

## Pemisahan krom pada limbah cair industri penyamakan kulit menggunakan gelatin dan flokulan anorganik

### *Chromium separation from tannery wastewater using gelatin and inorganic flocculants*

Sugihartono

Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik, Jl.Sokonandi No. 9, Yogyakarta 55166, Indonesia  
Telp. +62 274 512929, 563939; Fax. +62 274 563655  
E-mail: [hsugihartono@gmail.com](mailto:hsugihartono@gmail.com)

Diterima: 3 Maret 2016      Direvisi: 16 Mei 2016      Disetujui: 20 Mei 2016

#### **ABSTRACT**

*The aim of the study was to determine the ability of gelatin, ferrous sulfate, aluminium sulfate, and combination of gelatin with ferrous sulfate or aluminium sulfate for total chromium content (trivalent chromium and hexavalent chromium) separation from tannery wastewater. Reduction of total chromium content in the wastewater was conducted using combination of gelatin and ferrous sulfate or gelatin and aluminium sulfate with a ratio of 4:0; 3:1; 2:2; 1:3; and 0:4 (w/w). The results showed that gelatin, ferrous sulfate, and aluminium sulfate, were able to reduce total chromium content in the wastewater. Combination of gelatin/ferrous sulfate or gelatin/aluminium sulfate as flocculants provide synergistic work in reducing the total chromium content. A 94.75% removal of total chromium content was achieved by combining gelatine and aluminium sulfate with a ratio of 3:1, clearer wastewater, and followed by reduction of degree of turbidity up to 74.47%. The total chromium content after treatment was 0.61 ppm, which met the requirements of wastewater for business and or daily activities especially for tanning industry.*

*Keywords: gelatin, inorganic flocculants, wastewater, chromium content.*

#### **ABSTRAK**

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kemampuan gelatin, ferro sulfat dan aluminium sulfat serta kombinasi gelatin dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat untuk pemisahan krom total (krom valensi 3 dan krom valensi 6) pada limbah cair industri penyamakan kulit. Pemisahan krom total pada limbah cair dilakukan dengan menggunakan gelatin dan ferro sulfat atau aluminium sulfat dengan rasio 4:0; 3:1; 2:2; 1:3; dan 0:4 (b/b). Hasil penelitian menunjukkan bahwa gelatin, ferro sulfat, dan aluminium sulfat, mampu memisahkan kandungan krom total pada limbah cair industri penyamakan kulit. Kombinasi antara gelatin dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat sebagai flokulan dapat bersinergi untuk pemisahan kandungan krom total pada limbah cair industri penyamakan kulit. Kombinasi antara gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b) dapat memisahkan kandungan krom total sebesar 94,75%, limbah menjadi lebih jernih, dan derajat kekeruhan turun sebesar 74,47%. Kandungan krom total pada limbah pasca pemisahan menjadi sebesar 0,61 ppm. Keadaan ini telah memenuhi syarat baku mutu limbah cair bagi usaha dan khususnya untuk kegiatan industri penyamakan kulit.

Kata kunci: gelatin, flokulan anorganik, limbah cair, krom total.

#### **PENDAHULUAN**

Krom (Cr) merupakan bahan penyamak kulit yang paling banyak digunakan oleh industri penyamakan kulit dan sekitar 85% kulit dunia disamak menggunakan krom (Bacordit *et al.*, 2014). Hal ini didasarkan pada kenyataan bahwa krom mampu bereaksi dan membentuk ikatan dengan asam ami-

no protein kolagen kulit (Mustakim *et al.*, 2010). Disamping itu, kulit yang disamak menggunakan krom memiliki beberapa keunggulan, antara lain cocok digunakan untuk produksi aneka ragam barang kulit dan kulit krasnya memiliki kesesuaian yang lebih baik dengan bahan kimia untuk proses *retanning* dan *fatliquoring* (Wu *et al.*, 2014). Kulit

samak krom juga memiliki kekuatan tarik tinggi, bersifat lebih lemas, lebih tahan terhadap suhu tinggi, dan memberi hasil baik pada pengecatan (Mustakim *et al.*, 2010), serta memiliki stabilitas hidrotermal tinggi (Wu *et al.*, 2014).

Industri penyamakan kulit termasuk salah satu industri yang mengeluarkan limbah cair dalam volume cukup besar. Pada penyamakan 1 ton kulit basah diperlukan air  $\pm 40 \text{ m}^3$  dan kemudian dibuang sebagai limbah cair yang tercampur dengan bahan kimia sisa proses dan komponen kulit yang terlarut selama penyamakan (Paul *et al.*, 2013). Sebagai contoh, industri penyamakan kulit di India setiap harinya mengeluarkan limbah cair dalam jumlah besar, yaitu sekitar  $52.500 \text{ m}^3$  (Suryawanshi *et al.*, 2013). Penyamakan kulit secara konvensional menggunakan krom telah menimbulkan dampak pada lingkungan karena membawa sisa krom ke dalam limbah cairnya (Wu *et al.*, 2014). Walaupun krom untuk penyamakan kulit adalah krom trivalen ( $\text{Cr}^{+3}$ ), namun krom heksavalen ( $\text{Cr}^{+6}$ ) selalu terdapat pada limbah cairnya (Giacinta *et al.*, 2013). Dengan demikian limbah cair industri penyamakan kulit akan mencemari badan air atau sungai apabila limbah tersebut tanpa penanganan khusus langsung dibuang ke lingkungan (Nurfitriyani *et al.*, 2014).

Logam Cr merupakan salah satu logam berat yang bersifat toksik, toksisitasnya tergantung pada valensi ionnya, dan toksisitas  $\text{Cr}^{+6} \pm 100$  kali toksisitas  $\text{Cr}^{+3}$  (Perdana *et al.*, 2013). Selain toksik,  $\text{Cr}^{+6}$  bersifat sangat korosif dan karsinogenik (Rahmawati & Suhendar, 2015). Sebenarnya  $\text{Cr}^{+3}$  merupakan nutrisi yang sangat dibutuhkan oleh tubuh manusia yaitu sekitar 50 - 200  $\mu\text{g}$ /hari. Namun demikian, dikhawatirkan pada lingkungan basa dan terdapatnya oksidator tertentu atau kondisi tertentu dimungkinkan ion  $\text{Cr}^{+3}$  dapat mengalami oksidasi menjadi  $\text{Cr}^{+6}$  (Vaskova *et al.*, 2013; Ardinal *et al.*, 2014). Cemaran logam Cr pada badan air sangat mengganggu kesehatan manusia dan keseimbangan ekosistem di badan air dan lingkungan sekitarnya (Suhartini, 2013). Oleh karena itu, logam Cr pada limbah cair industri penyamakan kulit perlu ditangani terlebih dahulu sebelum dibuang ke badan air atau sungai.

Berbagai cara dapat dilakukan untuk mengurangi ion logam Cr dalam limbah cair, antara lain dengan cara pengendapan, pertukaran ion, adsorpsi, elektrolisis (Suhartini, 2013; Nurfitriyani *et al.*, 2014). Metode adsorpsi merupakan cara konvensional tetapi paling efektif untuk mengurangi ion

logam Cr terutama  $\text{Cr}^{+6}$  (Dewi & Ridwan, 2012). Adsorpsi logam Cr dapat menggunakan flokulan anorganik antara lain alumina aktif, silika gel (Dewi & Ridwan, 2012), kapur padam (Maryudi & Hisyam, 2013), ferro sulfat dan aluminium sulfat (Giacinta *et al.*, 2013), bentonit terpillar (Ningsih & Yulizar, 2014), serta unggun pasir (Anggraini, 2012). Flokulan anorganik merupakan bahan yang tidak dapat diperbarui, sehingga untuk menghemat penggunaannya perlu digantikan sebagian atau seluruhnya dengan bahan lain yang ketersediaannya dapat diperbarui.

Adsorben alami yang bersifat “renewable” telah banyak dikembangkan untuk pengolahan air dan air limbah, antara lain berasal dari tumbuhan dan limbah pertanian, serta biomassa dari mikroba. Adsorben alami yang telah digunakan untuk pemisahan krom antara lain arang aktif, serbuk gergaji (Dewi & Ridwan, 2012), kopolimerisasi kulit pisang dengan akrilamida (Suhartini, 2013), tempurung kelapa (Nurfitriyani *et al.*, 2014), surfaktan dari pati alam (Mondal & Hosain, 2014), jamur *Phanerochaete chrysosporium* (Suprihatin & Erriek, 2009), dan biomassa dari mikro organisme seperti *Sinorhizobium meliloti* 1021 *Exopolysaccharide* (Szewczuk-Karpiz *et al.*, 2014). Penggunaan biomasa atau flokulan alami untuk adsorben antara lain ditujukan untuk mengurangi penggunaan flokulan anorganik yang tidak dapat diperbarui dan flokulan sintetis yang tidak mudah terurai di alam serta pendayagunaan bahan alami secara optimal.

Gelatin merupakan polimer alami turunan kolagen, bersifat amfoter, memiliki aktivitas tinggi sebagai flokulan dan adsorben, sehingga dapat digunakan sebagai “renewable” flokulan (Piazza & Garcia, 2010). Gelatin sebagai flokulan dapat diaplikasikan secara tunggal, modifikasi, atau kombinasi dengan flokulan jenis lainnya untuk keperluan pengolahan air dan air limbah (Sugihartono, 2014). Penelitian yang dilakukan untuk pengolahan air dan air limbah masih sebatas pada kemampuan gelatin dalam pengendapan kaolin (Li *et al.*, 2013). Sebanyak 1 mL larutan gelatin 1% mampu mengendapkan 10 mL suspensi kaolin 1% dalam waktu 24 jam (Sugihartono *et al.*, 2015). Anggraini *et al.* (2013) menggunakan gelatin untuk mengikat ion logam sebagai inhibitor aktivitas enzim pektinase pada sari buah jambu. Dengan demikian, gelatin juga diduga dapat digunakan untuk mengurangi atau memisahkan kandungan krom total pada limbah cair industri penyamakan kulit.

Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian tentang penggunaan flokulan gelatin, ferro sulfat, aluminium sulfat, dan kombinasi gelatin dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat, untuk pemisahan krom total pada limbah industri penyamakan kulit. Penelitian bertujuan untuk mengetahui kemampuan masing-masing flokulan gelatin, ferro sulfat dan aluminium sulfat, serta kombinasi antara gelatin dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat untuk mengurangi atau memisahkan krom total limbah cair industri penyamakan kulit.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan Penelitian

Bahan penelitian terdiri atas gelatin, ferro sulfat, aluminium sulfat, limbah cair penyamakan kulit, dan sejumlah bahan kimia untuk pengujian. Gelatin diperoleh dari hasil hidrolisis *trimming* kulit domba piket menggunakan basa natrium hidroksida 2%. Kemudian diekstrak menggunakan air pada suhu 70-80°C selama 3 jam. Hasil ekstraksi disaring, selanjutnya dikeringkan dengan cara penjemuran sampai kering. Gelatin tersebut memiliki spesifikasi sebagai berikut: kadar air 7,6%, kadar abu 3,4%, protein 64,0%, bobot molekul 70 kDa, dan pH 8,9.

Ferro sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) dan aluminium sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) diperoleh dari PT. Brataco, Ngampilan, Yogyakarta. Limbah cair diambil dari kolam penampungan limbah cair industri penyamakan kulit di Yogyakarta. Limbah cair industri penyamakan kulit yang diteliti memiliki derajat keasaman netral ke arah basa yaitu pH antara 7,19 - 7,26.

Untuk mendapatkan ukuran yang relatif beragam dan luas permukaan yang besar, maka dilakukan pengecilan ukuran flokulan. Gelatin, ferro sulfat dan aluminium sulfat sebelum digunakan

sebagai flokulan dikecilkan ukurannya menggunakan *blender*, kemudian diayak menggunakan ayakan ukuran lubang 200 mesh.

### Peralatan Penelitian

Peralatan penelitian terdiri atas timbangan digital (Mettler Toledo AB204-S), pH meter (Mettler Toledo Seven Easy N 315), spektrofotometer serapan atom (Shimadzu AA 6800), *hot plate*, turbidimeter (HACH 2100P), lemari asam, blender, ayakan ukuran lubang 200 mesh, gelas ukur, gelas piala, pipet ukur, labu ukur, dan *magnetic stirrer*; serta beberapa peralatan penunjang lainnya.

### Metode Penelitian

#### Penyiapan flokulan

Metode penelitian adalah metode ekperimental skala laboratorium. Flokulan untuk pemisahan krom total pada limbah cair industri penyamakan kulit terdiri atas gelatin, ferro sulfat, dan aluminium sulfat. Flokulan tersebut diaplikasikan secara tunggal dan kombinasi antara gelatin dengan ferro sulfat serta gelatin dengan aluminium sulfat. Dosis untuk setiap aplikasi flokulan ditetapkan sama yaitu sebesar 800 ppm. Formulasi penggunaan flokulan adalah gelatin tunggal (100%), kemudian persentase penggunaan gelatin dikurangi secara bertahap dan digantikan ferro sulfat atau aluminium sulfat sampai tanpa gelatin. Formulasi penggunaan flokulan untuk pemisahan krom total limbah cair industri penyamakan kulit disajikan pada Tabel 1.

#### Pemisahan krom

Pemisahan krom total pada limbah cair penyamakan kulit dilaksanakan dengan cara sebagai berikut: diambil setiap flokulan dan kombinasinya sebesar 800 mg, kemudian dimasukkan dalam gelas piala. Selanjutnya ditambah limbah

**Tabel 1.** Formulasi penggunaan flokulan untuk pemisahan krom total pada limbah cair.

Formulasi flokulan	Formula GFS (800 mg)		Formula GAS (800 mg)	
	Gelatin (b/b)	Ferro sulfat (b/b)	Gelatin (b/b)	Aluminium sulfat (b/b)
0	0	0	0	0
A	4	0	4	0
B	3	1	3	1
C	2	2	2	2
D	1	3	1	3
F	0	4	0	4

Keterangan : GFS = campuran gelatin dan ferro sulfat

GAS = campuran gelatin dan aluminium sulfat

cair sebanyak 1000 ml dan sebagai kontrol adalah limbah cair tanpa flokulan. Campuran limbah cair dan flokulan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 menit pada putaran cepat, kemudian dilanjutkan selama 5 menit pada putaran lambat. Pengadukan cepat dilakukan agar terjadi kontak secara merata antara flokulan dengan krom dan polutan lainnya, sedangkan pengadukan lambat dimaksudkan agar polutan membentuk flok dan mengendap bersama krom yang terikat. Selanjutnya sampel didiamkan selama 24 jam, kemudian bagian jernih diambil untuk dianalisis.

### Pengujian sampel

Uji kandungan krom total digunakan metode SNI 6989.17:2009 (BSN, 2009), yaitu air dan air limbah-Bagian 17: Cara uji krom total (Cr-T) secara spektrofotometer serapan atom (SSA). Di samping itu juga dilakukan pengukuran kekeruhan limbah sebelum dan sesudah perlakuan dengan flokulan. Parameter kekeruhan digunakan untuk mengetahui efektivitas koagulasi-flokulasi (Hendrawati *et al.*, 2009). Derajat kekeruhan sampel diukur dan dibandingkan dengan larutan standar yaitu suspensi polimer formazin, menggunakan alat turbidimeter. Hasil pengukuran kekeruhan disajikan dalam satuan *Nephelometric Turbidity Unit* (NTU).

Flokulan terbaik dipilih dari sampel yang memiliki efisiensi pemisahan krom total tertinggi. Persamaan untuk menghitung efisiensi pemisahan krom total dan derajat kekeruhan adalah sebagai berikut:

$$\%P = \frac{(k_0 - k_a)}{k_0} \times 100\% \quad (1)$$

%P adalah persentase pemisahan krom atau penurunan kekeruhan,  $k_0$  adalah konsentrasi awal krom total atau kekeruhan, dan  $k_a$  adalah konsentrasi akhir krom total atau kekeruhan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

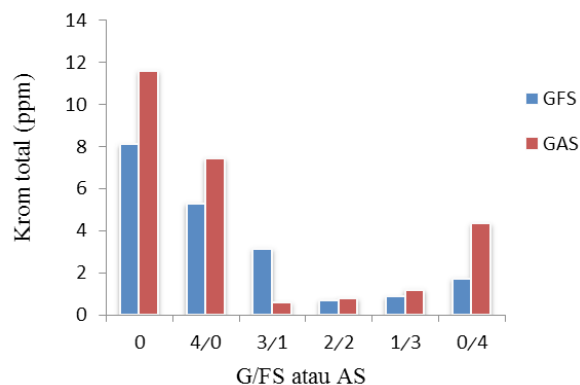
### Krom Total

Kandungan krom total limbah cair industri penyamakan kulit pasca pengolahan dengan penambahan gelatin dan flokulan anorganik serta kombinasi antara gelatin dengan flokulan anorganik (ferro sulfat atau aluminium sulfat) cukup bervariasi antara 0,61-7,64 ppm. Penurunan kandungan krom total yang paling kecil terdapat pada penggunaan gelatin tunggal yaitu 2,8 ppm atau dari mula-mula kandungan krom total 8,12 ppm setelah perlakuan percobaan dengan gelatin turun

menjadi 5,32 ppm. Penurunan kandungan krom terbanyak yaitu sebesar 11,01 ppm dijumpai pada penggunaan kombinasi gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b), yaitu dari 11,62 ppm turun menjadi 0,61 ppm. Hasil analisis kandungan krom total pada sampel limbah cair disajikan pada Gambar 1.

Kandungan krom total pada limbah cair antara 8,12-11,62 ppm, selanjutnya setelah ditambah gelatin turun menjadi 5,32-7,46 ppm, sedangkan penambahan ferro sulfat turun menjadi 1,75 ppm dan aluminium sulfat turun menjadi 4,36 ppm. Kandungan krom total limbah cair pasca pengolahan menggunakan kombinasi gelatin dan flokulan anorganik sebesar 3,16-0,61 ppm, jauh lebih kecil daripada penggunaan flokulan tunggal. Pemisahan krom total dengan flokulan tunggal yang terbesar adalah ferro sulfat, kemudian diikuti aluminium sulfat, dan yang paling kecil adalah gelatin. Kombinasi gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b) adalah perlakuan terbaik. Pada kombinasi ini kandungan krom total limbah cair pasca pengolahan sebesar 0,61 ppm, dengan demikian limbah cair terolah telah memenuhi Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 tentang baku mutu air limbah, sub-bagian baku mutu air limbah bagi usaha dan/atau kegiatan industri penyamakan kulit (Menteri Negara Lingkungan Hidup, 2014)

Persentase pemisahan krom total pada limbah cair dengan gelatin antara 34,48–35,80%, sedangkan dengan ferro sulfat 78,45%, dan dengan aluminium sulfat 62,48%. Persentase pemisahan krom total pada limbah cair pasca pengolahan dengan kombinasi gelatin dan flokulan anorganik lebih banyak daripada penggunaan flokulan tunggal. Kombinasi gelatin dan ferro sulfat hanya

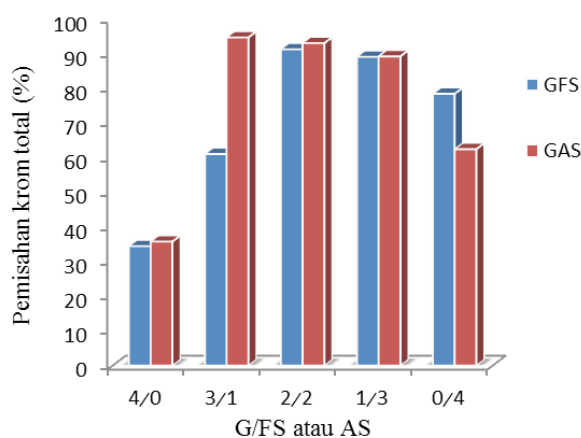


**Gambar 1.** Kandungan krom total limbah cair pasca pengolahan.

mampu memisahkan krom total sebanyak 91,15%, yaitu dijumpai pada kombinasi gelatin dan ferro sulfat pada rasio 2:2 (b/b), sedangkan kombinasi gelatin dan aluminium sulfat pada rasio 3:1 (b/b) mampu memisahkan krom total tertinggi yaitu sebesar 94,75%. Dengan demikian kombinasi gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b) merupakan flokulan terbaik untuk pemisahan krom total limbah cair industri penyamakan kulit. Persentase penurunan kandungan krom air limbah disajikan pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan bahwa penggunaan kombinasi gelatin dan ferro sulfat atau gelatin dan aluminium sulfat pada dosis 800 ppm dapat memisahkan kandungan krom total pada limbah cair dengan persentase penurunan kandungan krom yang lebih besar daripada penggunaan flokulan tunggal. Hal ini berarti penggunaan gelatin yang dikombinasikan dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat memberi respon positif dan saling menguatkan dalam pemisahan krom total limbah cair industri penyamakan kulit.

*Liming* merupakan tahap proses pra-penyamakan dan biasanya digunakan larutan kapur untuk menghilangkan komponen bukan kolagen seperti bulu, epidermis, kelenjar keringat dan kelenjar lemak. Selanjutnya kapur dipisahkan dari kulit pada proses *deliming* menggunakan air dan bahan kimia tertentu seperti asam kuat dan lemah, garam asam, garam amonium dan karbon dioksida serta buffer. Pada *deliming* pH kulit dipertahankan diatas 7, agar tidak terbentuk melanin (Covington, 2009). Kapur dan air dibuang sebagai limbah cair, karenanya limbah cair industri penyamakan kulit memiliki derajat keasaman netral ke arah basa. Keadaan ini berperan cukup besar pada pemisahan

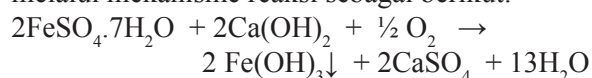


**Gambar 2.** Persentase pemisahan krom total limbah cair terolah.

krom yang terkandung pada limbah cair industri penyamakan kulit, dan diuraikan pada pembahasan berikut. Limbah cair industri penyamakan kulit untuk penelitian ini memiliki pH 7,19-7,26.

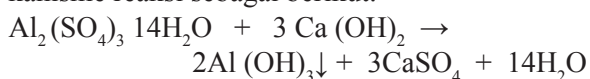
Gelatin yang ditambahkan dalam limbah cair industri penyamakan kulit yang bersifat agak basa menjadi bermuatan negatif. Dengan demikian gelatin dapat mengikat ion  $Cr^{+3}$  yang berada pada limbah tersebut. Dampak selanjutnya adalah kandungan krom pada limbah yang ditangani menjadi berkurang. Gelatin merupakan hasil hidrolisis parsial kolagen yang memiliki gusur reaktif dari grup amino, karboksil, dan asilamino (Li *et al.*, 2013). Gelatin juga bersifat amphoter terdiri atas campuran asam amino yang berikatan membentuk ikatan peptida menjadi polimer. Oleh karena itu, sebagai flokulan, gelatin dapat beroperasi pada kisaran pH luas, yaitu dalam kondisi asam maupun basa. Dalam larutan asam gelatin bermuatan positif dan bertindak sebagai kation, sedangkan dalam larutan basa bermuatan negatif dan bertindak sebagai anion (GMIA, 2012). Disamping itu gelatin juga dapat bereaksi dengan ion-ion logam (Anggraini *et al.*, 2013) dan dengan anionik serta kationik polimer.

Ferro sulfat bersifat positif. Apabila digunakan sebagai flokulan, ferro sulfat dapat mengurangi gaya tolak menolak diantara partikel-partikel koloid yang bermuatan negatif, kemudian membentuk flok  $Fe(OH)_3$  dan selanjutnya mengendap. Keadaan tersebut dapat berlangsung hanya pada larutan yang bersifat basa. Pembentukan flok dan pengurangan kandungan krom pada limbah menggunakan koagulan ferro sulfat dapat dijelaskan melalui mekanisme reaksi sebagai berikut:



Ion hidroksida ( $OH^-$ ) pada limbah cair industri kulit berasal dari kapur pada proses *deliming*. Ion hidroksida ( $OH^-$ ) dapat bereaksi dengan ferro sulfat membentuk flok  $Fe(OH)_3$  yang kemudian mengendap. Endapan  $Fe(OH)_3$  bersifat elektro positif sehingga akan bereaksi dengan  $CrO_4^{-2}$  dan  $OH^-$  yang terdapat pada limbah, kemudian  $CrO_4^{-2}$  ikut mengendap. Sebagai akibatnya  $Fe(OH)_3$  akan kelebihan muatan  $OH^-$  dan membentuk flok  $Fe(OH)_4^-$  yang bersifat elektro negatif, selanjutnya  $Fe(OH)_4^-$  akan bereaksi dengan  $Cr^{+3}$  yang terdapat pada limbah untuk kemudian mengendap (Giacinta *et al.*, 2013). Dengan demikian penggunaan flokulan ferro sulfat dapat mengurangi total krom pada limbah cair yang diolah.

Aluminium sulfat sangat mudah larut dalam air, reaksi aluminium sulfat dengan air menghasilkan ion-ion yang bermuatan positif, secara tipikal bermuatan +2 (Kristijarti *et al.*, 2013). Aluminium sulfat dapat bekerja efektif pada air yang memiliki pH 4,5-8 (Ramadhani *et al.*, 2013). Oleh karena limbah yang diolah sudah berada dalam kisaran kinerja aluminium sulfat, maka kedalam limbah yang diolah tidak perlu ditambah basa dari luar. Pembentukan flok dan pengurangan kandungan krom total pada limbah cair menggunakan koagulan aluminium sulfat dapat dijelaskan melalui mekanisme reaksi sebagai berikut.



Aluminium sulfat yang ditambahkan pada limbah cair industri penyamakan kulit bereaksi dengan alkalinitas limbah yang berasal dari proses *deliming* yaitu kapur membentuk aluminium hidroksida, kalsium sulfat dan air. Selanjutnya aluminium hidroksida mengendap dan mengikat  $\text{Cr}^{+6}$  dalam bentuk  $\text{CrO}_4^{-2}$ . Akibatnya flok yang terbentuk diselimuti oleh muatan negatif  $\text{CrO}_4^{-2}$ . Pada bagian lain  $\text{Al}(\text{OH})_3$  kelebihan muatan OH akan membentuk flok  $\text{Al}(\text{OH})_4$  yang bersifat elektro negatif, sehingga dapat mengikat ion  $\text{Cr}^{+3}$  yang berada dalam larutan limbah (Giacinta *et al.*, 2013). Dapat dikemukakan bahwa penggunaan flokulan aluminium sulfat dapat mengurangi total krom limbah cair yang diolah.

Penggunaan gelatin tunggal hanya mampu mengikat ion  $\text{Cr}^{+3}$ , sedangkan ferro sulfat dan aluminium sulfat mampu mengikat ion  $\text{Cr}^{+3}$  dan ion  $\text{Cr}^{+6}$ . Oleh karena itu krom limbah cair yang dipisahkan menggunakan gelatin lebih sedikit daripada yang dipisahkan dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat. Dengan demikian kandungan total krom pada limbah yang ditangani dengan menggunakan gelatin, ferro sulfat atau aluminium sulfat akan menurun sesuai kemampuan reaksinya.

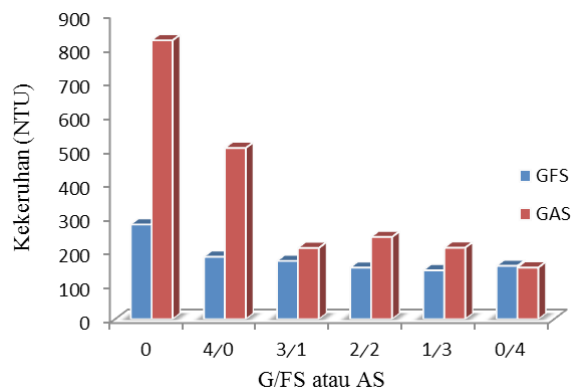
Penambahan ferro sulfat atau aluminium sulfat dalam limbah cair menjadikan pH limbah turun, karena limbah kelebihan ion hidrogen bebas ( $\text{H}^+$ ) yang dihasilkan oleh reaksi hidrolisis flokulan dengan air (Hendrawati *et al.*, 2009). Akibatnya adalah gelatin menjadi bermuatan positif, dan mampu menyerap  $\text{Cr}^{+6}$  dalam bentuk  $\text{CrO}_4^{-2}$ . Oleh karena itu total krom yang dipisahkan menggunakan gelatin yang dikombinasikan dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat menjadi lebih besar. Dengan kata lain kombinasi gelatin dan ferro sulfat atau aluminium sulfat menghasilkan sinergi positif

atau saling menguatkan dalam hal pemisahan krom total. Li *et al.* (2013) menyatakan bahwa pemakaian campuran gelatin dan logam  $\text{Al}^{3+}$  dalam jumlah sedikit, dapat meningkatkan kemampuan gelatin sebagai flokulan. Kemampuan flokulasi campuran tersebut sebanding dengan poliakrilamid (PAM) dan lebih baik daripada polimer aluminium. Perlakuan terbaik pada penelitian ini adalah penggunaan kombinasi gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b). Dengan demikian penelitian ini sejalan dengan pernyataan Li *et al.* (2013). Pada kondisi tersebut di atas kandungan total krom limbah cair pasca pengolahan telah memenuhi baku mutu limbah cair, yaitu sebesar 0,61 ppm dengan tingkat pemisahan sebesar 94,75%.

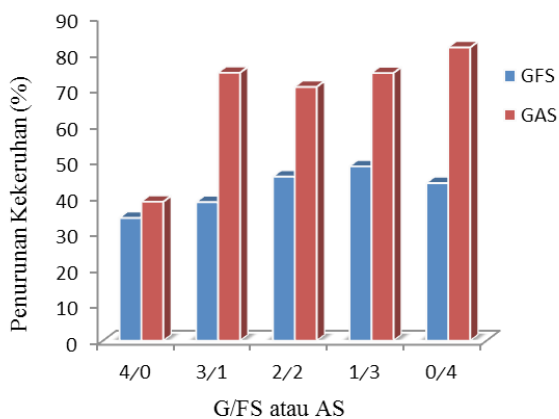
### Derajat Kekeruhan

Derajat kekeruhan limbah cair industri penyamakan kulit hasil pengolahan dengan menggunakan gelatin, ferro sulfat dan aluminium sulfat serta kombinasi antara gelatin dengan ferro sulfat atau aluminium sulfat cukup bervariasi tergantung pada kekeruhan awal dan formula flokulan yang digunakan. Kekeruhan terendah limbah cair pasca pengolahan diperoleh dari penggunaan kombinasi gelatin dan ferro sulfat pada rasio 1:3 (b/b), yaitu 144 NTU, sedangkan kekeruhan tertinggi pada penggunaan gelatin tunggal yaitu 505,0 NTU. Makin rendah derajat kekeruhan limbah cair pasca pengolahan, maka penampakan limbah cair tersebut menjadi makin jernih. Hasil uji derajat kekeruhan limbah cair pasca pengolahan selengkapnya disajikan pada Gambar 3.

Derajat kekeruhan limbah cair awal bervariasi, dan hal ini disebabkan oleh kondisi limbah yang sangat dipengaruhi oleh tahap proses pengolahan yang digunakan. Tahap *deliming* melepaskan larutan kapur dan bahan organik terlarut maupun bahan tersuspensi lainnya sehingga limbah cair kondisinya keruh. Kekeruhan limbah dipengaruhi oleh zat terlarut maupun tersuspensi serta jenis dan konsentrasi bahan polutannya. Biasanya makin tinggi konsentrasi polutan makin tinggi pula derajat kekeruhannya. Untuk mengetahui efektivitas penggunaan flokulan, maka dilakukan perhitungan persentase penurunan derajat kekeruhan. Penurunan kekeruhan terkecil terdapat pada perlakuan gelatin tunggal yaitu 34,12%, sedangkan penurunan tertinggi pada penggunaan aluminium sulfat tunggal yaitu sebesar 81,49%. Hasil uji penurunan derajat kekeruhan limbah cair industri penyamakan kulit pasca pengolahan



**Gambar 3.** Kekерuhan limbah cair pasca pengolahan



**Gambar 4.** Penurunan kekeruhan limbah cair pasca pengolahan

selengkapnya disajikan pada Gambar 4.

Gambar 4 menunjukkan bahwa penggunaan kombinasi gelatin dan ferro sulfat memberi respon positif pada penurunan derajat kekeruhan. Kombinasi gelatin dan ferro sulfat memberikan persentase penurunan derajat kekeruhan yang lebih tinggi daripada penggunaan gelatin atau ferro sulfat saja, sedangkan kombinasi gelatin dan aluminium sulfat memberi respon positif dalam meningkatkan kinerja gelatin, tetapi menurunkan kinerja aluminium sulfat. Secara keseluruhan kombinasi gelatin dan aluminium sulfat menurunkan derajat kekeruhan lebih baik daripada kombinasi gelatin dan ferro sulfat. Penurunan derajat kekeruhan limbah cair industri penyamakan kulit disebabkan terikatnya koloid atau partikel tersuspensi. Gelatin, ferro sulfat, aluminium sulfat serta kombinasi gelatin dan ferro sulfat atau gelatin dan aluminium sulfat sebagai flokulan dapat mengikat koloid atau partikel tersuspensi dan kemudian mengendap. Akibatnya

derajat kekeruhan limbah cair turun dan limbah cair menjadi semakin jernih. Pemisahan krom total terbaik terdapat pada penggunaan kombinasi gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b). Namun demikian formula ini hanya mampu menurunkan derajat kekeruhan sebesar 74,47%, sementara penggunaan aluminium sulfat secara tunggal mampu menurunkan derajat kekeruhan sebesar 81,49%. Hal ini berarti bahwa walaupun penurunan derajat kekeruhan tinggi namun kemampuan aluminium sulfat dalam mengikat krom terbatas kemudian mengikat polutan lainnya. Sebagai akibatnya derajat kekeruhan turun lebih besar dan limbah menjadi lebih jernih.

### KESIMPULAN

Krom pada limbah cair industri penyamakan kulit dapat dipisahkan dengan menggunakan gelatin dan flokulan anorganik (ferro sulfat atau aluminium sulfat), serta kombinasi gelatin dengan flokulan anorganik. Kandungan krom limbah cair pasca pengolahan menggunakan flokulan kombinasi gelatin dan ferro sulfat atau gelatin dan aluminium sulfat lebih rendah daripada penggunaan flokulan tunggal. Kombinasi gelatin dan ferro sulfat atau aluminium sulfat memberikan respon positif atau saling menguatkan dalam pemisahan krom total limbah cair industri penyamakan kulit. Kombinasi gelatin dan aluminium sulfat dengan rasio 3:1 (b/b) adalah perlakuan terbaik dan krom total yang dapat dipisahkan sebesar 94,75%, limbah menjadi lebih jernih serta derajat kekeruhan limbah cair turun sebesar 74,47%. Pada kondisi tersebut kandungan krom total limbah cair industri penyamakan kulit terolah sebesar 0,61 ppm, yang berarti memenuhi Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 tahun 2014.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Kepala Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik Yogyakarta yang telah memberikan kesempatan untuk melaksanakan penelitian dan Ibu Suyatini, A.Md, yang telah membantu pelaksanaan penelitian.

### DAFTAR PUSTAKA

- Anggraini, D. P., Roosdiana, A., Prasetyawan, A., & Mardiana, D. (2013). Pengaruh ion-ion logam terhadap aktivitas pektinase dari *Aspergillus niger* pada penjernihan sari buah jambu. *Natural B*, 2(1), 66–72.
- Anggraini, S. P. A. (2012). Penyisihan kromium pada limbah cair dengan menggunakan unggun filtrasi

- pasir. *Jurnal Teknik Pengairan*, 2(1), 21 – 28.
- Ardinal, A., Salmarisya, S., & Kasim, A. (2014). Perilaku krom dalam limbah cair penyamakan kombinasi krom-gambir dan krom-mimosa pada penyamakan kulit. *Jurnal Litbang Industri*, 4(1), 59–66.
- Bacordit, A., Armengol, J., Burgh, S. V. D., & Olle, L. (2014). New challenges in chrome -free leathers: Development of wet-bright process. *Journal of the American Leather Chemist Association*, 109(4), 99–109.
- BSN (Badan Standardisasi Nasional). (2009). *Standard Nasional Indonesia SNI 6989.17:2009 : Air dan air limbah - Bagian 17: Cara uji krom total (Cr-T) secara spektrofotometri serapan atom (SSA)-nyala*. Jakarta, Indonesia: BSN.
- Covington, A. D. (2009). *Tanning Chemistry : The Science of Leather*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- Dewi, S. H., & Ridwan, R. (2012). Sintetis dan karakterisasi nanopartikel  $Fe_3O_4$  magnetik untuk adsorpsi kromium heksavalen. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 13(2), 136–140.
- Giacinta, M., Salimin, Z., & Junaidi, J. (2013). Pengolahan logam berat krom (Cr) pada limbah cair industri penyamakan kulit dengan proses koagulasi dan presipitasi. *Jurnal Teknik Lingkungan*, 2(2), 1–8.
- GMIA. (2012). *Gelatin handbook*. Massachusetts, USA: Gelatin Manufacturers Institute Of America.
- Hendrawati, H., Susanto, R., & Tjandra, J. (2009). Penetapan dosis koagulan dan flokulan pada proses penjernihan air untuk industri. *Journal Valensi*, 1(5), 225–234.
- Kristijarti, A. P., Suharto, I., & Marienna. (2013). *Penentuan jenis koagulan dan dosis optimum untuk meningkatkan efisiensi sedimentasi dalam instalasi pengolahan air limbah pabrik jamu X*. Bandung, Indonesia: Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Universitas Katolik Parahyangan.
- Li, R., Liao, X., He, Q., & Shi, B. (2013). Collagen-based flocculant prepared solid leather waste. In *Proceeding XXXII Congress of IULTCS*. Istanbul, Turkey: IULTCS.
- Maryudi, M. & Hisyam, H. (2013). Kinetika reaksi khrom dan kapur padam pada pengolahan limbah penyamakan kulit secara batch. *Spektrum Industri*, 11(1), 37–48.
- Menteri Negara Lingkungan Hidup. (2014). *Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup. Nomor 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah. Baku mutu air limbah bagi usaha dan/atau kegiatan industri penyamakan kulit*. Jakarta, Indonesia.
- Mondal, M., & Hosain, M. (2014). Biodegradable surfactant from natural starch for the reduction of environmental pollution and safety for water living organism. *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering*, 1(8), 424–433.
- Mustakim, M., Aris, S., & Kurniawan, A. P. (2010). Perbedaan kualitas kulit kambing peranakan etawa (PE) dan peranakan boor (PB) yang disamak krom. *Jurnal Ternak Tropika*, 11(1), 38-50.
- Ningsih, N. Y., & Yulizar, Y. (2014). Modifikasi bentonit terpillar Al dengan polianilin sebagai reduktor ion Cr (VI). *Journal of The Indonesian Society of Integrated Chemistry*, 6(2), 7–19.
- Nurfitriyani, A., Wardhani, E., & Dirgawati, M. (2014). Penentuan efisiensi penyisihan kromium heksavalen ( $Cr^{6+}$ ) dengan adsorpsi menggunakan tempurung kelapa secara kontinyu. *Reka Lingkungan*, 1(2), 1–12.
- Paul, H. L., Phillips, P. S., Covington, A. D., Evans, P., & Antunes, A. P. M. (2013). Dechroming optimisation of chrome tanned leather waste as potential poultry feed additive: A waste to resources. In *Proceeding XXXII Congress of IULTCS*. Istanbul, Turkey: IULTCS.
- Perdana, M., Widodo, D. S., & Prasetya, N. B. A. (2013). Fotoelektrokatalisis kromium (VI) menjadi kromium (III) dengan menggunakan elektroda timbal dioksida ( $PbO_2$ ). *Chem Info Journal*, 1(1), 11–17.
- Piazza, G. J., & Garcia, R. A. (2010). Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants. *Bioresource Technology*, 101(2), 781–787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.078>
- Rahmawati, R., & Suhendar, D. (2015). Sintetis nanokomposit  $\gamma-Al_2O_3-Fe_2O_3$  untuk adsorpsi logam Cr (VI). *Jurnal Istek*, 8(1), 117–128.
- Ramadhani, S., Sutanahaji, A. T., & Widiatmono, R. (2013). Perbandingan efektivitas tepung biji kelor (*Moringa oleifera Lamk*), Poly aluminium chloride (PAC), dan tawas sebagai koagulan untuk air jernih. *Jurnal Keteknik Pertanian Tropis Dan Biosistem*, 1(3), 186–193.
- Sugihartono, S. (2014). Kajian gelatin dari kulit sapi limbah sebagai renewable flocculants untuk proses pengolahan air. *Journal of Industrial Research*, 8(3), 179–190.
- Sugihartono, S., Sutyasmi, S., & Prayitno, P. (2015). Pemanfaatan trimming kulit piket sebagai flokulan melalui hidrolisis kolagen menggunakan basa untuk penjernihan air. *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, 31(1), 37-44. <http://dx.doi.org/10.20543/mkcp.v31i1.221>
- Suhartini, M. (2013). Kopilimerisasi kulit pisang-N-(hidroksimetil) akrilamida untuk adsorben ion logam Cu (II) dan Cr (VI). *Jurnal Riset Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri*, 2(3), 133–142.
- Suprihatin, & Erriek, A. (2009). Biosorpsi logam Cu (II) dan Cr (VI) pada limbah elektroplating



- dengan menggunakan biomasa *Phanerochaete Chrysosporium*. *Jurnal Teknik Kimia*, 4(1), 250–254.
- Suryawanshi, P. C., Jain, K. A., Bhardwaj, S., Chaudhari, A. B., & Yeole, T. Y. (2013). Solid and liquid wastes: Avenues of collection and disposal. *International Research Journal of Environment Sciences*, 2(3), 74–77.
- Szewczuk-Karpisz, K., Wisniewska, M., Pac, M., Choma, A., & Komanięcka, I. (2014). *Sinorhizobium meliloti* 1021 exopolysaccharide as a flocculant improving chromium (III) oxide removal from aqueous solution. *Water Air Soil Pollution*, 225(8), 1–13,
- <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-2052-4>.
- Vaskova, H., Kolomaznik, K., & Vasek, V. (2013). Hydrolysis process of collagen protein from tannery waste material for production of biostimulator and its mathematical model. *International Journal of Mathematical Models and Applied Sciences*, 7(5), 568–575.
- Wu, C., Zhang, W., Liao, X., Zeng, Y., & Shi, B. (2014). Transposition of chrome tanning in leather making. *Journal of the American Leather Chemist Association*, 109(6), 176–183.

