

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 GAMBARAN UMUM

Daerah Istimewa Yogyakarta (DIY) banyak sekali terdapat industri kecil dan rumah tangga yang bergerak di bidang kerajinan perak, industri batik, pembuatan tempe dan penyamakan kulit. Daerah Yogyakarta telah dikenal sebagai penghasil kerajinan kulit dengan kualitas ekspor. Dalam industri penyamakan limbah yang dihasilkan yaitu limbah cair dan padatan (*sludge*) dari hasil produksi. Apabila limbah tersebut tidak dikelola dengan baik, maka akan menimbulkan pencemaran yang berdampak bagi kesehatan dan lingkungan sekitarnya.

Industri Penyamakan Kulit yang menggunakan proses *Chrome Tanning* menghasilkan limbah cair yang mengandung Krom. Krom yang dihasilkan adalah krom bervalensi 3+ (trivalen) yang diperoleh dari proses penyamakan Krom (*chrome tanning*). Limbah cair maupun lumpurnya yang mengandung *Krom Trivalen* ini dapat membahayakan lingkungan karena *Krom Trivalen* dapat berubah menjadi *Krom Heksavalen* pada kondisi basa yang merupakan jenis limbah B3 yang dapat membahayakan bagi kesehatan.

Elektrokinetik menggambarkan pengangkutan muatan secara fisik, kimia, aktivitas muatan partikel dan efek tegangan elektrik yang diterapkan dalam formasi serta pengangkutan partikel pada media berpori. Gejala yang terdapat dalam elektrokinetik adalah arus potensial, electroosmosis, potensial pengendapan dan electrophoresis.

Pada teknologi remediasi elektrokinetik, elektroda ditempatkan pada lumpur (*shudge*) secara vertikal maupun horizontal. Prinsip remediasi secara elektrokinetik adalah menggunakan arus DC intensitas rendah melalui *shudge* yang terkontaminasi dengan dua atau lebih elektroda. Ketika arus *direct current* (DC) digunakan pada elektroda, dihasilkan lumpur yang terpengaruhi medan listrik oleh katoda dan anoda.

2.2 LIMBAH PENYAMAKAN KULIT

Industri penyamakan kulit yang menggunakan proses *Chrome Tanning* menghasilkan limbah cair yang mengandung Krom. Krom yang dihasilkan adalah krom bervalensi 3+ (trivalen) yang diperoleh dari proses penyamakan Krom (*chrome tanning*). Limbah cair maupun lumpurnya yang mengandung *Krom Trivalen* ini dapat membahayakan lingkungan karena *Krom Trivalen* dapat berubah menjadi *Krom Heksavalen* pada kondisi basa yang merupakan jenis limbah B3 yang dapat membahayakan bagi kesehatan.

Proses dalam industri penyamakan kulit bertujuan untuk merubah kulit hewan menjadi lembaran-lembaran kulit jadi yang siap untuk dipergunakan menjadi bahan baku produk kulit seperti : sepatu, tas, kerajinan, dll. Proses dalam industri penyamakan kulit dapat dibagi menjadi 3 bagian yaitu : *Beamhouse proces, tanhouse, dan finishing process.*

Limbah yang dihasilkan oleh industri penyamakan berasal dari kulit mentah dan bahan kimia yang dipakai dalam poses penyamakan. Limbah dari industri penyamakan selama berproduksi setiap harinya dibuang dalam beberapa tumpukan. Jenis limbah dari proses penyamakan kulit secara garis besar dapat di bagi menjadi 3 bagian yaitu: limbah cair, limbah padat (*sludge*) dan limbah gas (www.yahoo.com/pengolahan dan pemanfaatan industri penyamakan kulit,2005)

Pada industri penyamakan kulit banyak dihasilkan limbah cair dimana limbah yang ditimbulkan sangat bervariasi sifatnya. Pada proses penyamakan dengan menggunakan bahan penyamakan krom (Cr), yang mempengaruhi pencemaran adalah sisa garam krom (Cr) dari natrium sulfide, garam krom perlu mendapatkan penanganan atau pengolahan yang baik ini dikarenakan limbah krom sifat toksisitasnya yang tergantung pada kadar yang dikandungnya. (Aloy, 1976).

2.2.1 Proses Penyamakan Kulit

Kulit terbentuk dari reaksi serat kolagen di dalam kulit hewan dengan tanin, krom, tawas atau zat penyamak lain. Pada dasarnya untuk mengubah kulit hewan digunakan dua proses : proses rumah balok dan proses rumah samak.

Dalam proses rumah balok, kulit hewan dibersihkan dan disiapkan untuk operasi penyamakan. Pertama kali direndam dalam air untuk menghilangkan kotoran, darah, garam dan pupuk. Kemudian kulit dibersihkan dengan mesin atau tangan untuk menghilangkan sisa-sisa daging yang ada. Penghilangan bulu dilakukan secara kimia, dengan tangan atau mesin. Bubur kapur tohor digunakan untuk melepaskan bulu, kemudian jika bulu itu akan digunakan, dapat dilarutkan dengan *natrium sulfida* dan *natrium sulfhidrat*.

Langkah pertama dalam proses penyamakan adalah "perendaman amonia", yaitu kulit hewan direndam dalam larutan garam amonia dan enzim. Semua kulit hewan untuk penyamakan krom harus mengalami "pengasaman". Pengasaman membuat kulit hewan bersifat asam dengan menggunakan asam sulfat dan natrium klorida. Penyamakan itu sendiri dilakukan dalam tong yang berisi tanin nabati (kulit pohon, kayu, buah dan akar), atau campuran kimia yang mengandung krom sulfat.

Pemucatan, pemberian warna coklat, cairan ternak, dan pewarnaan digunakan untuk kulit khusus. Langkah-langkah akhir seperti pengeringan,

perentangan dan penekanan kulit adalah proses kering dan tidak menghasilkan limbah cair (Clifton, Soeparwadi, Aulia Gani, 1994).

2.2.2 Parameter Utama Dari Kegiatan Penyamakan Kulit

Parameter-parameter berikut ini penting dalam mendefinisikan daya cemar limbah dari kegiatan penyamakan kulit yaitu : BOD, COD, TSS, krom (keseluruhan), minyak dan lemak, sulfida, nitrogen total dan pH (Clifton, dkk, 1994).

2.2.3 Bahan Penyamakan Kulit

Bahan untuk penyamakan industri kulit terbagi menjadi 4 golongan yaitu:

1. Bahan penyamakan minyak

Bahan yang biasanya berasal dari minyak ikan hiu atau lainnya, yang dalam perdagangan disebut minyak ikan kasar.

2. Bahan penyamakan nabati

Bahan penyamakan yang berasal dari tumbuh-tumbuhan baik kulit buah atau daun-daunan, dan kulit kayu. (Purnomo, 1985)

3. Bahan penyamakan khrom (Cr)

Bahan penyamak khrom dengan dua valensi atom khrom yaitu valensi +3 dan valensi +6. Bahan ini digunakan untuk menyamak jaket, kulit box dll.

Bahan penyamak khrom dalam perdagangan dikenal dengan *chromium powder* atau *chromium alumin*.

4. Bahan penyamakan sintetis

Bahan penyamak yang terdiri dari bahan-bahan phenol yang telah dibesarkan molekulnya dengan melebihi kondensasi dan sulfinasi. Dalam perdagangan merupakan bahan penyamak yang siap dipakai dengan nama antara lain: irganton atau taningan yang mana jenis ini banyak digunakan untuk penyamakan kulit reptil yang membutuhkan warna asli dari kulit tersebut.

2.2.4 Penanganan Limbah Padat

Banyak limbah padat penyamakan kulit dapat dijual sebagai hasil sampingan (yaitu hasil pangkasan, bulu, daging dan darah). Sebagian besar limbah padat lainnya, meliputi sisa organik dari tong, total nabati dan kulit kayu untuk penyamakan, lumpur kampur, dan lumpur dari pengolahan limbah (*sludge*), bersifat merusak tetapi tidak beracun dan biasanya dapat disebar di atas tanah atau ditimbun dalam tanah. Lumpur dan limbah lain yang mengandung krom lebih berbahaya dan ini harus disimpan di tempat penimbunan yang aman (Clifton, dkk, 1994).

2.2.5 Sumber dan Karakteristik Limbah Industri Penyamakan Kulit

Limbah cair industri penyamakan kulit berasal dari larutan yang digunakan pada unit pemrosesan yaitu: perendaman air, penghilangan bulu, pemberian bubuk kapur, perendaman ammonia, pengasaman, penyamak, pemucatan sampai pemberian warna. Penghilangan bulu menggunakan kapur dan sulfide merupakan penyumbang/kontributor terbesar beban pencemar pada industri penyamakan kulit.

Dalam teknologi pengendalian dampak lingkungan industri penyamakan kulit, karakteristik limbah pada tiap proses industri penyamakan kulit dapat dilihat pada **Tabel 2.1** berikut.

Tabel 2.1 Karakteristik limbah pada tiap proses penyamakan kulit

No.	Proses	Bahan	Karakteristik Limbah Cair
1.	Perendaman	Air, Sodium Hipoklorida	Mengandung Sodium Hipoklorida
2.	Pengapuran	Air, Air Kapur (Kalsium Hidroksida)	Bersifat basa
3.	Pembuangan bulu dan bekas daging	Air, Sodium Sulfida	Bersifat alkalin, limbah Hidrogen Sulfida
4.	Penghilangan kapur	Enzim, Garam Amonium	Bersifat basa, limbah gas amonia
5.	Pencucian	Air	Bersifat basa
6.	Pengasaman	Air, Asam Sulfur, Sodium Klorida	Bersifat asam
7.	Proses Krom	Krom dioksida, Sodium Klorida, Sodium Bikarbonat	Bersifat asam mengandung Krom Trivalen
8.	Pemutihan	Air, Natrium Karbonat, Asam Sulfat	Bersifat asam
9.	Pencucian	Air	Bersifat asam, mengandung Krom
10.	Fat Liquoring	Minyak	Mengandung minyak
11.	Pemucatan	Bahan pemucat	Mengandung zat pemucat

Sumber: Teknologi pengendalian dampak lingkungan industri penyamakan kulit.

2.3 IDENTIFIKASI LIMBAH BAHAN BERBAHAYA DAN BERACUN

2.3.1 Definisi Limbah B3

Limbah adalah bahan yang tidak diinginkan atau sisa dari suatu proses produksi, atau yang dibuang dari pemukiman penduduk atau komunitas hewan. Limbah bahan berbahaya dan beracun, disingkat B3 adalah setiap limbah yang mengandung bahan berbahaya dan/atau beracun karena sifat dan/atau konsentrasinya dan/atau jumlahnya, baik secara langsung atau tidak langsung dapat merusak dan/atau mencemari lingkungan hidup dan/atau dapat membahayakan kesehatan manusia.

2.3.2 Identifikasi Limbah Berdasarkan Karakteristik

Identifikasi limbah B3 berdasarkan karakteristiknya dapat dijabarkan seperti dibawah ini yaitu,

2.3.2.1 Mudah Terbakar

Limbah mudah terbakar adalah limbah yang apabila berdekatan dengan api, percikan api, gesekan atau sumber nyala lain akan mudah menyala atau terbakar dan apabila telah nyala akan terus terbakar hebat dalam waktu lama.

2.3.2.2 Mudah Meledak

Limbah mudah meledak adalah limbah yang melalui reaksi kimia dapat menghasilkan gas dengan suhu dan tekanan tinggi yang dengan cepat dapat merusak lingkungan sekitarnya.

2.3.2.3 Limbah Reaktif

Limbah yang bersifat reaktif adalah limbah yang menyebabkan kebakaran karena melepaskan atau menerima oksigen atau limbah organik peroksida yang tidak stabil dalam suhu tinggi.

2.3.2.4 Limbah Infeksi

Limbah yang menyebabkan infeksi, yaitu bagian tubuh yang diamputasi dan cairan dari tubuh manusia yang terkena infeksi, limbah dari laboratorium atau limbah lain yang terkena infeksi kuman penyakit yang menular.

2.3.2.5 Limbah Korosif

Limbah yang bersifat korosif, yaitu limbah yang menyebabkan iritasi (terbakar) pada kulit atau mengkorosikan baja.

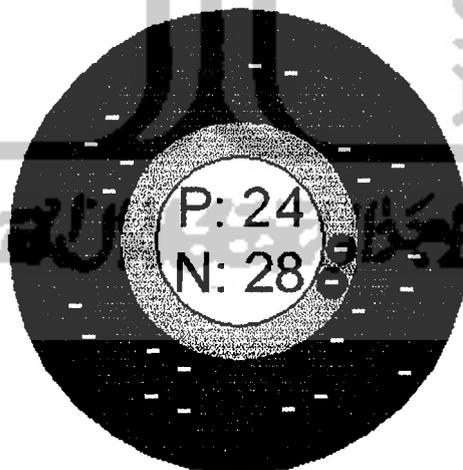
2.3.2.6 Limbah Beracun

Limbah beracun adalah limbah yang mengandung racun yang berbahaya bagi manusia dan lingkungan. Limbah B3 dapat menyebabkan kematian dan sakit serius. Apabila masuk kedalam tubuh melalui pernafasan, kulit, atau mulut. Prosedure ekstraksi untuk menentukan senyawa organik dan anorganik (TCLP) dapat digunakan untuk identifikasi limbah ini. Limbah yang menunjukkan karakteristik

beracun yaitu jika diekstraksi dari sampel yang mewakili mengandung kontaminan lebih besar.

2.4 KROMIUM (Cr)

Kromium berasal dari bahasa Yunani yaitu *Chroma* yang berarti warna. Logam kromium ditemukan pertama kali oleh Nicolas-Louis Vaqueline (1763-1829), seorang ahli kimia berkebangsaan perancis pada tahun 1799. Logam ini merupakan logam kristalin yang berwarna abu-abu, tidak begitu liat dan di golongan dalam *transition metal*. Struktur secara skematis digambarkan pada **Gambar 2.1**, sedangkan sifat-sifat fisik logam kromium di sajikan pada **Tabel 2.2**.



Gambar 2.1 Struktur atom logam kromium
(Sumber : www.Chemicalelements.com/Cr, 2005)

Tabel 2.2 Beberapa Sifat Fisik Logam Kromium

Nama	Kromium
Simbol	Cr
Nomor atom	24
Massa atom relative	51,996 g.mol ⁻¹
Titik leleh	1857.0 °C (2130.15 °K, 3374.6 °F)
Titik didih	2672.0 °C (2945.15 °K, 4841.6 °F)
Nomor Protton/Elektron	24
Nomor Neutron	28
Klasifikasi	Logam Transisi
Struktur Kristal	Kubik
Densitas @ 293 K	7.19 g/cm ³
Warna	Abu-abu

(Sumber : www.Chemicalelements.com/Cr , 2005).

Salah satu logam transisi yang penting adalah kromium (Cr). Sepuhan kromium (*chrome plating*) banyak digunakan pada peralatan sehari-hari, pada mobil dan sebagainya, karena lapisan kromium ini sangat indah, keras dan melindungi logam lain dari korosi. Kromium juga penting dalam paduan logam dan digunakan dalam pembuatan "*stainless steel*" (Achmad, 1992).

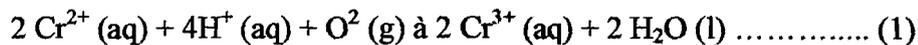
Kromium (Cr) adalah metal kelabu yang keras. Cr didapatkan pada industri gelas, metal, fotografi, penyamakan kulit dan elektroplating. Khromium sendiri sebetulnya tidak toksik, tetapi senyawanya iritan dan korosif, menimbulkan ulcus yang dalam pada kulit dan selaput lendir. Alhasil Cr dapat menimbulkan kerusakan pada tulang hidung, di dalam paru-paru Cr ini dapat menimbulkan kanker (Soemirat, 1994).

Kromium mempunyai konfigurasi electron $3d^54s^1$, sangat keras, mempunyai titik leleh dan titik didih tinggi diatas titik leleh dan titik didih unsur-unsur transisi deret pertama lainnya. Jika dalam keadaan murni melarut dengan lambat sekali dalam asam encer membentuk garam kromium (II). (Achmad, 1992).

Berdasarkan sifat kimianya, logam kromium dalam persenyawaannya mempunyai bilangan oksidasi +2, +3, dan +6. Logam ini tidak dapat teroksidasi oleh udara yang lembab, bahkan pada proses pemanasan, cairan logam teroksidasi dalam jumlah yang sangat sedikit, akan tetapi dalam udara yang mengandung karbondioksida (CO_2) dalam konsentrasi tinggi, logam Cr dapat mengalami peristiwa oksidasi dan membentuk Cr_2O_3 . Kromium merupakan logam yang sangat mudah bereaksi. Logam ini secara langsung dapat bereaksi dengan nitrogen, karbon, silika dan boron (Palar, 1994).

Senyawa-senyawa yang dapat dibentuk oleh kromium mempunyai sifat yang berbeda-beda sesuai dengan valensi yang dimilikinya. Senyawa

yang terbentuk dari logam Cr^{+2} akan bersifat basa, dalam larutan air kromium (II) adalah reduktor kuat dan mudah dioksidasi di udara menjadi senyawa kromium (III) dengan reaksi :



Senyawa yang terbentuk dari ion kromium (III) atau Cr^{3+} bersifat amphoteric dan merupakan ion yang paling stabil di antara kation logam transisi yang lainnya serta dalam larutan, ion ini terdapat sebagai $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ yang berwarna hijau. Senyawa yang terbentuk dari ion logam Cr^{6+} akan bersifat asam. Cr^{3+} dapat mengendap dalam bentuk hidroksida. Krom hidroksida ini tidak terlarut dalam air pada kondisi pH optimal 8,5–9,5 akan tetapi akan melarut lebih tinggi pada kondisi pH rendah atau asam. Cr^{6+} sulit mengendap, sehingga dalam penanganannya diperlukan zat pereduksi dari Cr^{6+} menjadi Cr^{3+} (Palar,1994).

Kromium dengan bilangan oksidasi +6 mudah membentuk senyawa oksidator dengan unsur lain karena memiliki sifat oksidasi yang kuat, maka Cr^{6+} mudah tereduksi menjadi Cr^{3+} dan kromium (VI) kebanyakan bersifat asam.

2.4.1 Krom (Cr) Dalam Lingkungan

Logam Cr dapat masuk kedalam semua strata lingkungan, baik pada strata perairan, tanah maupun udara (lapisan atmosfer). Kromium yang masuk kedalam

strata lingkungan datang dari berbagai sumber tetapi yang paling banyak adalah dari kegiatan-kegiatan perindustrian, rumah tangga dan pembakaran serta immobilisasi bahan bakar. Masuknya krom kelapisan udara dari strata lingkungan adalah dari pembakaran, mobilitas batu bara dan minyak bumi.

Logam Cr dapat masuk kebadan perairan melalui dua cara yaitu cara alamiah dan non alamiah. Masuknya Cr secara alamiah disebabkan oleh faktor fisika, seperti erosi (pengikisan) yang terjadi pada batuan atau mineral. Disamping itu, debu dan partikel Cr di udara akan dibawa turun oleh air hujan. Secara non alamiah masuknya Cr lebih merupakan dampak dari aktivitas manusia, yang dapat berupa limbah atau buangan industri sampai buangan rumah tangga.

2.4.2 Kegunaan Krom (Cr) Dalam Kehidupan

Kromium telah dimanfaatkan secara luas dalam kehidupan manusia. Dalam industri *metallurgy*, logam ini banyak digunakan dalam penyepuhan logam (*chromium plating*) yang memberikan dua sifat, yaitu *dekoratif* dan sifat kekerasan yang mana *chromium plating* ini banyak digunakan pada macam-macam peralatan, mulai dari peralatan rumah tangga sampai ke alat transportasi.

Dalam industri kimia, krom digunakan sebagai :

1. Cat pigment (*dying*), dapat berwarna merah, kuning, orange dan hijau
2. Penyamakan kulit (*tanning*)
3. Elektroplating (*chrome plating*)
4. *Treatment woll*

Aktivitas di atas merupakan kontributor/sumber utama terjadinya pencemaran krom ke air dan limbah padat dari sisa proses penyamakan kulit juga dapat menjadi sumber kontaminasi air tanah.

2.4.3 Keracunan Kromium (Cr)

Sebagai logam berat, Cr termasuk logam yang mempunyai daya racun tinggi. Daya racun yang dimiliki Cr ditentukan oleh valensi ionnya. Logam Cr⁶⁺ merupakan bentuk yang paling banyak dipelajari sifat racunnya dikarenakan Cr⁶⁺ merupakan *toxic* yang sangat kuat dan dapat mengakibatkan terjadinya keracunan akut dan keracunan kronis.

Keracunan akut yang disebabkan oleh senyawa K₂Cr₂O₇ pada manusia ditandai dengan kecenderungan terjadi pembengkakan hati. Tingkat keracunan Cr pada manusia diukur melalui kadar atau kandungan Cr dalam urine, kristal asam kromat yang sering digunakan sebagai obat untuk kulit, akan tetapi penggunaan senyawa tersebut seringkali mengakibatkan keracunan fatal.

Dalam studi perbandingan yang dilakukan terhadap 879 pekerja dari 6 pabrik yang mengolah kromat ditemukan terjadinya kematian yang disebabkan oleh kanker paru-paru sebanyak 28,6 kali lebih besar dari jumlah kematian yang disebabkan oleh penyakit lain. Studi lain juga dilakukan adalah 332 pekerja yang terlibat dengan kromat selama 37-43 tahun ditemukan sebanyak 173 orang yang meninggal. Dari 173 orang tersebut 41 orang diantaranya disebabkan oleh kanker paru-paru (Palar,1994).

2.4.4 Efek Kromium (Cr) Pada Lingkungan

Ada berbagai macam perbedaan logam kromium yang berbeda-beda pada dampak organisma. Logam kromium (Cr) dapat masuk di udara (lapisan atmosfer), air dan tanah didalam kromium (III) dan kromium (VI) yang terbentuk melalui proses alami dan aktivitas manusia.

Aktivitas utama manusia yang meningkatkan konsentrasi logam kromium (III) adalah pabrik kulit dan tekstil. Aktivitas utama manusia yang meningkatkan konsentari logam kromium (VI) adalah yang memproduksi bahan kimia, tekstil, kulit, elektro dan penggunaan kromium (VI) lainnya dalam industri. Sebagian besar penggunaan ini akan meningkatkan konsentrasi logam kromium dalam air. Melalui pembakaran batu bara juga terdapat kromium diudara dan melalui *waste disposal* kromium juga ada di tanah.

Kebanyakan kromium terdapat di udara dan *end up* di air dan tanah. Kromium di dalam tanah mengikat kuat butiran partikel sehingga tidak menyebar ke air tanah. Di air, kromium akan terserap dalam *sediment* sehingga tidak menyebar. Hanya sebagian kecil logam kromium mengendap dan pada akhirnya akan larut dalam air (www.chemicalelements.com/Cr, 2005).

2.4.5 Efek Kromium (Cr) Bagi Kesehatan

Logam kromium (Cr) dapat masuk kedalam tubuh manusia melalui pernapasan, minuman atau makanan dan kulit. Kebanyakan orang makan makanan mengandung kromium (III), karena kromium (III) terjadi secara alami di dalam sayur-sayuran, buah-buahan dan daging. Kromium (III) adalah suatu bahan gizi yang penting untuk manusia, dan kekurangan kromium (III) menyebabkan sakit jantung, kencing manis dan gangguan metabolisme. Akan tetapi kromium (III) yang berlebih dapat mempengaruhi kesehatan, seperti *skin rashes* (www.chemicalelements.com/Cr, 2005).

Logam kromium (VI) berbahaya bagi kesehatan manusia, sebagian besar pada orang-orang yang bekerja di industri tekstil dan baja. Ketika kromium (VI) berada di dalam kulit, menyebabkan alergi kulit seperti *skin rashes*. Permasalahan kesehatan yang lain disebabkan oleh kromium (VI) adalah :

1. Gangguan borok dan perut

2. Permasalahan yang berhubungan dengan pernapasan
3. Kerusakan hati dan ginjal
4. Kanker paru-paru.

2.5 PENETRANALAN KROMIUM (Cr) DENGAN CaCO_3

Krom dapat dinetralkan dengan CaCO_3 yang telah dilarutkan dalam air dengan persamaan reaksi larutan kapur sebagai berikut:



Penambahan kapur ini didasari karena krom lebih bersifat asam sedangkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mempunyai sifat basa sehingga diharapkan akan terjadi netralisasi.

Krom dapat dipisahkan dari air buangan penyamakan kulit dengan jalan mengendapkan krom hidroksida sehingga endapan krom dapat digunakan lagi sebagai bahan penyamakan kulit. Pemisahan ini dilakukan dengan cara mencampur air limbah yang mengandung krom yang bersifat asam dengan larutan kapur yang bersifat basa, sehingga diharapkan air limbah mempunyai pH netral.

Pencampuran cairan krom ($\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$) bekas penyamakan kulit dengan larutan kapur ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) akan menghasilkan reaksi sebagai berikut:



Kromium	Kapur	Kromium	Kalsium
sulfat	tohor	hidroksida	sulfat

(sumber: Alloy, 1976)

2.6 PEMANFAATAN METODE REMEDIASI ELEKTROKINETIK UNTUK MENURUNKAN KADAR KHROM (Cr).

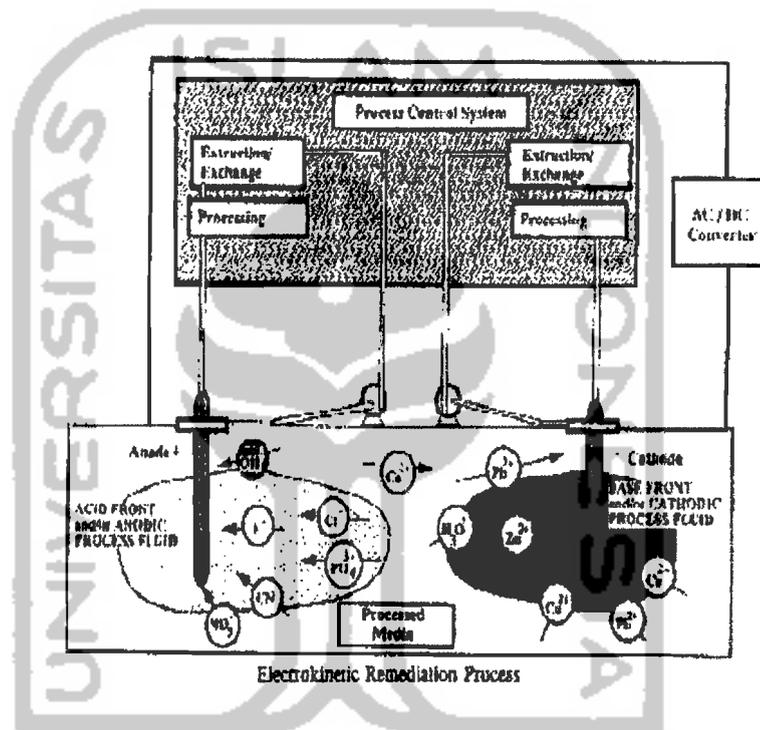
2.6.1 Studi Terdahulu

2.6.1.1 Electro-Klean® yang memproses elektrokinetik tanah [EPA, 1994]

Electro-Klean® adalah proses electrokinetic tanah yang menggunakan arus searah dengan electroda yang ditempatkan pada masing-masing sisi tanah yang dicemari dengan memisahkan dan menyuling/menyadap logam berat serta zat-pencemar organik pembentuk tanah, yang dapat diterapkan secara *in-situ*. Kondisi larutan asam mengalir seperti yang digunakan untuk elektroda (katoda) untuk meningkatkan proses depolarisasi. **Gambar 2.2** menggambarkan proses dan aliran ion ke masing-masing lubang yang terkandung. Zat-Pencemar dipisahkan dengan listrik dalam unit post-treatment.

Electro-Klean dapat mengekstraksi logam berat, radio-nuclides, dan kontaminan organik lainnya. *Bech-Scale test* sudah mampu memindahkan arsenik, benzen, cadmium, kromium, tembaga, ethylbenze, lead, nikel, zat asam karbol, trichloroethylene, toluene, xylene, dan seng dalam tanah. Sedangkan *Pilot-Scale* pada percobaan skala lapangan dapat menurunkan kandungan seng dan arsenik dari pasir lempungan jenuh dan tidak jenuh. Timbal dan tembaga juga dapat dipindahkan dari sedimen dengan cara dikeruk. Efisiensi kerja tergantung pada jenis bahan-kimia, konsentrasi dan

kapasitas lahan. Teknik ini membuktikan efisiensi mencapai 85% - 95% untuk memindahkan zat asam karbol pada konsentrasi 500 ppm. Sebagai tambahan, pemindahan untuk timbal, kromium, dan uranium mencapai 5% - 95%.



Gambar 2.2 Proses elektrokinetik pada tanah
(Sumber : Epa, 1994)

2.6.1.2 Sistem Remediasi Electrokinetic untuk tanah yang terkontaminasi Metals (DOE).

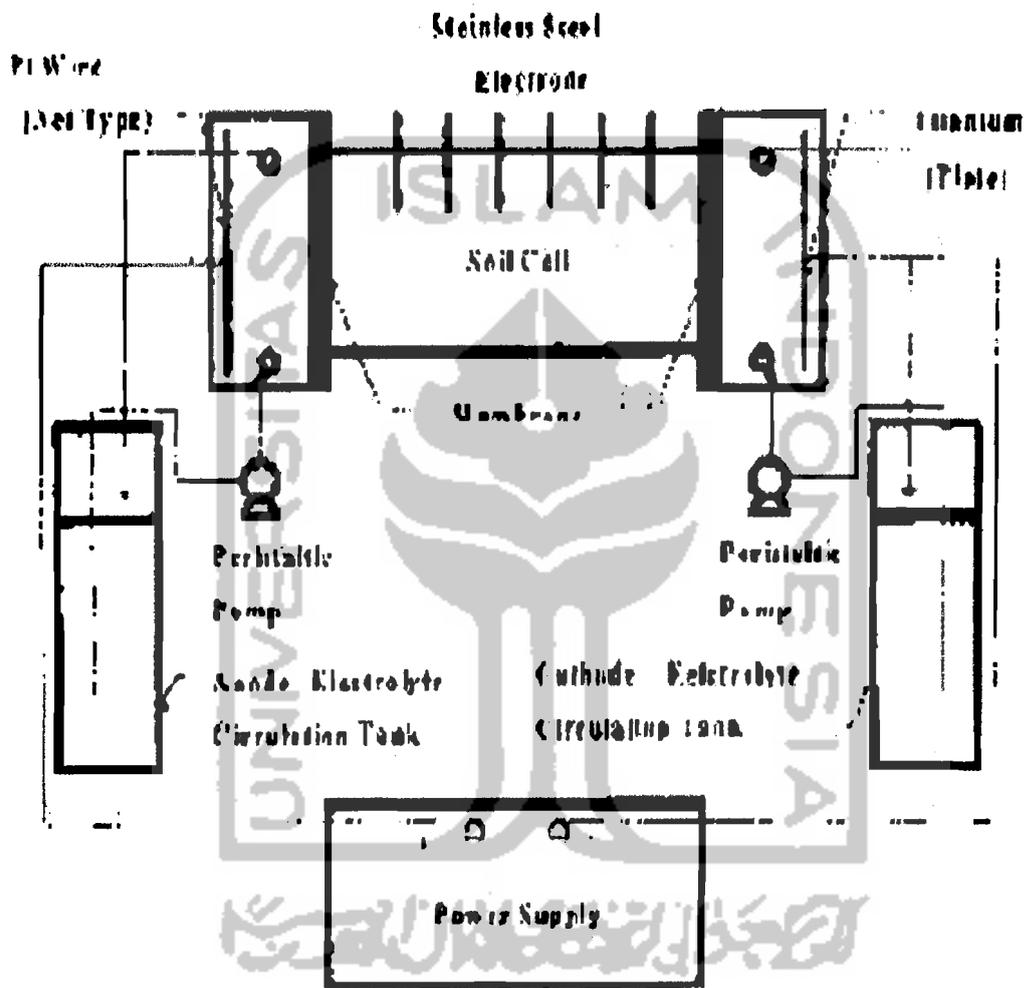
Logam bersifat ion seperti air raksa dan uranium akan bergerak melalui tanah ketika medan elektrik dikenakan. Peristiwa Electrokinetic ini dapat menarik kontaminan uranium dan menghalangi penangkapan uranium untuk disposal yang terjadi secara umum. *Extractants* digunakan untuk meningkatkan daya larut metal, Gambar 2.3 menunjukkan proses yang dipasang. Kegunaan untuk remediasi pencemaran oleh logam berat dan radionuklida yang bersifat ion aktif dan *Low-Permeability* remediasi tanah. Manfaat: Lebih ekonomis jika dibandingkan ke penggalian, mengurangi resiko kesehatan dihubungkan dengan penggalian, mengurangi volume limbah buangan.



Gambar 2.3 Sistem remediasi elektrokinetik untuk tanah yang terkontaminasi metals.
(Sumber : DOE)

2.6.1.3 Remediasi Electrokinetic yang ditingkatkan untuk perpindahan dari zat-pencemar organik [Kim dkk, 2000].

Pencemaran organik dalam tanah merupakan suatu masalah umum pada buangan yang beresiko. Studi ini menyelidiki aplikasi peningkatan proses elektrokinetik tanah untuk remediasi tanah yang dicemari dengan zat asam karbol (C_6H_5OH) dan PCP (pentachlorophenol; C_6Cl_5OH). Remediasi elektrokinetik tanah mempunyai efisiensi tingkat tinggi dan waktu efektif dalam kemampuannya menyerap air atau gas tanah rendah seperti tanah liat. Studi ini bersifat percobaan untuk menguji proses yang ditingkatkan dari *electrokinetic* untuk membersihkan tanah yang dipenuhi polutan bahan kimia, seperti yang ditunjukkan di dalam Gambar 2.4. Pengolahan secara elektrokinetik tanah dilakukan dengan cara memindahkan kutub zat-pencemar organik secara *electromigration*, *electroosmosis*, difusi, dan elektrolisis dalam air. Perubahan efisiensi dipengaruhi oleh voltase yang diterapkan, jenis larutan yang membersihkan, pH tanah, dapat menyerap air atau gas, dan zeta potensi tanah, yang bergantung pada konsentrasi awal atau banyak polutan serta jangka waktu proses. Efisiensi perpindahan zat asam karbol dan PCP adalah yang paling tinggi 85% pada jangka waktu 4 hari dan sebagian besar bergantung pada arus yang *electroosmosis*, dibawah ini adalah Gambar 2.4 tentang proses remediasi elektrokinetik.



Gambar 2.4 Enhanced electrokinetic remediation for removal of organic contaminants
(Sumber : Kim, dkk, 2000)

2.6.1.4 Remediasi Elektrokinetik dengan Model Konfigurasi Elektroda 2-D

Hexagonal pada Tanah yang Terkontaminasi Logam Berat Khrom (Cr)

[Siti Fatimah, 2004].

Tanah merupakan salah satu medium alami untuk pertumbuhan dan perkembangan mikroorganisme yang tersusun dari bahan organik dan anorganik. Adanya bahan pencemar berupa logam berat dalam tanah yang bersifat toksik misalnya Hg, Cu, Cr, dan Pb pada konsentrasi tertentu dapat menghambat pertumbuhan dan aktifitas respirasi mikroorganisme. Studi ini meneliti tentang teknologi remediasi elektrokinetik terhadap tanah yang diberi kontaminan logam berat Cr.

Pada teknologi ini digunakan elektroda karbon dengan panjang 5 cm dengan jumlah elektroda 7, satu sebagai katoda dan 6 sebagai anoda, jarak antar elektroda 15 cm serta menghidupkan *power supply* dengan sumber arus listrik AC 220 Volt, arus DC maksimum 30 A, 60 Volt mengalir pada permukaan tanah lempung, daya arus dan kuat arus yang digunakan dalam percobaan ini adalah 40 Volt 0,2 A. Elektroda di tancapkan pada tanah secara horizontal atau vertikal, tanah dialiri arus listrik sehingga logam berat Cr bergerak dan menempel pada elektroda dengan menggunakan konfigurasi 2-D *hexagonal*, seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.5. Waktu yang digunakan dalam penelitian ini adalah 12 jam dengan durasi tiap 3 jam diambil sampelnya untuk di analisis. Hasil yang didapatkan dari penelitian ini

bahwa teknologi elektrokinetik ini dapat sukses di aplikasikan pada tanah lempung, dan efisien untuk menurunkan konsentrasi logam berat Cr dalam tanah dengan nilai efisiensi 78,13 %.



Gambar 2.5 Remediasi elektrokinetik pada tanah kaolinit mengandung khrom (Cr).
(Sumber : Siti Fatimah, 2004)

2.7 MATERIAL DAN KONFIGURASI ELEKTRODA 2-D HEXAGONAL

2.7.1 Material Elektroda

Material elektroda, bahan kimia yang tidak bereaksi dan bahan yang bisa menghantarkan arus listrik seperti *platinum*, *grafit* dan *coated titanium* bisa digunakan sebagai anoda untuk menahan dissolusi elektroda dan berlangsungnya pengkaratan dalam kondisi asam. Elektroda dalam proses

elektrokinetik sangat penting, karena elektroda merupakan salah satu alat untuk menghantarkan atau menyampaikan arus listrik kedalam larutan agar larutan tersebut terjadi suatu reaksi. Material elektroda yang digunakan dalam penelitian ini adalah elektroda karbon (*grafit*) dari batu batere dengan panjang 5 cm, sedangkan dimensi reaktor 1m x 0,95m x 1m.

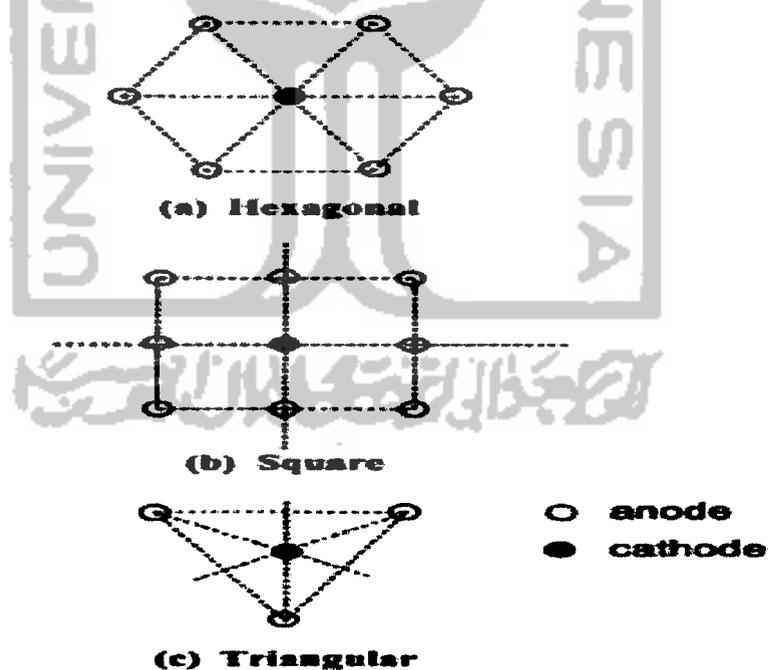
Elektroda adalah logam yang dapat menerima ion-ion atau menyerahkan ion dimana logam tercelup didalam suatu larutan elektrolit. Sel yang bila dialiri arus listrik akan menghasilkan reaksi kimia yaitu akan merubah energi listrik menjadi reaksi kimia disebut elektrolisa. Pada kutub anoda akan terjadi reaksi oksidasi dan pada kutub katoda terjadi reaksi reduksi (Johannes, 1978).

2.7.2 Konfigurasi Elektroda 2-D Hexagonal

Konsentrasi elektroda memberikan perubahan solusi antara elektroda dan lingkungan bawah permukaan yang penting untuk ketepatan fungsi proses. Dalam studi remediasi elektrokinetik terdapat 2 tipe konfigurasi yaitu 1-D dan 2-D, yang mana sebagian besar *bench-scale*, skala besar laboratorium dan *pilot* skala lapangan menggunakan konfigurasi 1-D. Sedangkan pada penelitian ini hanya dibataskan pada penggunaan konfigurasi elektroda 2-D.

Konfigurasi elektroda 1-D menggunakan batang elektroda yang dibariskan dan ditancapkan pada tanah, konfigurasi ini membangun titik-titik

medan listrik yang *inactive*. Konfigurasi elektroda 2-D memiliki beberapa macam tipe yaitu meliputi *hexagonal*, *square* dan *triangular* yang dapat dilihat pada **Gambar 2.6**. Pada penelitian ini menggunakan tipe *hexagonal* karena sesuai dengan penelitian fatimah (2004) didapatkan bahwa konfigurasi 2-D *hexagonal* lebih efektif dan efisien untuk menurunkan konsentrasi Cu serta Cr pada tanah yang terkontaminasi logam berat di bandingkan dengan tipe *square* ataupun *triangular*. Dalam konfigurasi elektroda tipe *hexagonal*, elektroda membentuk lubang seperti sarang lebah, berisi katoda yang dikelilingi oleh 6 (enam) anoda (Chan dan Lynch, 2002).



Gambar 2.6 Tipe konfigurasi elektroda 2-D.
(Sumber : Chan dan Lynch, 2002)

Secara umum tujuan penerapan konfigurasi elektroda 2-D adalah untuk mencapai aliran radial (*axi-symetrical*). Katoda di tempatkan di tengah untuk memberikan akumulasi kontaminan Cr pada zone yang lebih kecil di sekitar katoda, sedangkan anoda ditempatkan pada batas pinggir untuk memaksimalkan penyebaran lingkungan asam yang di bangkitkan oleh anoda dan meminimalkan perluasan lingkungan basa yang di bangkitkan oleh katoda. Titik-titik inactive medan listrik dalam konfigurasi 2-D tetap terbentuk, namun lebih kecil dibanding yang terbentuk pada 1-D yang berisi garis paralel anoda dan katoda. Dalam konfigurasi 1-D, rapat arus lokasinya bebas sedangkan dalam konfigurasi 2-D rapat arus bertambah secara linear dengan jarak menuju katoda. Kuatnya medan listrik juga bertambah secara linear dengan jarak menuju katoda (Alshawabkeh,1999).

2.8 LANDASAN TEORI

Remediasi berasal dari bahasa inggris yaitu *remediation* yang berarti pemulihan (Echols dan Shodily,1990) sedangkan secara umumnya artinya pemulihan pada suatu media yang terkontaminasi oleh zat-zat pencemar seperti logam berat dan atau senyawa organik untuk mengembalikan fungsi dari media tersebut sehingga dapat dimanfaatkan kembali dan tidak menimbulkan masalah.

Remediasi tanah (*soil remediation*) adalah pemulihan tanah yang terkontaminasi oleh zat-zat pencemar seperti logam berat dan atau senyawa organik untuk mengembalikan fungsi tanah sehingga dapat dimanfaatkan kembali dan tidak menimbulkan masalah bagi lingkungan (Alshawabkeh, 2001).

Remediasi secara elektrokinetik merupakan teknologi pemulihan lumpur (*sludge*) tercemar logam berat dan senyawa-senyawa organik melalui proses secara *in-situ* dengan menggunakan tegangan listrik rendah dan arus DC (*direct current*) pada potongan melintang area antar elektroda yang diletakkan pada *sludge* dengan susunan aliran terbuka. Metode ini dapat digunakan untuk memindahkan zat pencemar seperti logam berat dan lebih efektif dalam memindahkan logam berat berdasarkan pada *electromigration* yang mana merupakan suatu peristiwa elektrokinetik. Tekanan aliran pada umumnya digolongkan dalam miliampere per sentimeter kuadrat (mA/cm^2) atau beda potensial tegangan listrik volt per sentimeter. Dengan penerapan teknologi tersebut diharapkan kontaminan logam berat dalam *sludge* dapat dipindahkan/digerakkan, dipekatkan/dipadatkan, oleh elektroda serta diekstraksikan dari *sludge*, yang secara skematik dapat dilihat pada **Gambar 2.7** (Alshawabkeh, 2001).

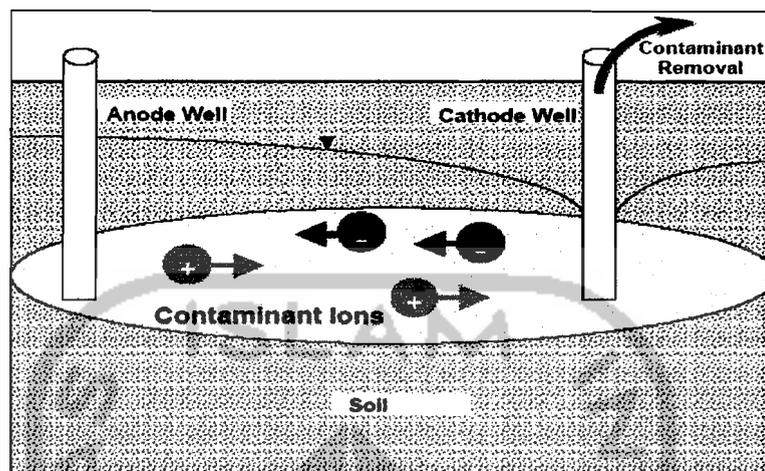
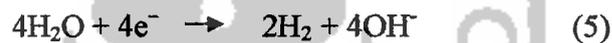
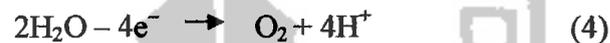


Figure 1: General Schematic of Electrokinetic Remediation

Gambar 2.7 Prinsip dasar remediasi elektrokinetik.
(Sumber : Alshawabkeh, 2001)

Pada teknologi remediasi elektrokinetik, elektroda ditempatkan pada lumpur (*sludge*) secara vertikal maupun horizontal. Ketika arus DC digunakan pada elektroda, dihasilkan lumpur yang terpengaruhi medan listrik oleh katoda dan anoda. Penggunaan sistem tersebut pada lumpur mempunyai beberapa efek yaitu: *electromigration*, *electroosmosis*, perubahan pH dan *electrophoresis*. *Electromigration*, yaitu pergerakan kation dan anion karena pengaruh sifat listrik yang ditimbulkan sistem tersebut pada *sludge*. Kation (ion bermuatan +) cenderung untuk berpindah ke arah katoda bermuatan negatif, dan anion (ion bermuatan -) berpindah ke arah anoda bermuatan positif. Pada penyelesaiannya, ion-ion yang dipekatkan tersebut akan mendekati elektroda atau mengalami reaksi pada elektroda, dimana logam-

logam pencemar naik ke arah elektroda atau melepaskan komponen yang berbentuk gas. Perubahan pH kerana pengaruh arus merupakan reaksi elektrolisis pada elektroda. Terjadi oksidasi air pada anoda dan menghasilkan ion-ion hidrogen (H^+). Ion-ion H^+ (4) tersebut membangkitkan asam untuk berpindah menuju katoda. Sebaliknya, penurunan air terjadi pada katoda dan menghasilkan ion-ion hidroxyyl (OH^-) (5) kemudian berpindah sebagai dasar ke arah anoda (Acar, dkk, 1990).



Transport pada ion-ion H^+ diperkirakan 2 kali lebih cepat daripada ion-ion OH^- . Dengan demikian, gerakan asam rata-rata lebih besar daripada basa. *Electroosmosis* adalah proses transport air dalam jumlah besar yang terus mengalir pada *sludge*. Sedangkan *Electrophoresis* merupakan pergerakan partikel-partikel karena pengaruh medan listrik (Acar dan Alshwabkeh, 1993).

2.8.1 Katoda

Katoda umumnya merupakan suatu bahan yang bila dipanaskan akan menyebabkan material elektron di dalamnya mengeksitasi. Perbedaan bahan yang digunakan pada katoda akan menghasilkan emisi yang berbeda-beda pula kuatnya. Ada dua tipe katoda yaitu dipanaskan secara langsung dan juga

tidak langsung. Katoda yang dipanaskan secara langsung biasanya berupa kawat yang ditambahkan material-material seperti senyawa oksida dan karbon. Panas akan menyebabkan elektron dari material ini mengeksitasi diri, tentu saja besarnya berbeda-beda tergantung material yang digunakan. Sedangkan untuk tipe yang keduanya adalah suatu tabung metal yang dilapisi lapisan yang emissif dan sebuah pemanas yang biasanya adalah suatu filamen. Emisi terjadi karena radiasi yang dipancarkan pemanas diserap oleh tabung metal tersebut.

Reaksi pada katoda adalah reduksi terhadap kation, jadi yang perlu diperhatikan adalah kation saja.

- Jika larutan mengandung ion-ion logam alkali, ion-ion logam alkali tanah, ion-ion Al^{3+} dan ion Mn^{2+} , maka ion-ion logam ini tidak dapat direduksi dari larutan. Yang mengalami reduksi adalah pelarut dan terbentuklah gas hydrogen (H_2) pada katoda.

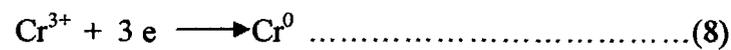


- Jika larutan mengandung asam, maka ion H^+ dari asam akan direduksi menjadi gas hidrogen (H_2) pada katoda.



- Jika larutan mengandung ion-ion logam yang lain, maka ion-ion logam ini akan direduksi menjadi masing-masing logamnya dan logam yang

terbentuk itu diendapkan pada permukaan batang katoda (Setiono dan Hadyana,1990).

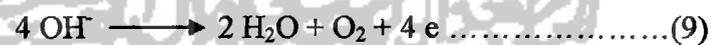


2.8.2 Anoda

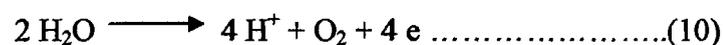
Anoda umumnya adalah materi silinder ataupun kotak yang terdapat di sekeliling elektroda lainnya. Anoda menangkap elektron-elektron yang tereksitasi sehingga memiliki arus dan tegangan yang bervariasi. Kelebihan daya dari anoda akan diradiasi dengan syarat adanya sirkulasi udara yang terjadi disekitar anoda. Setelah menangkap elektron-elektron maka anoda akan panas dan untuk itu diperlukan adanya suatu sistem pendinginan.

Reaksi pada anoda adalah oksidasi terhadap anion. Jadi yang perlu diperhatikan adalah anion saja.

- Ion-ion halida (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) akan dioksidasi menjadi halogen-halogen.
- Ion OH^- dari busu akan dioksidasi menjadi gas oksigen (O_2).



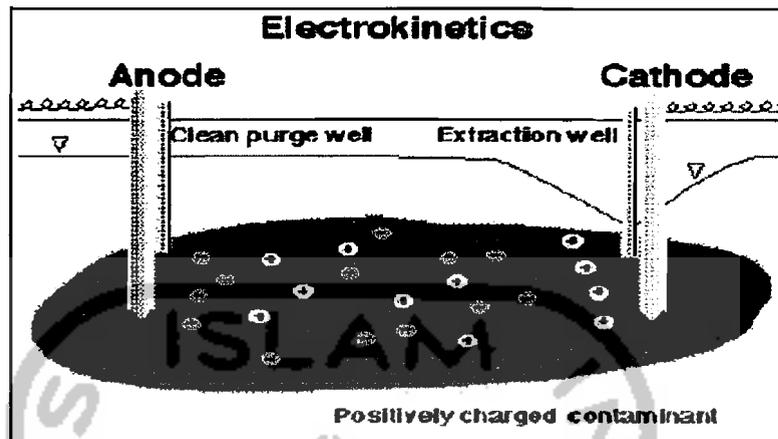
- Anion-anion yang lain (SO_4^{2-} , NO_3^- , dsb) tidak dapat dioksidasi dari larutan. Yang akan mengalami oksidasi adalah pelarut (air) dan terbentuklah gas oksigen (O_2) pada anoda (Setiono dan Hadyana,1990).



2.8.3 ELEKTROKINETIK

Elektrokinetik adalah suatu proses pembangkitan reaksi kimia dengan melewati arus listrik yang dimiliki dua elektroda, yaitu kutub anoda dan katoda yang diletakkan didalam *sludge* yang sudah tercemar logam berat. Ujung-ujung keluar masuknya arus dari dan ke lumpur (*sludge*) disebut elektroda. Elektroda yang dihubungkan dengan kutub positif dari suatu arus listrik disebut anoda, sedangkan elektroda yang dihubungkan kutub negatif dari sumber arus listrik disebut katoda. Teknologi Elektrokinetik ini dapat digunakan untuk menghilangkan logam berat, radionuklida dan organik.

Elektrokinetik suatu proses sederhana. Dimana dua elektroda ditempatkan didalam suatu tanah atau *sludge* dengan melewati suatu aliran arus listrik yang mana didalam arus tersebut terdapat kutub anoda dan katoda. Arus listrik ini lewat melalui tanah atau *sludge* dan menciptakan suatu jalan kecil yang di atasnya terdapat perjalanan ion. **Gambar 2.8** menunjukkan design suatu bidang elektrokinetik. Di dalam **Gambar 2.8** suatu suntikan dimasukkan dekat kutub anoda (positif) dan suatu penghisap dimasukkan di kutub katoda. Dalam hal ini zat pencemar bermuatan di anoda dan cenderung akan bergerak ke arah katoda (Willard, 1997).



Gambar 2.8 Design bidang elektrokinetik.
(Sumber : Willard, 1997)

2.9 HIPOTESA

Berdasarkan tinjauan pustaka dan landasan teori tentang remediasi elektrokinetik, maka dapat dirumuskan hipotesa sebagai berikut:

1. Teknik remediasi elektrokinetik dapat dipergunakan untuk memulihkan sludge dari proses penyamakan kulit yang mengandung logam berat Cr.
2. Teknik Remediasi elektrokinetik efektif untuk menurunkan konsentrasi logam berat Cr dalam *sludge*.