

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Proses Penyamakan Kulit

Proses penyamakan kulit adalah proses pengawetan terhadap kulit binatang dengan menggunakan berbagai bahan kimia pembantu proses. Bahan baku yang digunakan adalah kulit binatang (sapi, kerbau, kambing dll) terutama hasil dari rumah potong hewan (RPH). Secara garis besar proses penyamakan dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Pra-penyamakan (*beamhouse*)

Proses yang ada pada pra-penyamakan adalah sebagai berikut:

- a. Pencelupan kulit dalam air selama satu malam untuk menghilangkan darah, kotoran, larutan garam dan protein.
- b. Menghilangkan bulu dengan perendaman dalam kapur dan sodium sulfide
- c. Pengolahan menggunakan larutan kapur kembali (*reliming*).
- d. Pencukuran dan penghilangan mekanis jaringan ekstra dari sisi daging kulit, selanjutnya pemisahan (menggunakan kapur) 2/3 lapisan atas dari bagian bawah.
- e. Penghilangan kapur dengan menggunakan asam lemah (*latic acid*) dan pemukulan/bating dengan menggunakan bahan kimia pembantu untuk menghilangkan sisa-sisa bulu dan protein yang hancur.
- f. Pengawetan menggunakan larutan garam dan asam sulfur untuk pengasaman sampai pH tertentu untuk mencegah pengendapan garam-garam krom pada serat kulit.

2. Penyamakan (*Tanning*)

Penyamakan krom dilakukan dengan menggunakan krom sulfat. Proses ini untuk menstabilkan jaringan protein (*Collagen*) dari kulit.

3. Pasca Penyamakan (*Finishing*)

Tahap dalam pasca penyamakan kulit adalah sebagai berikut :

- a. *Pressing (sammying)* untuk menghilangkan kelembaban kulit segar.
- b. Pencukuran (*shaving*)
- c. Pewarnaan dan pelembutan kulit yang sudah disamak dengan menggunakan minyak-minyak emulsi (*fatliquoring*), didahului dengan sekali-sekali penyamakan sekunder menggunakan tannin sintesis (*syntans*) dan ekstrak penyamakan.
- d. Pengeringan dan pencukuran akhir.
- e. Pelapisan permukaan dan *buffing (finishing)*

Limbah cair dan padatan pada usaha ini dihasilkan dari berbagai sumber dan setiap sumber yang ada akan menghasilkan limbah dengan karakteristik yang berlainan. Tim Pengkajian dan Penerapan Teknologi Lingkungan (P3TL), BPPT, melakukan pemetaan sumber dan jenis polutan yang ada pada setiap unit proses yang dapat dilihat pada bagan alir proses penyamakan kulit (Setiyono & Yudo, 2014)

2.2 Pencemaran Air

Air merupakan salah satu kebutuhan hidup yang paling penting. Tanpa air, berbagai proses kehidupan tidak dapat berlangsung. Meskipun air merupakan sumber daya alam yang dapat diperbarui oleh alam sendiri, tapi pada kenyataannya bahwa ketersediaan air tanah tidak bertambah. di Indonesia akses terhadap air bersih masih menjadi masalah. Sebagian besar air tawar yang digunakan berasal dari air sungai, danau, waduk dan sumur. Pesatnya pembangunan wilayah di Indonesia dan laju pertumbuhan penduduk yang tinggi membutuhkan air dalam jumlah yang banyak dan sering kali tidak tersedia untuk penduduk. oleh karena itu pembangunan yang baik adalah juga penyediaan kualitas dan kuantitas air bersih.

Pencemaran serta tercemarnya air sungai tidak hanya merugikan masyarakat yang mendiami daerah bantaran sungai yang mengalir dari hulu ke hilir yang berarti turut membawa dampak-dampak negative bagi masyarakat lain. Ketidakterediaan air bersih secara umum disebabkan oleh dua faktor, yaitu faktor alam dan faktor manusia. Faktor alam disebabkan secara alamiah bentukan (kondisi) wilayahnya yang memang sulit untuk mendapatkan air sehingga tidak tersedianya air. Faktor

manusia dikarenakan tercemarnya air bersih yang diakibatkan oleh aktifitas manusia.(Dinarjati Eka Puspitasari, 2009)

2.3 Parameter Pencemar Limbah

Kualitas air adalah kondisi kualitatif air yang diukur dan atau diuji berdasarkan parameter-parameter tertentu dan metode tertentu berdasarkan peraturan perundang-undangan yang berlaku (Pasal 1 Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor : 115 Tahun 2003).

Beberapa tolak ukur pencemaran air limbah oleh industri tekstil pada umumnya dan pada industri penyamakan kulit pada khususnya adalah BOD₅ (*Biochemical Oxygen Demand*), COD (*Chemical Oxygen Demand*), TSS (*Total Suspended Solid*), Minyak dan Lemak, pH dan Warna.

a. BOD₅ (Biochemical Oxygen Demand)

BOD (*Biological Oxygen Demand*) didefinisikan sebagai oksigen yang dibutuhkan oleh mikroorganisme untuk memecahkan bahan-bahan organik yang ada di dalam air. Uji BOD dibutuhkan untuk menentukan beban pencemaran akibat air buangan penduduk maupun perindustrian. Pemecahan bahan organik diartikan bahwa bahan organik dibutuhkan oleh organisme sebagai bahan makanan dan energinya dari proses oksidasi (Fachrurozi, 2010).

Oksigen yang dikonsumsi dalam uji BOD ini dapat diketahui dengan menginkubasi air pada suhu 20°C selama lima hari. Agar bahan-bahan organik dapat pecah secara sempurna pada suhu 20°C dibutuhkan waktu lebih dari 20 hari, tetapi agar lebih praktis diambil waktu lima hari sebagai standar. Inkubasi 5 hari tersebut hanya dapat mengukur kira-kira 68% dari total BOD (Sasongko, 1990).

b. COD (Chemical Oxygen Demand)

Chemical oxygen demand (COD) atau kebutuhan oksigen kimiawi yaitu jumlah oksigen yang dibutuhkan agar bahan buangan yang ada didalam air dapat teroksidasi melalui reaksi kimiawi atau banyaknya oksigen-oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik menjadi CO₂ dan H₂O. COD merupakan salah satu parameter kunci sebagai pendeteksi tingkat pencemaran air. Semakin tinggi COD, maka semakin buruk kualitas air yang ada (Andara, Haeruddin, & Suryanto, 2014). Pada reaksi oksigen ini sekitar 85% zat organik

yang ada didalam air teroksidasi menjadi CO_2 dan H_2O dalam suasana asam, sedangkan penguraian secara biologi (BOD) tidak semua zat organik dapat diuraikan oleh bakteri.

Secara khusus COD sangat bernilai apabila BOD tidak dapat ditentukan karena terdapat bahan-bahan beracun. Waktu pengukuran COD juga lebih singkat dibandingkan pengukuran BOD. Namun demikian BOD dan COD tidak menentukan hal yang sama dan karena nilai-nilai secara langsung COD tidak dapat dikaitkan dengan BOD. Hasil dari pengukuran COD tidak dapat membedakan antara zat organik yang stabil dan yang tidak stabil. Angka COD juga merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara ilmiah dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut dalam air (Estikarini, Hadiwidodo, & Luvita, 2016)

c. Total Suspended Solid (TSS)

Padatan Total Suspended Solid (TSS) merupakan jumlah berat dalam mg/L kering lumpur yang ada didalam air limbah setelah mengalami proses penyaringan dengan membran berukuran 0,45 mikron. Padatan-padatan ini menyebabkan kekeruhan air tidak dapat mengendap langsung. Padatan tersuspensi terdiri dari partikel-partikel yang ukuran maupun beratnya lebih kecil dari sedimen seperti bahan-bahan organik tertentu, tanah liat, dll (Rozali, Mubarak, & Nurrachmi, 2016).

Konsentrasi *Total Suspended Solid* (TSS) merupakan satu parameter yang mengindikasikan laju sedimentasi agar mengetahui jumlah konsentrasi TSS di suatu cairan. Material dari sumber kimia yang larut dan terbawa hanyut oleh air sebagian akan mengendap di dasar air tersebut dan sisanya akan diteruskan oleh arus. Dalam proses produksi di industri penyamakan kulit, dominasi volume air yang digunakan mempengaruhi suplai air sehingga pengadukan sedimen yang timbul akibat arus volume air yang digunakan akan berdampak pada fluktuasi konsentrasi *Total Suspended Solid* (TSS). Analisa TSS sebagai metode untuk mengetahui jumlah dan sebaran material tersuspensi pada suatu perairan (Siswanto, 2010).

d. Minyak dan Lemak

Minyak dan lemak merupakan parameter yang konsentrasinya maksimumnya dipersyaratkan untuk air limbah industri dan air permukaan. Minyak dan lemak juga merupakan salah satu senyawa yang dapat menyebabkan terjadinya pencemaran di suatu perairan sehingga konsentrasinya harus dibatasi. Minyak mempunyai berat jenis lebih kecil dari air sehingga akan membentuk lapisan tipis di permukaan air. Kondisi ini dapat mengurangi konsentrasi oksigen terlarut dalam air karena fiksasi oksigen bebas menjadi terhambat. Minyak yang menutupi permukaan air juga akan menghalangi penetrasi sinar matahari ke dalam air sehingga mengganggu ketidakseimbangan rantai makanan. Minyak dan lemak merupakan bahan organik yang bersifat tetap dan sukar diuraikan bakteri (Hardiana, 2014).

Kandungan minyak dan lemak pada limbah cair bersumber dari industri yang mengolah bahan baku mengandung minyak bersumber dari proses klasifikasi dan proses perebusan (Ginting, 2007). Dampak yang terjadi antara lain terjadinya pembusukan pada badan air penerima dan buih yang dihasilkan oleh limbah cair tersebut pada selang waktu tertentu akan mengeras sehingga menutupi permukaan badan air penerima. Akibatnya akan menghambat kontak antara air dengan udara bebas sekitarnya. Terhambatnya kontak antara air dengan udara bebas akan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut dalam air akhirnya akan mempengaruhi kehidupan biota yang ada di dalam badan air (Syafriadiman, 2009).

e. pH

Secara umum derajat keasaman (pH) air menggambarkan keadaan seberapa besar tingkat keasaman atau kebasaan suatu perairan. Perairan dengan nilai $\text{pH} = 7$ berarti kondisi air bersifat netral; $\text{pH} < 7$ berarti kondisi air bersifat asam; $\text{pH} > 7$ berarti kondisi air bersifat basa. Keasaman atau kealkalian tanah (pH) adalah suatu parameter penunjuk keaktifan suatu ion H dalam larutan yang berkeselimbangan dengan H tidak terdisosiasi dari senyawa-senyawa dapat larut dan tidak larut yang ada dalam sistem (Buck *et al.*, 2010).

f. Sulfida

Hidrogen sulfida (H_2S) merupakan suatu gas yang tidak berwarna, sangat beracun, mudah terbakar dan memiliki karakteristik bau telur busuk. H_2S lebih banyak dan lebih cepat diabsorpsi melalui inhalasi daripada lewat paparan oral, sedangkan pada kulit H_2S yang terserap hanya dalam jumlah sangat kecil (Chou et al., 2016) Gas ini bersifat korosif terhadap metal dan menghitamkan berbagai material. H_2S ini sering terdapat diperoleh di udara pada lapisan bagian bawah dan ditemukan di sumur atau saluran air buangan. Biasanya H_2S ini ditemukan dengan gas beracun lain seperti metana (CH_4) dan karbon dioksida (CO_2) (Giannini Ludrya Putri, 2007).

H_2S dapat menyebabkan dampak buruk bagi kesehatan manusia, terutama jika terpapar melalui udara. Paru-paru dapat dengan cepat menyerap gas H_2S ini. Oleh karena itu, system pernapasan merupakan organ yang paling sensitif bila terkena paparan H_2S (Epa & Risk Information System Division, 2003). H_2S dengan konsentrasi 500 ppm, dapat menyebabkan kematian, *edema pulmonary* dan *asphyxiant*. Hidrogen sulfida termasuk dalam golongan *asphyxiant* karena efek utamanya adalah melumpuhkan pusat pernapasan, sehingga kematian disebabkan oleh terhentinya pernapasan. Sebuah penelitian di Finlandia menyebutkan terdapat dampak kronis berupa batuk, infeksi pada saluran pernapasan dan sakit kepala pada paparan H_2S dengan konsentrasi 2,3 $\mu g/m^3$, 24 $\mu g/m^3$ dan 152 $\mu g/m^3$ maksimum Selama 24 jam (Sianipar, 2009)

g. Amonia

Amoniak dalam air permukaan berasal dari air seni dan tinja, juga dari oksidasi zat organik secara mikrobiologis, yang berasal dari air alam atau buangan industri dan penduduk. Amoniak berada di mana-mana, dari kadar beberapa mg/l pada air permukaan dan air tanah, sampai kira-kira 30 mg/l lebih, pada air buangan. Air tanah hanya mengandung sedikit NH_3 , karena NH_3 dapat menempel pada butir-butir tanah liat selama infiltrasi air ke dalam tanah, dan sulit terlepas dari butir-butir tanah liat tersebut. Kadar amoniak yang tinggi selalu menunjukkan adanya pencemaran. Amoniak (NH_3) dapat dihilangkan sebagai gas melalui aerasi atau reaksi dengan asam hipoklorit ($HOCl$) atau kaporit, sehingga menjadi kloramin yang tidak berbahaya atau sampai menjadi N_2 (Alaerts dan Santika, 1984).

Limbah cair yang mengandung zat amoniak sangat berpengaruh terhadap kesehatan manusia. Zat amoniak bersifat korosif dan iritasi. Pemaparan konsentrasi rendah akan menimbulkan batuk dan iritasi hidung dan saluran napas. Pemaparan dengan konsentrasi tinggi akan menimbulkan luka bakar di kulit, mata, tenggorokan, atau paru-paru (ASTDR, 2004). Amoniak dalam jumlah yang besar dapat bersifat toksik dan dapat mengganggu estetika karena dapat menghasilkan bau yang menusuk dan terjadi *eutrofikasi* di daerah sekitar (Titiresmi dan Sopiah, 2006)

h. Krom Total

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 amino protein kolagen kulit (Mustakim *et al.*, 2010). Disamping itu, kulit yang disamak menggunakan krom memiliki beberapa keunggulan, antara lain dapat 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).

Industri penyamakan kulit termasuk salah satu industri yang mengeluarkan limbah cair dalam volume cukup besar. Pada penyamakan 1 ton kulit basah diperlukan air ± 40 m³ dan kemudian dibuang sebagai limbah cair yang tercampur dengan bahan kimia sisa proses dan komponen kulit yang terlarut selama penyamakan (Paul *et al.*, 2018). Sebagai contoh, industri penyamakan kulit di India setiap harinya mengeluarkan limbah cair dalam jumlah besar, yaitu sekitar 52.500 m³ (Suryawanshi, 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 (Cr⁺³), namun krom heksavalen (Cr⁺⁶) selalu terdapat pada limbah cairnya (Giacinta, Salimin, & Junaidi, 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, Wardhani, & Dirgawati, 2013).

2.4 Potensi Pencemaran Limbah Cair Penyamakan Kulit

Pencemaran lingkungan membawa dampak rusaknya struktur dan fungsi dasar sebagai penunjang kehidupan (Hadi, 2005). Pencemaran lingkungan menimbulkan berbagai dampak buruk bagi manusia seperti penyakit dan bencana alam. Pencemaran sungai terjadi karena perubahan kualitas air sungai sebagai akibat masuknya limbah secara berlebihan oleh berbagai kegiatan pada daerah pengalirannya. Pencemaran sungai merupakan dampak dari meningkatnya populasi manusia, kemiskinan dan industrialisasi. Adanya kegiatan manusia dan industri yang memanfaatkan sungai sebagai tempat untuk membuang limbah akan berdampak pada penurunan kualitas air, yaitu dengan adanya perubahan kondisi fisika, kimia dan biologi (Salmin, 2005). Air tercemar ditandai dengan adanya perubahan suhu air, pH, warna, bau air dan rasa air, timbulnya endapan, koloidal dan bahan terlarut (Ade Darian Pedana, 2018) . Di Indonesia masih banyak pabrik atau industri yang membuang limbah baik yang sudah diolah atau belum, secara langsung atau tidak langsung ke perairan.

Industri penyamakan kulit merupakan industri yang potensial menyebabkan perubahan fisik dan kimiawi lingkungan yang menerima aliran limbah, karena pencemaran lingkungan dari jenis limbah ini dapat diketahui dengan cepat dari perubahan bau, warna, kejernihan dan rasa. Limbah cair pada industri penyamakan kulit merupakan limbah dominan dibandingkan limbah padat dan gasnya, karena banyaknya penggunaan air dan beberapa cairan kimia dalam proses produksinya. Toksisitas limbah cair industri penyamakan kulit lebih tinggi dibandingkan dengan limbah cair industri tekstil dan kertas (Verma, 2007) . Limbah cair penyamakan kulit diketahui menghasilkan limbah yang mengandung logam-logam berat berbahaya seperti krom.

2.5 Penelitian Terdahulu

Penelitian mengenai karakteristik air limbah penyamakan kulit telah banyak dilakukan, beberapa diantaranya adalah sebagai berikut, dapat dilihat pada tabel 2.1

Tabel 2. 1 Penelitian Terdahulu

No	Tahun	Peneliti	Judul	Parameter	Hasil Analisa
1	1995	Olcay Tünay,Isik Kabdasli,derin Orhon and Esra Ates	Characterization and Pollution Profile Of Leather Tanning Industry In Turkey	Flow Rate	4048 m ³ /det
				TSS	2750 mg/l
				COD	5300 mg/l
				BOD5	1920 mg/l
				Sulfida	66 mg/l
				Total Cr	140 mg/l
2	2013	Sri Sutyasmi,Heru Budi Susanto	Penggunaan Tanaman Air (Bambu Air dan Melati Air) Pada Pengolahan Air Limbah Penyamakan Kulit Untuk Menurunkan Beban Pencemar Dengan Sistem Wetland dan Adsorpsi	BOD5	10,32mg/l
				COD	409 mg/l
				TSS	145 mg/l
3	2016	Nastiti Sri fatmawati,Joni Hermana,Agus Slamet	Optimasi Kinerja Instalasi Pengolahan Limbah Industri Penyamakan Kulit Magetan	Suhu	7
				pH	8
				BOD5	178,2 mg/l
				COD	99,1 mg/l
				TSS	78 mg/l
4	2017	Ratnasari Hidayati	Studi evaluasi pengolahan Air limbah	pH	6,2
				BOD5	16,55 mg/l

			Penyamakan kulit pada UPT lingkungan Industri Kulit Kabupaten Magetan	COD	47,04 mg/l
				TSS	97,3 mg/l
				Krom	0,02 mg/l
				Minyak Lemak	1,9 mg/l
				Amonia	17,35 mg/l
				Sulfida	0,01 mg/l
5	2016	Francesca Giaccherini	Modelling Tannery Wastewater Treatment To Evaluate Alternative Bioprocesses Configurations	pH	6
				BOD5	2000
				COD	4000 mg/l
				TSS	2000 mg/l
				Krom	(-)
				Minyak Lemak	130 mg/l
				Sulfida	160 mg/l

Dari penelitian terdahulu, dapat disimpulkan bahwa parameter hamper semua parameter melebihi baku mutu sesuai Peraturan DIY No. 7 Tahun 2016 pada seluruh penelitian diatas. Sedangkan parameter pada beberapa penelitian menunjukkan bahwa kadar suhu, minyak lemak, dan pH memenuhi baku mutu. Parameter yang paling dominan teridentifikasi yaitu BOD dan COD dengan kadar hingga 100 dan 200 kali lipat dari baku mutu. Kadar parameter dari tiap penelitian bervariasi dikarenakan perbedaan skala industri.

