

UJI KEMAMPUAN NaOH UNTUK RECOVERY KROMIUM (III) DARI LIMBAH CAIR PENYAMAKAN KULIT DENGAN METODE PENGENDAPAN

Sri Hastutiningrum⁽¹⁾, Eko Sugiharto⁽¹⁾ dan Mudasir⁽¹⁾

ABSTRACT

Waste from leather tanning process represents one of the pollutants coming from various existing industries. Pollution could affect not only human being, but also affect surrounding other living organism. One of the dangerous compounds such as chromium (III) containing in the liquid waste of leather tanning industry in Yogyakarta has been investigated using precipitation methods. Chromium (III) recovery process is one of simple techniques to recover chromium (III) from liquid waste of leather tanning. In this technique chromium (III) was converted into its hydroxide and after being separated, the precipitate was dissolved again in sulfuric acid for further reusing in leather tanning process. In general, the recovery of chromium (III) procedure was started by measurement of initial pH, filtration of liquid waste and precipitation of chromium (III) using NaOH. The addition of NaOH was also intended to increase the pH of the liquid waste. The liquid waste solution was then aged for several hours at various pH to obtain optimum conditions of precipitation. Obtained precipitate was filtered using various paper filters and finally solution was analyzed for its chromium (III) content to determine the effectiveness of the recovery. Results of the study show that Whatman 40 paper filter is more appropriate filter for separating chromium (III) precipitate because this filter gives the highest content of chromium (III) in the recovered solution. The precipitation of chromium (III) proceeds effectively in the solution pH of 8 with recovery efficiency of 52,01 %, while the effective time of aging was found to be 24 hours with recovery efficiency of 80,39 %. From this study, it has been demonstrated that liquid waste of chromium (III) from leather tanning may be reused as additive materials in the leather tanning processes after being recovery from the liquid waste using precipitation method.

Keyword: Recovery, liquid waste, leather tanning, chromium (III), precipitation

PENDAHULUAN

Limbah industri penyamakan kulit merupakan masalah yang serius diantara limbah pencemar industri lainnya, karena merupakan campuran yang kompleks

dengan komposisi yang belum diketahui secara tepat.

Terjadinya pencemaran lingkungan perairan oleh limbah penyamakan kulit dapat diketahui dengan cepat dari

¹ Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada Yogyakarta,
E-mail: ekosugiharto@jogjamedia.net, pslh@ugm.ac.id

perubahan warna, bau, kejernihan dan rasa. Dengan perkataan lain, limbah industri kulit dapat menyebabkan perubahan fisik dan kimiawi lingkungan yang menerima aliran limbah. Salah satu logam berat yang berbahaya adalah kromium. Keberadaan logam ini dalam lingkungan perairan dengan konsentrasi tertentu dapat menimbulkan masalah pencemaran yang disebabkan oleh sifat racunnya.

Penanggulangan dan penanganan limbah industri penyamakan kulit dirasa perlu dilaksanakan untuk melindungi dan melestarikan lingkungan. Karena limbah yang timbul, terutama pada proses basah, dapat mengakibatkan pencemaran apabila dibuang begitu saja sebelum mengalami pengolahan. Pencemaran terjadi antara lain disebabkan bahan-bahan kimia yang digunakan dalam tahapan-tahapan proses yang tidak diserap dengan sempurna oleh kulit, sehingga limbah yang timbul pada proses basah masih mengandung sisa-sisa bahan kimia dalam jumlah yang cukup besar. Dengan demikian apabila sisa-sisa bahan kimia yang berada dalam

limbah tidak dimanfaatkan kembali, selain menyebabkan pencemaran juga merupakan suatu pemborosan.

Berdasarkan pada bahaya limbah krom yang berasal dari limbah penyamakan kulit serta jumlah yang relatif besar, maka dalam penelitian ini telah dilakukan kajian *recovery* bahan penyamak krom (III) dari limbah cair penyamakan kulit dengan metode pengendapan, sehingga diharapkan dapat menjadi proses alternatif dalam rangka mengurangi pencemaran lingkungan serta dapat menghemat pemakaian bahan-bahan kimia.

Pada industri penyamakan kulit, senyawa krom (III) merupakan bahan penyamak kulit yang banyak digunakan. Apabila sisa larutan penyamak kulit dibuang ke air lingkungan, berarti menambah jumlah ion logam pada air lingkungan. Air lingkungan yang mengandung ion logam yang berlebihan pada umumnya tidak dapat dikonsumsi sebagai air minum. Untuk menghindari pencemaran krom pada air lingkungan, sebagai bahan penyamak kulit digunakan

bahan sejenis enzim tertentu sebagai pengganti krom. Namun demikian cara ini masih ada kerugiannya, yaitu enzim yang terbawa oleh buangan larutan penyamak kulit bersama-sama dengan sisa lemak dan sisa kulit akan ikut menambah populasi mikroorganisma di dalam air. Lemak dan sisa kulit serta enzim akan didegradasi dengan mudah oleh mikroorganisma sehingga menghasilkan senyawa yang mudah menguap dan pada umumnya berbau busuk. Bau ini merupakan akibat peruraian protein dan gugus amina. Pertumbuhan populasi mikroorganisma di dalam air dikhawatirkan akan menambah kemungkinan berkembang biaknya bakteri/mikroba patogen yang berbahaya bagi manusia ⁽¹⁾.

Penyamakan kulit pada prinsipnya adalah mengusahakan agar Cr_2O_3 dapat masuk dan menempatkan diri di dalam kulit pada tahap awal yang pada akhirnya mengadakan reaksi dengan protein kulit ⁽²⁾. Penyamakan krom dimulai dari pH rendah atau keadaan asam antara pH 2-3, maka dari itu kulit perlu diasamkan. Agar mendapatkan

hasil yang diinginkan penyamakan diakhiri pada pH yang tinggi. Bahan penyamak krom yang digunakan adalah garam yang mengandung atom-atom bervalensi 3+. Pada proses penyamakan krom tidak semua krom yang dipakai bereaksi dengan kulit, sehingga proses ini menghasilkan air buangan yang mengandung krom (III) dengan kadar relatif tinggi sehingga perlu ditangani secara serius.

Logam atau persenyawaan krom yang masuk ke dalam tubuh akan ikut dalam proses fisiologis atau metabolisme tubuh. Logam atau persenyawaan krom akan berinteraksi dengan bermacam-macam unsur biologis yang terdapat dalam tubuh. Interaksi yang terjadi antara krom dengan unsur-unsur biologis tubuh, dapat menyebabkan terganggunya fungsi-fungsi tertentu yang bekerja dalam proses metabolisme tubuh ⁽¹⁾.

Cara adsorpsi Krom (VI) dengan menggunakan zeolit alam sebagai adsorben telah dilakukan oleh Hartoyo ⁽³⁾ Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa zeolit alam dapat dimanfaatkan secara

langsung sebagai adsorben dalam pengambilan spesies Krom (VI) dalam larutan. Cara pertukaran anion juga telah dilaporkan oleh Rahayu⁽⁴⁾ yang menggunakan zeolit terfosfatasi yang bertindak sebagai penukar ion. Penanganan Krom (VI) dengan cara adsorpsi maupun dengan penukar anion ini relatif sederhana tetapi efisien dalam mengadsorp spesies krom (VI) masih rendah.

Penyebaran ion logam berat krom (VI) ke lingkungan perairan dapat melalui dua cara, yaitu secara alami dan non alami. Masuknya kromium secara alami dapat disebabkan oleh beberapa faktor fisika, antara lain erosi yang terjadi pada batuan mineral dan jatuhnya debu/partikel-partikel kromium di udara yang dibawa oleh air hujan. Masuknya kromium secara non alami merupakan dampak dari aktivitas manusia, misalnya air limbah industri.

Proses kimiawi seperti pengompleksan dan reaksi redoks, dapat mengakibatkan terjadinya pengendapan logam kromium di dasar perairan dan terjadinya peristiwa

reduksi ion Cr (VI) yang beracun menjadi Krom (III) yang kurang beracun. Dalam lingkungan yang banyak mengandung material organik dan Fe (II), kromium dapat mengalami reduksi⁽⁵⁾.

METODOLOGI

Kotoran padatan dalam air limbah penyamakan kulit dihilangkan dengan kertas saring halus, selanjutnya air limbah krom diaduk hingga homogen. Air limbah proses penyamakan kulit dianalisis kandungan krom (Cr) total dan krom (VI) nya.

Air limbah krom yang sudah disaring sebanyak 200 ml dimasukan ke dalam gelas piala 600 ml, selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet, ditambahkan larutan pengendap NaOH 1M yang telah disiapkan di dalam buret. Setiap 10 menit diamati pH larutan pada gelas beker, hingga dicapai pH larutan = 8, dan pengaduk dioperasikan selama 1 jam, kemudian dihentikan. Larutan didiamkan semalam. Cairan bening supernatan dipisahkan, kemudian lumpur krom disaring dengan kertas whetman.

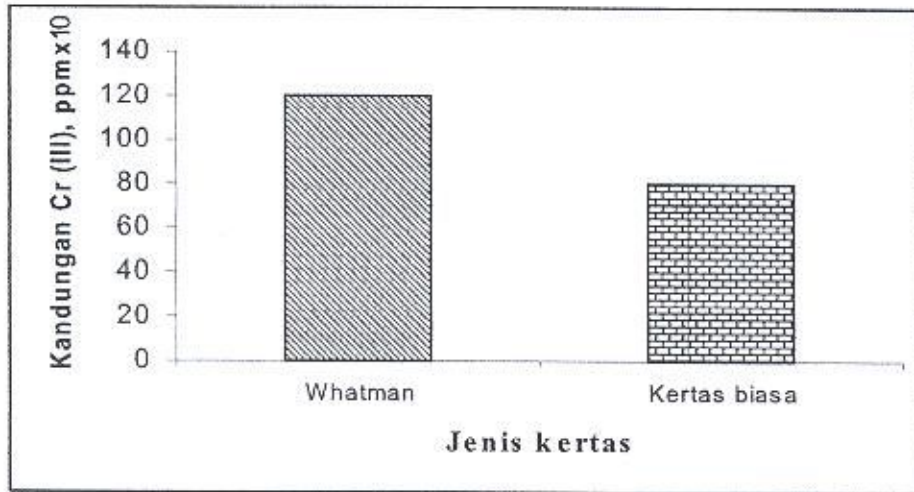
Prosedur yang sama juga dilakukan, tetapi untuk penyaringan digunakan kertas saring teknis. Lumpur krom sebagai endapan dipindahkan ke tempat lain. Selanjutnya ditambahkan asam sulfat sedikit demi sedikit hingga dicapai $\text{pH} = 2,5 - 2,8$ pengaduk dioperasikan terus sampai 1 jam dan diperiksa lagi pH larutan sampai stabil yaitu sekitar $\text{pH} = 2,5$. Larutan didinginkan, kemudian dianalisis Cr total dengan AAS dan Cr (VI) dengan Spektrofotometer UV-tampak.

Pengotor (padatan) dalam air limbah penyamakan kulit dipisahkan dengan saringan halus, selanjutnya air limbah krom diaduk hingga homogen. Sebanyak 200 ml air limbah krom hasil saringan dimasukan ke dalam gelas piala 600 ml, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet, kemudian ditambahkan larutan pengendap NaOH yang telah disiapkan di dalam buret. Setiap 10 menit diperiksa pH larutan, hingga dicapai pH larutan = 8, prosedur yang sama dilakukan untuk variasi pH 8,5, 9,0, 9,5, 10, 10,5 dan diaduk selama 1 jam. Larutan kemudian didiamkan

semalam. Cairan bening supernatan dipisahkan, kemudian lumpur krom disaring dengan kertas saring Whatman. Lumpur krom sebagai endapan dipindahkan ke tempat lain. Selanjutnya diaduk dan ditambahkan asam sulfat 0,5 M sedikit demi sedikit hingga dicapai $\text{pH} = 2,5 - 2,8$ pengaduk dioperasikan terus sampai 1 jam dan diukur lagi sampai pH stabil = 2,5. Larutan didinginkan, kemudian dianalisis kandungan Cr totalnya dengan AAS dan kandungan Cr (VI) dengan Spektrofotometer UV-tampak. Hal yang sama untuk variabel waktu pengendapan, konsentrasi asan sulfat pada pelarutan endapan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis kadar krom pada limbah asli limbah cair penyamakan kulit diperoleh kandungan krom total sebesar 1352,04 mg/l dan kandungan krom (VI) sebesar 0,13 mg/l. Dengan demikian jelas bahwa limbah krom penyamakan kulit mengandung krom jauh lebih tinggi dari ambang batas yang diperbolehkan,



Gambar 1. Hubungan kertas saring terhadap kandungan krom (III).

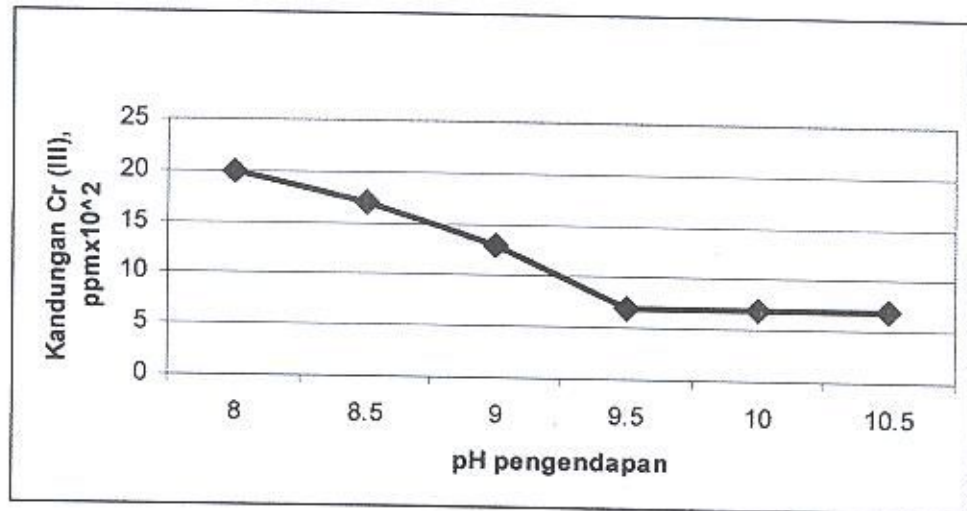
sehingga perlu dilakukan proses pengurangan melalui *recovery* krom. Untuk mendapatkan penyaringan yang optimal sesuai dengan sifat-sifat endapan, maka dilakukan optimasi jenis kertas saring sesuai untuk penyaringan endapan.

Gambar 1 menunjukkan hubungan antara jenis kertas saring dengan kandungan krom yang diperoleh dalam endapan. Dari Gambar 1 terlihat bahwa jenis kertas saring whatman menghasilkan *recovery* krom lebih besar dibandingkan dengan kertas saring teknis. Pada penelitian ini dibandingkan

penyaringan antara kertas saring whatman dan kertas saring teknis. Kertas saring whatman 40 mempunyai ukuran $8 \mu\text{m}$, sehingga pori-pori menjadi cukup kecil untuk menahan partikel-partikel krom hasil *recovery* yang berukuran di bawah $10 \mu\text{m}$.

Pengaruh pH pengendapan terhadap kandungan Krom (III) hasil *recovery*

Mengingat peran ion sekutu sebagaimana diuraikan di atas, maka perlu dicari konsentrasi NaOH yang paling ideal untuk mengendapkan Krom (III) dari limbah penyamakan kulit.

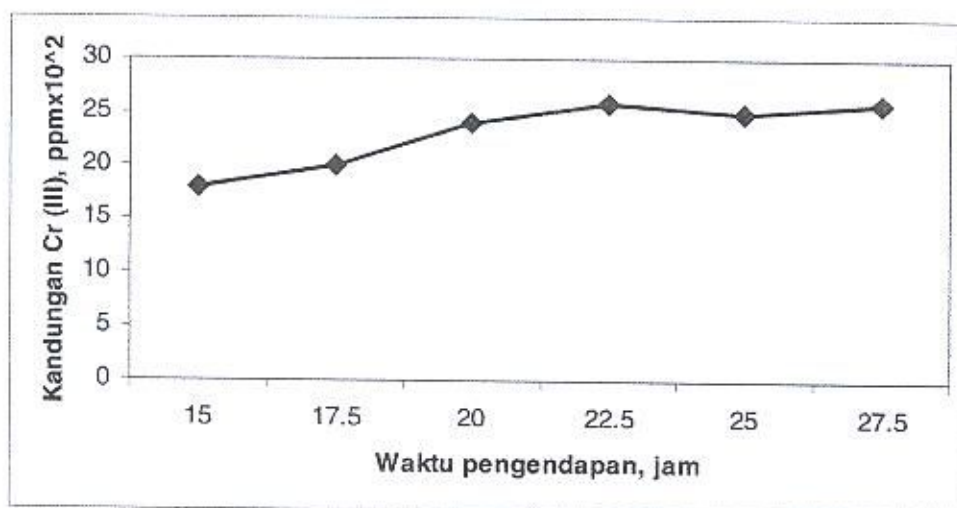


Gambar 2. Hubungan pH pengendapan terhadap kandungan krom (III).

Gambar 2 memperlihatkan hubungan antara pH dan kandungan Cr dalam larutan limbah, semakin tinggi pH larutan maka kandungan Cr semakin rendah dan pada pH tertentu menunjukkan kandungan Cr mendekati konstan. Pada pH = 8 menunjukkan kandungan Krom (III) terbesar. Hal ini dapat dilihat bahwa semakin tinggi pH atau semakin tinggi konsentrasi ion OH⁻ dalam larutan akan semakin banyak endapan yang terbentuk, sehingga menyebabkan kandungan krom dalam larutan semakin

turun. Namun demikian hasil menunjukkan bahwa mulai pH 9,5 kandungan Cr cenderung tetap. Hal ini kemungkinan disebabkan kelebihan zat pengendap yang terlalu banyak dapat mengakibatkan sebagian endapan melarut kembali.

Untuk mendapatkan hasil yang optimal dalam mengukur pengaruh waktu pengendapan terhadap kandungan Cr (III), dilakukan pengukuran dalam larutan hasil *recovery*, hasilnya disajikan dalam Gambar 3.

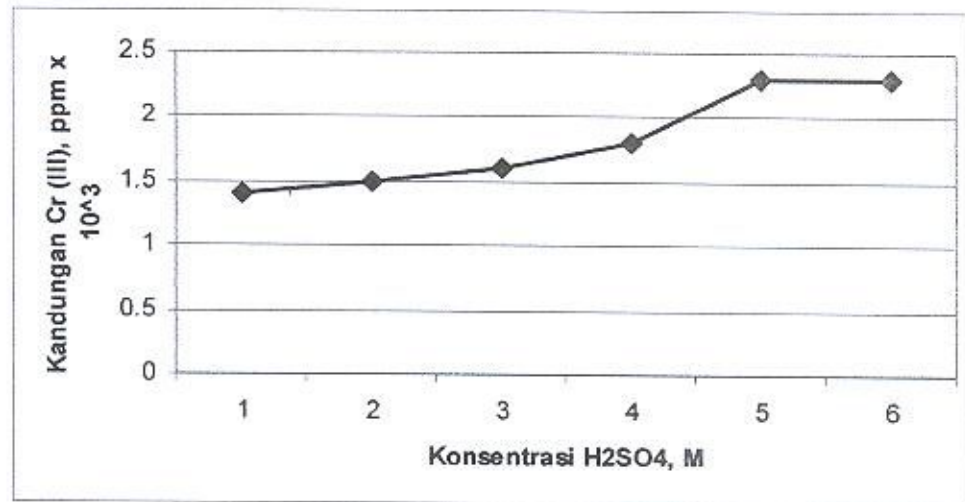


Gambar 3. Hubungan waktu pengendapan terhadap kandungan krom (III).

Data pada Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin lama waktu pengendapan, kandungan Krom (III) yang diperoleh semakin besar, hal ini disebabkan karena semakin lama waktu pengendapan semakin besar pula kristal yang terbentuk, sehingga memudahkan penyaringan. Namun pada waktu pengendapan lebih dari 25 jam dimungkinkan terjadinya rekristalisasi endapan atau pelarutan kembali endapan,

sehingga penambahan endapan cenderung tetap karena laju pengendapan sama dengan laju pelarutan.

Proses penyamakan kulit memerlukan suasana asam, sehingga perlu diteliti beberapa variasi konsentrasi asam sulfat, untuk memperoleh konsentrasi yang optimum sebagai pelarut. Pengaruh konsentrasi H_2SO_4 terhadap kandungan Krom (III) disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan konsentrasi H₂SO₄ terhadap kandungan Krom (III).

Gambar 4 menunjukkan adanya hubungan antara konsentrasi asam sulfat dengan kandungan Krom (III), dimana terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfat yang digunakan sebagai pelarut, maka kandungan Krom (III) dalam larutan juga semakin tinggi dan pada konsentrasi H₂SO₄ 2,5 M kandungan Krom (III) yang terdapat dalam larutan mendekati konstan. Akibatnya tinggi konsentrasi H⁺ dalam larutan, maka Cr(OH)₃ terurai dan larut kembali sehingga makin besar jumlah ion Krom (III) dalam larutan.

KESIMPULAN

- 1) Kertas saring yang memberikan hasil *recovery* krom paling tinggi adalah kertas saring whatman 40, karena mempunyai pori-pori yang sesuai untuk penyaringan endapan Krom (III) hasil *recovery*.
- 2) Pengendapan krom (III) dari limbah cair penyamakan kulit dipengaruhi oleh pH larutan. Secara umum semakin tinggi pH larutan akan semakin tinggi endapan yang diperoleh. Pengendapan Krom (III) dengan NaOH mencapai optimum pada

- pH 8,0 dengan persentase efisiensi *recovery* sebesar 52,01 % sedangkan pada pH yang lebih tinggi sebagian endapan akan melarut kembali sebagai senyawa kompleks.
- 3) Pengendapan krom (III) dari limbah cair penyamakan kulit juga dipengaruhi waktu pengeringan. Dari hasil percobaan terlihat bahwa waktu optimum pengendapan selama 24 jam dengan persentase efisiensi *recovery* sebesar 77,63 %.
 - 4) Semakin tinggi konsentrasi asam sulfat yang digunakan pelarutan, endapan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ semakin besar. Pelarutan mencapai optimum pada konsentrasi H_2SO_4 2,5 M dengan persentase efisien *recovery* sebesar 80,39 % dimana pada konsentrasi H_2SO_4 yang lebih tinggi kandungan Krom (III) yang terdapat dalam larutan terlihat konstan.

- 5) Metode *recovery* krom (III) dari limbah penyamakan kulit dengan cara pengendapan cukup efektif untuk mengatasi cemaran limbah logam berat Krom (III).

DAFTAR PUSTAKA

- (1) W.A. Wardhana, 1995, Dampak Pencemaran Lingkungan, Andi Offset, Yogyakarta.
- (2) E. Purnomo, 1985, Pengetahuan Dasar Teknologi Penyamakan Kulit Yogyakarta.
- (3) B. Hartoyo, 1996, Pengujian Zeolit Alam untuk Mengambil Krom (VI) dan Sn(II) dari Larutannya, Skripsi-S1m Jurusan Kimia F.MIPA UGM, Yogyakarta.
- (4) N. Rahayu, 1995, Pengujian Sifat Penukar Anion dari Zeolit Terfosfatasi, Skripsi-S1, Jurusan Kimia F.MIPA UGM, Yogyakarta.
- (5) D. Chen and Ray, A.K., 2001, Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, *Chem.Engineering Sci.*, 56, 1561-1570.