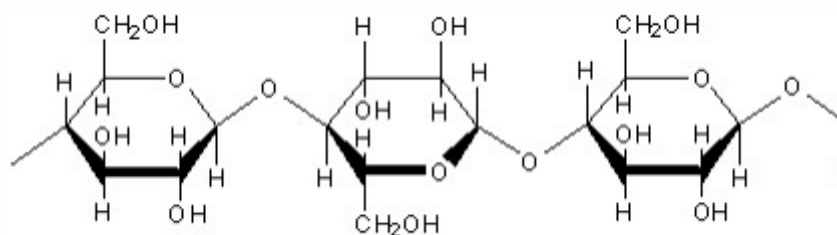


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Kulit Salak

Buah salak (*Salacca zalacca Reinw*) berasal dari Asia Tenggara. Buah salak berbentuk seperti telur dan kulit buah berwarna coklat gelap. Salak (*Salacca zalacca*) mempunyai berat mencapai 70 gr pada tahap pematangan. Sebagian besar buah salak dikonsumsi secara langsung dan beberapa olahan (Habib, dkk., 2007). Salak termasuk *angiospermae* yaitu tumbuhan berbiji tertutup yang memiliki struktur dinding sel yang kaku dan tersusun dari selulosa (Aji dan Kurniawan, 2012). Selulosa yaitu polimer glukosa yang berbentuk rantai linier dan dihubungkan oleh ikatan  $\beta$ -1,4 glikosidik. Struktur yang linier membuat selulosa bersifat kristalin dan tidak mudah larut. Selulosa tidak mudah untuk didegradasi secara kimia maupun mekanis. Pada kondisi lingkungan, biasanya selulosa berasosiasi dengan polisakarida lain seperti hemiselulosa atau lignin membentuk kerangka utama dinding sel tumbuhan (Mozier, *et al.*, 2005). Struktur selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.1 berikut ini :



**Gambar 2.1** Struktur Kimia Selulosa

(Sumber : Afrizal, 2008)

Selulosa mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi logam berat. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, bahwa kayu dan komponennya, seperti selulosa, hemiselulosa, lignin, dan sebagainya, telah digunakan dalam industri penjernihan air untuk menghilangkan logam berat seperti Cd(II), Pb(II),

Cu(II), Cr(III) dan sebagainya (Afrizal, 2008). Oleh karena itu, kulit salak mengandung selulosa yang berpotensi untuk menyerap logam berat yang terdapat dalam air limbah.

## **2.2. Limbah Penyamakan Kulit**

### **2.2.1. Karakteristik Limbah**

Kromium merupakan salah satu elemen yang paling biasa ditemukan di kerak bumi dan air. WHO menjelaskan kadar maksimum yang terdapat dalam air minum adalah 0,05 mg/L (Cefalu dan Hu, 2004). Pada lingkungan hidup, kromium ditemukan dalam bentuk kromium logam, bivalen, trivalen dan heksavalen. Kromium logam memiliki nilai massa jenis (20°C) sebesar 7,19 g/cm<sup>3</sup>, dengan titik didih sebesar 2658°C, titik leleh sebesar 1875°C, mengkilap, keras, dan tahan karat sehingga banyak digunakan sebagai pelindung logam lain. Logam kromium dapat larut jika bereaksi dengan asam klorida encer atau pekat. Kromium bivalen merupakan senyawa pereduksi yang kuat. Kromium sebagian atau seluruhnya menjadi teroksidasi ke dalam trivalen karena adanya oksigen dari atmosfer,. Berikut bentuk kromium heksavalen: CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dan Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, sedangkan bentuk trivalent: Cr<sup>3+</sup>, [Cr(OH)]<sup>2+</sup>, [Cr(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dan [Cr(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Bramandita, 2009). Air limbah pada industri penyamakan kulit harus memenuhi baku mutu pada Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 yang disajikan pada Tabel 2.1 sebagai berikut :

**Tabel 2.1** Baku Mutu Limbah Cair Bagi Usaha dan atau Kegiatan Industri  
Penyamakan Kulit

Parameter	Proses Penyamakan Menggunakan Krom		Proses Penyamakan Menggunakan Daun-Daunan	
	Kadar Paling Tinggi (Mg/L)	Bahan Pencemaran Paling Tinggi (Kg/ton)	Kadar Paling Tinggi (Mg/L)	Bahan Pencemaran Paling Tinggi (Kg/ton)
BOD5	50	2,0	70	2,8
COD	110	4,4	180	7,2
TSS	60	2,4	50	2,0
Krom Total (Cr)	0,60	0,024	0,10	0,004
Minyak dan Lemak	5,0	0,20	5,0	0,20
Nitrogen Total (sebagai N)	10	0,40	15	0,60
Amonia Total	0,5	0,02	0,50	0,02
Sulfida	0,8	0,032	0,50	0,02
pH	6-9		6-9	
Debit Limbah Paling Tinggi (m <sup>3</sup> /ton bahan baku)	40		40	

(Sumber : Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Th. 2014)

### 2.2.2. Dampak Limbah Penyamakan Kulit

Pada konsentrasi tertentu logam berat Kromium dapat menjadi masalah terhadap. Kromium dalam perairan bersifat toksik dan mempunyai kelarutan yang tinggi, korosif serta karsinogenik karena dapat menyebabkan kanker paru-paru dan diperkirakan dapat membentuk kompleks makro molekul dalam sel. Struktur kimia  $\text{CrO}_4^{2-}$  hampir sama dengan  $\text{SO}_4^{2-}$  yang berfungsi sebagai ion nutrisi dalam sistem biologi. Hal ini menyebabkan  $\text{CrO}_4^{2-}$  dapat cepat mengalami reduksi dan menembus membran sel (Palar, 2008). Ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  dapat menembus inti sel dan menyerang protein (DNA) yang menyebabkan rantai DNA lepas, mutasi gen pada organisme dan kesalahan replikasi DNA. Cr (III) kurang toksik dibanding Cr (VI), tidak korosif tetapi juga memiliki sifat mutagenik bahkan karsinogenik. Dampak

kromium terhadap lingkungan dan manusia dapat dilihat pada Gambar 2.2 berikut ini :



**Gambar 2.2** Dampak Kromium

### **2.3. Adsorpsi**

Adsorpsi adalah terjerapnya suatu ion atau molekul pada permukaan adsorben. Adsorben yaitu permukaan yang menyerap, sedangkan adsorbat merupakan material yang dijerap. Metode adsorpsi merupakan cara konvensional tetapi paling efektif untuk mengurangi ion logam Cr terutama  $\text{Cr}^{+6}$  (Dewi & Ridwan, 2012). Berdasarkan kekuatan interaksinya, ada 2 tipe adsorpsi yaitu adsorpsi fisik (fisisorpsi) dan adsorpsi kimia (kemisorpsi). Berikut penjelasannya (Atkins, 1999) :

#### **2.3.1. Adsorpsi Fisik (Fisisorpsi)**

Interaksi adsorpsi menggunakan ikatan Van der Waals, sifat adsorpsinya reversible karena proses adsorpsi yang dapat lepas kembali ke dalam pelarut, kalor adsorpsi kecil yaitu sekitar 20 kJ/mol, kecepatan pembentukan ikatan cukup tinggi, adsorpsi hanya dapat berlangsung pada suhu rendah karena semakin tinggi suhu maka tingkat adsorpsinya semakin kecil dan regenerasi dapat dilakukan.

#### **2.3.2. Adsorpsi Kimia (Kemisorpsi)**

Ikatan yang terjadi pada adsorpsi kimia adalah ireversibel, karena proses adsorpsi dalam pelarut tidak dapat dilepas kembali. Kecepatan pembentukan ikatan tergantung pada besarnya energi aktivasi. Adsorpsi melibatkan pertukaran

elektron antara molekul yang diadsorpsi dengan permukaan adsorben. Panas yang dihasilkan yaitu  $-200$  kJ/mol, panas kemisorpsi lebih besar dari panas fisisorpsi. Ikatan yang terjadi yaitu ikatan kovalen, ionik atau keduanya. Hanya membentuk lapisan tunggal pada permukaan. Keuntungan dari adsorpsi kimia yaitu biaya rendah, mampu menghilangkan bahan-bahan organik lebih baik dan, tidak ada efek samping zat beracun. Perbedaannya dengan adsorpsi fisika yaitu pada suhu tinggi tingkat adsorpsi akan semakin besar.

#### **2.4. Enkapsulasi**

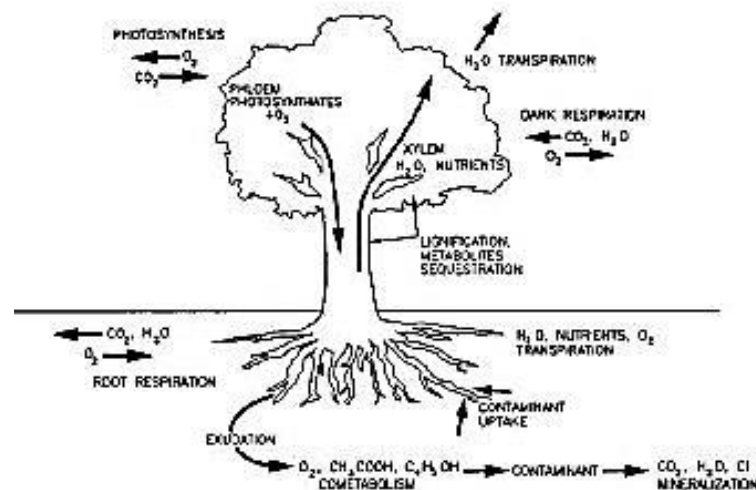
Enkapsulasi merupakan proses satu atau lebih material yang dilapisi oleh material lain. Materi yang dilapisi atau melapisi pada umumnya merupakan cairan, tetapi ada juga beberapa partikel gas (Risch, 1995). Enkapsulasi yaitu proses pembungkusan partikel inti yang berupa cair, padat atau gas dengan suatu bahan pengisi tertentu, sehingga partikel-partikel inti tersebut mempunyai sifat fisik dan kimia yang sesuai dengan yang dikehendaki (Kim dan Morr, 1996).

#### **2.5. Fitoremediasi**

Fitoremediasi adalah suatu sistem tanaman tertentu yang digunakan dan adanya peran mikroorganisme dalam media (tanah, koral dan air) yang dapat mengubah zat kontaminan (pencemar/polutan) menjadi kurang atau tidak berbahaya bahkan menjadi bahan yang berguna (Departemen Pemukiman, 2003). Fitoremediasi adalah salah satu teknologi yang bersahabat dengan lingkungan yang tidak mahal dan efektif. Proses pengolahan limbah cair yang menggunakan tumbuhan air terjadi proses penyaringan dan penyerapan oleh akar ataupun batang tumbuhan air, proses pertukaran dan penyerapan ion, dan tumbuhan air juga berperan dalam menstabilkan pengaruh iklim, angin, cahaya matahari dan suhu (Hardyanti, 2007).

Tanaman yang dapat digunakan pada penelitian fitoremediasi adalah tanaman yang cepat tumbuh, mampu mengonsumsi air dalam jumlah yang banyak pada waktu yang singkat, mampu meremediasi lebih dari satu polutan, dan toleransi yang tinggi terhadap polutan. Mekanisme kerja dari fitoremediasi

tanaman eceng-ecengan bersifat fitoekstraksi dan rizofiltrasi. Fitoekstraksi ialah penyerapan polutan oleh tanaman melalui air atau tanah lalu disimpan dalam daun atau batang tanaman, tanaman seperti itu disebut dengan hiperakumulator. Setelah polutan terakumulasi, tanaman diambil, tidak boleh dikonsumsi dan harus dimusnahkan dengan insinerator. Proses penyerapan polutan pada fitoekstraksi ini mengikuti aliran air seperti Gambar 2.3. Mekanisme ini terjadi ketika akar tumbuhan mengabsorpsi larutan polutan sekitar akar ke dalam akar, yang selanjutnya ditranslokasi ke dalam organ tumbuhan melalui pembuluh xilem. Proses tersebut cocok digunakan untuk dekontaminasi zat-zat anorganik seperti logam-logam berat (Yola, dkk., 2014)



**Gambar 2.3** Skematik aliran oksigen, karbondioksida, air dan zat kimia pada tanaman.

(Sumber : Yola, dkk., 2014)

### 2.5.1. Tumbuhan Eceng Gondok (*Eichornia Crassipe*)

Dalam menangani limbah cair yang ada di lingkungan dapat digunakan beberapa metode, antara lain secara fisika, kimia dan biologi. Metode fisik dan kimia didasarkan pada Dissolved Oxygen (DO), Biological Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), pH dan sebagainya. Metode yang lain yaitu secara biologis dengan menggunakan tumbuhan air yaitu kayu apu, genjer, kiambang, kangkung, Azolla pinnata serta eceng gondok (*Eichhornia crassipes*). Eceng gondok mampu menyerap berbagai zat yang terkandung di dalam air, baik

terlarut maupun tersuspensi. Kecepatan penyerapan zat pencemar dari dalam air limbah oleh eceng gondok dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya komposisi dan kadar zat yang terkandung dalam air limbah, kerapatan eceng gondok, dan waktu tinggal eceng gondok dalam air limbah (Rukmi, *et. al.*, 2013).

Tanaman eceng-ecengan ialah tanaman yang cepat beradaptasi dengan lingkungan. Tanaman eceng-ecengan dapat beradaptasi dengan lingkungan setelah 24 jam. Tanaman yang telah mampu beradaptasi memiliki ciri-ciri batangnya tegak dan munculnya tunas baru. Penentuan tanaman yang dapat digunakan pada penelitian fitoremediasi dipilih tanaman yang mempunyai sifat cepat tumbuh, mampu meremediasi lebih dari satu polutan, mampu mengkonsumsi air dalam jumlah yang banyak pada waktu yang singkat, dan tahan terhadap polutan. Pada beberapa penelitian sebelumnya menunjukkan kemampuan tanaman eceng gondok dalam menurunkan kadar Cr cukup baik, tetapi belum diketahui kapasitas kemampuan tanaman tersebut (Yola, dkk., 2014).

## **2.6. Metode Kolom dan Metode Batch**

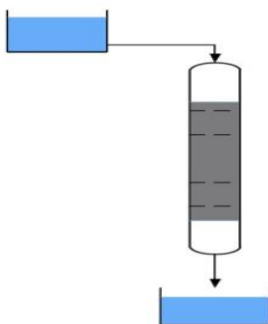
Dalam pengamatan mengenai penurunan kadar kromium total pada air limbah penyamakan kulit ini dilakukan 2 (dua) metode pada 1 (satu) sistem model perancangan yaitu, metode kolom yang diterapkan pada saat adsorbansi dan metode *batch* pada fitoremediasi. Berikut adalah penjelasan dari kedua metode tersebut :

### **2.6.1. Metode Kolom**

Sistem kolom yaitu dimana, larutan selalu dikontakkan dengan adsorben sehingga adsorben dapat mengadsorp dengan optimal sampai kondisi jenuh yaitu pada saat konsentrasi efluen (larutan yang keluar) mendekati konsentrasi influen (larutan awal). Oleh karena itu, sistem kolom ini lebih menguntungkan karena pada umumnya memiliki kapasitas lebih besar dibandingkan dengan sistem *batch*, sehingga lebih sesuai untuk aplikasi dalam skala besar. Pada sistem kolom dapat dilakukan dengan dua cara aliran yaitu aliran dari atas kebawah (*down flow*) atau

aliran dari bawah ke atas (*up flow*). Pada penelitian ini digunakan sistem down flow dimana pengaturan laju alirnya lebih mudah.

Rangkaian sistem kolom yang digunakan tersaji pada Gambar 2.4. Model aliran yang digunakan adalah aliran dari atas ke bawah. Pada model ini, limbah akan teradsorpsi secara cepat dan efektif. Lapisan atas adsorben merupakan lapisan tempat terjadinya kontak langsung antara permukaan adsorben dengan larutan berkonsentrasi tinggi ( $C_0$ ), sementara lapisan adsorben dibawahnya akan menyerap larutan dengan konsentrasi lebih rendah, dan seterusnya. Namun seiring dengan berjalannya waktu, adsorben akan mencapai kondisi jenuh, yaitu kondisi dimana adsorben sudah tidak dapat mengadsorpsi kontaminan terlarut atau dengan kata lain berkurangnya efisiensi penyerapannya sehingga konsentrasi keluar ( $C_t$ ) pada efluen mendekati konsentrasi larutan masuk (influen).



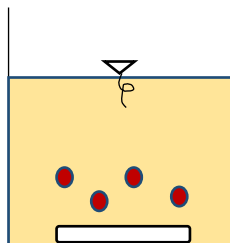
**Gambar 2.4** Model Sistem Adsorpsi Kolom  
(Sumber : Data Primer, 2017)

### 2.6.2. Metode Batch

Proses *batch* dilakukan pada skala laboratorium dengan mencampurkan antara media dan *solute*, juga dilakukan agitasi agar terjadi kontak secara merata. Tujuannya adalah untuk mengetahui karakteristik adsorban yang digunakan, yang dinyatakan dalam hubungan antara penurunan zat yang diserap terhadap berat adsorban yang digunakan. Selain itu, dapat digunakan untuk mengukur efisiensi removal. Efisiensi removal diukur dengan cara membandingkan konsentrasi limbah sebelum proses adsorpsi dan setelah proses adsorpsi. Dalam proses batch ini dimungkinkan untuk melakukan penelitian terhadap beberapa variabel seperti waktu pengadukan, kecepatan pengadukan, massa adsorben, diameter adsorben,



dan konsentrasi limbah (Jannatin, dkk., 2011). Model sistem adsorpsi batch terdapat pada Gambar 2.5 dibawah ini :



**Gambar 2.5** Model Sistem Adsorpsi *Batch* dengan *Magnetic Stirrer*  
(Sumber : *Data Primer*, 2017)

## 2.7. Penelitian Sebelumnya

Penelitian yang dilakukan di Indonesia dengan topik “adsorpsi khromium” sudah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Pada penelitian ini, dengan penelitian yang terdahulu memiliki perbedaan yaitu terdapat pada jenis limbah yaitu limbah cair penyamakan kulit, metode analisis dan parameter yaitu Kromium Total (Cr).

Berdasarkan penelitian sebelumnya, telah dilakukan penelitian mengenai penurunan logam berat yaitu Kromium (Cr) pada limbah penyamakan kulit dengan menggunakan bahan baku sebagai adsorben berupa arang batok kelapa, abu layang dan lain sebagainya serta penggunaan metode fitoremediasi. Penelitian ini menggunakan kombinasi adsorpsi kolom dan fitoremediasi guna agar output lebih efisien dalam menurunkan kadar Kromium Total (Cr). Berikut adalah tentang penurunan kontaminan dari limbah penyamakan kulit dengan adsorben dan fitoremediasi pada penelitian terdahulu, dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Ringkasan Penelitian Sebelumnya

No.	Peneliti	Tahun	Judul	Tujuan	Metode Penelitian	Hasil Penelitian
1.	Utama, dkk.	2016	Adsorpsi Ion Logam Kromium (Cr (VI)) Menggunakan Karbon Aktif dari Bahan Baku Kulit Salak	Mengetahui persentase maksimum pada indikator pH dan massa adsorben dalam penurunan logam khromium menggunakan karbon aktif dari bahan baku kulit salak	Karbon Aktif	Proses adsorpsi dilakukan dengan melibatkan 3 variasi massa adsorben yang terdiri dari 0,3, 0,6 dan 0,9 gram karbon aktif pada pH 2 (paling optimum) yaitu 34,83% pada massa adsorben 0,3 gr, 55,16% pada massa adsorben 0,6 gr, dan 69,45% pada massa adsorben 0,9 gr.
2.	Syahputra	2015	Pembuatan Karbon Aktif dari Kulit Salak ( <i>Salacca edulis</i> ) dengan Impregnasi Asam Fosfat ( $H_3PO_4$ )	Untuk mengetahui kondisi optimum dalam pembuatan karbon aktif dari kulit salak dengan impregnasi $H_3PO_4$ .	Karbon Aktif	Yield merupakan salah satu faktor yang sangat penting dalam pembuatan karbon aktif karena yield dapat menentukan layak atau tidaknya untuk memproduksi karbon aktif secara industri. Yield tertinggi yang dihasilkan pada penelitian ini yaitu 88,29% pada suhu 400 °C selama 1 jam dengan konsentrasi 20%, sedangkan yield terendah yaitu 41,76% pada suhu 600 selama 3 jam pada konsentrasi 10%.
3.	Permana	2014	Uji Kinerja Adsorben <i>Alginate Gel</i> Manik dengan Penambahan Karbon Aktif untuk	Untuk mengetahui persentase maksimum oleh adsorben <i>Alginate Gel</i> dan Aktivasi Karbon dalam	Adsorpsi <i>Alginate Gel</i> dan Aktivasi Karbon	Aktivasi Karbon menunjukkan hasil yang paling maksimal dalam penurunan kadar khromium pada suatu larutan diikuti oleh <i>Alginate Gel</i> -Aktivasi Karbon dan <i>Alginate Gel</i>

			Menurunkan Kadar Kromium Heksavalen Sintetis dengan Sistem Batch	penurunan kadar Kromium pada suatu larutan.		
4.	Jannatin, dkk	2011	Uji Efisiensi <i>Removal</i> Adsorpsi Arang Batok Kelapa untuk Mereduksi Warna dan Permanganat Valuedari Limbah Cair Industri Batik	Menentukan kemampuan efisiensi <i>removal</i> adsorben arang batok kelapa untuk mengurangi konsentrasi warna dan permanganate dari limbah cair batik secara <i>batch</i> .	Batch dan Adsorpsi Arang Batok Kelapa	Efisiensi removal adsorben arang batok kelapa untuk mengurangi konsentrasi warna dari limbah cair batik secara batch diperoleh sebesar 77% - 100% dan untuk mengurangi konsentrasi permanganate diperoleh sebesar 7,5% - 83%.
5.	Astuti dan Bayu	2015	Adsorpsi Pb <sup>2+</sup> Dalam Limbah Cair Artifisial Menggunakan Sistem Adsorpsi Kolom Dengan Bahan Isian Abu Layang Batubara Serbuk dan Granular.	Menentukan laju alir dan kapasitas adsorpsi pada absorben abu layang dam untuk mengetahui pembentukan abu layang granular dengan bahan perekat karagenan	Kolom dan Bahan Isian Abu	Laju alir mempengaruhi waktu <i>break through</i> dan kapasitas adsorpsi pada adsorben abu layang, dimana laju alir yang lebih tinggi memberikan waktu <i>break through</i> yang lebih singkat dengan kapasitas adsorpsi yang lebih besar dan Pembentukan abu layang granular dengan bahan perekat karagenan akan menurunkan luas permukaan dan merubah karakteristik pada abu layang akibat dari penambahan gugus O-H oleh karagenan. Namun kemampuan adsorpsinya untuk Pb <sup>2+</sup> tidak mengalami penurunan yang signifikan.

6	Siswoyo, dkk.	2009	Penurunan Logam Berat Timbal (Pb) pada Limbah Cair Laboratorium Kualitas Lingkungan UII dengan Menggunakan Tumbuhan Eceng Gondok ( <i>Eichhornia crassiper</i> )	Untuk mengkaji tingkat efektifitas CW dengan memanfaatkan tumbuhan eceng gondok dalam menurunkan kandungan Pb , dalam laboratorium serta mengkaji pengaruh konsentrasi limbah terhadap tumbuhan eceng gondok.	Menggunakan sistem <i>constructed wetland</i> dengan menggunakan sistem <i>batch</i> dan variasi waktu	Diperoleh efisiensi penurunan tertinggi pada hari ke 12 pada konsentrasi limbah 25% dan 50% dengan <i>input</i> 0,0318 mg/L dan 0,0675 mg/L diperoleh <i>output</i> kurang dari 0,01 mg/L yang merupakan batas terendah pembacaan AAS yang dipergunakan pada konsentrasi air limbah 75% kemampuan penurunan mencapai 88,86% sedangkan pada tingkat konsentrasi 100% tingkat penurunan yang terjadi hanya 17,31%.
7.	Hartanti, dkk.	2014	Pengaruh Kerapatan Tanaman Eceng Gondok ( <i>Eichornia crassipes</i> ) Terhadap Penurunan Logam <i>Chromium</i> pada Limbah Cair Penyamakan Kulit.	Mengetahui keefektifan metode fitoremediasi menggunakan tanaman eceng gondok pada limbah cair penyamakan kulit dapat menurunkan kandungan logam Kromium dengan variabel kerapatan tanaman	Fitoremediasi	Fitoremediasi menggunakan tanaman eceng gondok pada limbah cair penyamakan kulit dapat menurunkan kandungan logam Kromium hingga sesuai dengan Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001. Penurunan Kromium terjadi pada hari ke-28 dengan kerapatan tanaman 6 individu sebesar 2,23 mg/L, pada kerapatan tanaman 4 individu sebesar 2,20 mg /L dan pada kerapatan tanaman 2 individu sebesar 2,14 mg /L.