

KINETIKA BIODEGRADASI LIMBAH MINYAK BUMI MENGUNAKAN BIOKOMPOS

Wa Nirmala, H. Asri Saleh, Iin Novianty
Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Alauddin Makassar
E-mail: kimia_nirmala@yahoo.co.id

Abstract: *Kinetic study of the biodegradation petroleum waste by using biocompost was conducted to determine the concentrations of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) decline. It can be seen from the reaction kinetics of biodegradability by calculating the rate constant and reaction order of biodegradation of the petroleum waste. Otherwise it can be seen also from the activity of enzymes involved in the biodegradation namely enzymatic kinetics by measuring the value of K_m and V_{max} . Research methods are mixing biocompost and petroleum waste, measurement of pH, water content and determining the concentration of TPH at day 0, 7, 14, 21, 28 and 35. The concentrations of TPH before and after biodegradation are 11.23% and 0.54%. The results show biodegradation by using biocompost can decrease the Total Petroleum Hydrocarbons up to 95.19% within 35 days. The degradation rate is 0.502% per day while the rate constant is 0.0847 which relevant to the first-order reaction rate. The reaction kinetics of biodegradation by oxygenase enzyme show V_{max} and K_m value as 0.0834 and -0.9920, respectively.*

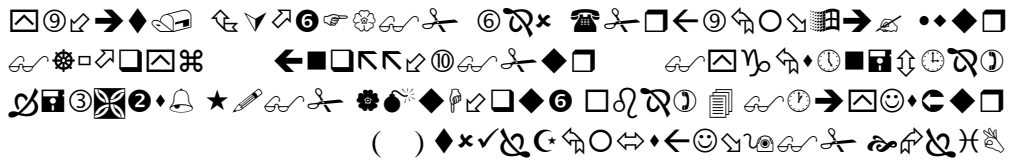
Keywords: *biodegradation, petroleum waste, enzymatic kinetics*

1. PENDAHULUAN

Indonesia memiliki sumber daya alam yang melimpah, baik yang dapat diperbaharui maupun yang tidak dapat diperbaharui seperti minyak bumi yang banyak tersebar di daratan dan lautan. Salah satu industri yang bergerak dibidang eksploitasi minyak bumi adalah PT Karlez Petroleum Seram. Pada setiap aktivitas perminyakan mulai dari eksplorasi hingga pengilangan minyak dapat menghasilkan limbah berupa lumpur minyak bumi (*oily sludge*). Limbah ini termasuk dalam kategori limbah berbahaya dan beracun (B3) karena mengandung senyawa hidrokarbon yang sulit diurai sehingga dapat menyebabkan pencemaran lingkungan (Agra Krisnapati, 2003).

Pencemaran lingkungan yang terjadi pada daerah pengeboran minyak bumi dapat berdampak pada tumbuhan maupun hewan yang hidup di sekitarnya. Salah satu contoh yaitu pada daerah pesisir pantai yang tercemari limbah minyak bumi, pertumbuhan tanaman *mangrove* menjadi terhambat akibat adanya minyak yang mencemari tanah sekitar.

Dalam Al-Qur'an telah dijelaskan bahwa kita sebagai manusia dilarang membuat kerusakan di muka bumi. Sebagaimana dijelaskan dalam QS Al-A'raaf/7: 56 sebagai berikut:



Terjemahan: “Dan janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi, sesudah (Allah) memperbaikinya dan Berdoalah kepada-Nya dengan rasa takut (tidak akan diterima) dan harapan (akan dikabulkan). Sesungguhnya rahmat Allah Amat dekat kepada orang-orang yang berbuat baik (Departemen Agama,1985).

Ayat di atas melarang perusakan di bumi. Perusakan adalah salah satu bentuk sikap melampaui batas. Alam raya dan isinya yang mencakup semua makhluk-Nya telah diciptakan Allah swt. dalam keadaan yang sangat harmonis, serasi, dan memenuhi kebutuhan hidup. Allah telah menjadikannya baik, bahkan memerintahkan hamba-hamba-Nya untuk memperbaikinya. Merusak setelah diperbaiki jauh lebih buruk daripada merusaknya sebelum diperbaiki atau pada saat dia buruk. Karena itu, ayat ini secara tegas menggarisbawahi larangan untuk membuat kerusakan di muka bumi yang mencakup akal, akidah, tata kesopanan, pribadi maupun sosial, sarana-sarana penghidupan dan hal-hal yang bermanfaat untuk umum.

Mengingat dampak pencemaran minyak bumi baik dalam konsentrasi rendah maupun tinggi cukup serius, maka manusia terus berusaha mencari teknologi yang paling mudah, murah dan tidak menimbulkan dampak kerusakan pada lingkungan. Salah satu metode alternatif yang digunakan dalam penanggulangan limbah minyak bumi adalah dengan teknik bioremediasi, yaitu suatu teknologi yang ramah lingkungan, efektif dan ekonomis dengan memanfaatkan aktivitas mikroba seperti bakteri (Mujab, A.S. 2011).

Bioremediasi merupakan proses dimana bahan organik berbahaya didegradasi secara biologis menjadi senyawa lain misalnya CO₂, metan, air, garam organik, biomassa dan hasil samping yang sedikit lebih sederhana dari senyawa semula (Aryani, A. 2006). Proses utama pada bioremediasi adalah biodegradasi. Saat bioremediasi terjadi, enzim-enzim yang diproduksi oleh mikroorganisme memodifikasi polutan beracun dengan mengubah struktur kimia polutan tersebut. Enzim mempercepat proses tersebut dengan cara menurunkan energi aktivasi, yaitu energi yang dibutuhkan untuk memulai suatu reaksi.

Kecepatan biodegradasi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi bahan pencemar, biomassa, suhu, pH, ketersediaan nutrisi, ketersediaan substrat primer dan terjadinya adaptasi. Selain itu, komposisi bahan pencemar, ketersediaan oksigen dan kelembaban juga mempengaruhi proses biodegradasi. Ketidakseimbangan antara suplai karbon dari bahan pencemar dengan kebutuhan N dan P untuk pertumbuhan mikroba juga merupakan faktor pembatas dalam biodegradasi. Keberhasilan proses degradasi banyak ditentukan oleh aktivitas enzim. Untuk itu perlu mikroba yang berpotensi menghasilkan enzim pendegradasi, kemudian aktivitasnya dioptimalisasi dengan pengaturan kondisi yang sesuai antara lain oksigen, kandungan air, pH, suhu, nutrisi yang tersedia dan ada tidaknya bahan toksik (Fahrudin, 2010).

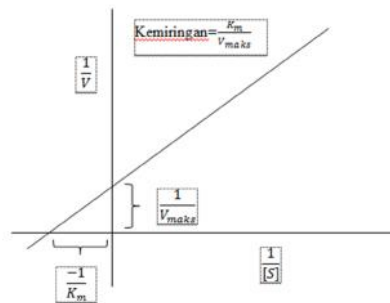
Penelitian ini akan mengkaji tentang kinetika biodegradasi limbah minyak bumi menggunakan biokompos dengan media mikrokosmos. Biokompos dapat memperbaiki struktur tanah, meningkatkan kapasitas tukar kation, menambah kemampuan tanah menahan air dan meningkatkan kegiatan biologi tanah. Biokompos juga dapat meningkatkan ketersediaan unsur mikro misalnya melalui kelat unsur mikro dengan bahan organik. Selain itu biokompos tidak menimbulkan polusi lingkungan (Mujab, A. S. 2011).

Kinetika reaksi mempelajari laju reaksi kimia secara kuantitatif dan mempelajari faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi tersebut. Laju reaksi kimia adalah jumlah mol reaktan per satuan volume yang bereaksi dalam satuan waktu tertentu. Bila dibuat sebuah kurva penurunan konsentrasi reaktan sebagai fungsi waktu, maka akan diperoleh kurva bahwa *slope* kurvanya pada setiap titik selalu negatif, karena konsentrasi reaktan selalu menurun. Pengukuran kinetika reaksi pertama kali dilakukan oleh Wichehny menyimpulkan bahwa laju reaksi pada setiap waktu sebanding dengan konsentrasi (C) yang tersisa pada setiap waktu, secara matematik dapat dituliskan $-\frac{dC}{dt} = k.C$, dan $-\frac{dC}{dt} =$ sering kali disebut sebagai *differential rate expression* dan $k \equiv$ konstanta laju reaksi (Prayitno, 2007).

Persamaan kinetika enzim memberi suatu cara kuantitatif untuk menjelaskan enzim dalam kaitannya dengan ketergantungan enzim terhadap konsentrasi substrat. Persamaan Michaelis-Menten menghubungkan kecepatan awal reaksi yang dikatalisis enzim dengan konsentrasi substrat dengan dua tolak ukur yaitu V_{maks} dan K_m . Pada model kinetika enzim Michaelis-Menten, kecepatan reaksi sebanding dengan konsentrasi kompleks enzim-substrat. Model ini berlaku bagi reaksi yang paling sederhana (Marks, D. B. 2000).

Konstanta kinetika K_m dan V_{maks} lebih sesuai ditetapkan dari transformasi linear persamaan Michaelis, yang diperoleh melalui persamaan (Bintang, M. 2010):

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{k_m}{V_{maks}} \right) \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{V_{maks}}$$



Gambar 1. Grafik hubungan antara $1/V$ dengan $1/[S]$

Data untuk menghitung harga V_{maks} dan K_m adalah dengan membuat grafik hubungan antara $\frac{1}{v}$ vs $\frac{1}{[S]}$ sehingga diperoleh persamaan linear, $y = ax + b$, dimana $y = \frac{1}{v}$ dan $x = \frac{1}{[S]}$. Intersept garis (b) yang didapat dari persamaan linear adalah $\frac{1}{V_{maks}}$ dan slope (a) merupakan $\frac{K_m}{V_{maks}}$. (Dyah ayu Saropah, 2012)

Sebelumnya telah dilakukan penelitian oleh Yudono, B. dan Estuningsih, S. P., (2013) tentang kinetika degradasi limbah minyak bumi menggunakan sinergi bakteri konsorsium dan rumput *Eleusine indica* (L.) Gaertn yang menunjukkan hasil biodegradasi dengan orde 0,904 dan nilai konstanta reaksinya sebesar $0,0073 \text{ hari}^{-1}$. Penelitian selanjutnya oleh Mujab, A.S. (2011) tentang penggunaan biokompos dalam bioremediasi lahan tercemar limbah minyak bumi menggunakan teknik *landfarming* pada skala laboratorium. Hasilnya menunjukkan degradasi sebesar 91,15% menggunakan perlakuan dari kombinasi tanaman rumput gajah (*Pennisetum purpureum* Schumacher) dan mikroorganism selama 35 hari dan penelitian oleh Nugroho, A. (2006) tentang biodegradasi *sludge* minyak bumi dalam skala mikrokosmos. Hasilnya menunjukkan degradasi yang paling besar yaitu 88,72% dengan menggunakan mikroorganism pada variasi *sludge* minyak bumi yaitu 10% (v/b), 25% (v/b) dan 50% (v/b) selama 150 hari.

Penelitian ini diharapkan dapat menurunkan konsentrasi TPH lebih besar dibandingkan dengan penelitian sebelumnya. Penurunan konsentrasi TPH dapat dilihat dari kinetika reaksi degradasinya yaitu dengan menghitung

konstanta laju degradasi dan orde reaksi dari biodegradasi lumpur minyak bumi. Selain itu dapat dilihat juga aktivitas enzim yang berperan dalam biodegradasi dengan mengetahui kinetika enzimatik. Penentuan orde reaksi dan tetapan laju reaksi ditentukan dengan metode grafik dan metode substitusi (Yudono, B dan Estuningsih, S.P. 2013). Sedangkan kinetika enzimatik dapat ditentukan dari penyederhanaan persamaan Michaelis-Menten yang ditetapkan dari transformasi linear (Saropah, D. A., 2012).

2. METODE PENELITIAN

Waktu dan Tempat Penelitian

Pelaksanaan penelitian ini akan dilakukan pada bulan April-Juni 2014 yang mencakup pengambilan sampel, analisis sampel sebelum dan setelah perlakuan di laboratorium Kimia Fisika dan Biokimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Alauddin Makassar.

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu oven, desikator, magnetik stirrer, neraca analitik, pH meter, alat-alat gelas, botol semprot dan akuarium.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu akuades (H_2O), biokompos, pupuk NPK sebagai nutrisi mikroba, n-heksana, natrium sulfat (Na_2SO_4) dan sampel limbah minyak bumi yang diambil dari PT. Kalrez Petroleum Seram kabupaten Seram Bagian Timur (SBT) Provinsi Maluku.

Prosedur Kerja

1. Pembuatan media mikrokosmos

Media mikrokosmos adalah suatu model simulasi sederhana yang dibuat untuk menggambarkan teknik bioremediasi di lapangan. Dimana media ini terdiri atas limbah minyak bumi sebagai sumber karbon (C) dan pupuk NPK sebagai sumber Nitrogen (N) dan fosfor (P). Untuk keperluan tersebut, mikrokosmos berupa akuarium yang diisi dengan 5000 gr lumpur minyak bumi, 5000 gr biokompos, 20.7869 gr pupuk NPK sebagai sumber nutrisi kemudian di aduk hingga merata. Penyiraman dan pengadukan dilakukan setiap hari untuk menjaga kadar kelembaban tanah.

2. Pengukuran pH

Sebanyak 5 g sampel ditambahkan dengan akuabides (H_2O) 25 mL dengan perbandingan 1:5. Mengocok sampel dengan magnetik stirrer selama 30

menit dan didiamkan selama 10 menit kemudian Mengukur pH dengan menggunakan kertas pH universal. Dilakukan secara duplo.

3. Pengukuran kadar air

Cawan dioven selama 1 jam dan dikeringkan dalam desikator selama 30 menit kemudian ditimbang berat cawan kosong. Mengambil 5 gr sampel dan dimasukkan ke dalam cawan lalu ditimbang. Mengeringkan sampel dalam oven dengan suhu 110°C selama 2 jam sampai konstan. Dilakukan secara duplo.

4. Pengukuran kadar TPH

Sebanyak 20 gram sampel dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL dan menambahkan 100 mL n-heksan. Mengocok larutan dengan menggunakan magnetik stirrer sampai minyak tercampur sempurna dengan n-heksan. Mendiamkan larutan hingga terjadi pemisahan padatan dan supernatan (cairan). Menyaring supernatan ke dalam erlenmeyer yang telah diketahui bobotnya dengan penambahan sedikit natrium sulfat (Na_2SO_4). Memanaskan supernatan hingga n-heksan mengering dan dioven selama 2 jam dengan suhu 110°C kemudian dimasukkan dalam desikator selama 30 menit dan ditimbang sampai diperoleh berat konstan.

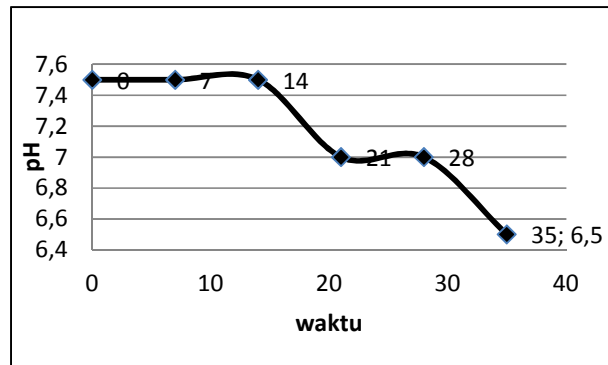
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

1. pH

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada keadaan awal pH masih berkisar pada 7,5 (tabel IV. 1). Hal ini sesuai dengan pH optimum biodegradasi berkisar pada 6 – 8 (Fahrudin, 2010). Setelah diberi perlakuan pH mengalami penurunan (Gambar 2).

Tabel 1. Data hasil analisa pH

No	Waktu/hari	pH		Rata-rata
		Simplo	Duplo	
1	0	7,4	7,6	7,5
2	7	7,5	7,5	7,5
3	14	7,5	7,5	7,5
4	21	7	7	7
5	28	7	7	7
6	35	6,5	6,5	6,5



Gambar 2. Kurva penurunan pH

Tingkat keasaman atau pH merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi biodegradasi yang ditandai dengan laju pertumbuhan mikroba. Pengukuran pH dilakukan setiap pekan dalam analisis. Pengukuran pH ini bertujuan untuk menjaga pH optimum agar diketahui aktifitas mikroba melakukan degradasi petroleum hidrokarbon. pH awal dari penelitian ini yaitu 7,5 dan setelah diberi perlakuan mengalami penurunan. Pada pengukuran pH tanah, keasamaan tanah ditentukan oleh kadar atau kepekatan ion hidrogen di dalam tanah tersebut. Bila kepekatan ion hidrogen di dalam tanah terlalu tinggi maka tanah akan bereaksi asam. Sebaliknya bila kadar kation OH^- lebih tinggi dari ion H^+ maka tanah akan bereaksi basa. Karena metode pengukuran yang digunakan dalam percobaan ini sangat tergantung pada terjadinya pertukaran ion-ion H^+ maka kelembaban tanah menjadi sangat berpengaruh pada hasil pengukuran. Oleh karena itu, bila kelembaban air bertambah saat ditambahkan dengan air maka nilai pH yang terukur akan menurun.

Perubahan penurunan nilai pH dikarenakan bakteri yang berada dalam limbah minyak bumi. Bakteri yang mampu mendegradasi limbah minyak bumi seperti *Pseudomonas sp* dan *Bacillus sp* beraktivitas membentuk asam-asam organik dari hasil fermentasi dengan pH optimum dari bakteri ini yaitu antara 6,0 – 8,0 (Fahrudin, 2010). Kebanyakan bakteri *Pseudomonas sp* dan *Bacillus sp* tumbuh pada pH netral atau sedikit alkali. pH berpengaruh pada fungsi seluler mikroorganisme, transport membran dan keseimbangan reaksi. Biodegradasi alkana yang terdapat dalam limbah minyak bumi, pada awalnya akan terjadi penambahan oksigen membentuk alkohol primer dengan bantuan oksigen dan enzim oksigenase yang dihasilkan dari bakteri *Pseudomonas sp* dan *Bacillus sp*. Kemudian oksidasi dilanjutkan terhadap alkohol primer sehingga terbentuk aldehid menghasilkan asam lemak. Asam lemak hasil

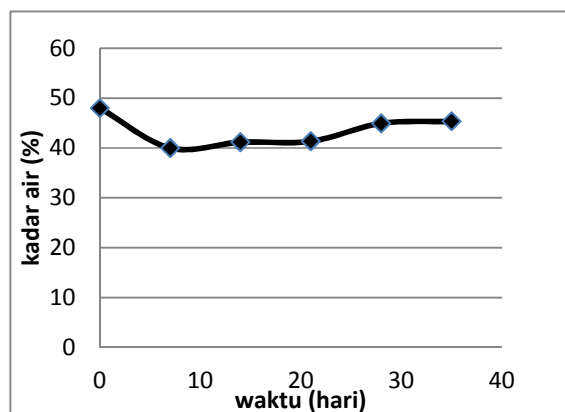
biodegradasi alkana akan dioksidasi lebih lanjut membentuk asam asetat. Asam asetat inilah yang menyebabkan penurunan pH (Achmad Saepul Mujab, 2011).

2. Kadar air

Kadar air merupakan faktor penting dalam biodegradasi karena merupakan hasil dari degradasi dimana kadar air pada minggu pertama mengalami penurunan dan minggu kedua sampai minggu kelima mengalami kenaikan.

Tabel 2. Data hasil analisa kadar air

No	Waktu/hari	Kadar air/ %		Rata-rata
		Simplo	Duplo	
1	0	49,32	46,63	47,98
2	7	38,48	41,52	40,00
3	14	41,15	41,16	41,16
4	21	41,17	41,51	41,34
5	28	44,97	44,89	44,93
6	35	44,17	46,51	45,34



Gambar 3. Kurva hasil analisa kadar air

Kelembaban merupakan salah satu faktor penting dalam biodegradasi. Kelembaban sangat penting untuk hidup, tumbuh dan aktivitas metabolit mikroba. Mikroba tidak akan hidup dalam limbah minyak yang tidak mengandung air dan mikroba akan hidup aktif di daerah antara minyak dengan air (Fahrudin, 2010). Pada penelitian biodegradasi limbah minyak bumi menggunakan biokompos kadar air awal sebelum perlakuan adalah 47,98% dan setelah diberi perlakuan dan mengalami biodegradasi kadar air menurun menjadi 40%. Hal ini disebabkan limbah minyak bumi lebih banyak mengandung air dan setelah di tambahkan dengan biokompos kadar air akan menurun. Akan tetapi kadar air pada minggu kedua sampai minggu kelima mengalami kenaikan dimana hasil akhir dari proses biodegradasi ini berupa air (H₂O) dan karbondioksida (CO₂).

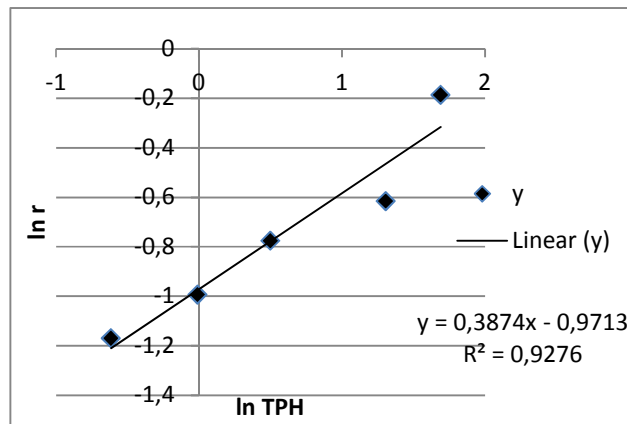
Pada penelitian biodegradasi kali ini melibatkan kelompok mikroba *indigenous* yang memang sudah terdapat di limbah minyak bumi dan biokompos itu sendiri. Mikroba yang ada akan menjadi aktif dengan adanya penambahan nutrisi sehingga menghasilkan enzim oksigenase yang akan mengoksidasi limbah minyak bumi. Mikroba yang ada akan memanfaatkan minyak sebagai sumber karbon untuk melakukan metabolisme, sehingga molekul-molekul minyak yang melekat pada pori-pori tanah terlepas dan terisi dengan air (Achmad Saepul Mujab, 2011).

3. Laju penurunan konsentrasi TPH

TPH diukur untuk mengetahui konsentrasi senyawa hidrokarbon yang terdapat dalam limbah minyak bumi. Konsentrasi awal TPH limbah minyak bumi sebelum diberi perlakuan sebesar 11. 23% dan setelah diberi perlakuan dengan penambahan biokompos dan pupuk NPK mengalami penurunan (Tabel IV. 3).

Tabel 3. Data laju penurunan konsentrasi TPH menggunakan biokompos

No	Waktu/ hari	Konsentrasi TPH / % berat		
		Simplo	duplo	Rata-rata
1	0	11,06	11,39	11,23
2	7	5,51	5,33	5,42
3	14	3,06	4,32	3,69
4	21	1,74	1,57	1,65
5	28	1,09	0,89	0,99
6	35	0,52	0,56	0,54



Gambar 4. Kurva hubungan ln [TPH] dan ln r

Penentuan persen degradasi diawali dengan penentuan konsentrasi awal TPH sebelum biodegradasi (inkubasi) yaitu 11,23%. Penentuan konsentrasi awal TPH akan digunakan dalam data penentuan laju biodegradasi yang terjadi. Penelitian ini menggunakan metode *composting* dan biostimulasi dalam sebuah media mikrokosmos. Cara *composting* dapat dilakukan baik di udara terbuka dan pada suatu reaktor atau ruang tertutup. Metode *composting* adalah proses mikrobiologis secara aerob pada bahan padat yang dikontrol (Fahrudin, 2010). Limbah minyak bumi di tambahkan dengan biokompos sebagai media tumbuh untuk mikroba yang ada dalam limbah minyak bumi melakukan aktivitas dengan penambahan pupuk NPK sebagai nutrisi (sumber nitrogen dan fosfor).

Penggunaan nutrisi dimaksudkan untuk memicu mikroba melakukan biodegradasi yang terdapat secara alami. Nutrisi tambahan seperti fosfor dan nitrogen merupakan pemicu pertumbuhan yang umum bahkan keberadaan sejumlah kecil bahan pencemar juga dapat difungsikan sebagai pemicu untuk mengaktifkan enzim (Fahrudin, 2010). Saat bioremediasi terjadi, enzim-enzim yang diproduksi oleh mikroorganisme seperti enzim oksigenase memodifikasi polutan beracun dengan mengubah struktur kimia polutan tersebut. Enzim mempercepat proses tersebut dengan cara menurunkan energi aktivasi, yaitu energi yang dibutuhkan untuk memulai suatu reaksi. Pada proses ini terjadi biotransformasi atau biodegradasi senyawa toksik menjadi senyawa yang kurang toksik atau tidak toksik.

Karakteristik mikroba yang dimanfaatkan dalam degradasi yaitu mampu menghasilkan enzim oksigenase yang dapat mengoptimalkan hubungan fisik antara permukaan sel mikroba dengan bahan polutan melalui interaksi hidrofobik. Dengan demikian sifat hidrofobik dari permukaan sel menjadi

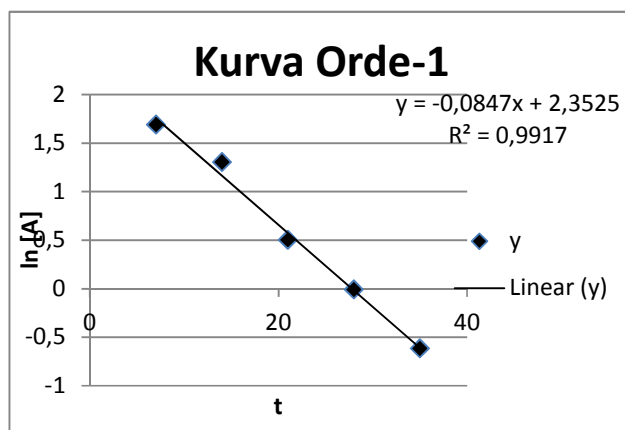
kunci sukses penempelan mikroba pada zat pencemar. Pada penelitian ini, biodegradasi hidrokarbon terjadi pada kondisi aerob. Tahap awal degradasi hidrokarbon secara aerob adalah memasukkan molekul oksigen ke dalam hidrokarbon oleh enzim oksigenase. Menurut Mujab, A.S. (2011), Jalur degradasi alkane yang paling umum adalah oksidasi rantai terminal. Alkana dioksidasi menjadi alkohol dan selanjutnya menjadi asam lemak. Jalur metabolisme asam lemak selanjutnya dapat melalui jalur lipid seluler, β -oksidasi dan α -oksidasi. Melalui Jalur β -oksidasi asam lemak akan diubah menjadi asetil ko-A dan masuk ke dalam siklus TCA dan diubah menjadi CO₂, H₂O dan energi. Bila melalui jalur α -oksidasi asam lemak akan diubah langsung menjadi CO₂, H₂O dan turunan lemak. Akibat hasil degradasi ini, maka pori-pori tanah yang tadinya terisi penuh dengan minyak menjadi hilang dan akan terganti dengan air yang dapat terjerap oleh tanah. Penelitian biodegradasi limbah minyak bumi dilakukan selama 35 hari dengan persen biodegradasi sebesar 95,19% dengan laju biodegradasi sebesar 0,502%/hari yang menyebabkan penurunan total petroleum hidrokarbon dari 11,23 % menjadi 0,54%. Menurut keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 128/2003, saat hasil pengujian TPH tanah sudah kurang atau sama dengan 1%, tanah dapat dipindahkan dari lokasi pengolahan dan dinyatakan aman untuk lingkungan. Maka, pada penelitian ini, tanah yang dilakukan untuk proses bioremediasi dinyatakan aman untuk lingkungan.

4. Penetapan orde reaksi dan konstanta laju reaksi biodegradasi limbah minyak bumi menggunakan biokompos

Tabel 5. Data penetapan orde-1

No.	t/hari	[A]	Ln [A]
1	7	5,42	1,6901
2	14	3,69	1,3056
3	21	1,65	0,5008
4	28	0,99	-0,0101
5	35	0,54	-0,6161

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$



Gambar 6. Kurva $\ln [A]$ versus waktu

Penetapan orde reaksi dan konstanta laju biodegradasi di tentukan melalui hubungan waktu reaksi dengan konsentrasi sisa TPH menggunakan metode grafik dan metode substitusi yang diuji cobakan dengan persamaan orde-0, orde-1 dan orde-2. Pada reaksi orde-0 metode grafik dilakukan dengan memplotkan nilai $[A]$ versus waktu, yang dapat dilihat dalam gambar IV. 4, sehingga diperoleh nilai konstanta kecepatan orde-0 adalah $k = 0,178 \text{ \%hari}^{-1}$, yang merupakan nilai gradient/slope dari persamaan orde-0 dengan tingkat kepercayaan mencapai 92% yang diperoleh dari nilai $R^2 = 0,9253$. Nilai R^2 tersebut menjelaskan bahwa reaksi biodegradasi yang terjadi sepenuhnya tidak mengikuti teori dasar dari reaksi orde-0. Sedangkan penetapan orde metode substitusi persamaan reaksi orde-0, diperoleh nilai konstanta laju reaksi ialah $k = 0,4992 \text{ \%hari}^{-1}$, yang diperoleh dari rata-rata nilai k dari perubahan hasil konsentrasi tiap satuan waktu.

Reaksi orde-1 memberikan gambaran tentang perubahan $[A]$ dan laju reaksi yang semakin menurun seiring dengan perubahan waktu. Penetapan orde-1 metode grafik dilakukan dengan memplotkan nilai $\ln [A]$ versus waktu, yang dapat dilihat dalam gambar IV. 5, sehingga diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi orde-1 adalah $k = 0,0847 \text{ hari}^{-1}$, yang merupakan nilai gradient/slope dari persamaan orde-1 dengan tingkat kepercayaan mencapai 99% yang diperoleh dari nilai $R^2 = 0,9917$. Tingkat kepercayaan mendekati harga 1 sehingga dapat di katakana grafik berupa garis lurus. Nilai R^2 tersebut menjelaskan bahwa reaksi biodegradasi yang terjadi sepenuhnya mengikuti teori dasar dari reaksi orde-1 yang menunjukkan terjadinya penurunan $[A]$ dan laju reaksi secara signifikan. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa pada umumnya reaksi biodegradasi limbah minyak bumi mengacu pada

orde-1 (Bassim E. Abbassi dan Walid D. Shquirat, 2008). Sedangkan penetapan orde metode substitusi persamaan reaksi orde-1, diperoleh nilai konstanta laju reaksi ialah $k = 0,084 \text{ hari}^{-1}$, yang diperoleh dari rata-rata nilai k dari perubahan hasil konsentrasi tiap satuan waktu.

Penetapan orde-2 metode grafik ditentukan dengan memplotkan nilai $1/[A]$ versus waktu. Hubungan tersebut dapat dilihat pada gambar IV. 6. Dari gambar tersebut dapat diperoleh nilai konstanta kecepatan biodegradasi limbah minyak bumi sebesar $k = 0,0582 \text{ \%hari}^{-1}$, yang merupakan nilai gradient/slope dari persamaan orde-2 dengan tingkat kepercayaan mencapai 89% yang diperoleh dari nilai $R^2 = 0,8992$. Nilai R^2 tersebut menjelaskan bahwa reaksi biodegradasi yang terjadi tidak sepenuhnya mengikuti teori dasar dari reaksi orde-2. Sedangkan nilai konstanta kecepatan reaksi menurut perhitungan k metode substitusi orde-2 nilai yang diperoleh sangat berbeda yaitu $k = 0,024 \text{ \%menit}^{-1}$.

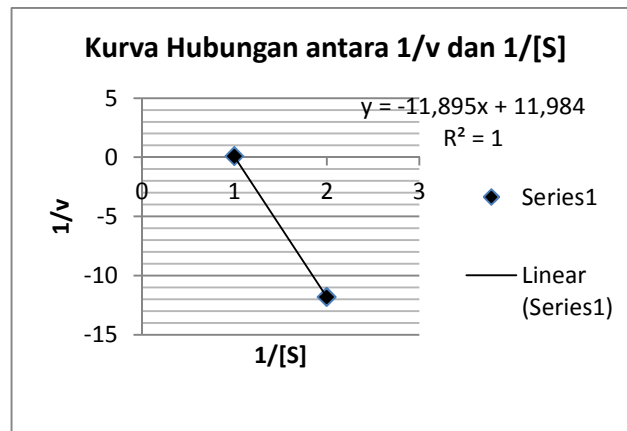
Jadi, berdasarkan pengujian tiga bentuk persamaan orde reaksi tersebut di atas, maka dapat disimpulkan bahwa reaksi biodegradasi merupakan reaksi orde-1 dengan nilai tetapan laju reaksi $k = 0,0847 \text{ hari}^{-1}$.

5. Kinetika enzimatik limbah minyak bumi

Tabel 6. Data konsentrasi substrat limbah minyak bumi ($[S]$) terhadap kecepatan reaksi enzimatis (v) dan pengalihan persamaan Michelis-Menten ($1/[S]$ dan $1/v$).

$[S]$ (%)	v (%/hari)	$1/[S]$	$1/v$
11.23	-0,0847	0,089047	-11,8064

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{k_m}{v_{maks}} \right) \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{v_{maks}}$$



Gambar 7. Kurva hubungan antara 1/v versus 1/[S]

Penetapan kinetika enzimatik dilakukan dengan memplotkan 1/v versus 1/[S], yang dapat dilihat dalam gambar 7. Kinetika enzimatik biodegradasi limbah minyak bumi dapat ditentukan untuk mengetahui afinitas enzim-substrat yang diperoleh dari penyederhanaan persamaan Michaelis-Menten yang ditetapkan dari transformasi linear sebagai berikut:

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{k_m}{V_{maks}} \right) \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{V_{maks}}$$

dengan nilai intersep = $\frac{1}{v_{maks}}$ dan slope = $\frac{K_m}{v_{maks}}$.

Berdasarkan Gambar 7, diperoleh persamaan linear $y = -11,895x + 11,984$ sehingga nilai v_{maks} sebesar $0,0834 \text{ \% hari}^{-1}$ dan K_m sebesar $-0,9920$. Nilai v_{maks} sebesar $0,0834 \text{ \% .hari}^{-1}$ menunjukkan kecepatan maksimum enzim oksigenase dalam mengubah substrat hidrokarbon menjadi CO_2 dan H_2O sebesar $0,0834 \text{ \% per hari}$, sedangkan konstanta Michaelis-Menten ketika enzim oksigenase mencapai setengah dari kecepatan maksimumnya adalah sebesar $-0,9920$ dengan kata lain nilai K_m berfungsi sebagai ukuran konstanta disosiasi (K_d) suatu enzim. Kompleks enzim-substrat nilai K_d ini berbanding terbalik dengan afinitas enzim terhadap substratnya. Semakin kecil kecenderungan substrat dan enzim berdisosiasi maka semakin besar afinitas enzim terhadap substrat, maka kompleks ES sangat mantap sehingga kesetimbangan reaksi kearah kompleks ES (Dyah Ayu Saropah, Akyunul Jannah dan Anik Maunatin, 2012).

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Biodegradasi limbah minyak bumi menggunakan biokompos dapat menurunkan Total Petroleum Hidrokarbon sebesar 95,19% selama 35 hari dengan laju degradasi yaitu 0,502% per hari yang mengikuti orde-1 dengan konstanta laju yaitu 0,0847.
2. Kinetika reaksi enzim oksigenase biodegradasi limbah minyak bumi menggunakan biokompos menghasilkan $V_{maks} = 0,0834$ serta $K_m = -0,9920$.

Saran

Saran yang dapat disampaikan untuk penelitian selanjutnya antara lain:

1. Penelitian ini dapat dilanjutkan dengan menganalisis komponen penyusun limbah minyak bumi menggunakan GC-MS.
2. Penelitian ini dapat dilanjutkan dengan menggunakan penambahan bakteri pendegradasi limbah minyak bumi.

DAFTAR PUSTAKA

- Abbassi, B. E. dan Walid D. S., 2008, Kinetics of Indegenous Isolated Bacteria used for Ex-Situ Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil, *Water Air Soil Pollut*: h. 221-226.
- Aliyanta, B., dkk., 2011, Penggunaan Biokompos dalam Bioremediasi Lahan Tercemar Limbah Minyak Bumi, *Valensi*, 2 (3): 430-442.
- Aryani, A., 2006, Uji Toksisitas Hasil Remediasi Lumpur Minyak Terhadap Tanaman Bunga Matahari (*Helianthus annuus L.*), *Skripsi*, Bogor: Institut Pertanian Bogor (IPB).
- Bintang, M., 2010, *Biokimia Teknik Penelitian*. Jakarta: Erlangga.
- Chevron IndoAsia Business Unit, 2012, Bioremediasi dalam Penambangan Minyak Mentah, *Lembar Fakta Bioremediasi*.
- Dogra, S.K. dan S. Dogra, 2009, *Physical Chemistry Through Problems*. Terj. Umar Mansyur. *Kimia Fisik dan Soal-soal*. Jakarta: UI-Press.
- Estuningsih, S. P., dkk. 2013, Potensi Tanaman Rumput Sebagai Agen Fitoremediasi Tanah Terkontaminasi Limbah Minyak Bumi. *Prosiding Semirata*: h. 365-369.
- Fahrudin, 2010, *Bioteknologi lingkungan*. Bandung: Alfabeta.
- Hafiluddin, 2011, Bioremediasi Tanah Tercemar Minyak dengan Teknik Bioaugmentasi dan Biostimulasi, *Embryo*, 8 (1) : h. 47-52.

- Keenan, C. W. dkk., 1989, *General College Chemistry*. Terj. Aloysiu Putjaatmaka. *Kimia Untuk Universitas*. Jakarta: Erlangga.
- Krisnapati, A., 2003, Efektivitas Bioaugmentasi dalam Proses Remediasi Lumpur Minyak bumi PT. Pertamina Lawe-Lawe, Kalimantan Timur, *Skripsi*. Bogor: Institut Pertanian Bogor (IPB).
- Marks, D. B, Allan D. M. dan Colleen M. S., 2000, *Basic Medical Biochemistry: A Clinical Approach*. Terj. Brahm U Pendit. *Biokimia Kedokteran Dasar: Sebuah Pendekatan klinis*. Jakarta: Penerbit Buku Kedokteran.
- Mawardi, M., dkk., 2011, *Akhlaq Lingkungan Panduan Berperilaku Ramah Lingkungan*. Jakarta: Kementrian Lingkungan Hidup.
- Mujab, A. S., 2011, Penggunaan Biokompos dalam Bioremediasi Lahan Tercemar Limbah Minyak Bumi, *Skripsi*, Jakarta: UIN Syarif Hidayatullah, 2011.
- Nelson, E., 2008, Kajian Fitoremediasi Tanah Tercemar Hidrokarbon oleh Tumbuhan Pulai (*Alstonia scholaris IL.I.R.Br*), *Ilmu Lingkungan*, 1 (2) : h. 9-16.
- Nugroho, A., 2006, Biodegradasi *Sludge* Minyak Bumi dalam Skala Mikrokosmos: Simulasi Sederhana Sebagai Kajian Awal Bioremediasi Land Treatment, *Makara Teknologi*, 10 (2): h. 82-89.
- Prayitno., 2007, Kajian Kinetika Kimia Model Matematika Reduksi Kadmium Melalui Laju Reaksi, Konstanta dan Orde Reaksi dalam Proses Elektrokimia, *Ganendra*, 10 (1) : h. 27-34.
- Rahayu, S. I., 2010, *Kinetika Kimia*, Bandung: ITB.
- Saropah, D. A., dkk, 2012, Kinetika Reaksi Ekstrak Kasar Enzim Selulase Bakteri Selulolitik Hasil Isolasi dari Bekatul. *AlChem*, 2 (1): h. 34-45.
- Supriati, Y., dan Ersi H., 2010, *Bertanam 15 Sayuran Organik dalam Pot*. Bogor: Penebar Swadaya.
- Universitas Sumatera Utara (USU) Press, Kinetika Kimia dan Reaksi Elementer". *Situs Resmi USU Press*. <http://www.usupress.usu.ac.id/files/Kinetika%20Kimia;%20Reaksi%20Elementer> (12 November 2013).
- Yudono, B., dan Estuningsih S. P, 2013, Kinetika Degradasi Limbah Minyak Bumi Menggunakan Sinergi Bakteri *Konsorsium* (*Micrococcus sp*, *Pseudomonas pseudomallei*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* dan *Bacillus sp*) dan Rumput *Eleusine Indica* (L.) Gaertn), *Prosiding Semirata*, h. 55-60.