

KAJIAN PENGARUH ZEOLIT DAN OZON PADA NILAI COD, BOD DAN KANDUNGAN Cr DALAM LIMBAH CAIR INDUSTRI KULIT

Isyuniarto, Widdi Usada, Agus Purwadi dan Suryadi

P3TM – BATAN

ABSTRAK

KAJIAN PENGARUH ZEOLIT DAN OZON PADA NILAI COD, BOD DAN KANDUNGAN Cr DALAM LIMBAH CAIR INDUSTRI KULIT. Telah dilakukan kajian pengaruh zeolit dan ozon pada nilai COD, BOD dan kandungan Cr dalam limbah cair industri kulit. Sebagai cuplikan diambil limbah cair hasil proses pengapuran keluaran pabrik kulit PT Budi Makmur Yogyakarta. Sebelum diproses lebih lanjut, limbah awal disaring terlebih dahulu dengan lapisan pasir, untuk menghilangkan kotoran-kotoran yang ada dalam limbah. Kemudian limbah dialirkan ke dalam kolom yang berisi zeolit, untuk menyerap logam Cr, dan mengurangi kesadahan. Larutan limbah keluaran kolom zeolit, kemudian dilakukan proses ozonisasi dengan waktu tertentu. Hal ini dimaksudkan untuk merusak ikatan-ikatan organik yang ada dalam limbah. Dari proses yang dilakukan diperoleh kondisi operasi optimum sebagai berikut : tinggi bahan isian (zeolit) adalah 15 cm dan waktu ozonisasi 90 menit. Dengan kondisi proses tersebut diperoleh limbah yang relatif aman dibuang ke lingkungan.

ABSTRACT

STUDY of INFLUENCE ZEOLITE AND OZONE AT VALUE COD, BOD AND Cr IN LEATHER INDUSTRIAL LIQUID WASTE. Influence of zeolite and ozone at value COD, BOD and Cr in leather industrial liquid waste was study. As sample taken by liquid waste of result of process of calcinated factory of PT. Budi Makmur (leather industry) taken as the sample. Before treatment the sample was filtering by sand, to remove impurity particles. Flowing the sample into column containing zeolit to absorped Cr and reducing hardness and pH of the waste. Lastly terated the waste by using ozone, to destroy the organic compound in the waste. Optimal result achived on condition, high of zeolite 15 cm, and ozonizing time 90 minute. At this condition the waste can be throwed safety in to envirinment.

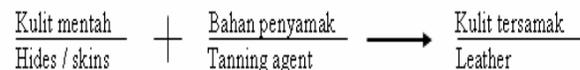
PENDAHULUAN

Dengan pesatnya perkembangan industri dewasa ini, tidak dapat dipungkiri bahwa masalah pencemaran lingkungan akibat limbah industri sudah perlu di waspadai. Pembangunan industri di harapkan dapat meningkatkan kesejahteraan bagi masyarakat, bila dalam perumusan kebijaksanaan pembangunan industri tidak memasukkan unsur- unsur pertimbangan yang berorientasi pada komponen lingkungan air, udara dan tanah maka akan mengalami penurunan kualitas yang mungkin substansial sebagai pencemar oleh limbah industri.⁽¹⁾

Berbagai industri saat ini, termasuk industri kulit, banyak membuang limbah disungai tanpa ada pengolahan terlebih dahulu atau sudah dilakukan pengolahan tetapi belum memenuhi baku mutu limbah cair yang sudah ditetapkan, dengan demikian limbah tersebut dapat mengganggu kesehatan makhluk hidup sekitarnya. Dalam proses produksinya industri yang sering

disebut sumber pencemar potensial adalah limbah industri penyamakan kulit yang mengandung logam yang berbahaya. Dampak negatif yang ditimbulkan terhadap lingkungan oleh adanya limbah industri penyamakan kulit antara lain : pencemaran air, warna, bau dan sumber penyakit. Limbah cair industri kulit umumnya berasal dari proses perendaman, pengapuran, pengasaman, penyamakan, pencelupan dan pencucian.

Proses penyamakan kulit adalah suatu proses yang mengubah kulit mentah (hides/skins) menjadi kulit samakan (leather) yang siap untuk dibuat sebagai bahan jadi.



Kulit mentah baik yang berasal dari sapi, kerbau, kambing maupun reptil merupakan serat kolagen, dimana kolagen sendiri merupakan bagian dari protein yang mudah rusak apabila

terlalu asam atau terlalu basa serta mudah rusak oleh mikroorganisme, tetapi bila kolagen-kolagen tersebut bereaksi dengan zat penyamak yang berasal dari nabati, mineral zat penyamak minyak atau sintesis kulit akan lebih tahan terhadap asam, basa dan mikroorganisme.⁽²⁾

Ada perbedaan yang nyata baik bersifat kimia maupun fisika pada kulit, yakni kulit mentah mudah sekali menjadi busuk, dalam keadaan kering kulit menjadi keras dan kaku sedang kulit tersamak (leather) adalah sebaliknya.⁽³⁾

Persyaratan air secara fisik meliputi kekeruhan, suhu, bau dan rasa. Kualitas air secara kimia meliputi pH, kandungan krom dalam air, kandungan residu dan sisa, sedangkan kualitas secara biologis khususnya secara mikrobiologis ditentukan oleh parameter mikroba pencemar. Terjadinya perubahan warna disebabkan oleh bahan buangan industri dapat juga menyebabkan terjadinya perubahan warna air, adanya perubahan warna air belum tentu lebih berbahaya dibandingkan dengan buangan industri yang tidak menyebabkan warna air berubah.

Adanya kromium dan logam lain dalam limbah cair proses penyamakan kulit dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, konsentrasi kromium yang terlalu tinggi dapat mempersulit pengolahan khususnya dengan metode ozonisasi. Proses pengolahan limbah cair beserta lumpur yang mengandung kromium membutuhkan biaya yang lebih mahal karena kromium yang terdapat dalam lumpur maupun yang terlarut didalam limbah tersebut, bila terkena sinar ultraviolet dapat meningkatkan racun yang ada pada limbah.

Sesuai dengan keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup No. 02 tahun 1988 tentang baku mutu limbah cair, konsentrasi maksimal kromium yang diperbolehkan adalah 0,05 mg/l. Oleh karena itu limbah tersebut masih memerlukan penanganan agar aman untuk dibuang di badan air (sungai).

Langkah yang harus dilakukan untuk mengurangi pencemaran, khususnya pencemaran air adalah dengan mengolah air buangan tersebut sebelum di buang ke badan sungai, salah satu langkah yang dapat dilakukan untuk mengurangi tingkat pencemaran yaitu dengan penyerapan (adsorpsi) menggunakan zeolit dan perlakuan menggunakan ozon (O₃). Zeolit digunakan untuk mengikat logam-logam yang mungkin terikat dalam limbah dan ozon untuk mereduksi senyawa organik, bau, warna dan menurunkan

COD dan BOD. Berdasarkan kemampuan adsorben seperti zeolit untuk mengadsorpsi atau mengadakan pertukaran ion, tentunya dapat dimanfaatkan untuk mengurangi kadar logam terlarut di dalam air. Sebelum dimanfaatkan sebagai adsorben, dilakukan proses aktivasi terhadap zeolit alam yang akan dipakai. Aktivasi terhadap zeolit dapat dilakukan dengan dua cara yaitu secara fisis dan secara kimiawi.

Aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit pada suhu dan waktu tertentu dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit sehingga luas permukaan pori-pori bertambah, dan untuk mengaktifkan kembali zeolit yang sudah dipakai beberapa kali dapat pula dilakukan dengan mencuci zeolit dengan menggunakan HCl 0,1 N. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan dengan larutan asam (H₂SO₄) atau dengan basa (NaOH), dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori-pori, membuang senyawa pengotor, dan menyusun kembali letak atom yang akan dipertukarkan. Untuk penelitian ini yang dipilih adalah perlakuan secara fisis, yaitu zeolit dipanaskan pada suhu 300 °C selama 4 - 5 jam.

Sampel limbah diperoleh dari PT. Budi Makmur Jaya Murni, Jl Peleman No.9 Rejowinangun Kotagede Yogyakarta, dimana limbah tersebut dihasilkan dari proses produksi unit pengapuran, yaitu proses penghilangan bulu dari permukaan kulit.

Untuk mengetahui kemampuan tinggi bahan isian dan waktu ozonisasi dapat dilihat dengan menentukan besarnya COD_{rem}, BOD_{rem}, Cr_{rem} dari berbagai perlakuan terhadap sampel limbah, dengan persamaan sebagai berikut :

$$COD_{rem} = \frac{COD_{awal} - COD_i}{COD_{awal}} \times 100\% \quad (1)$$

$$BOD_{rem} = \frac{BOD_{awal} - BOD_i}{BOD_{awal}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Cr_{rem} = \frac{Cr_{awal} - Cr_i}{Cr_{awal}} \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan :

- rem* : singkatan dari kata removal
- COD rem* : persen COD yang berhasil terdegradasi
- BOD rem* : persen BOD yang berhasil terdegradasi
- Cr rem* : persen Cr yang berhasil terdegradasi

COD _{dawal}	:	angka COD saat belum mengalami perlakuan
BOD _{dawal}	:	angka BOD saat belum mengalami perlakuan
Cr _{awal}	:	angka Cr saat belum mengalami perlakuan
COD _i	:	angka COD setelah perlakuan
BOD _i	:	angka BOD setelah perlakuan
Cr _i	:	angka Cr setelah perlakuan

TATA KERJA

Bahan

Bahan kimia yang diperlukan NaOH, HCl dan limbah cair industri kulit.

Alat

Seperangkat alat ozonizer buatan Laboratorium Fisika Plasma P3TM BATAN, AAS, ayakan, alat penggerus, timbangan, lampu pengering, alat-alat gelas dan sistim alir treatment limbah cair.

Cara Kerja

Optimasi tinggi bahan isian dalam kolom zeolit

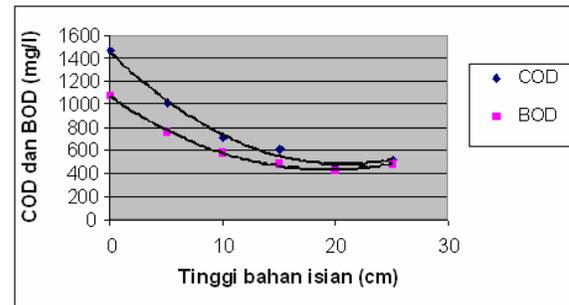
1. Limbah cair dilewatkan kedalam kolom pasir, untuk menyaring kotoran fisis limbah, misalnya daun, lumpur dan lain-lain.
2. Kemudian limbah diteruskan ke dalam kolom zeolit dan didiamkan (ditahan) selama 30 menit. Ketinggian zeolit dalam kolom divariasasi 5, 10, 15, 20 dan 25 cm. Kemudian diukur pH larutan.
3. Limbah keluaran kolom zeolit kemudian dikenakan proses ozonisasi selama 30 menit.
4. Disiapkan larutan untuk penentuan nilai COD, BOD dan kadar Cr hasil proses. (kadar Cr ditentukan dengan metode AAS).

Optimasi Waktu Ozonisasi

1. Limbah cair dilewatkan kedalam kolom pasir, untuk menyaring kotoran fisis limbah, misalnya daun, lumpur dan lain-lain.
2. Meneruskan limbah dari kolom pasir ke dalam kolom zeolit yang ukuran butirnya sudah dibuat seragam 80 mesh dan didiamkan (ditahan) selama 30 menit.
3. Limbah cair keluaran dari kolom zeolit kemudian dilakukan proses ozonisasi dengan waktu ozonisasi yang divariasasi 15, 30, 45, 60 dan 90 menit
4. Menyiapkan larutan untuk penentuan nilai COD, BOD dan kadar Cr hasil proses. (kadar Cr ditentukan dengan metode AAS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

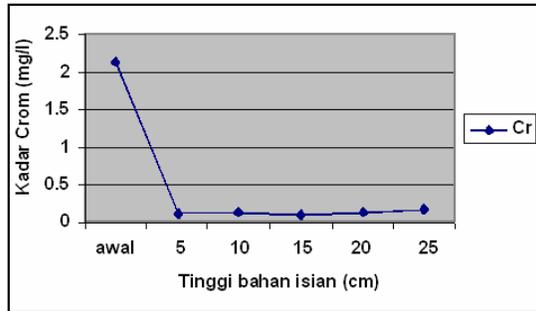
Pada penelitian ini sebagai parameter penelitian adalah ketinggian bahan isian (zeolit) dan waktu ozonisasi. Sedangkan sebagai parameter bebas adalah COD, BOD. Cr-total, pH larutan dan kadar Na. Dari beberapa perlakuan yang dikenakan terhadap limbah dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pengaruh tinggi bahan isian terhadap COD dan BOD.

Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi bahan isian (zeolit) yang digunakan maka kadar BOD dan COD semakin kecil, terlihat pada ketinggian 20 cm merupakan kondisi yang relatif baik, karena dengan menambah tinggi bahan isian relatif tidak mempengaruhi harga COD dan BOD limbah. Dengan tinggi bahan isian 15 cm dan waktu ozonisasi 30 menit ini diperoleh penurunan kadar COD 68,39 %, dan BOD 61,05 %.

Penurunan harga COD dan BOD ini disebabkan dengan semakin tinggi bahan isian yang digunakan menyebabkan pH limbah semakin kearah basa, karena sifat zeolit yang mirip kapur. Pada suasana pH tinggi (basa) kerja ozon lebih efektif⁽⁴⁾, sehingga pada ketinggian zeolit tertentu COD dan BOD banyak yang terdegradasi. Tetapi pada suatu titik tertentu penurunan COD dan BOD tidak terlalu signifikan, bahkan cenderung relatif konstan. Hal ini disebabkan karena zeolit yang digunakan sudah mengalami kejenuhan, sehingga tidak mempengaruhi harga COD dan BOD. Zeolit yang sudah jenuh dilakukan aktivasi ulang dengan pencucian menggunakan larutan HCl pekat yang diencerkan dalam 1000 ml aquades, tetapi hasilnya tidak seoptimal saat zeolit yang digunakan lebih dulu diaktifkan melalui pemanasan. Pengaruh tinggi bahan isian terhadap kadar logam khrom (Cr total) dapat dilihat pada Gambar 2.



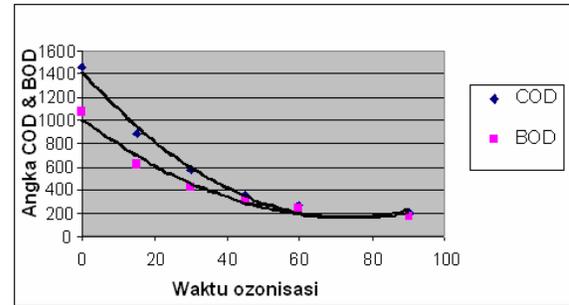
Gambar 2. Pengaruh tinggi bahan isian terhadap kadar Cr total.

Tinggi rendahnya bahan isian sangat mempengaruhi kadar Cr hasil perlakuan. Semakin tinggi zeolit yang digunakan dalam kolom, maka semakin tinggi pula daya serap zeolit terhadap Cr yang dimiliki limbah. Dengan demikian kadar Cr dalam limbah mengalami penurunan yang cukup tajam.

Hal ini karena fungsi utama zeolit yaitu menyerap logam-logam yang ada dalam limbah, dimana zeolit mempunyai kerangka kation dalam jaringan polimer yang bersifat mobil dan mudah dipertukarkan dengan kation lain. Penyerapan ini terjadi oleh karena adanya gaya atraktif antara molekul zeolit dengan molekul yang ada dalam limbah, dalam hal ini logam Cr. Dimana suatu molekul atau substansi dapat terserap apabila gaya adhesi antara molekul penyerap dengan molekul terserap lebih besar dibandingkan dengan gaya kohesi dalam masing-masing molekul.⁽⁵⁾ Kapasitas penyerapan zeolit terhadap Cr yang terdapat dalam limbah dipengaruhi beberapa faktor, antara lain :

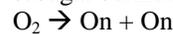
1. Ukuran partikel penyerap (zeolit), semakin luas permukaan zeolit maka semakin baik digunakan untuk proses penyerapan. Dalam penelitian ini ukuran partikel zeolit dibuat homogen 100 mesh.
2. Waktu kontak, semakin lama waktu kontak antara zeolit dengan limbah maka akan memberi peluang zeolit mengikat Cr semakin banyak.

Pada Gambar 3, menunjukkan angka COD dan BOD dari perlakuan variasi waktu ozonisasi dari 15, 30, 45, 60 sampai 90 menit dengan waktu tinggal dalam kolom zeolit masing-masing 30 menit.



Gambar 3. Pengaruh waktu ozonisasi terhadap COD dan BOD.

Pengaruh waktu pemberian ozon terhadap penurunan COD dan BOD (waktu tinggal dalam kolom zeolit 30 menit dan tinggi bahan isian 20 cm) ternyata sangat signifikan. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa ozon memiliki peran besar dalam menurunkan COD dan BOD, karena ozon merupakan oksidan yang kuat, selain itu ozon didalam larutan limbah cair mengalami dekomposisi membentuk oksigen dan gugus radikal OH, dengan reaksi pembentukan ozon sebagai berikut :



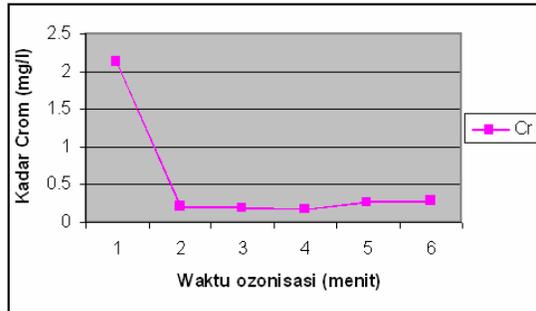
O_n ini bersifat radikal sehingga apabila bertumbukan dengan air akan membentuk ion hidroksil (OH) yang kemudian pada gilirannya akan berperan dalam merombak ikatan-ikatan dari persenyawaan kimia baik organik maupun anorganik yang terdapat dalam limbah, sehingga dengan demikian mikroorganisme akan mengalami kekurangan bahan atau nutrisi yang akan diurai, dengan demikian makin mengurangi jumlah oksigen yang terkandung di dalam limbah tersebut. Hal ini terlihat dengan menurunnya COD dan BOD seperti yang terlihat pada Gambar 3, dimana COD adalah oksigen yang dibutuhkan agar bahan buangan yang ada di dalam limbah dapat teroksidasi melalui reaksi kimia dan BOD adalah oksigen yang dibutuhkan agar bahan buangan yang ada di dalam limbah dapat teroksidasi oleh mikroorganisme.

Dari penelitian ini diperoleh hasil optimal dengan penurunan COD = 86,02 % dan BOD = 83,59 %. Hasil ini masih berada dibawah Baku Mutu untuk limbah penyamakan kulit yang telah ditetapkan oleh Gubernur Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta dengan Keputusan Gubernur No.214/KPTS/1991, seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Baku mutu air limbah industri bagi Propinsi D.I. Yogyakarta.

Parameter	Satuan	Baku Mutu Air Limbah			
		I	II	III	IV
PH		6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9
BOD	mg/L	30	50	150	300
COD	mg/L	60	100	300	600

Sumber:Keputusan Gubernur N0.214/KPTS/1991



Gambar 4. Pengaruh waktu ozonisasi terhadap kadar Cr total.

Pada Gambar 4, merupakan pengaruh waktu ozonisasi terhadap kadar Cr total dan kadar Na, dengan variasi waktu ozonisasi dari 15, 30, 45, 60 sampai 90 menit. Ternyata waktu ozonisasi tidak begitu berpengaruh terhadap kadar Cr ataupun Na. Penurunan kadar ini tidak terlalu besar karena perpanjangan waktu ozonisasi tidak mempengaruhi kadar logam, tetapi waktu tinggal

limbah dalam kolom zeolit itulah yang membuat kadar logam turun.

Pada Gambar 4 terlihat adanya sedikit penurunan kadar Cr apabila divariasikan dalam penambahan waktu ozon, hal ini menunjukkan bahwa ozon mempunyai peran yang relatif sangat kecil dalam menurunkan kadar Cr, karena fungsi utama ozon adalah mereduksi senyawa-senyawa organik. Penurunan yang terjadi tersebut disebabkan karena adanya perlakuan zeolit sebelum perlakuan ozonisasi.

Besarnya COD_{rem} dan BOD_{rem} menentukan seberapa besar kemampuan dari masing-masing perlakuan dalam mengurangi kadar oksigen yang terkandung dalam limbah yang dinyatakan dalam COD dan BOD. Besarnya COD_{rem} dan BOD_{rem} dapat dilihat pada Tabel 2 dan 3, dengan perhitungan menggunakan persamaan (1) dan (2) diatas.

Tabel 2. Nilai COD_{rem} dan BOD_{rem} dengan parameter tinggi bahan isian.

Tinggi bahan isian (cm)	COD (mg/l)	COD <i>rem</i> (%)	BOD (mg/l)	BOD <i>rem</i> (%)
Limbah Awal	1466	--	1073	--
5	1057	27,89	798	25,63
10	856	41,61	611,5	43,05
15	512	65,07	381	64,49
20	609	58,46	418,5	61,04
25	712	51,43	479	55,36

Tabel 3. Nilai COD_{rem} dan BOD_{rem} dengan parameter waktu ozonisasi.

Waktu ozonisasi (menit)	COD (mg/l)	COD <i>rem</i> (%)	BOD (mg/l)	BOD <i>rem</i> (%)
Limbah Awal	1466	--	1073	--
15	975	33,49	782	27,12
30	694	52,66	574	46,51
45	481	67,195	396,5	63,09
60	379	74,15	297	72,325
90	312	78,72	238	77,82

Penentuan Cr_{rem} dimaksudkan untuk menentukan seberapa besar kemampuan dari masing-masing perlakuan dalam mengurangi

kadar Cr total yang terkandung dalam limbah, seperti pada Tabel 4.

Tabel 4. Nilai Cr rem dengan parameter tinggi bahan isian dan waktu ozonisasi.

Tinggi bahan isian (cm)	Cr rem (%)	Waktu ozonisasi (menit)	Cr rem (%)
Limbah awal	-	Limbah awal	-
5	89,73	15	90,57
10	93,34	30	91,04
15	95,28	45	91,98
20	93,34	60	87,26
25	91,98	90	86,32

Dari Tabel 2 dan 3 tersebut dapat dilihat bahwa pada waktu tinggi bahan isian 15 cm dapat mendegradasi COD dan BOD maksimum, sehingga dapat menurunkan harga COD dan BOD (65%) dalam limbah. Sedangkan kadar Cr total dapat diturunkan secara maksimum pada waktu ozonisasi 90 menit, seperti tampak pada Tabel 4. Dengan kondisi optimum tersebut diharapkan proses penanganan limbah industri kulit dapat dilakukan dengan mudah.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dikemukakan di muka, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Zeolit alam (diambil dari Kab. Gunung Kidul Yogyakarta) mempunyai kemampuan untuk menurunkan BOD, COD, dan kadar Cr-total.
2. Semakin tinggi bahan isian (zeolit) maka semakin banyak logam Cr yang terserap dan setelah itu zeolit mengalami kejenuhan, tinggi bahan isian (zeolit) optimum adalah 15 cm.
3. Ozon memiliki kemampuan untuk menurunkan BOD dan COD yang relatif tinggi dalam limbah, yaitu hampir 80% dengan waktu ozonisasi 90 menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dengan selesainya penelitian ini disampaikan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Sdr. Mintolo dan mahasiswa PKL Fak. Teknik Kimia IST "AKPRIND" Yogyakarta, atas bantuan penyediaan alat ozoniser, dan semua fasilitasnya serta turut membantu penelitian di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

1. TYOSO, B.W., Penanggulangan Pencemaran Industri Ditinjau dari Aspek Teknik, Makalah Seminar Nasional Senat

Fakultas Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta (1988).

2. PURNOMO, E., " Pengetahuan Dasar Teknologi Penyamakan Kulit ", ATK Yogyakarta (1985).
3. ANONIM, Penanganan Buangan Kulit Dalam Rangka Pelestarian Lingkungan Hidup, Balai Penelitian dan Pengembangan Kulit ATK, Yogyakarta (1985).
4. LENTECH, Ozone Decomposition, www.lentech.com
5. MURSI SUTARTI, dkk, "Zeolit Tinjauan Literatur", Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, (1999).

TANYA JAWAB

Tri Harjanto

- Fungsi Zeolit mengikat Cr, seberapa besar kemampuan, dan kapan terjadi jenuh bagaimana pencuciannya atau kalau sudah jenuh diganti?

Isyuniarto

- Kapasitas zeolit dalam penelitian ini tidak dihitung, karena sedang dilakukan penelitian lain. Zeolit yang jenuh dapat dilakukan pencucian dengan asam nitrat encer, kemudian zeolit diaktifkan lagi dengan pemanasan pada suhu 350 °C selama 4 jam.

Sajima

- Apa fungsi zeolit?
- Apa bisa diganti yang lain?

Isyuniarto

- Fungsi zeolit adalah untuk menyerap logam Cr.
- Bisa, tetapi belum pernah kita coba.

Murdani S.

- Apakah O_3 dapat juga dikenakan pada limbah lain?

Isyuniarto

- Bisa, kami telah mencoba memproses limbah minyak, limbah pabrik gula dan limbah pabrik tekstil.

Tri Harjanto

- Apa pH ada pengaruhnya?

Isyuniarto

- pH sangat berpengaruh, karena O_3 sangat efektif pada $pH > 7$. Pengaruh pH sedang kami kerjakan.