

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Penyamakan Kulit

Limbah industri penyamakan kulit dapat dikelompokkan menjadi limbah padatan dan lumpur, cair dan gas (bau) (UPT, 1997). Limbah industri penyamakan kulit juga ditentukan oleh penggunaan bahan bakunya baik kulit besar maupun kulit kecil, bahan pembantu (obat-obat kimia) maupun penggunaan teknologi proses dan tahan proses, kapasitas sampai kepada jenis produk yang dihasilkan. Sumber utama limbah industri penyamakan kulit terdiri dari:

- a. Bagian-bagian kulit yang harus dibuang, termasuk didalamnya bulu, berbagai protein dan minyak, sisa-sisa pengguntingan kulit, sisa *splitting* dan bahan-bahan kimia yang digunakan selama proses penyamakan.
- b. Kelebihan bahan-bahan kimia dari proses penyamakannya. Limbah tersebut selain berada dalam bentuk padatan, cairan dan gas juga dapat berupa limbah campuran yang mengandung beberapa substansi.

Limbah cair industri penyamakan kulit adalah semua limbah industri penyamakan kulit yang berbentuk cairan atau berada dalam fase cair (UPT, 1997).

2.1.1 Karakteristik Limbah Penyamakan Kulit

Menurut Setiyono dan Yudo (2014), suatu industri penyamakan kulit umumnya menghasilkan limbah cair yang memiliki 9 (sembilan) kelompok pencemar yaitu :

- a. Patogen,
- b. organik terurai,
- c. organik sulit terurai,
- d. sedimen,

- e. koloid,
- f. senyawa terapung,
- g. logam berat,
- h. anorganik terlarut, dan
- i. asam-basa

Secara umum limbah cair penyamakan kulit mempunyai ciri-ciri :

- a. Debit efluen (limbah buangan) yang tidak teratur.
- b. Warna biru kehijauan dan bahan pengawet kromium.
- c. Kromium berada dalam valensi III (trivalen), akan tetapi kemungkinan untuk berubah menjadi kromium bervalensi VI (heksavalen) yang sangat toksis karena bersifat karsinogenik, tetap ada, jika bertemu dengan osidator yang sesuai.
- d. Kadang-kadang berbusa.
- e. Kandungan sulfida yang tinggi.
- f. Kandungan sulfida yang tinggi tersebut dapat berakibat terbentuknya gas H_2S yang jika dalam konsentrasi yang tinggi dan bereaksi dengan air membentuk asam sulfat, dapat merusak konstruksi bangunan beton karena bersifat korosif
- g. Kandungan padatan tersuspensi (*suspended solids*) yang tinggi.
- h. Kandungan bahan organik yang tinggi.
- i. pH sangat bervariasi (3 – 12).
- j. Mudah busuk atau septik

Secara garis besar limbah industri penyamakan kulit dapat dikelompokkan menjadi limbah padatan dan lumpur, cair dan gas (bau). Limbah cair atau bahan pencemar yang dihasilkan industri penyamakan kulit antara lain kromium total (Cr), TSS (*Total Suspended Solid*), Amoniak (NH_3), COD (*Chemical Oxigen Demand*) dan BOD (*Biological Oxygen Demand*) (UPT, 1997).

Limbah cair penyamakan kulit berwarna coklat kehitaman dan keruh serta berbau busuk. Limbah ini memiliki suhu yang cukup tinggi yaitu sebesar $25.8\text{ }^{\circ}C$,

selain itu juga mempunyai nilai oksigen terlarut yang rendah yaitu sebesar 0.87 mg L^{-1} . Limbah cair penyamakan kulit bersifat basa karena nilai derajat keasaman dari limbah cair penyamakan kulit sebesar 12,48. Konsentrasi kromium dalam limbah cair penyamakan kulit tergolong cukup tinggi, yaitu 2.71 mg L^{-1} , hal ini disebabkan karena hampir sebagian besar proses penyamakan kulit menggunakan kromium dioksida pada proses *chrome tanning* (Hartanti *et al.*, 2014).

Sifat dan karakteristik limbah cair penyamakan kulit menurut jenis tahapan prosesnya berdasarkan Departemen Perindustrian Kab. Garut tahun 1998 dalam Setiyono dan Yudo (2014) dapat dilihat pada Tabel 2.1. berikut :

Tabel 2.1 Sifat dan Karakteristik Air limbah Industri Penyamakan Kulit Menurut Jenis Tahapan Prosesnya.

No.	Tahapan Proses	Karakteristik Limbah
1	Perendaman dan Pencucian (<i>Soaking & Washing</i>)	Keruh, berbau busuk, mengandung sisa daging, bulu, darah, lemak, garam mineral, debu, dan kotoran lainnya. pH 7,5 – 8, Total Solid 8000 – 2800 mg/L
2	Pengapuran (<i>Liming</i>)	Berwana putih kehijau – hijauan, berbau busuk, mengandung kalsium, natrium sulfida, albumin, bulu, sisa dagigng, lemak, dan kotoran lainnya. pH = 7,5 – 8 Total Solid = 16000 – 45000 mg/L SS = 4500 – 6500 mg/L BOD = 1000 – 2000 mg/L
3	Penyisihan Kapur (<i>Deliming</i>)	Beban pencemaran lebih rendah dari pada proses liming, karakteristik : pH = 3 – 9 Total solid = 1200 – 12000 mg/L SS = 200 – 1200 mg/L BOD = 1000 – 2000 mg/L
4	Pengasaman dan Penyamakan Krom	Mengandung bahan protein, sisa garam, asam mineral dan krom valensi 3, yang bila tercampur dengan dengan limbah alkalis akan menghasilkan air limbah pengasaman (<i>pickling</i>) : pH = 2,9 – 4, Total solid = 16000 – 45000 mg/L, SS = 6000 mg/L, BOD = 800 – 2200 mg/L. Karakteristik air limbah krom : pH = 2,6 – 3, Total solid = 2400 – 12000 mg/L, SS = 1250 – 6000 mg/L, BOD = 2000 – 3000 mg/L
5	Air limbah campuran seluruh	Kualitas air lebih baik dari proses-proses sebelumnya karena terjadi proses saling menetralkan pada saat pencampuran. pH = 7,5 – 10

proses termaksud pencucian	Total solid = 10000 – 25000 mg/L, SS = 1250 – 6000 mg/L, BOD = 2000 – 3000 mg/L
----------------------------	---

Sumber : Departemen Perindustrian Kabupaten Garut Tahun 1998

Baku mutu yang digunakan pada perancangan pengembangan instalasi pengolahan air limbah industri kulit ini adalah baku mutu yang di buat oleh Kementerian Lingkungan Hidup, yaitu Baku mutu Limbah Cair Bagi Usaha dan atau Kegiatan Industri Penyamakan Kulit. Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014 dengan parameter-parameter yang biasa diukur dapat dilihat pada Tabel 2.2 berikut:

Tabel 2.2 Baku mutu Limbah Cair Bagi Usaha dan atau Kegiatan Industri
Penyamakan Kulit

No.	Parameter	Proses Penyamakan Menggunakan Krom		Proses Penyamakan Menggunakan Daun-Daunan	
		Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (Kg/ton)	Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (Kg/ton)
1.	BOD ₅	50	2,0	70	2,8
2.	COD	110	4,4	180	7,2
3.	TSS	60	2,4	50	2,0
4.	Krom Total (Cr)	0,60	0,024	0,10	0,004
5.	Minyak dan Lemak	5,0	0,20	5,0	0,20
6.	Nitrogen Total (Sbg N)	10	0,40	15	0,60
7.	Ammonia Total	0,5	0,02	0,50	0,02
8.	Sulfida	0,8	0,032	0,50	0,02
9.	pH	6 – 9		6 – 9	
Debit limbah paling tinggi		40 m ³ per ton bahan baku		40 m ³ per ton bahan baku	

Sumber : Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014

a. COD

COD atau *Chemical Oxygen Demand* adalah parameter yang menunjukkan jumlah oksigen terlarut yang dibutuhkan oleh bahan-bahan oksidan untuk mengoksidasi bahan-bahan buangan yang terdapat di dalam badan air melalui reaksi kimia. Nilai COD umumnya lebih tinggi dibandingkan nilai BOD karena dalam

proses pengukuran COD, bahan-bahan yang stabil terhadap reaksi biologi dapat teroksidasi dalam uji COD (Fardiaz, 1992).

COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasi melalui proses mikrobiologis dan mengakibatkan berkurangnya oksigen di dalam air. COD merupakan jumlah oksigen yang diperlukan agar bahan buangan yang ada dalam air dapat teroksidasi melalui reaksi kimia baik yang dapat didegradasi secara biologis maupun yang sukar didegradasi (Kaswinarni, 2007).

Polutan dalam limbah cair industri penyamakan kulit yang memberikan kontribusi terhadap besarnya nilai COD diantaranya adalah sisa protein, lemak ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$), surfaktan, anti bakteri, anti jamur, pewarna, dan bahan penyamak ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$) (Sholeh *et al.*, 2012).

b. TSS

Padatan tersuspensi terdiri dari partikel-partikel yang ukuran maupun beratnya lebih kecil dari pada sedimen, misalnya tanah liat, bahan-bahan organik tertentu, sel-sel mikroorganisme, dan sebagainya (Fardiaz, 1992). Kesesuaian nilai TSS untuk kepentingan perikanan berkisar 25 – 80 mg/L. Nilai kekeruhan yang tinggi dapat mengganggu sistem osmoregulasi organisme akuatik (Mahyudin dan Prayogo, 2015).

2.1.2 Dampak Limbah Penyamakan Kulit

Menurut Tim Pencegahan Pencemaran Industri Kulit, Balai Penelitian Kulit Depperin Yogyakarta (1980) dalam Setiyono dan Yudo (2014) menyatakan bahwa proses penyamakan mempunyai kaitan-kaitan secara terbuka dengan lingkungan sehingga terjadi interaksi yang cukup mendasar antara kegiatan penyamakan itu sendiri dengan lingkungan. Dinyatakan pula bahwa secara garis besar interaksi itu muncul dalam 2 (dua) golongan yaitu yang menyangkut cairan dan yang menyangkut udara (gas).

Interaksi yang menyangkut udara berupa bau yang kurang enak disebabkan proses pembusukan dari zat-zat organik seperti hasil buangan daging (*fleshing*),

pengetaman (*shaving*). Interaksi yang menyangkut air/cairan dampaknya terhadap lingkungan lebih mendasar dan jangka panjang (Setiyono dan Yudo, 2014).

Bahan pencemar yang paling berperan dan sangat besar pengaruhnya terhadap gangguan keseimbangan lingkungan timbul dari digunakannya bahan kimia krom (Cr) dan sulfida dalam proses penyamakan kulit tersebut. Dari penelitian para ahli, menyatakan bahwa limbah padat penyamakan kulit yang mengandung Cr III, tidak berdampak negatif pada kesehatan manusia maupun kelestarian lingkungan. Pada kondisi tertentu Cr valensi 3 tersebut teroksidasi menjadi Cr valensi 6, dalam batasan-batasan tertentu akan berbahaya bagi kesehatan manusia maupun kelestarian lingkungan. Cr IV dapat menyebabkan kerusakan sel jaringan pada tubuh manusia antara lain jaringan jantung, ginjal dan jaringan lendir pada hidung (Setiyono dan Yudo, 2014).

Setiyono dan Yudo (2014) menyebutkan dampak pencemaran Cr III pada air, tanah serta kehidupan dalam tanah dan mikroorganisme dimana Cr III pada air dengan pH normal (7) tidak meracuni ikan, rumput laut dan bakteri yang hidup dalam air, pada tanah Cr III dalam limbah lumpur yang digunakan untuk pertanian tidak akan berdampak buruk bagi tanah itu sendiri, sedangkan tanah yang teraerasi dengan baik akan menyebabkan timbulnya Cr IV dengan potensial rendah, dan pada kehidupan dalam tanah serta mikroorganisme, Cr III dengan konsentrasi 10.000 ppm akan menutup transformasi nitrogen dalam tanah, akibatnya binatang dalam tanah (*cacing*) ukurannya akan mengecil. Beban pencemar dominan kedua yaitu berasal dari sulfida (Na_2S) ialah adanya bau dan rasa yang tidak enak terhadap air adalah :

- a. Menurunkan kandungan oksigen utama (DO)
- b. Daya racunnya terhadap kehidupan air akan meningkat dengan menurunnya nilai pH, selain itu jauh lebih penting lagi adalah toksisitas gas H_2S terhadap manusia.

2.2 Adsorpsi

Adsorpsi adalah serangkaian proses yang terdiri atas reaksi-reaksi permukaan zat padat (disebut adsorben) dengan zat pencemar (disebut adsorbat), baik pada fasa cair maupun gas. Karena adsorpsi adalah fenomena permukaan, maka kapasitas adsorpsi dari suatu adsorben merupakan fungsi luas permukaan spesifik (Slamet & Masduqi, 2000).

Menurut Slamet & Masduqi (2000), adsorpsi dapat dikelompokkan menjadi :

- a. Adsorpsi fisik
- b. Adsorpsi Kimiawi
- c. Adsorpsi Pertukaran

Adsorpsi fisik relatif tidak spesifik dan disebabkan oleh gaya van der Waal's atau gaya tarik yang lemah antar molekul. Molekul teradsorpsi bebas bergerak disekitar permukaan adsorben dan tidak hanya menetap di satu titik. Apabila gaya tarik molekuler antara suatu zat terlarut dengan adsorben itu lebih besar daripada gaya tarik antara zat terlarut dengan pelarut, maka zat terlarut akan teradsorpsi di permukaan adsorben. Adsorpsi fisik ini biasanya berlangsung dapat dibalik (Slamet & Masduqi, 2000).

Adsorpsi kimiawi merupakan hasil gaya yang lebih besar dibandingkan dengan pembentukan senyawa kimia. Secara normal bahan yang teradsorpsi membentuk lapisan di atas permukaan berupa molekul-molekul yang tidak bebas bergerak ke permukaan satu ke permukaan lainnya. Jika permukaan tertutup oleh lapisan monomolekuler, kapasitas adsorben akan habis. Adsorpsi kimiawi jarang yang bersifat dapat dibalik (Slamet & Masduqi, 2000).

Adsorpsi pertukaran adalah adsorpsi yang diperankan oleh tarikan listrik antara adsorbat dan permukaan adsorben. Ion dari suatu substansi banyak berperan dalam adsorpsi ini. Ion akan terkonsentrasi di permukaan adsorben sebagai hasil tarikan elektrostatik ke tempat yang bermuatan berlawanan di permukaan (Slamet & Masduqi, 2000).

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah adsorben. Menurut Do (1998) adsorben yang baik harus memiliki sifat sebagai berikut :

- 1) Adsorben harus memiliki luas permukaan efektif yang besar.
- 2) Adsorben harus memiliki sejumlah besar jaringan pori-pori sebagai jalan bagi molekul menuju ke dalam adsorben.

Sedangkan menurut Asip *et al.* (2008) ada beberapa faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi yaitu :200

- 1) Proses pengadukan

Kecepatan adsorpsi selain dipengaruhi oleh *film diffusion* dan *pore diffusion* juga dipengaruhi oleh pengadukan. Jika proses pengadukan relatif kecil maka adsorbant sukar menembus lapisan film antara permukaan adsorben dan film diffusion yang merupakan faktor pembatas yang memperkecil kecepatan penyerapan. Dan jika pengadukan sesuai maka akan menaikkan *film diffusion* sampai titik *pore diffusion* yang merupakan faktor pembatas dalam sistem batch dilakukan pengadukan yang tinggi.

- 2) Karakteristik Adsorben

Adsorpsi dipengaruhi oleh dua sifat permukaan yaitu energi permukaan dan gaya tarik permukaan. Oleh karena itu sifat fisik yaitu ukuran partikel dan luas permukaan merupakan sifat yang terpenting dari bahan yang akan digunakan sebagai adsorben.

- 3) Kelarutan adsorben

Proses adsorpsi terjadi pada molekul-molekul yang ada dalam larutan harus dapat berpisah dari cairannya dan dapat berikatan dengan permukaan adsorben. Sifat unsur yang terlarut mempunyai gaya tarik-menarik terhadap cairannya yang lebih kuat bila dibandingkan dengan unsur yang sukar larut. Dengan demikian unsur yang terlarut akan lebih sulit terserap pada adsorben bila dibandingkan dengan unsur yang tidak larut.

2.2.1 Studi Adsorpsi

Setiap bahan yang akan dipakai sebagai adsorben harus diuji terlebih dahulu kapasitas adsorpsinya terhadap adsorbat tertentu. Untuk mendapatkan kapasitas

optimum dari suatu bahan adsorben, perlu dilakukan studi laboratorium dengan cara *batch* ataupun dengan kontinyu dalam suatu kolom adsorpsi (Slamet & Masduqi, 2000).

2.2.1.1 Sistem Batch

Studi adsorpsi menggunakan sistem *batch* dilakukan dalam sejumlah gelas erlenmeyer yang berisi larutan yang mengandung zat tertentu yang akan diadsorpsi pada konsentrasi dan volume tertentu. Pada tiap-tiap tabung dibutuhkan sejumlah adsorben dengan berat yang bervariasi. Selanjutnya larutan dan adsorben dalam tabung tersebut dikocok dalam waktu tertentu (waktu tercapainya kesetimbangan) dan setelah itu konsentrasi larutan dianalisa. Selisih konsentrasi adsorbat sebelum dan setelah adsorpsi dianggap sebagai konsentrasi adsorbat yang teradsorpsi oleh adsorben. Besarnya adsorbat yang teradsorpsi oleh tiap satuan berat adsorben dapat dihitung dari tiap gelas erlenmeyer (Slamet & Masduqi, 2000).

Data yang diperoleh dapat diolah dengan model adsorpsi tertentu tergantung dari asumsi dasar dari tiap-tiap model adsorpsi pada adsorben atau adsorbat yang digunakan. Dengan formula yang ada, koefisien atau parameter model dapat diperoleh. Koefisien ini dapat digunakan dalam desain kolom adsorpsi untuk percobaan secara kontinyu (Slamet & Masduqi, 2000).

Tujuan dari sistem *batch* adalah untuk mengetahui karakteristik adsorbat dan adsorben. Sedangkan adsorpsi sistem kontinyu dilakukan dengan adsorben selalu berkontak sehingga proses kontak yang terjadi relatif lebih konstan (Metcalf & Eddy, 2003).

2.2.1.2 Sistem Kontinyu

Slamet dan Masduqi (2000) menyebutkan studi adsorpsi dengan sistem kontinyu dilakukan dalam sebuah kolom adsorpsi skala laboratorium. Percobaan ini dapat digunakan untuk menentukan:

- a. Waktu operasi adsorpsi
- b. Volume air terolah sebelum tercapainya *breakthrough*

- c. Kehilangan tekanan (*head loss*) melalui kolom
- d. Bentuk kurva *exhaustion*

Dalam aplikasinya di lapangan, pengolahan air limbah dengan adsorpsi yang menggunakan adsorben berbentuk serbuk digunakan sistem *batch* atau sistem kontinyu. Untuk adsorben yang berbentuk butiran, bentuk reaktor yang sering digunakan adalah berupa kolom adsorpsi, dimana air limbah dilewatkan pada *bed* dari adsorben. Arah aliran dapat dibuat kebawah (*downflow*) atau keatas (*upflow*) (Slamet & Masduqi, 2000).

Pada adsorpsi sistem kontinyu, adsorben dibubuhkan teruh-menerus pada air limbah yang mengalir di dalam reaktor dengan waktu kontak tertentu, kemudian air limbah diallirkan ke bak pengendap atau filter untuk menghilangkan adsorben dari air limbah (Slamet & Masduqi, 2000).

2.2.2 Adsorben

Adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida. Kebanyakan adsorben adalah bahan-bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding pori-pori atau pada letak-letak tertentu di dalam partikel itu. Oleh karena pori-pori biasanya sangat kecil maka luas permukaan dalam menjadi beberapa orde besaran lebih besar daripada permukaan luar dan bisa mencapai 2000 m/g. Adsorben yang digunakan secara komersial dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu kelompok *polar* dan *non polar* (Saragih, 2008).

- a. *Adsorben Polar*, Adsorben polar disebut juga *hydrophilic*. Jenis adsorben yang termasuk kedalam kelompok ini adalah silika gel, alumina aktif, dan zeolit.
- b. *Adsorben non polar* Adsorben non polar disebut juga *hydrophobic*. Jenis adsorben yang termasuk kedalam kelompok ini adalah polimer adsorben dan karbon aktif.

Menurut IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemical*) dalam Rahmayani *et al.*, (2013) ada beberapa klasifikasi pori yaitu :

- a. Mikropori : diameter < 2nm
- b. Mesopori : diameter 2 – 50 nm
- c. Makropori : diameter > 50 nm

Karakter fisik yang paling utama dalam adsorben adalah karakter permukaannya yang meliputi luas permukaan dan pori-pori. Semakin luas permukaannya, maka kemampuan adsorpsi semakin meningkat. Buekens dan Zyaykina (2014) mengemukakan karakteristik adsorben yang dibutuhkan dalam proses adsorpsi diantaranya adalah,

- 1) Memiliki luas permukaan yang besar.
- 2) Mampu menghasilkan efisiensi adsorpsi yang besar dalam berbagai konsentrasi adsorbat.
- 3) Memiliki kestabilan termal yang tinggi.
- 4) Memiliki tekanan yang rendah selama proses adsorpsi.
- 5) Tidak mengalami perubahan volume selama proses adsorpsi.

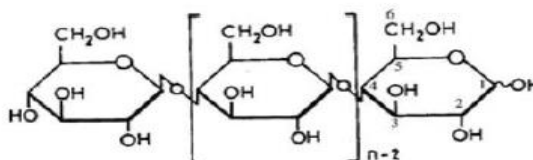
2.3 Penggunaan Kulit Salak Sebagai Adsorben

Salak (*Salacca zalacca*) adalah tanaman asli Indonesia, termasuk famili *Palmae* serumpun dengan kelapa, kelapa sawit, aren (enau), palem, serta pakis yang bercabang rendah dan tegak (Sahputra, 2008). (Suskendriyati, 2000) menyebutkan tanaman salak dapat diklasifikasikan sebagai berikut,

- Divisi : *Spermatophyta*
- Sub divisi : *Angiospermae*
- Kelas : *Monocotyledoneae*
- Ordo : *Principes*
- Familia : *Palmae*
- Genus : *Salacca*
- Spesies : *Salacca zalacca (Gaert.) Voss.*
- Sinonim : *Salacca edulis Reinw*

Salak termasuk dalam *angiospermae* yaitu tumbuhan berbiji tertutup. Tumbuhan biji tertutup adalah tumbuhan yang memiliki struktur dinding sel yang kaku yang tersusun dari senyawa selulosa (Aji dan Kurniawan, 2012). Selulosa adalah komponen struktur utama pada dinding sel tumbuhan dan unsur yang paling berlimpah, termasuk juga dalam kulit salak.

Menurut Rizky (2012), selulosa merupakan karbohidrat yang tersimpan pada sel tanaman, terbentuk dari polisakarida yg terdiri dari 1,4-poli-glukosa dengan berat molekul yang sangat besar yaitu 2.000 – 3.000 glukosa. Struktur kimia inilah yang membuat selulosa bersifat kristalin dan tidak mudah larut, sehingga tidak mudah didegradasi secara kimia maupun mekanis. Semakin panjang suatu rangkaian selulosa, maka akan lebih kuat seratnya terhadap pengaruh bahan kimia, cahaya dan mikroorganisme. Unit ulangan dari polimer selulosa terikat melalui ikatan glikosida yang mengakibatkan struktur selulosa linier. Keteraturan struktur tersebut menimbulkan ikatan hidrogen secara intra dan intermolekuler (Meri, 2012). Berikut ini adalah struktur selulosa:



Gambar 2.1 Stuktur Selulosa

Lokapuspita *et al.*, (2012) mengatakan selulosa mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi logam berat. Hal ini dikarenakan selulosa memiliki gugus hidroksil yang dapat berinteraksi dengan logam berat. Bahan-bahan yang mempunyai gugus hidroksil (-OH) dapat dipakai untuk mengadsorpsi ion-ion logam berat. (Nurhayati dan Sutrisno, 2013) juga melaporkan dengan adanya gugus -OH pada selulosa menyebabkan sifat polar pada adsorben tersebut, sehingga selulosa akan cenderung lebih kuat mengadsorpsi zat yang bersifat polar seperti logam.

2.4 Enkapsulasi

Enkapsulasi adalah proses satu atau lebih material yang dilapisi oleh material lain, baik materi yang dilapisi maupun yang melapisi kebanyakan merupakan cairan, tetapi bisa juga merupakan beberapa partikel gas (Risch, 1995). Menurut Kim dan Morr (1996), enkapsulasi adalah suatu proses penyalutan partikel inti dapat berbentuk cair, padat atau gas dengan suatu bahan pengisi khusus sehingga partikel-partikel inti tersebut mempunyai sifat fisik dan kimia yang sesuai dengan yang dikehendaki.

2.5 Fitoremediasi

Fitoremediasi merupakan penggunaan tumbuhan untuk menghilangkan, memindahkan, menstabilkan, atau menghancurkan bahan pencemar baik senyawa organik maupun anorganik. 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).

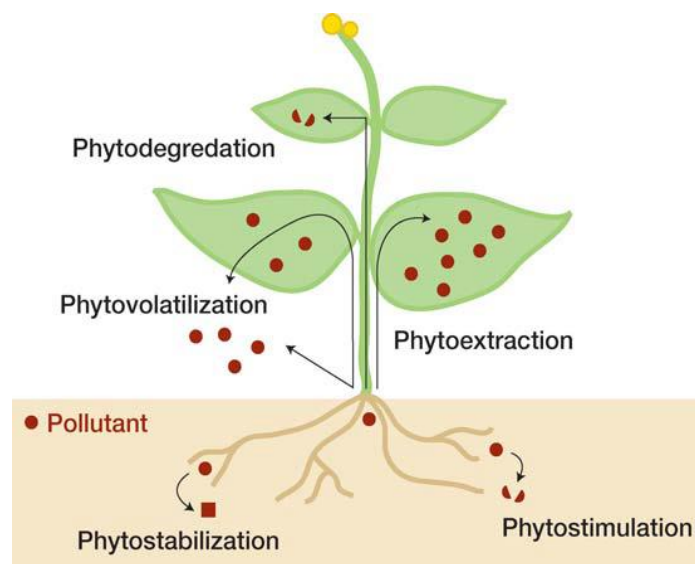
Fitoremediasi merupakan teknologi pemulihan yang efisien untuk berbagai polutan organik maupun anorganik. Polutan anorganik berada secara alami di atmosfer atau di kerak bumi dan dapat dikarenakan pula oleh aktivitas manusia. Berbagai aktivitas manusia tersebut seperti penambangan, industri, aktivitas jalan raya, pertanian, dan militer pada akhirnya menunjukkan gejala toksik (Pilon-Smits, 2005).

Fitoremediasi memiliki beberapa keunggulan, diantaranya paling murah pengoperasiannya dibandingkan teknik remediasi yang lain karena tidak memerlukan energi yang harus dibangkitkan (memanfaatkan energi matahari), tidak memerlukan peralatan pengolahan limbah, dan orang untuk mengoperasikannya. Metode ini secara estetika sangat baik, gangguan ke

lingkungan minimal, *in situ* dapat mempertahankan tanah lapisan atas yang dapat digunakan dan dapat direklamasi untuk pertanian (Sholeh dan Gresy, 2016).

2.5.1 Mekanisme Kerja Tanaman dalam Fitoremediasi

Mekanisme kerja dari fitoremediasi tanaman eceng-ecengan bersifat rizofiltrasi dan fitoekstraksi. Fitoekstraksi merupakan penyerapan polutan oleh tanaman dari air atau tanah lalu diakumulasi atau disimpan dalam daun atau batang tanaman, tanaman seperti itu disebut dengan hiperakumulator. Setelah polutan terakumulasi, tanaman dapat dipanen dan tanaman tersebut tidak boleh dikonsumsi tapi harus dimusnahkan dengan insinerator. Proses penyerapan polutan pada fitoekstraksi ini mengikut aliran air sebagaimana dijelaskan pada Gambar 2.2. 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 Putri *et al.* (2014).



Gambar 2.2 Skema Proses Polutan yang Terbiodegradasi dalam Tanaman
 Sumber : Jurnal Annu Rev Plant Biol Volume 56 No. 1. 2005 : 19

2.6 Eceng Gondok

Eceng gondok (*Eichornia crassipes*) merupakan tumbuhan akuatik yang secara teoritis dapat menyerap air dan unsur yang terdapat didalamnya sehingga dapat digunakan sebagai bioindikator dalam penyebaran radionuklida dan depolutan pada limbah radiaktif (Setiawati, 2004).

Daun eceng gondok berbentuk bulat telur, berwarna hijau segar, dan mengkilap. Di perairan yang mengandung nitrogen tinggi, eceng gondok memiliki daun yang relatif lebar dan berwarna hijau tua. Sebaliknya di perairan yang mengandung nitrogen rendah, eceng gondok memiliki daun yang relatif kecil dan berwarna kekuning-kuningan, karena pertumbuhan eceng gondok tergantung dari nutrisi yang tersedia dan cahaya matahari untuk fotosintesis. Tangkai daun memanjang, berbentuk silindris, dengan diameter 1-2 cm. Tangkai ini mengandung air yang dibalut serat yang kuat dan lentur. Akar tanaman ini mampu menetralkan air yang tercemar limbah sehingga seringkali dimanfaatkan untuk penanganan limbah industri (Ratnani *et al.*, 2010).

Eceng gondok merupakan gulma di air karena pertumbuhannya yang begitu cepat. Karena pertumbuhan yang cepat, maka eceng gondok dapat menutupi permukaan air dan menimbulkan masalah pada lingkungan. Selain merugikan karena cepat menutupi permukaan air, eceng gondok ternyata juga bermanfaat karena mampu menyerap zat organik, anorganik serta logam berat lain yang merupakan bahan pencemar. Lumpur aktif juga dapat digunakan untuk mendegradasi zat organik (Ratnani *et al.*, 2010).

2.7 Penelitian Sebelumnya

Penelitian yang dilakukan dengan “kombinasi sistem adsorpsi dan fitoremediasi” telah dilakukan oleh beberapa penelitian sebelumnya. Perbedaan yang terdapat pada setiap penelitian terdahulu adalah pada jenis limbah, metode analisis dan parameter yang digunakan.

Pada penelitian sebelumnya juga telah dilakukan penelitian tentang penurunan kontaminan dalam limbah penyamakan kulit baik dengan menggunakan adsorben dari senyawa-senyawa biologi (adsorben) dan fitoremediasi. Dengan adanya penelitian ini yang menggunakan kombinasi dua sistem pengolahan diharapkan dapat mengolah dan menurunkan kadar kontaminan dengan lebih efisien. Beberapa penelitian terdahulu yang pernah meneliti tentang penurunan kadar kontaminan limbah penyamakan kulit dengan adsorben dan fitoremediasi dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.3 Ringkasan Penelitian Sebelumnya

No.	Penulis	Tahun	Judul	Tujuan	Metode Penelitian	Hasil
1	Alimsyah dan Damayanti	2013	Penggunaan Arang Tempurung Kelapa dan Eceng Gondok Untuk Pengolahan Air Limbah Tahu dengan Variasi Konsentrasi	Untuk mengidentifikasi pengaruh konsentrasi air limbah tahu terhadap penurunan NH ₄ , TSS, dan COD yang dilakukan oleh arang tempurung kelapa dan tumbuhan eceng gondok	Menggunakan <i>range finding test</i> pada tanaman eceng gondok dan pengoperasian reaktor adsorpsi metode kontinyu dan fitoremediasi dengan variasi konsentrasi limbah 60% dan 50%.	Hasil penelitian terlihat peningkatan efisiensi dari berbagai macam kerapatan tumbuhan.
2	Lasindrang <i>et al.</i>	2014	Adsorpsi Pencemaran Limbah Cair Industri Penyamakan Kulit Oleh Kitosan yang Melapisi Arang Aktif Tempurung Kelapa	Untuk meneliti penggunaan kitosan yang melapisi arang aktif tempurung kelapa untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi Cr (total), BOD, COD.	Variasi penambahan arang aktif dan kitosan dengan pengujian pH yang berbeda hasil yang diperoleh dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom, untuk mengetahui jumlah Cr (total), dan menganalisa BOD, COD yang tersisa dalam larutan setelah interaksi dengan adsorben.	Removal tertinggi pada pengaruh konsentrasi kitosan yang melapisi arang aktif diperoleh pada Adsorben C (K3A1) sebesar 91,9% Cr (total); 99,5 % BOD, dan 98,47 % COD.
3	Wijayanti	2016	Modifikasi Kulit Salak (<i>Salacca zalacca</i>) Sebagai Adsorben Kromium dalam Limbah Penyamakan Kulit	Untuk mengetahui waktu kontak dan konsentrasi awal kromium ketika adsorpsi mencapai kesetimbangan serta mengetahui pola isoterm dan efisiensi adsorpsi kromium dalam limbah penyamakan kulit.	Kulit salak diaktivasi menggunakan NaOH 0,1 M selama 12 jam dan HCl 1 M selama 24 jam. Karakteristik adsorben dilakukan dengan FTIR dan SEM-EDS. Proses adsorpsi dilakukan dengan variasi waktu kontak. Konsentrasi kromium ditenstukan dengan SSA.	Menunjukkan waktu ontak optimum ketika adsorpsi mencapai kesetimbangan adalah 90 menit sedangkan konsentrasi awal kromium yang memberikan daya adsorpsi paling besar dalam kondisi setimbang adalah 28,265 mg/L. Adsorpsi ini mengikuti pola isoterm Freundlich dan efisiensi adsorpsi kromium dalam limbah penyamakan kulit adalah 59,8173%.

4	Permana <i>et al.</i>	2014	Removal of Hexavalent Kromium in Aqueous Solution by Alginate Gel Beads With Entrapped Activated Carbon	Mengetahui presentase maksimum oleh adsorben alginat gel dan karbon aktif dalam penurunan kadar kromium	Variasi adsorpsi enkapsulasi alginat gel dan karbon aktif pada larutan krom secara batch	Enkapsulasi alginate gel pada karbon aktif menunjukkan hasil paling maksimal dalam penurunan kadar kromium.
5	Siswoyo <i>et al.</i>	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 limbah laboratorium serta mengkaji pengaruh konsentrasi limbah terhadap tumbuhan Eceng gondok.	Menggunakan sistem <i>constructed wetland</i> dengan tumbuhan eceng gondok dengan sistem aliran secara <i>batch</i> dan waktu pengamatan selama 12 hari. Variasi limbah dibuat 0 %, 25 %, 50 %, 75 %, dan 100 %.	Diperoleh efisiensi penurunan teritinggi terjadi pada hari ke 12. Pada konsentrasi limbah 25 % dan 50 % dengan input 0,0318 mg/L dan 0,0675 mg/L diperoleh output kurang dari 0,001 mg/L yang merupakan batas terendah pembacaan AAS yang dipergunakan. Pada konsentrasi air limbah 75 % kemampuan penurunan mencapai 88,86 % sedangkan pada konsentrasi limbah 100 % tingkat penurunan yang terjadi hanya 17,31 %.
6	Prihartini	2008	Fitoremediasi <i>Chemical Oxygen Demand</i> (COD) dan <i>Total Suspended Solid</i> (TSS) Pada Limbah Penyamakan Kulit Dengan Tanaman Eceng Gondok Menggunakan Metode Wetland	Mengetahui kemampuan tanaman eceng gondok dalam penurunan konsentrasi COD dan TSS dalam limbah penyamakan kulit.	Menggunakan reaktor dari ember sebanyak 20 buah. Eceng gondok diberi perlakuan variasi konsentrasi limbah (100%;75%;50%;25%;0%) dan waktu pengambilan sampel (0,3,6,9, 12 hari). Hasil dianalisis dengan metode SSA.	Hasil penelitian bahwa eceng gondok dapat menurunkan COD dengan konsentrasi efektifitas optimum 41% dari 153,6 mg/L menjadi 63,6 mg/L dan TSS terjadi kenaikan disebabkan pengendapan partikel dalam limbah.