik dalam toluene dibagian atas dengan kertas saring dan Natrium Sulphate.
- f) Encerkan sampel mengandung minyak dengan toluene hingga 50 – 250 kali pengenceran tergantung kepekatan.
- g) Ukur kandungan TPH dengan DR 3900.

3.4.8 Analisa *Fingerprint* Gas Kromatografi.

1. Untuk minyak.
 - Dapatkan *net oil* dengan cara *centrifuge*.
 - Masukkan *net oil* kedalam *vial*, dan diberi label.
 - Injek ke gas kromatografi untuk dianalisa.
2. Untuk lumpur.
 - Timbang sampel tanah sekitar 2-5 gram
 - Tambahkan 5-10 mL larutan Dichloromethan
 - Vortex-mixer selama 1 menit.
 - Ambil hasil ekstraksi, masukkan kedalam GC vial (saring ekstrak melalui glass wool bila diperlukan).
 - Alirkan dengan gas nitrogen untuk mengeringkan sisa air yang ada hingga larutan menjadi pekat
 - Injek/masukkan dalam gas kromatografi untuk dianalisa.

3.5 PENGOLAHAN DAN ANALISA DATA.

Data – data penelitian yang didapatkan berupa tabel dan grafik pada tahap uji kinerja alat, bahan kimia dan hasil perolehan reaksi. Tabel dan grafik yang hendak disajikan adalah:

- a) Tabel dan grafik laju perputaran centrifuge dengan perolehan minyak.
- b) Tabel dan grafik variasi konsentrasi demulsifier, suhu dan waktu tinggal dengan perolehan minyak.

- c) Tabel dan grafik nilai TPH dari air dan pasir yang telah dialiri ozon dengan waktu kontak ozonasi.
- d) Tabel nilai ozon yang dihasilkan oleh ozonator dengan menggunakan metode iodometri.
- e) Perbandingan kualitatif menggunakan *gas chromatography* dengan membandingkan peak antara air dan pasir tanpa pengolahan dengan peak antara air dan pasir yang diolah.

Adapun pada penelitian ini variable-variabel yang diambil adalah:

- 1) Variabel bebas berupa:
 - a) Laju rpm dari centrifuge akan menentukan seberapa banyak minyak yang terpisah. Semakin kencang laju putaran centrifuge akan semakin banyak diperoleh minyak sampai mencapai titik optimal.
 - b) Konsentrasi optimum dari demulsifier yang digunakan untuk memperoleh minyak yang paling banyak.
 - c) Waktu tinggal dari reaksi dengan demulsifier untuk memperoleh minyak paling banyak.
 - d) Temperatur optimum dari pemanasan untuk memperoleh minyak terbanyak serta tidak terjadi penguapan senyawa organik yang berlebihan.
 - e) Waktu kontak ozonasi yang dibutuhkan agar TPH dari air dan pasir mencapai nilai yang ditentukan oleh pemerintah untuk dibuang ke lingkungan.
 - f) Nilai produksi ozon yang terbentuk dari ozonator dengan menggunakan reaksi iodometri.
- 2) Variabel terikat berupa:
 - a) Perolehan minyak dari variasi suhu, putaran, demulsifier dan waktu tinggal.
 - b) Nilai TPH dari pasir dan air setelah dialiri ozon.
 - c) Pengamatan secara kualitatif dari peak yang dihasilkan *gas chromatography* untuk sampel yang diberikan perlakuan dan blanko.
- 3) Variabel kontrol berupa pengukuran nilai TPH dari air dan pasir yang tidak dilewatkan ozon.

3.6 CARA PENAFSIRAN DAN PENYIMPULAN HASIL PENELITIAN.

Penafsiran dan penyimpulan hasil penelitian dilakukan melalui media tabel dan grafik, dari tabel dan grafik tersebut akan terlihat konsentrasi optimum dari demulsifier, putaran centrifuge, waktu tunggu dan waktu ozonisasi tertentu dan dapat diperoleh kesimpulan penelitian.

3.6.1 Variabel pengujian putaran centrifuge.

Tabel 3.2. Putaran optimum centrifuge untuk pemisahan minyak

Sample	Putaran Centrifuge (rpm)	Komposisi minyak yang diperoleh			
		5 menit	10 menit	15 menit	20 menit
Lumpur dan air (50 ml : 50 ml)	500				
	1000				
	1500				
	2000				
	2500				

3.6.2 Tabel dan grafik variasi konsentrasi demulsifier, suhu dan waktu tinggal dengan perolehan minyak

Tabel 3.3. Konsentrasi demulsifier, waktu tunggu dan suhu optimum untuk pemisahan minyak

Sample	Konsentrasi (ppm)	Suhu pemanasan ($^{\circ}\text{C}$)	Komposisi minyak yang diperoleh			
			15 menit	30 menit	120 menit	180 menit
Lumpur dan air (50 ml : 50 ml)	blanko	50				
		60				
		70				
	10	50				
		60				

		70				
	25	50				
		60				
		70				
	50	50				
		60				
		70				
	80	50				
		60				
		70				
	100	50				
		60				
		70				

3.6.3 Tabel dan grafik hasil TPH Lumpur yang diozonasi dengan waktu kontak yang telah ditentukan.

Tabel 3.4. Nilai TPH Lumpur dari masing-masing variable pada tabel 3.3

Sample	Konsentrasi (ppm)	Suhu pemanasan ($^{\circ}\text{C}$)	TPH			
			15 menit	30 menit	120 menit	180 menit
Lumpur	blanko	50				
		60				
		70				
	10	50				
		60				
		70				

	25	50				
		60				
		70				
	50	50				
		60				
		70				
	80	50				
		60				
		70				
	100	50				
		60				
		70				

3.6.4 Tabel dan grafik hasil TPH Air yang diozonasi dengan waktu kontak yang telah ditentukan.

Tabel 3.5. Nilai TPH Air dari masing-masing variable pada tabel 3.3

Sample	Konsentrasi (ppm)	Suhu pemanasan ($^{\circ}\text{C}$)	TPH			
			15 menit	30 menit	120 menit	180 menit
Air	blanko	50				
		60				
		70				
	10	50				
		60				
		70				
	25	50				

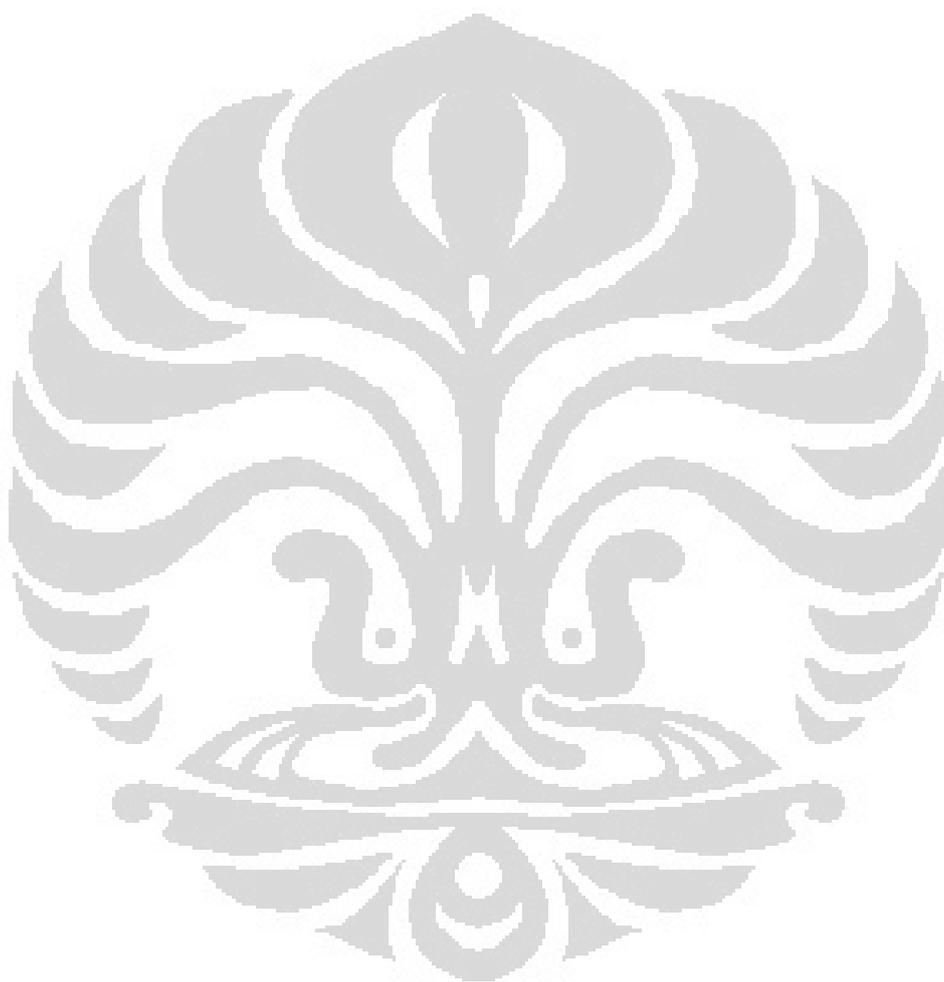
		60				
		70				
50		50				
		60				
		70				
80		50				
		60				
		70				
100		50				
		60				
		70				

3.6.5 Tabel penghitungan produktivitas ozon yang dihasilkan oleh Ozonator AOSN – BL 2000.

Tabel 3.6. Tabel untuk titrasi iodometri penentuan produksi ozon

t (detik)	Na ₂ S ₂ O ₃ hulu (ml)	Na ₂ S ₂ O ₃ hilir (ml)	Produksi Ozon (gr/jam)

3.6.6 Analisa kualitatif peak yang dihasilkan gas chromatography untuk sampel yang diberikan perlakuan dan blanko



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 *BOTTLE TEST*

Bottle test dilakukan untuk mencari putaran centrifuge, waktu, suhu dan dosis demulsifier yang optimum dalam pemisahan minyak, air dan padatan. Sampel yang telah disiapkan adalah campuran antara lumpur minyak dan air dengan komposisi masing-masing 50 %. Urutan dalam bottle test adalah :

1. Optimasi putaran.
2. Optimasi suhu dan lama pemanasan
3. Optimasi dosis demulsifier

4.1.1 **Optimasi Centrifuge.**

Lumpur minyak merupakan campuran heterogen antara air, pasir, emulsi dan minyak yang harus dipisahkan terlebih dahulu. Pemisahan dapat dilakukan dengan menggunakan perbedaan kepadatan dari setiap fase, dalam hal ini fasa cair yang lebih ringan dengan fasa padat yang lebih berat. Pemisahan fasa yang berbeda ini cenderung lebih mudah dilakukan dan harus dilakukan pertama kali. Prinsip metode pemisahan dari campuran heterogen adalah pemisahan dengan gaya sentrifugal.

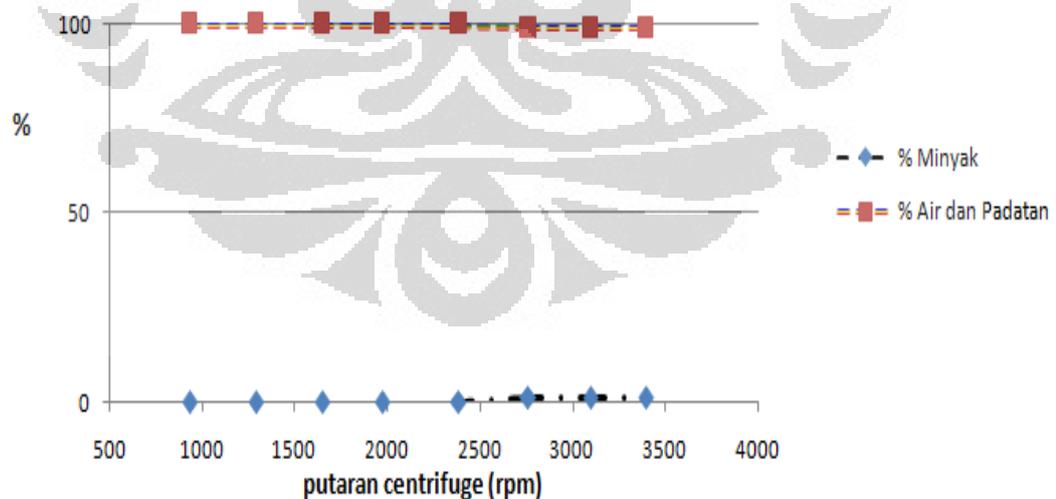
Partikel pasir dan air dipisahkan dengan bantuan gaya gravitasi terhadap campuran. Pemisahan ini terkadang lambat jika ada perbedaan masa jenis yang kecil. Waktu pengendapan untuk partikel halus lambat karena terhalang oleh emulsi yang stabil. Separator Sentrifugal mengambil prinsip objek benda diputar dengan jari-jari lingkaran yang tetap dari titik tertentu terhadap axis. Kegunaan gaya sentrifugal membantu peningkatan terhadap partikel, partikel yang belum terendapkan secara sempurna dapat terendap dengan gaya sentrifugal. Untuk itulah pasir yang didapatkan dari gaya sentrifugal ini diambil untuk diolah lagi pada tahap selanjutnya (Smith, 2005) .

Pada tahap ini sample diputar dengan centrifuge merek EXD yang memiliki pemanas pada suhu 140⁰ F selama 10 menit. Centrifuge ini mempunyai tingkat rpm bervariasi. Variasi tingkat putarannya adalah sebagai berikut.

Tabel 4.1. Tingkat putaran centrifuge

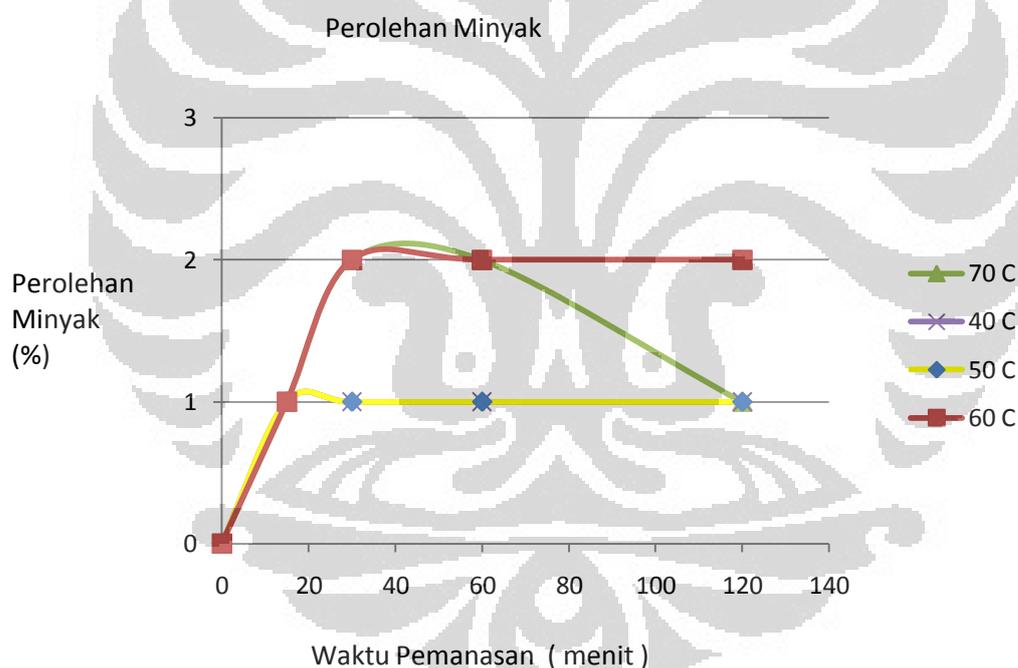
Level putaran	rpm
10	931
20	1290
30	1649
40	1975
45	2157
50	2388
55	2567
60	2761
65	2932
70	3101
75	3248
80	3400

Berdasarkan hasil pengamatan didapat hasil perolehan minyak maksimum hanya 1%. Perolehan ini mulai diperoleh 2761 rpm dan saat putarannya dinaikkan perolehannya tetap sama. Sehingga untuk langkah selanjutnya digunakan putaran 2761 rpm untuk pemisahan lebih lanjut.

**Gambar 4.1.** Perolehan Minyak Hasil Centrifuge

4.1.2 Optimasi Suhu dan Lama Pemanasan.

Pemisahan minyak terjadi pada masing-masing suhu pemanasan dengan menggunakan waterbath, namun pemisahan terjadi lebih karena bantuan dari gaya centrifugasi karena pemisahan hanya terjadi sebanyak 1 %. Baru pada suhu 60⁰ C dan 70⁰ C ada pemisahan minyak menjadi 2 %. Pemanasan dilanjutkan hingga 2 jam namun pada suhu 70⁰ C terjadi pengurangan minyak karena terjadi penguapan pada fraksi ringan. Kerugian pemecahan emulsi dengan metode pemanas ini adalah penguapan minyak yang memiliki titik didih rendah (fraksi ringan), sehingga mengakibatkan berkurangnya volume minyak. Oleh sebab itu perhitungan kebutuhan panas yang akan dipergunakan dalam proses pemecahan minyak emulsi, harus sesuai dengan masa jenis minyak itu sendiri. Sehingga langkah selanjutnya suhu 60⁰ C digunakan sebagai temperatur pemanasan.



Gambar 4.2. Perolehan Minyak dengan variasi waktu

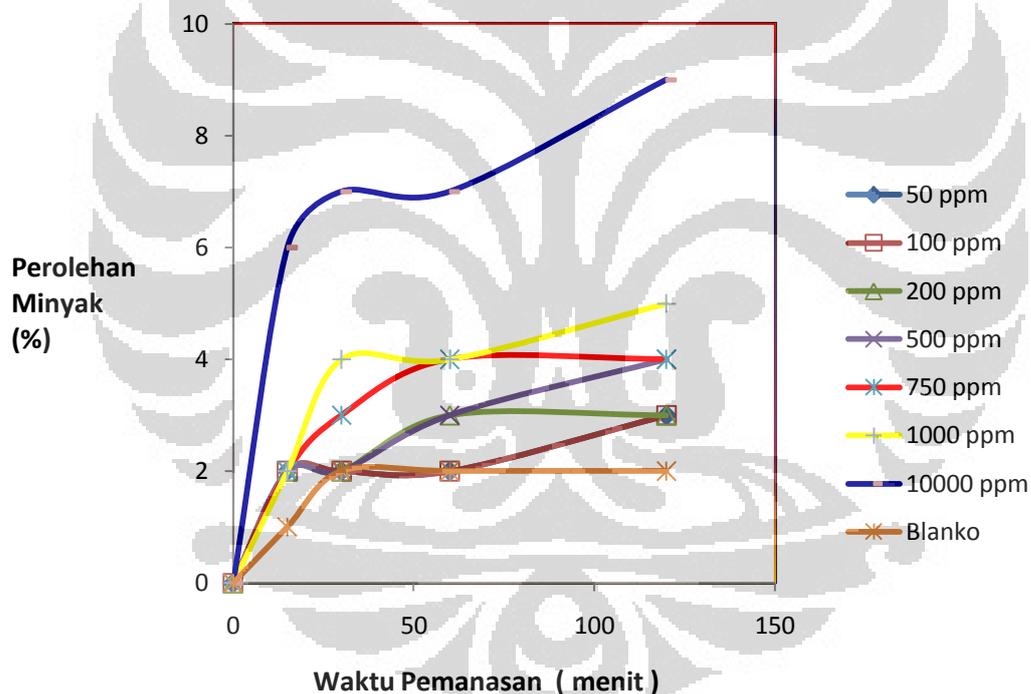
Pemanasan dikatakan dapat memecahkan emulsi jika :

- 1) Dapat menurunkan kekentalan minyak, sehingga meningkatkan laju terjadinya tumbukan antar partikel air dan mempercepat proses pengendapan.

- 2) Pemanasan menaikkan perbedaan berat jenis minyak dan air, karena laju penurunan berat jenis minyak lebih besar dibandingkan dengan laju penurunan berat jenis air apabila terjadi kenaikan temperatur.
- 3) Apabila temperatur cukup tinggi, maka dapat mengubah fasa dari cair menjadi uap, sehingga uap air akan memecahkan dinding partikel di sekeliling tetes air.

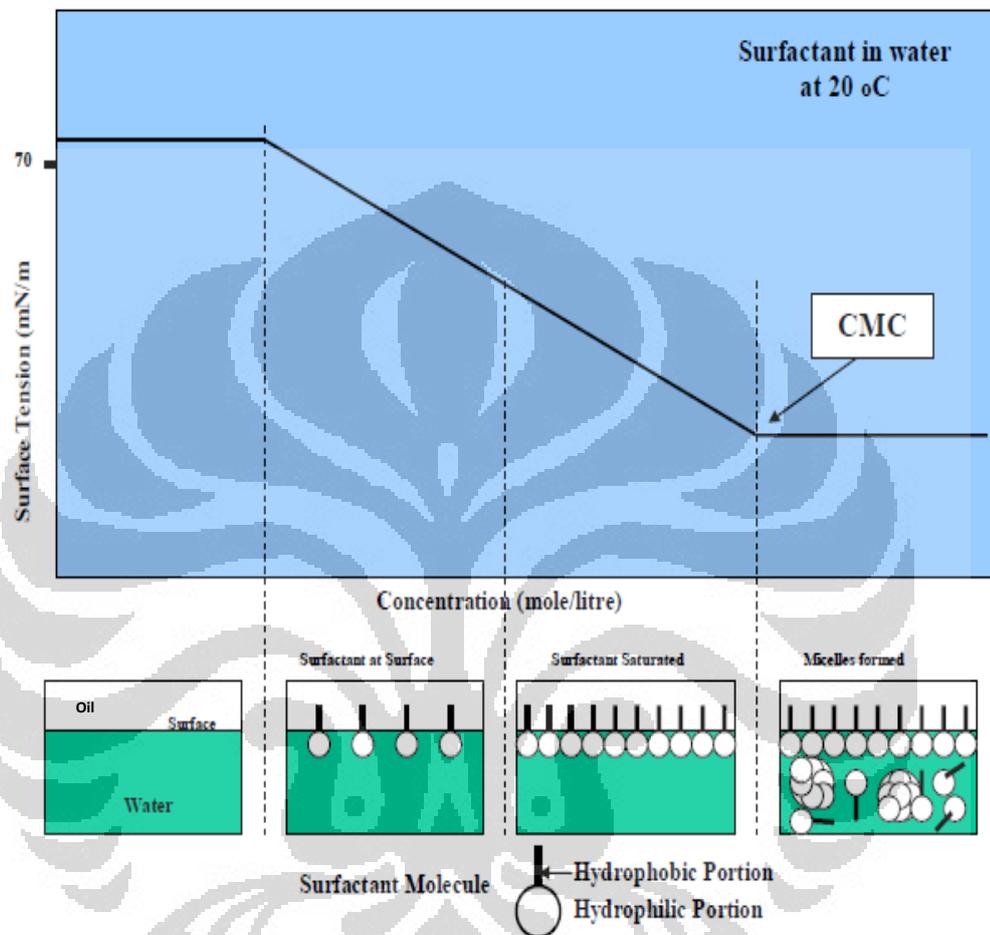
4.1.3 Optimasi Dosis Demulsifier.

Berdasarkan pengamatan didapatkan dosis optimum dari demulsifier yang digunakan adalah 10000 ppm dengan perolehan minyak sebanyak 9 %. Perolehan yang tinggi ini sudah terlihat saat pemanasan 30 menit dan meningkat terus hingga 2 jam pemanasan.



Gambar 4.3. Perolehan minyak dengan variasi demulsifier.

Dosis yang besar ini disebabkan pada penelitian ini pada awal percobaan belum melakukan penentuan nilai CMC (*Critical Micelle Concentration*) yaitu batas kritis konsentrasi surfaktan dalam suatu larutan. Jika konsentrasi tersebut terlewati maka akan terjadi pembentukan micelle kembali yang menyebabkan reemulsi.



Gambar 4.4. Nilai tegangan permukaan terhadap konsentrasi surfaktan (Supriyo, 2007).

Gambar 4.4 merupakan ilustrasi nilai CMC terhadap emulsi air dan minyak. Pada konsentrasi yang sangat rendah, molekul-molekul bergerak bebas dan dapat berjajar datar di atas permukaan. Dengan meningkatnya konsentrasi, maka jumlah molekul surfaktan di atas permukaan juga meningkat, sehingga tidak ada ruang lagi bagi surfaktan tersebut untuk berjajar datar sehingga mulai bergerak ke satu arah, dimana arahnya tergantung dari sifat grup hidrofilik dan permukaannya.

Pada konsentrasi yang lebih tinggi lagi, jumlah molekul surfaktan yang tersedia sekarang cukup untuk membuat lapisan molekul gabungan (unimolekular layer). Konsentrasi ini sangat penting dan dikenal sebagai critical micelle concentration (CMC). Pada konsentrasi diatas CMC, tidak nampak adanya perubahan adsorpsi pada permukaan hidrofobic, tetapi pada permukaan hydrophilic lebih dari satu lapis molekul surfaktan terbentuk menjadi struktur yang teratur yang dikenal sebagai micelle. Harga CMC dari surfaktan campuran non-ionik dan anionik dalam minyak yang ada pada phase air dapat dihitung dari penurunan tegangan antar muka versus log konsentrasi (Opawale and Burges, 1998).

4.1.5 Optimasi Dosis Demulsifier.

Dari data hasil percobaan, maka kondisi optimum untuk bottle test adalah:

Perolehan minyak	: 9 %
Laju centrifugasi	: 2761 rpm
Waktu optimum	: 2 jam
Suhu optimum	: 60 ⁰ C
Dosis optimum	: 10000 ppm.

Melihat hasil dosis bahan kimia yang didapatkan terlalu besar, maka ini akan menimbulkan biaya yang cukup besar. Untuk itu dapat terlihat peluang untuk mencari demulsifier dengan bahan lokal.

Secara umum demulsifier bahan bakunya adalah sebagai berikut:

1. Flokulan, berfungsi sebagai pembawa droplet partikel air yang terdispersi dalam minyak. Droplet ini kemudian bergabung menuju ke dasar reaktor sehingga melebur. Bahan kimianya adalah senyawa poli alkylene glikol dengan berat molekul tinggi yang bersifat hidrofilik dengan komposisi sekitar 20 %.
2. Pemecah, berfungsi melepaskan leburan air kemudian melepaskannya sebagai air bebas. Bahan kimianya adalah senyawa resin alkil-fenol formaldehid dengan sedikit campuran surfaktan etylen oksida atau propylene oksida yang bersifat hidrofobik dengan komposisi sekitar 10 %.

3. Agen pembasah, untuk melepas minyak dari permukaan padatan/pasir yang terlapisi minyak. Bahan kimianya adalah senyawa sulfonat, polyamine, amina ethoxylates, ester dengan komposisi sekitar 10 %.
4. Pelarut, untuk melarutkan bahan kimia yang ada agar menjadi stabil dan bercampur dengan sempurna. Bahan kimianya adalah campuran toluene dan alkohol dengan komposisi sekitar 60 %.

4.2 UJI OZONATOR

Pengujian produktivitas ozonator dilakukan dengan metode titrasi iodometri. Ozon yang dihasilkan dialirkan kedalam larutan KI yang akan mengoksidasi ion iodida menjadi larutan iodin yang berwarna kuning muda. Iodin yang terbentuk ini kemudian dititrasi dengan larutan Natrium Tiosulfat sehingga dapat diperoleh kapasitas ozon yang dihasilkan. Hasil perhitungan produktivitas ozonator adalah 0.35 gram / jam. Detil perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 2.

4.3 PEREAKSIAN DENGAN OZONATOR.

Air dan lumpur yang diperoleh pada pemisahan *bottle test* kemudian diujikan dengan ozonator AOSN 2000. Sebanyak 50 mL air dan 25 gram lumpur dimasukkan kedalam reaktor yang dialiri ozon.



Gambar 4.5. Pereaksian ozon dengan air.

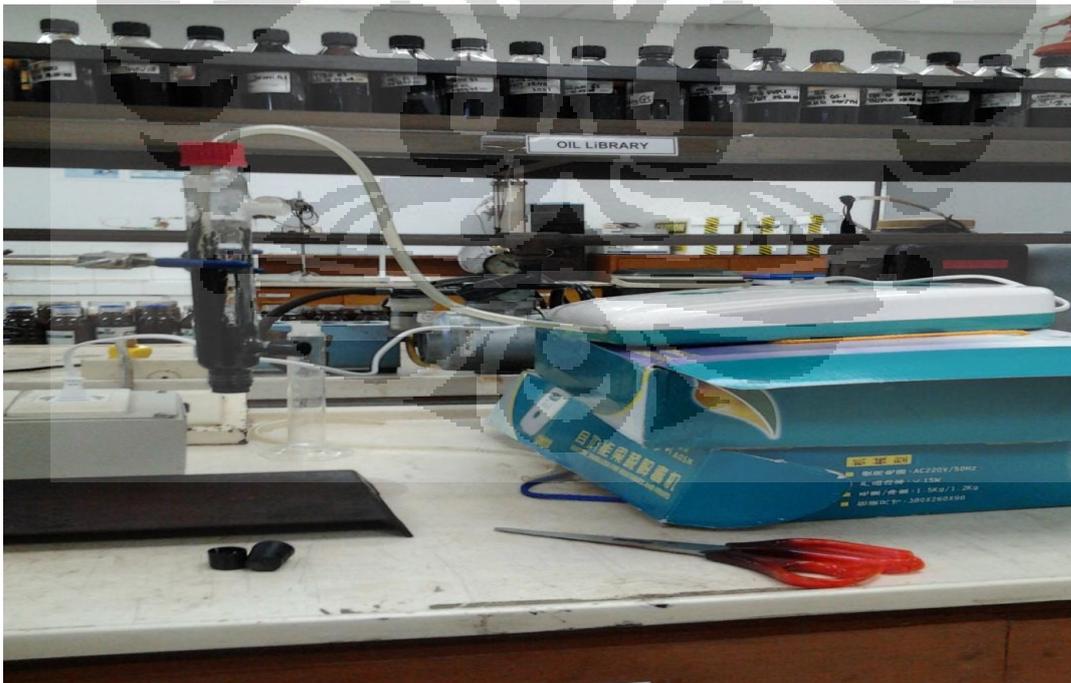
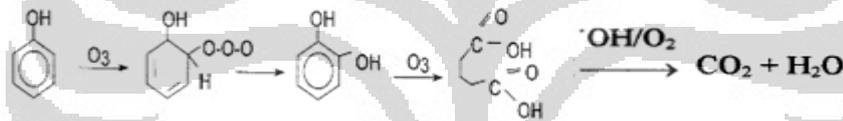
Pada pereaksian dengan air banyak terbentuk gelembung buih yang diperkirakan adalah hasil dari degradasi hidrokarbon oleh senyawa ozon. Banyak

senyawa radikal $\text{OH}\cdot$ terbentuk akibat reaksi ozon dengan air. Radikal $\text{OH}\cdot$ dapat diproduksi lebih banyak lagi dalam media cair dari ozon dengan memodifikasi pH atau dapat mengkombinasikan ozon dengan peroksida maupun sinar UV-C.

Reaksi umum yang terjadi adalah pembentukan radikal $\text{OH}\cdot$



Sebagai contoh penguraian fenol menjadi CO_2 dan H_2O adalah sebagai berikut:



Gambar 4.6. Pereaksian ozon dengan lumpur.

Pada lumpur penyisihan senyawa organik tidak terlalu tersebut tidak terlalu signifikan karena adanya media padat pada sistem ozonasi sehingga terdapat efek adsorpsi pada katalis padat, bila dibandingkan dengan proses ozonasi.

Ozon adalah salah satu pengoksidasi paling kuat untuk pengolahan tanah *in-situ*. Mirip dengan pengolahan air ozon dapat mengoksidasi senyawa organik dengan dua cara, dengan cara oksidasi langsung oleh ozon atau dengan pembebasan radikal bebas. Ozon dapat terurai melalui reaksi katalitik dari sisi reaktif seperti metal oksida dari tanah menjadi $\text{OH}\cdot$, agen pengoksidasi non spesifik yang paling kuat dan efektif. Oksida metal seperti $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_2$, MnO , dan Al_2O_3 pada permukaan pasir dan tanah diketahui mempercepat pelepasan radikal $\text{OH}\cdot$ melalui reaksi katalitik ozon dengan oksida metal (Masten, 1991). Kemudian ozon dan $\text{OH}\cdot$ dapat bereaksi dengan sebagian besar senyawa organik di bawah permukaan tanah.

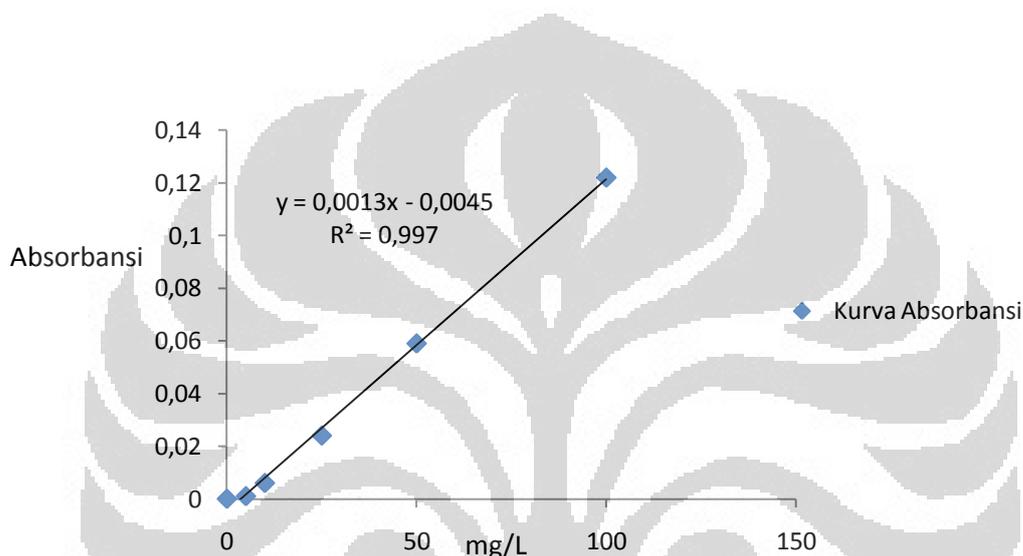
Keberadaan unsur besi dan logam mineral lainnya biasanya dari serpihan pipa dan air formasi sumur yang terikat pada padatan lumpur minyak. Lumpur minyak umumnya mempunyai akumulasi konsentrasi karbon dioksida yang tinggi hasil penguraian kembali zat-zat organik dalam lumpur oleh aktivitas mikroorganisme, serta mempunyai konsentrasi oksigen terlarut yang relatif rendah, menyebabkan kondisi anaerobik. Kondisi ini menyebabkan konsentrasi logam valensi tinggi seperti Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} bervalensi rendah yang sifatnya lebih mudah terlarut. Reaksi yang terjadi adalah :



Ozon dikenal sebagai gas dapat mengoksidasi berbagai senyawa organik. Dengan kekuatan oksidasinya ozon menaikkan tingkat oksidasi suatu logam dengan tujuan merubah bentuk besi dan mangan terlarut, menjadi bentuk besi dan mangan tidak larut (endapan). Proses ini dilanjutkan dengan pemisahan endapan/suspensi/dispersi yang terbentuk menggunakan proses sedimentasi dan atau filtrasi. Untuk meningkatkan efisiensi pemisahan endapan ini, bila perlu menggunakan proses koagulasi-flokulasi dilanjutkan dengan sedimentasi dan filtrasi.

4.4 PERHITUNGAN TPH UNTUK AIR DAN LUMPUR

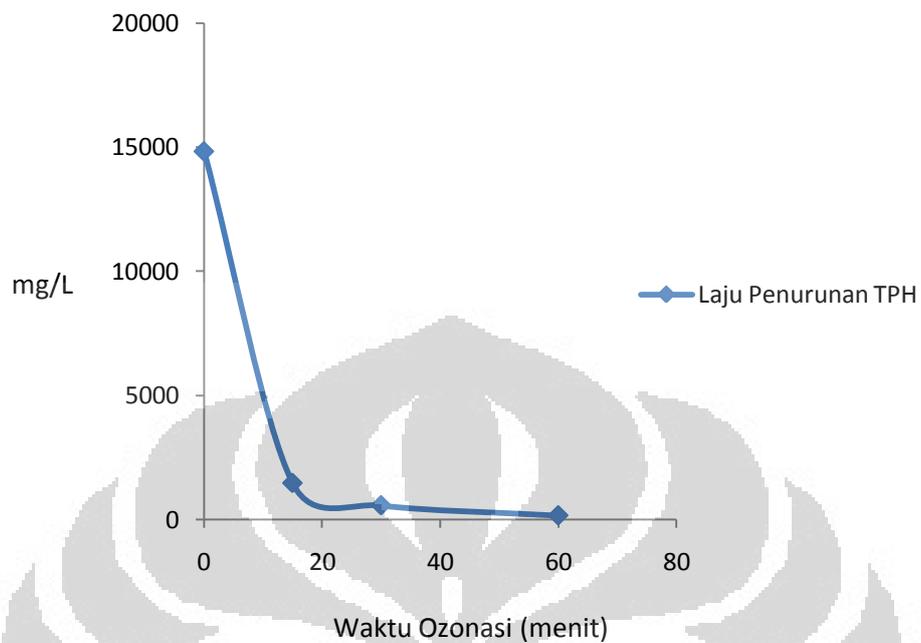
Perhitungan TPH dilakukan dengan metode spektrofotometer pada panjang gelombang 450 nm. Spektrofotometer yang digunakan adalah DR 3900 HACH. Sebelum digunakan spektrofotometer harus dikalibrasi dengan berbagai variasi konsentrasi. Perhitungan kurva kalibrasi dapat dilihat pada lampiran 3. Kurva kalibrasi yang diperoleh adalah :



Gambar 4.7. Grafik kurva kalibrasi DR 3900

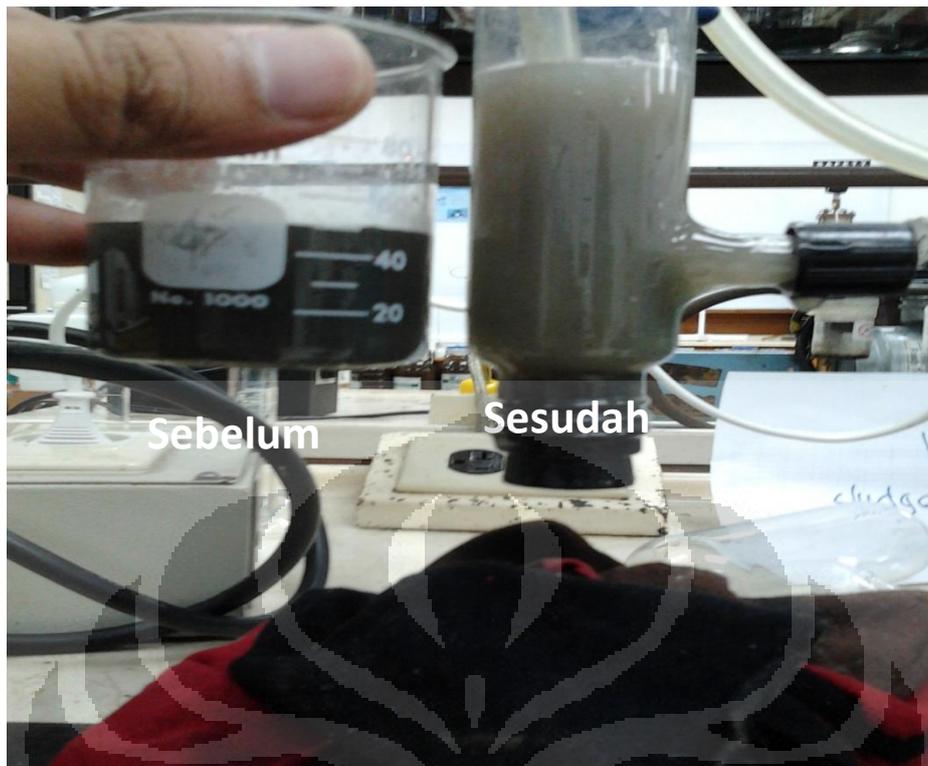
4.4.1 Perhitungan TPH dari air.

Setelah direaksikan dengan ozon terjadi penurunan TPH yang disajikan dalam gambar berikut. Perhitungan TPH dapat dilihat pada Lampiran 3.



Gambar 4.8. Penurunan TPH air akibat degradasi oleh ozon

Terjadi penurunan yang sangat signifikan dari TPH air dari 14.484 mg/L menjadi 169,9 mg/L. Air pada akhir pengujian tampak lebih jernih karena saat akhir pengujian terlihat pasir-pasir halus didasar reaktor yang menandakan tidak ada lapisan minyak yang mengelilingi lagi pasir-pasir halus tersebut akibat terdegradasi oleh ozon.



Gambar 4.9. Warna air sebelum dan sesudah direaksikan dengan ozon

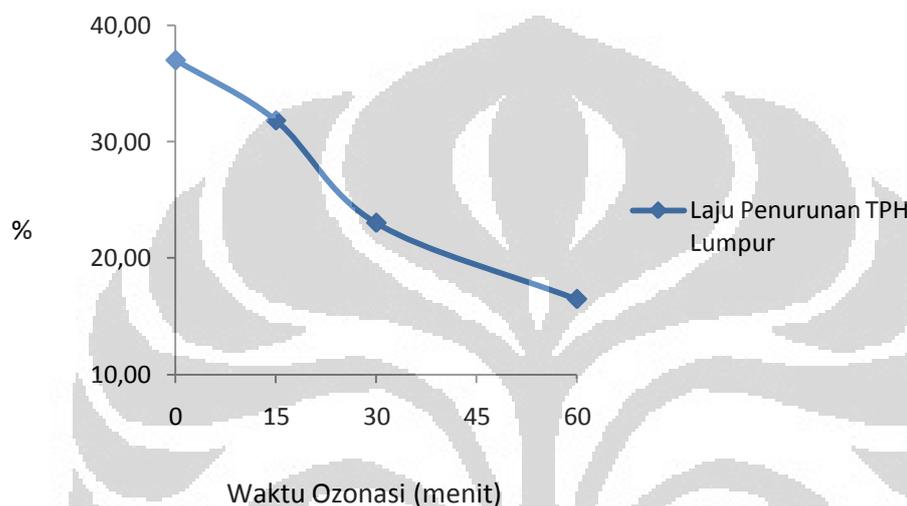
Terjadi penurunan efektifitas degradasi senyawa organik dari oleh ozon dari 15 menit cukup besar yaitu 14,86 mg/detik menjadi 4,08 mg/detik saat 60 menit. Ini disebabkan senyawa hidrokarbon yang tersisa adalah senyawa hidrokarbon jenuh yang ikatannya sulit untuk diputus ozon.

Tabel 4.2. Laju degradasi TPH air oleh ozon.

Lama Ozonasi (menit)	TPH air (mg/L)	Ozon (mg/L)	Detik	Laju degradasi (mg/detik)
0	14844	3,36		
15	1473	3,36	900	14,86
30	576,5	3,36	1800	7,93
60	169,9	3,36	3600	4,08

4.4.2 Perhitungan TPH dari lumpur.

Setelah direaksikan dengan ozon terjadi penurunan TPH yang disajikan dalam gambar berikut. Perhitungan TPH dapat dilihat pada Lampiran 3.



Gambar 4.10. Penurunan TPH lumpur setelah pereaksian dengan ozon.

Terjadi penurunan efektifitas degradasi senyawa organik dari oleh ozon dari 15 menit yaitu 57,73 mg/detik menjadi 18,24 mg/detik saat 60 menit.

Tabel 4.3. Laju degradasi TPH lumpur oleh ozon.

Lama Ozonasi (menit)	TPH Lumpur (mg/L)	Ozon (mg/L)	Detik	Laju degradasi (mg/detik)
0	370.456	3,36		
15	318.499	3,36	900	57,73
30	230.353	3,36	1800	48,96
60	164.679	3,36	3600	18,24

Berdasarkan percobaan ini maka hasil akhir pengolahan dengan ozon adalah:

TPH Air : 169,9 mg/L
 TPH Lumpur : 16,47 %.

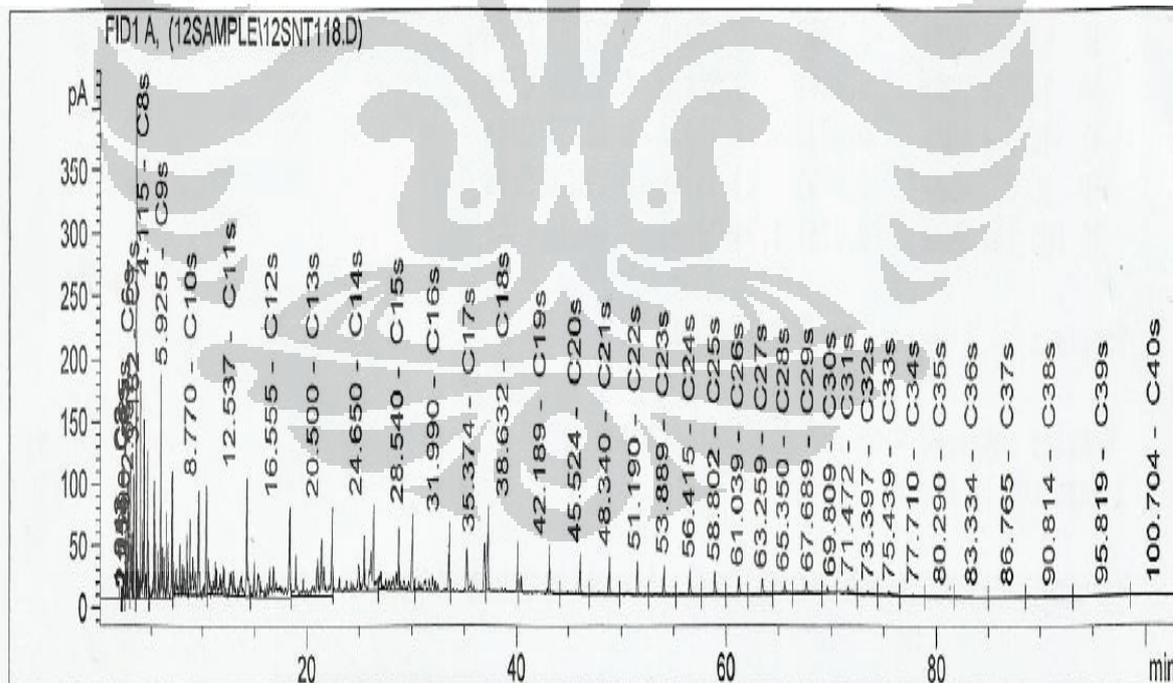
Ozon memiliki efisiensi pengolahan lebih tinggi terhadap air dibandingkan terhadap minyak. Efisiensi ozon pada air dan lumpur terlampir sebagai berikut

Tabel 4.4. Efisiensi Laju degradasi TPH air dan lumpur oleh ozon.

	Ozonasi Air		Ozonasi Lumpur	
	TPH (mg/L)	Efisiensi	TPH (%)	Efisiensi
Sebelum	14844		37,05	
Sesudah	169,9	99%	16,47	56%

4.5 UJI *FINGERPRINT* KROMATOGRAFI GAS

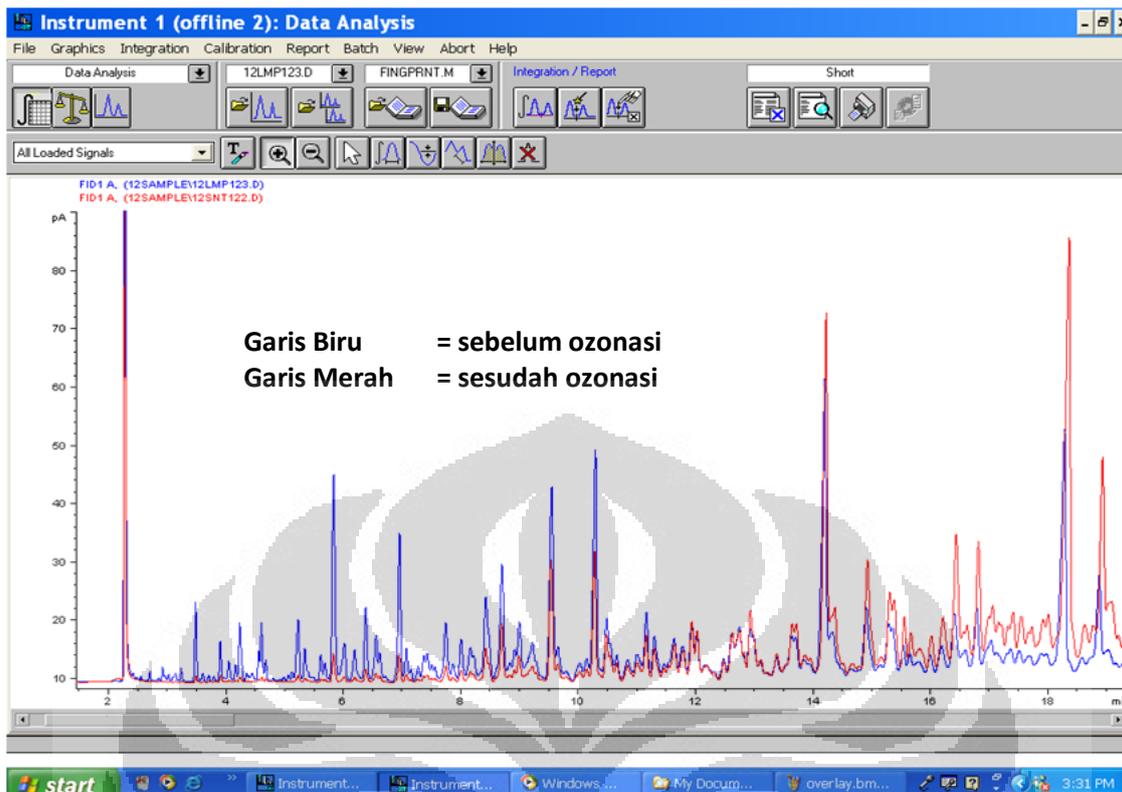
Untuk mengetahui minyak yang diperoleh dari hasil bottle test, dilakukan uji komposisi dengan menganalisa sampel ke dalam gas kromatografi. Hasil analisisnya terlihat pada gambar 4.11



Tabel 4.5. Komposisi hidrokarbon minyak yang terbentuk.

Komposisi	%	Komposisi	%
C ₂	0,000	C ₂₂ s	0,715
C ₃	0,001	C ₂₃ s	0,746
C ₄ s	0,004	C ₂₄ s	0,732
C ₅ s	0,230	C ₂₅ s	0,626
C ₆ s	1,603	C ₂₆ s	0,590
C ₇ s	3,093	C ₂₇ s	0,649
C ₈ s	12,118	C ₂₈ s	0,544
C ₉ s	11,632	C ₂₉ s	0,713
C ₁₀ s	10,969	C ₃₀ s	0,353
C ₁₁ s	9,491	C ₃₁ s	0,264
C ₁₂ s	8,497	C ₃₂ s	0,156
C ₁₃ s	9,389	C ₃₃ s	0,130
C ₁₄ s	7,251	C ₃₄ s	0,042
C ₁₅ s	6,505	C ₃₅ s	0,058
C ₁₆ s	3,343	C ₃₆ s	0,031
C ₁₇ s	2,834	C ₃₇ s	0,013
C ₁₈ s	3,042	C ₃₈ s	0,018
C ₁₉ s	1,128	C ₃₉ s	0,196
C ₂₀ s	1,244	C ₄₀ s	0,001
C ₂₁ s	1,050	Total	100,000

Lumpur hasil ozonasi dilakukan uji *fingerprint* dengan kromatografi gas. Hasil yang didapat terbukti hasil lumpur ozonasi mengalami degradasi hidrokarbon. Untuk peak berwarna biru merupakan kromatogram lumpur sebelum diozonasi, sedangkan berwarna merah merupakan kromatogram sesudah diozonasi.



Gambar 4.12. Hasil *fingerprint* lumpur sebelum dan sesudah diozonasi.

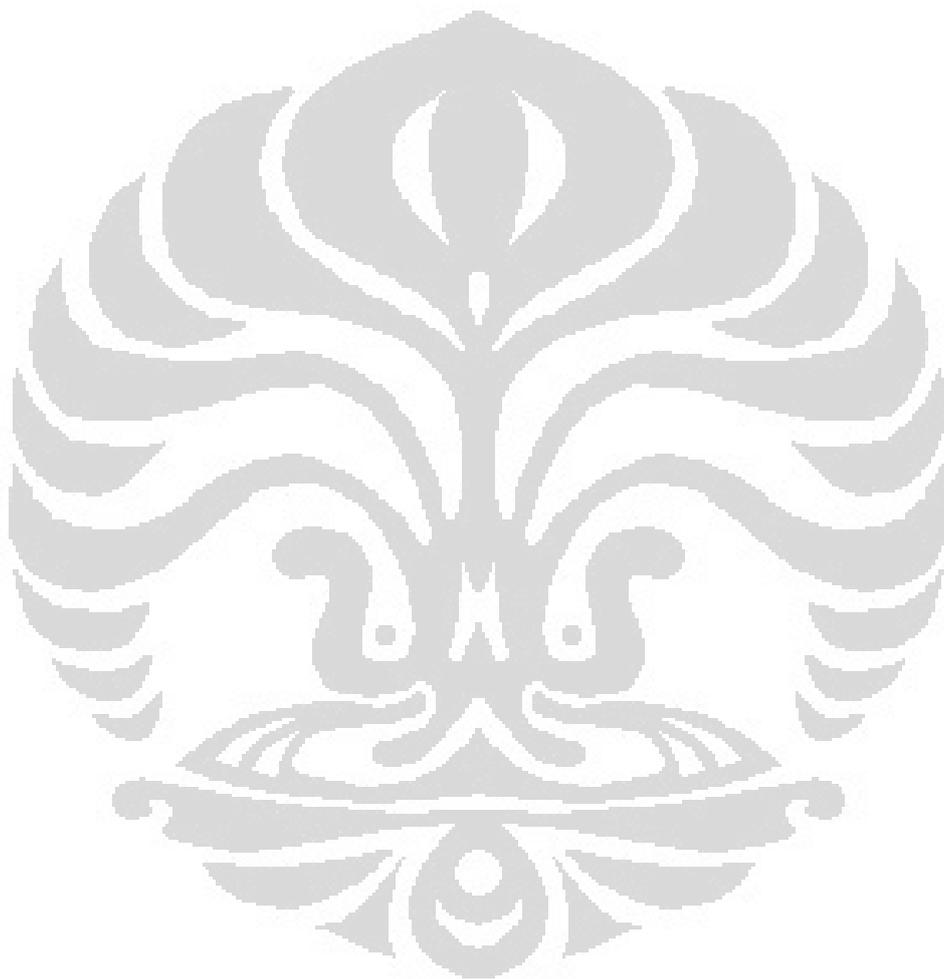
Pada Gambar 4.12 terlihat fraksi ringan lebih mudah diozonasi. Hal ini terlihat dari waktu tunggu kromatogram dari menit 0 sampai menit 16 yang merupakan atom C-1 hingga C-12 banyak terdegradasi. Untuk waktu tunggu 16 menit hingga selesai, yang merupakan atom C-12 hingga C-39 tidak terjadi degradasi signifikan. Hal ini disebabkan kemampuan oksidasi ozon akan menurun bila jumlah cabang dan rantai cabang hidrokarbon semakin panjang (Udiharto 1992).

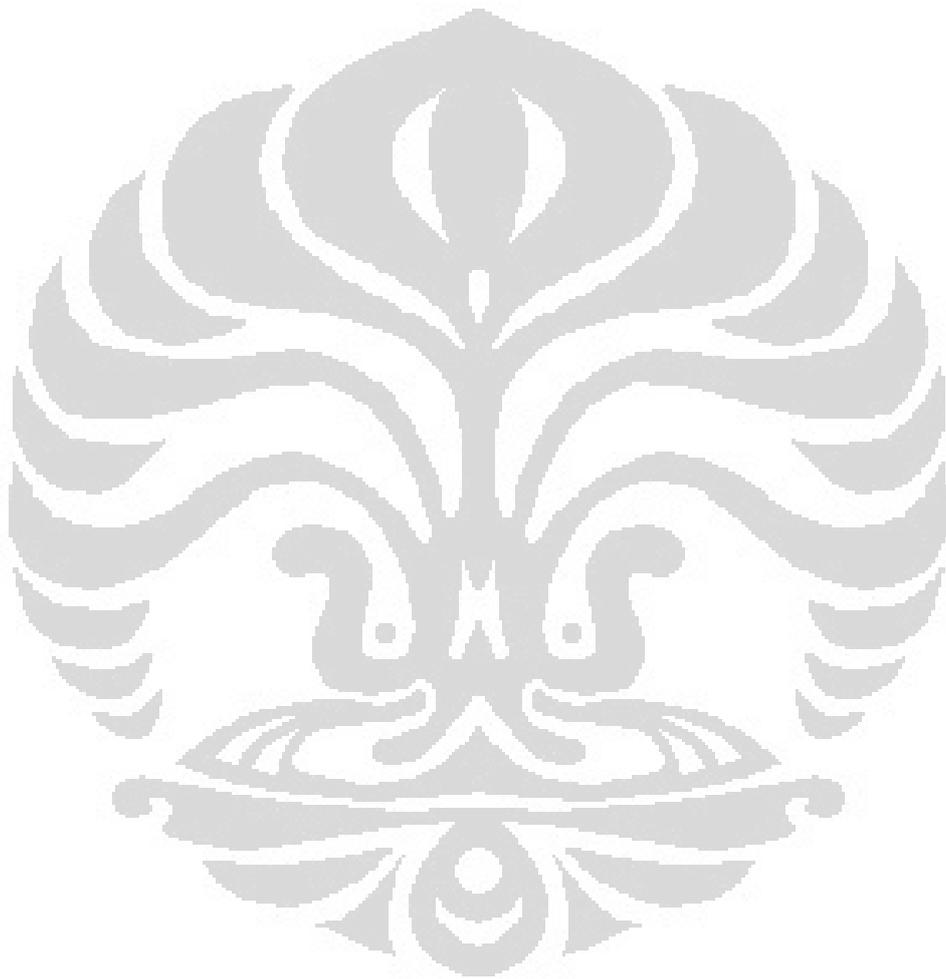
Tabel 4.6 menunjukkan komposisi hidrokarbon sebelum dan sesudah diolah dengan ozon. Dari tabel nampak degradasi fraksi ringan dari C-5 hingga C-12 oleh ozon yang terlihat dari mengecilnya komposisi hidrokarbon. Untuk C-12 keatas ada perubahan komposisi jadi meningkat yang disebabkan akibat hilangnya fraksi ringan sesudah diozonasi.

Tabel 4.6. Perbandingan komposisi hidrokarbon lumpur sebelum dan sesudah diozonasi

Komposisi	Sebelum (%)	Sesudah (%)	Perubahan (%)	Komposisi	Sebelum (%)	Sesudah (%)	Perubahan (%)
C ₂	0,000	0,000	#DIV/0!	C ₂₂ s	1,410	2,260	60%
C ₃	0,001	0,003	200%	C ₂₃ s	1,067	1,943	82%
C ₄ s	0,005	0,002	-60%	C ₂₄ s	2,090	2,234	7%
C ₅ s	9,088	0,532	-94%	C ₂₅ s	0,737	2,627	256%
C ₆ s	0,042	0,019	-55%	C ₂₆ s	1,494	1,703	14%
C ₇ s	0,116	0,003	-97%	C ₂₇ s	1,387	1,607	16%
C ₈ s	1,371	0,067	-95%	C ₂₈ s	0,556	1,804	224%
C ₉ s	4,053	0,270	-93%	C ₂₉ s	0,611	1,903	211%
C ₁₀ s	6,683	0,922	-86%	C ₃₀ s	0,149	0,708	375%
C ₁₁ s	8,088	1,883	-77%	C ₃₁ s	0,972	1,032	6%
C ₁₂ s	8,281	7,135	-14%	C ₃₂ s	0,239	0,448	87%
C ₁₃ s	8,960	12,681	42%	C ₃₃ s	0,331	0,481	45%
C ₁₄ s	9,671	11,464	19%	C ₃₄ s	1,548	0,097	-94%
C ₁₅ s	7,844	9,736	24%	C ₃₅ s	1,949	0,180	-91%
C ₁₆ s	4,730	7,741	64%	C ₃₆ s	0,192	0,068	-65%
C ₁₇ s	4,800	9,888	106%	C ₃₇ s	0,053	0,033	-38%
C ₁₈ s	5,111	8,958	75%	C ₃₈ s	0,293	0,106	-64%
C ₁₉ s	1,883	3,891	107%	C ₃₉ s	0,022	0,092	0,070
C ₂₀ s	1,792	2,925	63%	C ₄₀ s	0,308	0,097	-0,211
C ₂₁ s	2,073	2,457	19%	Total	100,000	100,000	

Sehubungan dengan masih besarnya untuk hidrokarbon C-12 keatas, maka diperlukan lagi pengolahan dengan demulsifier untuk menyisahkan kembali minyak yang ada. Karena hidrokarbon pada tanah masih belum terdegradasi maka alternatif lain dapat juga digunakan ozonasi dengan penggunaan reaktor annular atau membrab bioreactor untuk meningkatkan efisiensi oksidasi hidrokarbon oleh ozon





BAB IV

KESIMPULAN DAN SARAN

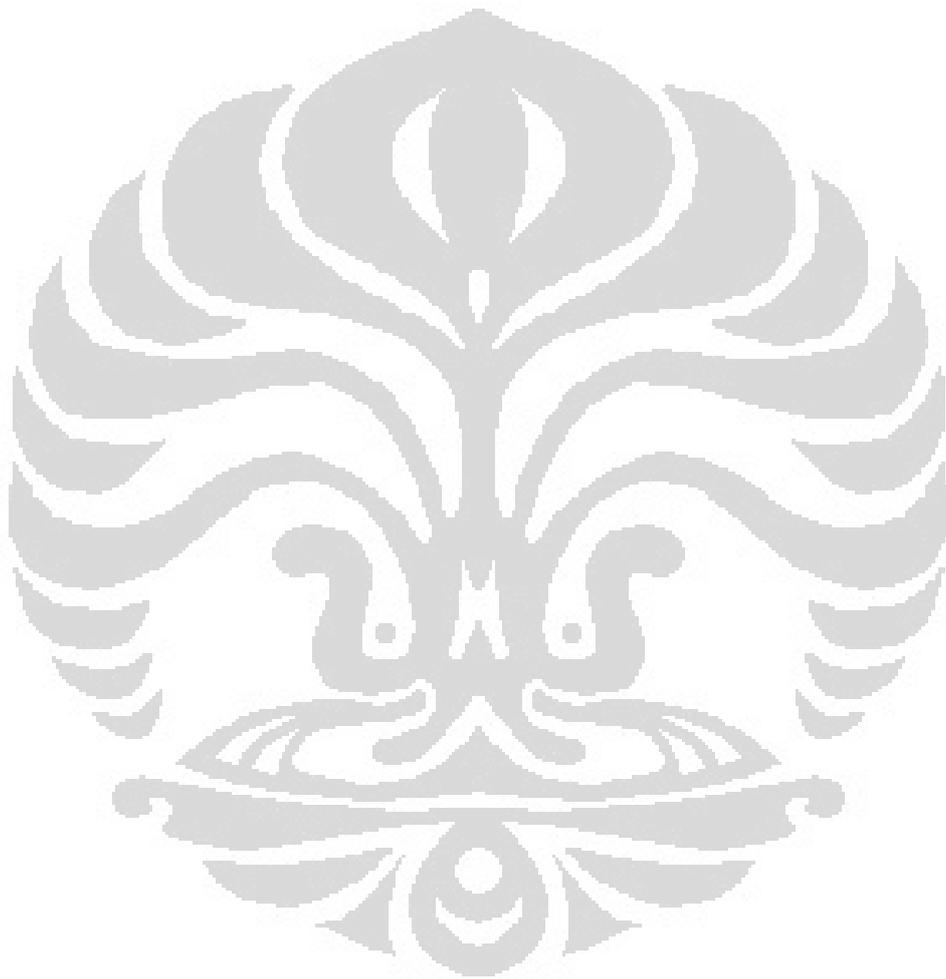
5.1 KESIMPULAN.

Kesimpulan yang didapat dari penelitian ini adalah:

1. Dosis optimum hasil bottle test dapat digunakan sebagai langkah awal pengujian ke tahap yang lebih tinggi MC.
2. Lumpur setelah satu kali pengolahan dengan demulsifier sebaiknya di olah lagi dengan demulsifier karena kandungan minyak yang ada didalamnya masih cukup banyak.
3. Limbah air hasil produksi ozonator masih harus dimasukkan ke dalam proses pengolahan air limbah karena belum masuk spesifikasi limbah yang bisa dibuang ke lingkungan.
4. Ozon telah terbukti dapat mendegradasikan senyawa hidrokarbon tetapi lebih spesifik untuk senyawa hidrokarbon tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap yang mudah untuk dioksidasi.
5. Semakin banyak air yang terkandung akan semakin bagus kerja ozon.

5.2 Saran.

1. Untuk lumpur minyak dibutuhkan pengolahan lebih lanjut dengan demulsifier lagi karena minyak hasil recovery masih terlalu besar dengan hanya satu kali pengolahan.
2. Perlu dicari nilai CMC dari demulsifier untuk perbandingan nilai demulsifier yang telah diperoleh
3. Studi lanjutan diperlukan untuk penghitungan nilai ekonomis dari pengolahan limbah minyak dengan teknologi demulsifier dan ozon.
4. Berdasar literatur sebelumnya ozonasi dapat menguraikan logam-logam berat khusus untuk Fe dan Mn. Untuk penelitian selanjutnya penelitian padatan dapat dilakukan test TCLP.
5. Penelitian ini dapat dilanjutkan ke tahap yang lebih tinggi lagi yaitu tahap miniplant dengan skala volume lebih besar.



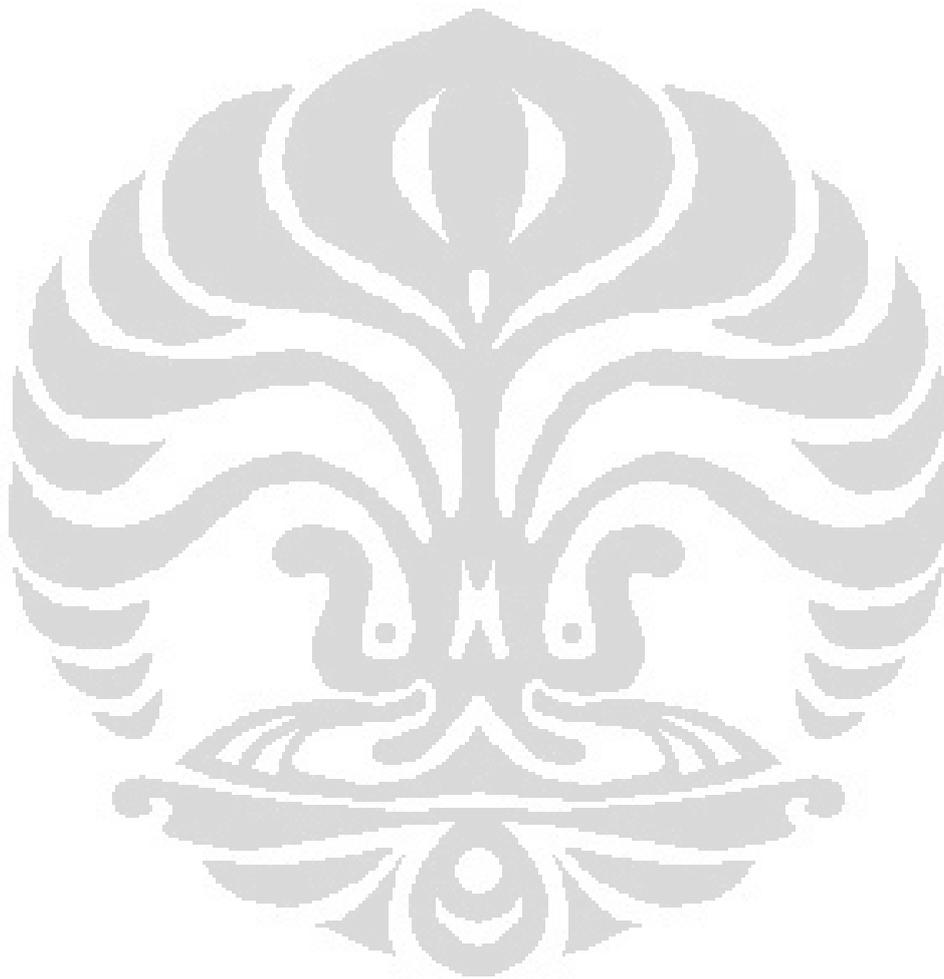
DAFTAR PUSTAKA

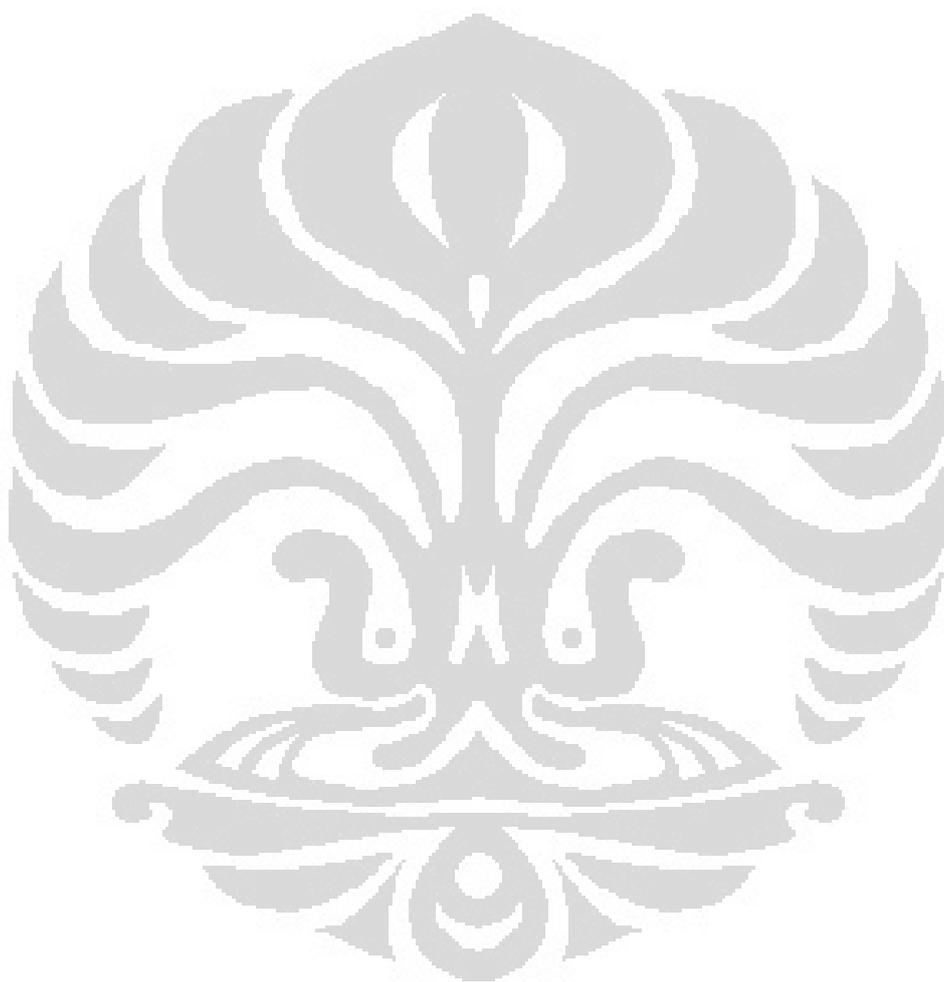
- Ayotamuno MJ, Okparanma RN, Ogaji SOT, Probert SD., 2007, Bioremediation of a sludge containing hydrocarbons. *J. Appl. Energy*. 84(9): 936 – 943.
- Bismo, S., 1998, “Kinetika dan Kinerja Produksi Ozon pada Prototipe Ozonator untuk Pengolahan Limbah Cair Industri “. *Prosiding Seminar Teknik Kimia*, Oktober, 27-28, TGP-FT UI Jakarta.
- Bower, A.R., Cho, S.H., Singh, H., 1993, Chemical Oxidation of Aromatic Compounds: Comparison of H₂O₂ KMnO₄ and O₃ for Toxicity Reduction and Improvements in Biodegradability. *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties; Proceeding of the Third International Symposium Chemical Oxidation*, Vanderbilt University, Feb, USA: 17-19.
- Cossu, R., Polcaro, A.M., Lavagnolo, M.C., Palmas, S., 2003, Treatment of MSW landfill leachate by electrochemical oxidation. diambil dari web site <http://www.sardiniasymposium.it/papermodel.pdf>.
- Dominguez, A., Mendez, J.A., Inguanzo, M., 2005, Investigation into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process Technology*.
- Gunten, U.V., 2003, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product information. *Water Research*, 37, 1443-1467.
- Karamah, Eva Fathul., Bismo, Setijo., Simbolon, Hotdi., 2008, Pengaruh Ozon dan Konsentrasi Zeolit Terhadap Kinerja Proses Pengolahan Limbah Cair yang Mengandung Logam Dengan Proses Flotasi. *Makara Teknologi* 12. No.1
- Kornmuller, A., Cuno, M., Wiesmann, U., 1997, Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oil/water Emulsion. *Proceeding of the International Conference on Ozonation and Related Oxidation Processes in Water and Liquid Waste Treatment*, Berlin.Germany.
- Lee, B.-D., Hosomi, M., 2001, A hybrid Fenton oxidation – microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. - *Chemosphere*, vol 43, p 1127-1132.
- Lee, B.-D., Hosomi, M., Murakami, A., 1998, Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9,10-anthraquinone: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil. - *Water Science and Technology*, vol 38, p 91-97
- Mailfert, H., 1894, Sur. La Solubilité de l'Ozone. *Comptes Rendus*, 119, 95

- Masten, S.J., 1991, Ozonation of VOCs in the presence of humic acid and soils. – Ozone Science & Engineering, vol 2, p 287-312
- Masten, S.J., Davies, S.H.R., 1997, Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. - Journal of Contaminant Hydrology, vol 28, p 327-335.
- McNesby, J.R & Okabe, H., 1964, Advances in Photochemistry (vol III), New York; Interscience Publishers
- Mrayyan, B., Battikhi, M. N., 2005, Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. Journal of Hazardous Materials, 120, 127–134. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.12.033.
- MSDS Ozon, OREC™ Ozone Research Equipment Company
- Oilfield Chemicals and Microbiology, Clariant
- Opawale, Foyeke.O and Burgess, Diane J., 1998, Influence of Interfacial Properties of Lipophilic Surfaktant on Water-in-Oil Emulsion Stability. Jurnal Colloid and interface science 197 : 142-150. p
- Peter, Max., Timeraus, Clous D., 1989, *Plant Design and Economic For Chemical Engeener, International Edition*, Singapore.
- Plohl K, Leskovšek H., Bricelj, M., 2002, Biological degradation of motor oil in water. Acta Chim. Slov. 49: 279-289.
- Prijambada, I.D., Jaka, W., 2006, MITIGASI DAN BIOREMEDIASI LAHAN TAMBANG MINYAK, Seminar Nasional PKRLT Fakultas Pertanian UGM, Sabtu 11 Feb 2006
- Rossiana, N., Supriatun, T., Dhahiyat, Y., 2007. Fitoremediasi Limbah Cair Dengan Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes* (Mart) Solms) Dan Limbah Padat Industri Minyak Bumi Dengan Sengon (*Paraserianthes falcataria* L. Nielsen) Bermikoriza, Laporan Penelitian Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Padjadjaran.
- Setiani, O., 2005, Kesehatan Lingkungan Industri, Program Magister Kesehatan Lingkungan Universitas Diponegoro, Semarang.
- Smith, Robin., 2005, Chemical Process Design and Integration, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.

- Staelin, J., Holgne, J., 1982, Decomposition of Ozone in water: Rate of Initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681.
- Supriyo, Edi., 2007, Pengaruh Konsentrasi Surfaktan Pada Formulasi Propoxure 20 EC dan Efektifitasnya dalam Membasmi Nyamuk *Aedes Aegypti*, Thesis Program Pasca Sarjana Universitas Diponegoro Semarang
- Susilo, 2006, Studi Penanganan Limbah Solvent Sisa Analisis Acidity Untuk Pengendalian Pencemaran Lingkungan Di Pertamina UP IV Cilacap, Tesis Program Pasca Sarjana Universitas Diponegoro Semarang.
- Suthi, Panpanit., 2001, *Oily Wastewater Treatment by Copling Membrane Filtration and Ozonation*, Asian Institute of Technology School of Environment, Resources and Development.
- Sumanaweera, Sumitha., 2004, *Advanced Oxidation Combined With a Membrane Bio-reactor for Landfill Leachate Treatment*, Thesis Asian Institute of Technology, Thailand.
- Swoboda, Colberg, 1995, In: Young, LY., Caniglia, CE. (Eds.). *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals*. Wiley-Liss, New York, p. 27-74.
- Syafrizal., Rani, Devitra Saka., Rahayu, Sri Astuti., 2010, Pemanfaatan Surfaktan dalam Pengolahan Limbah Berminyak secara Bioproses, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*, Yogyakarta.
- Rice, R.G, 1981. *Uses of Ozone in Drinking Water Treatment*. *Journal of the American Water Works Association*, 73 (1), 44-57.
- Ting, Y. P., Hu, H. L., & Tan, H. M, 1999, *Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil microcosms*. *Resource and Environmental Biotechnology*, 2, 197-218.
- Udiharto, M., 1992, *Aktivitas Mikroba Dalam Degradasi Minyak Bumi*, *Proceeding Diskusi Ilmiah VII Hasil Penelitian LEMIGAS*, Jakarta.
- Volman, D.H, 1963, *Advances in Photochemistry vol I*, New York; Interscience Publishers
- Watts, R.J., Dilly, S.E, 1996, *Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils* - *Journal of Hazardous Materials*, vol 51, p209-224

Werther J. and Ogada T, 1999. Sewage sludge combustion, Progress in Energy and Combustion Science, 25, pp. 55-11





Lampiran 1. Hasil *Bottle Tes*.

Tabel 1. Hasil optimasi putaran centrifuge.

Sample	Putaran Centrifuge (rpm)	5 menit	
		Minyak (%)	Air+Padatan (%)
Lumpur dan air (50 ml : 50 ml)	931	0	100
	1290	0	100
	1649	0	100
	1975	0	100
	2388	0	100
	2761	1	99
	3101	1	99
	3400	1	99

Tabel 2. Hasil optimasi suhu pemanasan.

Sample	Suhu pemanasan (°C)	Komposisi minyak yang diperoleh (%)				
		0	15	30	60	120
Lumpur dan air (50 ml : 50 ml)	40	0	1	1	1	1
	50	0	1	1	1	1
	60	0	1	2	2	2
	70	0	1	2	2	1

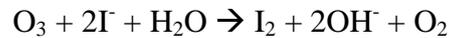
Tabel 3. Hasil optimasi dosis demulsifier dan waktu pemanasan.

Sample	Konsentrasi (ppm)	Komposisi minyak yang diperoleh (%)				
		0	15 menit	30 menit	60 menit	120 menit
Lumpur dan air (50 ml : 50 ml)	0	0	1	2	2	2
	50	0	2	2	2	3
	100	0	2	2	2	3
	200	0	2	2	3	3
	500	0	2	2	3	4
	750	0	2	3	4	4
	1000	0	2	4	4	5
	10000	0	6	7	7	9

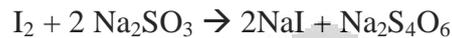
Lampiran 2. Cara Perhitungan Produksi Ozon.

Perhitungan ozon dengan menggunakan reaksi iodometri.

Reaksi yang pertama terjadi adalah pembentukan senyawa iodin akibat ion iodida teroksidasi oleh ozon. Reaksinya adalah :



Senyawa iodin yang terbentuk kemudian dititrasi dengan Natrium Tiosulfat. Reaksinya adalah :



Reaksi nettoanya adalah:



Dari reaksi diatas dapat disimpulkan bahwa 1 mol $\text{O}_3 = 2 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3$.

Hasil pengukuran titrasi iodometri adalah:

Lampiran Tabel 4. Hasil pengukuran produktivitas ozonator

t (detik)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hulu (ml)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hilir (ml)	Produksi Ozon (gr/jam)
34.04	1.2	0.2	0,35 gram/jam

Diketahui :

$$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.025 \text{ M}$$

$$\text{Mol Na}_2\text{SO}_3 = \frac{(\text{Vol Na}_2\text{SO}_3 \text{ hulu} + \text{Vol Na}_2\text{SO}_3 \text{ hilir}) \times 0.025 \text{ M}}{1000}$$

$$= \frac{(1.2 + 0.2) \times 0.025}{1000} = 0.000035 \text{ mol}$$

$$\text{Mol O}_3 = 2 \times 0.000035 \text{ mol} = 0.00007 \text{ mol}$$

$$\text{Massa ozon/jam} = \frac{0.00007 \times 48 \times 3600}{34.4} = 0.35 \text{ gram / jam}$$

34.4

Lampiran 3. Kalibrasi DR 3900 HACH.

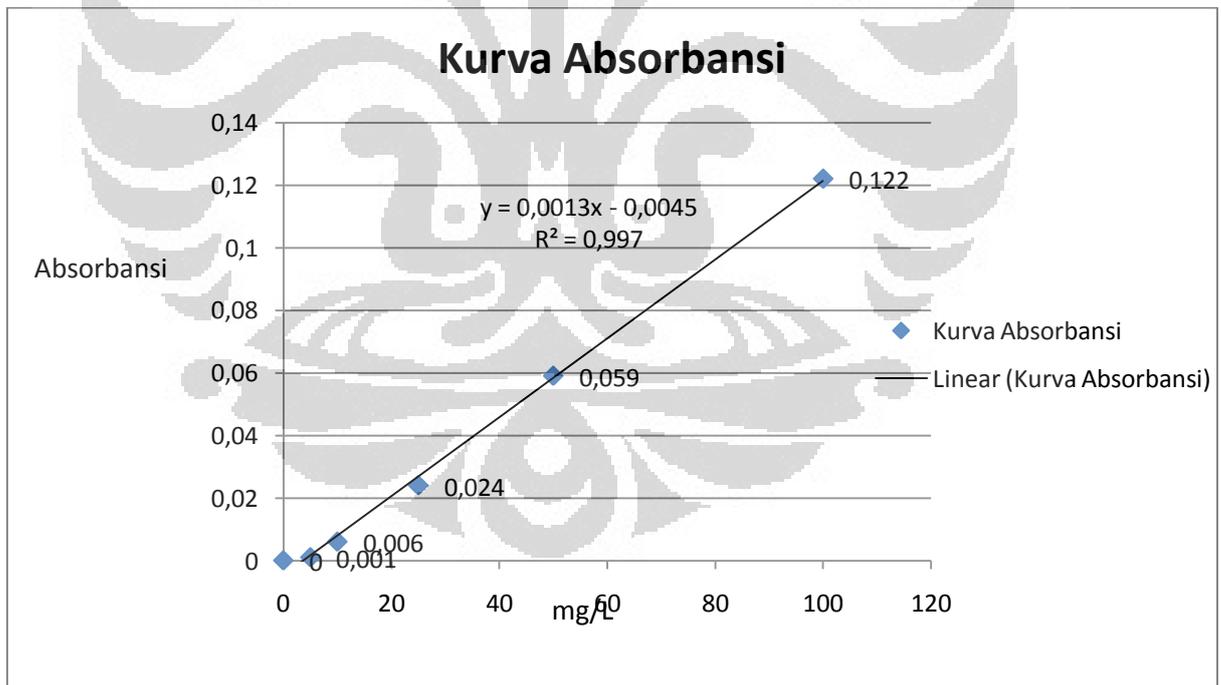
1. Kurva Kalibrasi.

Pada kurva kalibrasi digunakan konsentrasi yang dibagi 10 dari sebenarnya sehingga pada perhitungan TPH harus dikalikan 10 sebagai faktor pengenceran dari kurva kalibrasi. Hasil Pengukuran Kurva kalibrasi dengan berbagai variasi konsentrasi adalah

Lampiran Tabel 5. Absorbansi dari konsentrasi minyak.

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	0
5	0,001
10	0,006
25	0,024
50	0,059
100	0,122

Kemudian diplot dalam grafik menjadi



Lampiran Gambar 1. Grafik absorbansi dari konsentrasi minyak

2. Penghitungan TPH pada air.

$$TPH \text{ (mg/L)} = \left(\frac{V_{\text{toluene}}}{V_{\text{sample}}} \times \text{Faktor Kalibrasi} \times \text{Pembacaan} \times \text{Pengenceran} \right)$$

Lampiran Tabel 6. Penghitungan TPH air dengan variasi waktu.

Nama Sample	Pembacaan Spektro	V _{sample} (ml)	V _{toluene} (ml)	Faktor Kalibrasi	Faktor Pengenceran	TPH air (mg/L)
Air Awal	148,44	50	50	10	10	14844
Ozonasi 15 menit	29,46	50	50	10	5	1473
Ozonasi 30 menit	57,65	50	50	10	1	576,5
Ozonasi 60 menit	16,99	50	50	10	1	169,9

3. Perhitungan TPH pada lumpur.

$$TPH \text{ (%) } = \left(\frac{V_{\text{toluene}}}{m_{\text{sample}}} \times \text{Faktor Kalibrasi} \times \text{Pembacaan} \times \text{Pengenceran} \right) / 10000$$

Lampiran Tabel 7. Penghitungan TPH Lumpur dengan variasi waktu.

Nama Sample	Pembacaan Spektro	m _{sample} (mg)	V _{toluene} (ml)	Faktor Kalibrasi	Faktor Pengenceran	TPH Lumpur (%)
Lumpur Awal	76,125	2,0549	10	10	100	37,05
Ozonasi 15 menit	27,145	2,1307	10	10	250	31,85
Ozonasi 30 menit	19,287	2,0932	10	10	250	23,04
Ozonasi 60 menit	13,2	2,0039	10	10	250	16,47