PENGURANGAN CHROM (Cr) DALAM LIMBAH CAIR INDUSTRI KULIT PADA PROSES TANNERY MENGGUNAKAN SENYAWA ALKALI $Ca(OH)_2$, NaOH DAN $NaHCO_3$ (STUDI KASUS PT. TRIMULYO KENCANA MAS SEMARANG)

Asmadi*, Endro.S, dan W. Oktiawan****

*Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan (PSL), Institut Pertanian Bogor (IPB)
Komplek Kampus IPB, Dermaga, Bogor
**Jurusan Teknik Lingkungan, UNDIP Semarang
Komplek Kampus UNDIP, Tembalang, Semarang

Abstract

One of the industries that use hazardous and toxic (B3) on the production process is leather tannery industry, with a compound chromium (Cr). Chromium in the compound, including heavy metals that have a known toxicity of high power. Alkali compound is $Ca(OH)_2$, NaOH,and $NaHCO_3$ the chemicals that can be used for processing liquid waste leather tannery industry that contains chromium, which works to raise the pH and precipitate chromium solution so produced chrome hidroksida in the form of chromium ($Cr(OH)_3$). Results of research it was found that the pH optimum for alkali compound at each pH condition 8, the separation efficiency of 99.28% chromium compound using alkali Ca (OH) 2 and NaOH, while the use of 98.50% $NaHCO_3$. Alkali compound which most effective review of technical aspects to a decrease in the concentration of chromium in leather tannery wastewater is NaOH, because with a small dose is able to separate the chromium in the wastewater with a high efficiency (99.28%), while the most economical and is recommended for applications is in the $Ca(OH)_2$.

***Key words** : $Ca(OH)_2$, Cr_2O3, separation efficiency, hidroksida chromium ($Cr(OH)_3$), $NaHCO_3$, NaOH, pH optimum, alkali compound.*

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Salah satu jenis industri yang menggunakan bahan berbahaya dan beracun (B3) pada proses produksinya adalah industri penyamakan kulit yang menggunakan senyawa kromium (Cr). Kromium termasuk dalam senyawa kulit berat yang dikenal memiliki daya racun yang tinggi. Ciri-ciri kromium diantaranya mempunyai; spesifikasi graviti yang sangat besar (lebih dari 4), mempunyai nomor atom 22-34, dan mempunyai respon biokimia spesifik pada organisme hidup. Berbeda dengan kulit biasa, kulit berat biasanya menimbulkan efek-efek khusus pada mahluk hidup [1)].

Senyawa kromium (Cr) dalam limbah cair industri penyamakan kulit berasal dari proses produksi penyamakan kulit, dimana dalam penyamakan kulit yang menggunakan senyawa kromium sulfat antara 60 %- 70 % dalam bentuk larutan kromium sulfat tidak semuanya dapat terserap oleh kulit pada saat proses penyamakan sehingga sisanya dikeluarkan dalam bentuk cairan sebagai limbah cair. Keberadaan kromium dengan kadar yang tinggi dalam limbah cair industri penyamakan kulit tentunya dapat menyebabkan pencemaran terhadap lingkungan [2)].

Dampak kelebihan kromium pada tubuh akan terjadi pada saluran pernafasan, ginjal dan hati. Pengaruh terhadap saluran pernafasan yaitu iritasi paru-paru akibat menghirup debu kromium dalam jangka panjang dan mempunyai efek juga terhadap iritasi kronis, *polyp, tracheobronchitis* dan *pharingitis* kronis. Reaksi asma lebih sering terjadi akibat Cr (VI) daripada Cr (III). Pada pekerja *chrome-plating plants* dan penyamakan kulit sering terjadi kasus pada mucosa hidung [3)].

Krom heksavalen (Cr^{6+}) dari buangan industri penyamakan kulit biasanya terdapat dalam bentuk kromat (CrO_4^{-2}). Keracunan kromat ini dapat menimbulkan iritasi pada kulit, terakumulasi dalam hati, dan keracunan sistemik. Uap kromat apabila terhirup dapat menimbulkan infeksi (radang) pada saluran pernafasan dan kanker paru-paru, serta kerusakan kulit oleh garam krom sebagai borok krom [4)].

Mengingat bahaya dan pencemaran lingkungan yang ditimbulkan oleh industri penyamakan kulit hususnya pada unit proses penyamakan kulit yang berupa limbah cair krom, maka pihak industri diharuskan untuk mengolah limbahnya terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. Kenyataan ini mendorong pihak industri memilih cara pengolahan yang murah dan efektif, yaitu pengolahan tersebut tidak memerlukan tempat atau lokasi yang luas juga diharapkan akan mendapatkan kualitas limbah krom yang memenuhi syarat. Sesuai dengan

Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor. 51/MENLH/10/1995 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri, batas maksimal krom total (Cr) yang diperbolehkan dibuang ke lingkungan adalah 2,0 mg/l [5].

Secara teoritis pemisahan logam berat bisa dilakukan dengan cara pengendapan berbentuk hidroksida pada pH yang tepat, dan biasanya dalam kondisi basa. Untuk mendapatkan pH yang tepat digunakan senyawa alkali. Berbagai jenis senyawa alkali yang dapat digunakan dalam pengolahan limbah cair proses penyamakan kulit antara lain, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NaOH, dan $NaHCO_3$. Senyawa alkali dapat digunakan untuk proses pengendapan kromium sebagai $Cr(OH)_3$, karena senyawa alkali adalah bersifat basa kuat bila bereaksi dengan air, dan zat pereduksi yang sangat kuat, sehingga mudah kehilangan elektron [6].

Menurut Kenneth H. Lanoute dalam *Heavy Metal Removal* (Dep. Perindustrian, 1987) menyatakan bahwa $Cr(OH)_3$ mengendap sempurna pada pH 7,5 – 8,0. Sedangkan menurut Benefield (1982) $Cr(OH)_3$ adalah senyawa yang bersifat ampoter akan melarut dengan minimum pada pH 7,5 – 10, dan kelarutan kromium melalui proses reduksi dan netralisasi mendekati 0 (nol) pada pH 8,5 – 9,0. Kondisi optimal pengendapan $Cr(OH)_3$ dipengaruhi oleh unsur-unsur lain yang terdapat dalam larutan [7].

$Cr(OH)_3$ merupakan bentuk senyawa dari proses pengendapan Cr_2O_3 menggunakan senyawa alkali yang dianggap sudah stabil dan tidak menimbulkan bahaya terhadap lingkungan dibandingkan dengan senyawa kromat (krom valensi 6). Krom valensi 3 dengan adanya oksidator tertentu dan kondisi lingkungan yang memungkinkan akan teroksidasi menjadi krom valensi 6. Oleh karena itu untuk menjaga hal-hal yang tidak diinginkan dikemudian hari maka perlu segera dilakukan penanganan lanjut terhadap endapan $Cr(OH)_3$ ini [8].

1.2. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian adalah : untuk mengetahui efesiensi penurunan kadar kromium (Cr) total menggunakan senyawa alkali $Ca(OH)_2$,, *$NaHCO_3$,* dan NaOH dalam limbah cair industri penyamakan kulit.

2. KAJIAN PUSTAKA

2.1. Kromium (Cr)

Salah satu logam yang termasuk dalam golongan transisi adalah kromium. Kata kromium berasal dari bahasa Yunani (= Chroma) yang berarti warna. Dalam struktur kimia, kromium dilambangkan dengan simbol “Cr”. Sebagai salah satu unsur logam berat, kromium mempunyai nomor atom (NA) 24 dan berat atom (BA) 51,996. Ion Cr pertama kali ditemukan oleh Vagueline pada tahun 1797. Satu tahun setelah unsur ini ditemukan, diperoleh cara untuk mendapatkan ion Cr [1].

Logam Cr murni tidak pernah ditemukan di alam. Logam ini ditemukan dalam bentuk persenyawaan padat atau mineral dengan unsur-unsur lainnya. Sebagai bahan mineral, Cr paling banyak ditemukan dalam bentuk *chromite* (FeO,Cr_2O_3). Kadang-kadang pada batuan mineral chromite juga ditemukan logam-logam Mg, Al, dan senyawa SiO_3. Logam-logam dan senyawa silikat tersebut dalam mineral *chromite* bukanlah merupakan penyusun pada chromite melainkan berperan sebagai pengotor (*impurities*) [1].

2.2. Sifat-sifat Kromium

Kromium mempunyai konfigurasi elektron $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, dan $3d^4$, sangat keras, mempunyai titik leleh dan didih tinggi di atas titik leleh dan titik didih unsur-unsur transisi deretan pertama lainnya. Bilangan oksidasi yang terpenting adalah +2, +3, dan + 6, disebut terpenting karena reaksi dan senyawa kromium yang sering ditemukan hanya menyangkut kromium dengan bilangan oksidasi +2, +3, dan +6. Bilangan oksidasi +2, +3, dan +6 adalah bilangan yang menyatakan sifat muatan spesi tersebut ketika terbentuk dari atom-atomnya yang netral. Jika di dalam keadaan murni melarut dengan lambat sekali dalam asam encer membentuk garam kromium (II) [9].

1) Kromium (+2)

Logam kromium biasanya melarut dalam asam klorida atau asam sulfat yang membentuk larutan $(Cr(H_2O)_6)^{2+}$ dengan warna larutan biru langit. Di dalam larutan air ion Cr^{2+} merupakan reduktor yang kuat dan mudah dioksidasi di udara menjadi senyawa Cr^{3+}. Ion Cr^{2+} dapat juga bereaksi dengan H^+ dan dengan air jika terdapat katalis berupa serbuk logam.

2) Kromium (+3)

Senyawa kromium 3^+ adalah ion yang paling stabil diantara kation logam transisi yang mempunyai bilangan oksidasi +3. Kompleks Cr^{3+} umumnya berwarna hijau dan dapat berupa kompleks anion atau kation. Larutan yang mengandung Cr^{3+} $(Cr(H_2O)_6)^{+3}$ berwarna ungu, apabila dipanaskan menjadi hijau.

3) Kromium (+6)

Kromium (VI) oksida (CrO_3) bersifat asam sehingga dapat bereaksi dengan basa membentuk kromat. Jika larutan ion kromat diasamkan akan dihasilkan ion dikromat yang berwarna jingga. Dalam larutan asam, ion kromat atau ion dikromat adalah oksidator kuat..

Sesuai dengan tingkat valensi yang dimilikinya ion-ion kromium yang telah membentuk senyawa mempunyai sifat yang yang berbeda-beda sesuai dengan tingkat ionitasnya. Senyawa yang terbentuk dari ion Cr^{2+} akan bersifat basa, ion Cr^{3+} bersifat ampoter, dan senyawa yang terbentuk dari ion Cr^{6+} bersifat asam [1)].

Cr^{3+} dapat mengendap dalam bentuk hidroksida. Kromium hidroksida ini tidak larut, kondisi optimal Cr^{3+} dicapai dalam air dengan pH antara 8,5 – 9,5. Kromium hidroksida ini melarut akan lebih tinggi apabila kondisi pH rendah atau asam. Cr^{6+} sulit mengendap, sehingga dalam penanganannya memerlukan zat pereduksi untuk mereduksi menjadi Cr^{3+} [1)].

Senyawa kromium umumnya dapat berbentuk padatan (kristal CrO_3, Cr_2O_3) larutan dan gas (uap dikromat). Kromium dalam larutan biasanya berbentuk trivalen (Cr^{3+}) dan ion heksavalen (Cr^{6+}). Dalam larutan yang bersifat basa dengan pH 8 sampai 10 terjadi pengendapan Cr dalam bentuk $Cr(OH)_3$. Sebenarnya kromium dalam bentuk ion trivalen tidak begitu berbahaya dibandingkan dengan bentuk heksavalen, akan tetapi apabila bertemu dengan oksidator dan kondisinya memungkinkan untuk Cr^{3+} tersebut akan berubah menjadi sama bahayanya dengan Cr^{6+} [8)].

2.3. Kromium Dalam Lingkungan

Pada umumnya logam-logam di alam ditemukan dalam bentuk persenyawaan dengan unsur lain, dan sangat jarang ditemukan dalam bentuk elemen tunggal, demikian juga halnya dengan logam kromium. Logam kromium dapat masuk ke dalam semua strata lingkungan, apakah itu pada strata perairan, tanah atau pun udara (lapisan atmosfir). Kromium yang masuk ke dalam strata lingkungan dapat datang dari bermacam-macam sumber. Sumber masuknya logam Cr ke dalam strata lingkungan yang umum dan diduga paling banyak adalah dari kegiatan perindustrian (pabrik semen, baterai, cat, industri pelapisan dengan Cr, pewarnaan, Pelapisan seng (galvanising Zn), dan fotografi), dan dari pembakaran serta mobilisasi bahan-bahan bakar [1)].

Senyawa kromium di dalam strata udara ditemukan dalam bentuk debu dan atau partikulat, dalam badan perairan Cr dapat masuk melalui dua cara, yaitu secara alamiah dan non alamiah. Masuknya Cr secara alamiah dapat terjadi disebabkan oleh beberapa faktor fisika, seperti erosi (pengikisan) yang terjadi pada batuan mineral. Masuknya Cr yang terjadi secara non alamiah lebih merupakan dampak atau efek dari aktivitas yang dilakukan manusia [1)].

2.4. Keracunan dan Dampak Kontaminasi Kromium

Adanya kromium dalam limbah cair menandakan telah terjadi pencemaran dari limbah industri, karena senyawa kromium murni tidak pernah terdapat di alam. Apabila senyawa kromium terdapat dalam jumlah besar , maka dapat menimbulkan keracunan akut dengan gejala mual, sakit perut, kurang kencing, dan koma. Apabila kontak dengan kulit, maka dapat menyebabkan dermatitis, dan kanker [3)].

Biasanya, senyawa kimia yang sangat beracun bagi organisme hidup adalah senyawa yang mempunyai bahan aktif dari logam berat. Sebagai logam Cr termasuk logam yang mempunyai daya racun tinggi. Daya racun yang dimiliki oleh logam Cr ditentukan oleh valensi ion-ionnya. Ion Cr^{6+} merupakan logam Cr yang paling banyak dipelajari sifat racunnya, bila dibandingkan dengan ion-ion Cr^{3+} dan Cr^{2+}. Sifat racun yang dibawa oleh logam ini juga dapat mengakibatkan terjadinya keracunan akut dan keracunan kronis [1)].

Daya racun yang dimiliki oleh bahan aktif kromium akan bekerja sebagai penghalang kerja enzim dalam proses fisiologi atau metabolisme tubuh, sehingga rangkaian metabolisme terputus. Ion Cr^{6+} dalam proses metabolisme tubuh akan menghambat kerja dari enzim *benzopiren hidroksilase*, akibatnya terjadi perubahan dalam pertumbuhan sel, sehingga sel-sel tumbuh secara liar atau dikenal dengan istilah kanker. Hal itulah yang menjadi dasar dari penggolongan Cr ke dalam kelompok logam yang bersifat *karsinogenik* [1)].

2.5. Senyawa Alkali

Nama alkali berasal dari bahasa Arab *al-qali* yang berarti abu. Nama ini diambil untuk mengingat nama Abu Musa Jabir Ibn Hayyan (700-778) yang sebelumnya telah berhasil memperoleh soda dari abu tumbuhan laut. Alkali merupakan unsur logam yang sangat reaktif. Golongan alkali terdapat pada golongan 1 atau IA sistem periodeik moderen. Golongan alkali mempunyai elektron valensi 1 yaitu dengan konfigurasi $1s^1$, jadi golongan unsur ini termasuk unsur blok s. Untuk mencapai konfigurasi oktet golongan alkali melepaskan elektron valensinya, membentuk ion bermuatan 1+. Hal ini

menunjukkan bahwa golongan alkali bersifat elektropositif dan merupakan reduktor kuat.

Logam Alkali membentuk basa kuat bila bereaksi dengan air. Apabila logam alkali makin reaktif, maka makin kuat pula sifat basanya yang terbentuk pada reaksi dengan air. Logam alkali juga bereaksi dengan halogen, belerang, hidrogen, dan oksigen bila dipanaskan [10)].

Ciri khas yang paling menonjol dari logam alkali adalah keaktifannya yang luar biasa besar. Mengapa kebanyakan orang tidak kenal baik rupa logam-logam yang sangat umum, natrium, kalium, dan kalsium, adalah karena logam-logam ini begitu aktif sehingga mereka tidak terdapat sebagai unsur, bila bersentuhan dengan udara atau air tak satu pun dari unsur-unsur IA terdapat didalam keadaan unsurnya. Semua unsur alkali terdapat dalam senyawaan alam sebagai ion unipositif [6)].

Menurut Alloy dalam Wahyuningtyas (2001), berbagai jenis senyawa alkali yang dapat digunakan untuk memisahkan kromium dari limbah cair adalah $Mg(OH)_2$, NaOH, NH_4OH, $NaHCO_3$, dan Na_2CO_3. Sedangkan menurut Anonim (1986) selain senyawa alkali tersebut di atas masih ada senyawa alkali lainnya yang juga dapat digunakan untuk memisahkan kromium khususnya kromium valensi 3 sebagai $Cr(OH)_3$ yang tidak larut diantaranya adalah, $Ca(OH)_2$, $MgCO_3$, dan MgO.

1) $Ca(OH)_2$ (Kalsium hidroksida)

Batu kapur (CaO) adalah senyawa unsur golongan alkali tanah yang terbanyak terdapat dalam kerak bumi. Kapur yang biasa juga disebut dengan kalsium oksida (CaO) adalah zat kimia industri yang menempati peringkat ke enam yang diproduksi di Amerika pada tahun 1987.

Pembakaran batu kapur untuk menghasilkan kapur, mungkin adalah reaksi kimia pertama yang dimanfaatkan oleh manusia. Proses pembuatan CaO adalah dengan menguraikan CaO sebagai bahan kimia utama pada suhu tinggi (± 900 ^{0}C) batu-batuan karbonat yang terdapat dalam alam di panaskan dalam tanur kapur, adapun reaksinya adalah sebagai berikut [6)] :

$$CaCO_3 \xrightarrow[\pm 900^0C]{\text{Panas}} CaO + CO_2$$

Oksida yang dihasilkan CaO disebut kapur tohor. Apabila kapur mentah ini dicampur dengan air akan bereaksi menghasilkan $Ca(OH)_2$ yang disebut *slaked lime* (kapur mati). Reaksi antara CaO dengan air akan menghasilkan gugus hidroksil yaitu $Ca(OH)_2$ yang bersifat basa, reaksi lengkapnya :

$$CaO\ (s) + H_2O \longrightarrow Ca\ (OH)_2\ (s)$$

CaO adalah senyawa alkali yang paling murah. CaO digunakan untuk mengatur pH pada oksidasi biologis limbah dan untuk menghilangkan SO_2 dan H_2S dari gas cerobong pembangkit listrik yang menggunakan bahan bakar fosil dan peleburan metalurgi [9)].

Selain itu karena afinitasnya yang luar biasa terhadap air, CaO digunakan untuk mendehidrasi (menghilangkan air) cairan seperti etil alkohol dan untuk mengeringkan gas. Kapur juga merupakan sumber ion hidroksida yang paling murah bagi industri, $Ca(OH)_2$ yang terbentuk oleh reaksi kapur dengan air. Kalsium oksida juga digunakan untuk mengatur pH limbah asam dari pabrik kertas dan instalasi pengolahan air limbah, dan untuk menghilangkan ion fosfat dari air limbah [6)].

Reaksi kimia yang terjadi dalam air limbah yang mengandung Cr^{3+} ditambah (bereaksi) dengan hidroksida Ca, maka krom tersebut akan terendap sebagai $Cr(OH)_3$.

Reaksi : $Cr^{3+} + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow Cr(OH)_3 + 3Ca$

Pemilihan bahan-bahan alkali yang akan digunakan dalam proses pengolahan limbah cair untuk mengatur pH, tergantung pada biaya relatifnya, faktor kebasaannya serta sifat endapan yang dihasilkan. Keuntungan menggunakan kapur adalah harganya yang relatif lebih murah dibandingkan dengan senyawa alkali yang lain. Sedangkan kekurangannya adalah bahwa penggunaannya menimbulkan masalah pembuangan endapan yang sulit. Karena itu dalam banyak hal apabila soda abu/api yang lebih mahal, lebih disukai daripada kapur. Apabila kapur yang digunakan maka kapur tersebut harus dimatikan dengan semestinya dan diterapkan sebagai endapan.

Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Litbang Departemen Perindustrian bahwa penggunaan senyawa alkali kapur dapat memisahkan krom valensi 3 dari limbah cair industri Pelapisan seng (galvanising Zn) sebesar 97 % pada pH 8,8 dan 99,9 % pada pH 12,2.

2) NaOH (Natrium hidroksida)

Dalam dunia perdagangan NaOH disebut soda kaustik. Senyawa soda kaustik (NaOH) ini sangat reaktif dan banyak digunakan pada; industri sabun, tekstil, industri pulp dan kertas, industri petrokimia dan minyak bumi, serta pembentukan senyawa natrium lain.

NaOH merupakan basa kuat yang paling luas digunakan. NaOH dibuat dalam jumlah besar dengan cara elektrolisis larutan garam dapur (*brine*) Natrium klorida (NaCl). Proses ini

merupakan sumber larutan hidroksida pekat yang paling murah untuk ilmu kimia [13]. Secara teknologi, soda kaustik dapat dibuat dengan dua cara :

a. Proses kapur soda

Cara untuk membuat NaOH ialah dari karbonatnya, dimana lumpur $Ca(OH)_{2\ (p)}$ direaksikan dengan $Na_2CO_{3\ (aq)}$; $Ca(OH)_{2\ (p)}$ diubah menjadi $CaCO_{3\ (p)}$ yang tidak larut, dan dihasilkan larutan NaOH. Adapun reaksi kimianya adalah [11] :

$$Ca(OH)_{2\ (p)} + Na_2CO_{3\ (aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3\ (p)} + 2NaOH_{(aq)}$$

Dalam bentuk ion, reaksinya adalah :

$$Ca(OH)_{2\ (p)} + Ca_3^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3\ (p)} + 2OH^-$$

Proses ini jarang digunakan karena terbentuk $CaCO_3$ yang berupa gas yang mengganggu hasil utama dan biayanya mahal bagi negara yang tidak mempunyai tambang soda ash (Na_2CO_3).

b. Proses elektrolisis

Proses ini adalah proses pemecahan suatu senyawa menjadi ion-ionnya dengan menggunakan arus listrik searah (DC). Proses ini menggunakan bahan baku garam (NaCl) yang sebelumnya telah dimurnikan dalam unit *brine*. Dengan adanya arus DC maka NaCl akan terurai menjadi Na^+ dan Cl^-. Reaksi kimia untuk membuat NaOH dengan proses elektrolisis adalah [11]:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{elektrolisis}} Cl_2 + 2NaOH + H_2$$

NaOH adalah basa atau zat yang rumusnya atas logam dengan gugus hidroksida (gugus OH^-). Gugus OH^- merupakan gugus bervalensi satu, maka banyaknya gugus OH^- sesuai dengan valensi logamnya. Pembentukan basa NaOH terjadi karena reaksi antara logam alkali (logam yang sangat reaktif) dengan air.

$$2\ Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

Reaksi kimia yang terjadi dalam air limbah yang mengandung Cr^{3+} ditambah (bereaksi) dengan hidroksida Na, maka krom tersebut akan terendap sebagai $Cr(OH)_3$.

Reaksi : $Cr^{3+} + 2NaOH \longrightarrow Cr(OH)_3 + 2Na$

Sifat-sifat basa ini adalah; rasanya pahit, dipegang dengan jari terasa licin, mengubah lakmus merah menjadi biru, dapat bereaksi dengan asam yang membentuk garam dan, mudah larut dalam air. NaOH merupakan basa karena sebagai zat yang bila dilarutkan dalam air, mengalami disosiasi dengan pembentuk ion-ion hidroksil (OH^-) sebagai satu-satunya ion negatif. Hidroksida-hidroksida logam yang larut, seperti NaOH hampir sempurna berdisosiasi dalam larutan air yang encer: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ [6].

3) $NaHCO_3$ (Natrium bikarbonat)

$NaHCO_3$ pada dunia perdagangan disebut sebagai soda api. Senyawa ini bila dibakar akan mengeluarkan gas CO_2.

Reaksi : $NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Reaksi kimia yang terjadi dalam air limbah yang mengandung Cr^{3+} ditambah (bereaksi) dengan hidroksida $NaHCO_3$, maka krom tersebut akan terendap sebagai $Cr(OH)_3$.

Reaksi : $Cr^{3+} + 2NaHCO_3 \longrightarrow Cr(OH)_3 + 2Na + CO_2$

$NaHCO_3$ proses pembuatannya sama dengan proses pembuatan natrium karbonat (Na_2CO_3) yaitu melalui proses solvay.Natrium bikarbonat merupakan garam yang dapat digunakan untuk pengolahan limbah, karena bahan ini sifatnya basa yang dapat menaikkan pH untuk mengendapkan dan memisahkan logam-logam berat dalam limbah cair, selain itu natrium bikarbonat sifatnya tidak beracun dan lumpur yang dihasilkanpun relatif lebih sedikit jika dibandingkan dengan pemakaian kapur.

3. METODE PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

1) Alat

a. Alat proses terdiri dari ; *jar-test* unit, gelas Ukuran 1000 ml, gelas beker 200 ml, pH meter, pipet tetes, dan jam.
b. Alat pembantu proses terdiri dari ; jerigen, gelas ukur, timbangan analitik, botol polietilen tertutup, pipet ukur, dan botol sampel.

2) Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

a. Limbah cair mengandung kromium berupa larutan hasil proses yang diambil dari unit pengolahan air limbah penyamakan kulit PT. Trimulyo Kencana Mas Semarang.

b. Senyawa alkali $Ca(OH)_2$
c. Senyawa alkali NaOH
d. Aquades

3.2. Prosedur Penelitian

1) Menentukan titik pengambilan sampel
2) Teknik pengambilan sampel :
   a. Sampel diambil dari titik pengambilan sampel yaitu limbah cair penyamakan kulit pada bak penampungan setelah proses penyamakan kulit.
   b. Alat pengambil sampel yaitu jirigen plastik 20 liter 2 buah
   c. Sebelum digunakan untuk mengambil sampel, jirigen untuk sampel dibilas dengan air sampel sebanyak 3 kali.

3.3. Tahap Preparasi Limbah

1) Limbah cair yang berupa larutan sisa dari unit proses pelapisan seng, disaring menggunakan kertas saring teknis untuk menghilangkan kotoran yang ada dalam limbah
2) Filtrat yang diperoleh dimasukkan ke dalam jerigen dan digunakan sebagai sampel limbah cair.
3) Untuk mengetahui konsentrasi kromium dilakukan analisis sampel di laboratorium Bapedalda Kota Semarang.

3.4. Uji Pendahuluan

Untuk melaksanakan penelitian dengan *jar-test*, maka sebelumnya dilakukan uji pendahuluan (pra penelitian) yang dimaksudkan untuk mencari dosis optimal berbagai senyawa alkali $Ca(OH)_2$ dan NaOH yang digunakan untuk menentukan pH yang diinginkan yaitu: (pH 8, 9, 10, 11, 12)

1) Membuat konsentrasi larutan 10 %. (100.000 mg/lt untuk aplikasi di lapangan)
   a. Timbang senyawa alkali ($Ca(OH)_2$ dan NaOH,) masing-masing 100 gram, dengan timbangan analitik/digital.
   b. Larutkan dalam air hingga mencapai volume 1000 ml dan diaduk sampai homogen.
2) Menentukan dosis optimal pH berbagai senyawa alkali
   a. Ambil sampel limbah cair industri pelapisan seng (galanising Zn) dengan jirigen plastik 10 liter.
   b. Periksa pH limbah cair tersebut.
   c. Masukkan kedalam 5 buah baker glass sampel limbah cair industri pelapisan seng (galanising Zn)sebanyak 500 ml
   d. Tambahkan senyawa alkali $Ca(OH)_2$ ke dalam baker glass sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan putaran searah jarum jam dan periksa pH-nya dengan pH meter sampai mendapatkan pH 8 yang diinginkan .
   e. Lakukan cara point d pada baker glass 2, 3, 4, dan 5 untuk mendapatkan pH 9, 10, 11, dan 12.
   f. Catat berapa dosis senyawa alkali $Ca(OH)_2$ yang digunakan untuk mendapatkan pH 8.
   g. Lakukan cara point c s/d f untuk mendapatkan dosis optimal pH 8, 9, 10, 11, dan 12 untuk senyawa NaOH.

Setelah dilakukan uji pendahuluan, maka akan didapatkan dosis optimal pH berbagai senyawa alkali sesuai dengan yang diinginkan yaitu pH 8, 9, 10, 11, dan 12. Dengan diketahuinya dosis optimum pH tiap senyawa alkali, maka dosis tersebut digunakan sebagai pendekatan untuk penelitian selanjutnya.

3.5. Tahap Penelitian Penggunaan $Ca(OH)_2$ dan NaOH, Sebagai Pengatur pH Limbah untuk Pemisahan Kromium

1) Ambil sebanyak 500 ml limbah cair menggunakan gelas ukur, dimasukkan dalam gelas beker 1000 ml.
2) Gelas beker ditempatkan pada *jar-test*
3) *Jar-test* dihidupkan dengan menekan tombol power on dengan kecepatan pengadukan 100 rpm untuk pengadukan cepat selama 1 menit.
4) Ke dalam limbah cair tersebut ditambahkan $Ca(OH)_2$ secara perlahan sedikit demi sedikit sehingga pH limbah menjadi pH 8. Setelah pH yang diinginkan tercapai, dilakukan pengadukan lambat dengan kecepatan pengadukan 50 rpm selama 20 menit
5) Setelah selesai, gelas baker diambil dari *jar-test* dan didiamkan selama 24 jam sehingga diperoleh endapan kromium hidroksida dan *supernatan*. Kemudian kromium hidroksida dipisahkan dari supernatan.
6) Diambil 10 ml supernatan yang diperoleh menggunakan pipet ukur, dimasukkan kedalam botol sampel untuk dianalisis konsentrasi kromium di Laboratorium.
7) Dengan cara yang sama dilakukan pengaturan pH pada kondisi pH 9, 10, 11, dan pH 12. Percobaan dilakukan dengan perulangan sebanyak 4 kali pada masing-masing senyawa alkali $Ca(OH)_2$ dan NaOH.

Dari hasil analisis konsentrasi kromium dalam *supernatan* limbah maka dapat dihitung efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair. Efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair dapat ditentukan dengan rumus sebagai berikut :

$$Ef = \frac{Co - Cs}{Co} x\,100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

dimana :
Ef : Efesiensi pemisahan kromium
Co : Konsentrasi kromium dalam limbah awal
Cs : Konsentrasi kromium dalam supernatan (setelah penambahan senyawa alkali)

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 1. Hasil analisis konsentrasi kromium dan ph limbah cair penyamakan kulit

No	Parameter	Konst Awal 1	Konst Awal 2	Konst Awal 3	Konst Rata-rata
1.	Kromium (mg/l)	49,763	50,249	49,145	49,575
2.	pH	3,4	3,4	3,4	3,4

Dari tabel 1 tersebut di atas menunjukan bahwa konsentrasi kromium dalam sampel limbah cair penyamakan kulit sebelum dilakukan pengolahan sebesar 49,575 mg/l. Dengan demikian berarti kadar krom tersebut masih terlalu tinggi untuk dibuang langsung ke lingkungan (badan air). Kondisi seperti ini mengharuskan pihak perusahaan untuk mengolah terlebih dahulu limbah cairnya agar tidak mencemari lingkungan.

Berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 51/MENLH/10/1995 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri, menyebutkan bahwa batas maksimal konsentrasi kromium total untuk jenis penyamakan kulit adalah 2,0 mg/l. Mengingat kromium (Cr) sebagai unsur logam berat dan dikategorikan sebagai limbah B3 dalam limbah cair, maka perlu dilakukan pengolahan terhadap limbah cair ini sampai konsentrasinya di bawah batas yang diijinkan untuk dibuang ke lingkungan.

Salah satu metode pengolahan yang dapat diterapkan terhadap limbah cair yang mengandung kromium adalah dengan metode kimia yaitu dengan menambahkan senyawa alkali untuk menaikkan pH larutan, sehingga kromium dapat diendapkan dalam bentuk $Cr(OH)_3$. Selain itu dapat menurunkan konsentrasi kromium dalam limbah cair Pelapisan seng (Galvanising Zn) sekecil mungkin, sampai dibawah baku mutu limbah yang diijinkan.

4.1. Hasil Penelitian Menggunakan Berbagai Senyawa Alkali

Senyawa alkali yang digunakan dalam penelitian ini adalah $Ca(OH)_2$, dan NaOH, yang berfungsi untuk menaikkan pH dan mengendapkan kromium dalam limbah cair Pelapisan seng (Galvanising Zn). Dalam penelitian ini pH limbah cair dikondisikan pada variasi pH 8, 9, 10, 11, dan 12 untuk masing-masing senyawa alkali.

Setelah dilakukan penambahan berbagai senyawa alkali terhadap sampel limbah dengan berbagai variasi pH, dilakukan proses *jar-test* dengan pengadukan cepat selama 100 rpm (putaran per menit) selama 1 menit, dan dilanjutkan dengan pengadukan lambat 50 rpm selama 20 menit. Selanjutnya diendapkan selama 24 jam. Adapun hasil penelitian setelah dilakukan penambahan berbagai senyawa alkali [$Ca(OH)_2$, NaOH, dan $NaHCO_3$] dengan berbagai variasi pH terhadap konsentrasi krom total dalam *supernatan* limbah cair proses penyamakan kulit, selengkapnya dapat dilihat pada pembahasan.

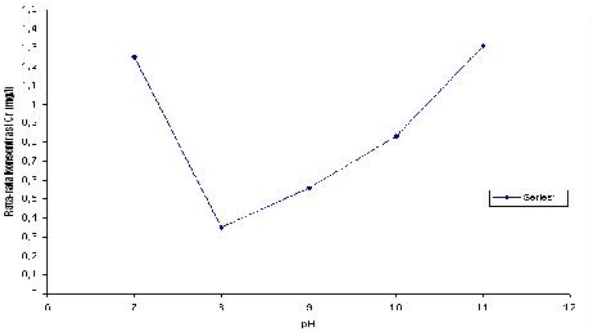
4.2. Penggunaan Senyawa Alkali $Ca(OH)_2$

Sampel limbah cair sebanyak 500 ml dimasukkan ke dalam gelas beker 1000 ml, selanjutnya dilakukan penambahan senyawa alkali $Ca(OH)_2$ 10 % sedikit demi sedikit sampai dicapai pH yang diinginkan (pH 8, 9, 10, 11, dan 12), setelah pH yang diinginkan tercapai langkah berikutnya dilakukan pengadukan cepat (proses koagulasi) dan pengadukan lambat (proses flokulasi) menggunakan alat jar-test. Setelah pengadukan selesai, perlakuan berikutnya terhadap sampel adalah proses pengendapan selama 24 jam sehingga dihasilkan endapan dalam bentuk $Cr(OH)_3$.

Untuk mengetahui berapa konsentrasi kromium total yang dapat disisihkan (endapkan) menggunakan larutan $Ca(OH)_2$ maka, dilakukan analisis kromium dalam supernatan (larutan bening). Adapun hasil analisis laboratorium setelah penambahan larutan $Ca(OH)_2$ selengkapnya dapat dilihat pada tabel 2 berikut:

Tabel 2. Hasil analisis konsentrasi kromium total dalam supernatan setelah penambahan senyawa alkali $Ca(OH)_2$ 10 %

No	pH	(R) 1	(R) 2	(R) 3	(R) 4	Konst. Cr (mg/l)
1	7	1,192	1,308	1,205	1,296	1,250
2	8	0,325	0,392	0,426	0,291	0,358
3	9	0,675	0,442	0,538	0,579	0,558
4	10	0,942	0,725	1,017	0,650	0,833
5	11	1,008	1,608	1,351	1,265	1,308

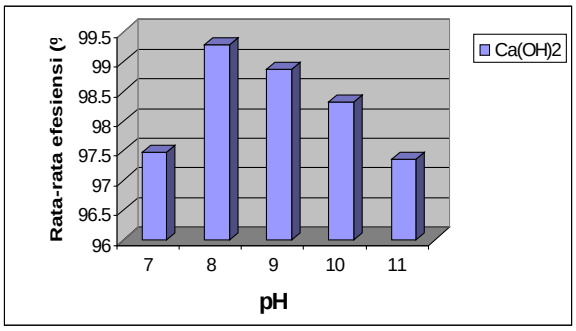


Gambar 1. Grafik konsentrasi kromium dalam *supernatan*

Selanjutnya untuk mengetahui berapa efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair setelah penambahan senyawa alkali $Ca(OH)_2$, maka dapat dihitung efesiensi pemisahan kromnya berdasarkan data analisis konsentrasi kromium dalam *supernatan* seperti yang telah disajikan pada tabel 2. Untuk lebih jelasnya hasil perhitungan efesiensi pemisahan kromium total dari limbah cair dapat dilihat pada tabel 3 berikut:

Tabel 3. Efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair proses penyamakan kulit setelah penambahan $Ca(OH)_2$ 10 %

No	pH	(R) 1	(R) 2	(R) 3	(R) 4	Ef Cr (%)
1	7	97,59	97,36	97,57	97,39	97,48
2	8	99,34	99,21	99,14	99,41	99,28
3	9	98,64	99,11	98,91	98,83	98,87
4	10	98,10	98,54	97,95	98,69	98,32
5	11	97,97	97,76	97,27	97,44	97,36



Gambar 2. Grafik efesiensi pemisahan kromium menggunakan $Ca(OH)_2$

Larutan kapur [$Ca(OH)_2$] yang digunakan dalam penelitian ini adalah dengan konsentrasi 10 %. Dari hasil penelitian didapatkan data bahwa dosis optimal larutan kapur untuk menaikkan/mengatur pH limbah cair dari pH 3,4 menjadi pH 7 – pH 11 seperti pada tabel 1. Dari tabel 3 dapat diketahui bahwa pH optimal larutan $Ca(OH)_2$ untuk mengendapkan kromium dalam bentuk $Cr(OH)_3$ adalah pada pH 8, dengan efesiensi rata-rata pemisahan kromium total mencapai 99,28%, sehingga konsentrasi kromium total dalam limbah cair awal sebesar 49,575 mg/l berkurang menjadi 0,358 mg/l.

Berdasarkan grafik 2. menunjukkan bahwa pada kondisi pH 7 sudah terlihat terjadinya peningkatan efesiensi pemisahan kromium, yaitu sebesar 97,48 %, tetapi setelah sampai pada pH 9 dan pH 10 efesiensi pemisahan kromium cendrung tetap (98,87 % dan 98,32 %). Namun setelah pada pH 11 efesiensi pemisahan kromium terus menurun menjadi 97,36 %. Limbah cair dari proses penyamakan kulit sebagian besar mengandung kromium valensi 3, karena senyawa krom yang dapat menyamak adalah krom valensi 3, sedangkan krom valensi 6 dapat dipakai dengan jalan mereduksi terlebih dahulu sehingga menjadi krom valensi 3. Kromium ini harus dipisahkan dari limbah cair karena dikhawatirkan akan berubah menjadi kromium valensi 6 yang lebih berbahaya.

Cara pemisahan kromium valensi 3 yang ada dalam limbah cair dilakukan dengan jalan mengendapkan zat tersebut sebagai $Cr(OH)_3$. Salah satu zat atau bahan kimia yang digunakan untuk mengendapkan logam krom ini adalah larutan kapur [$Ca(OH)_2$]. Dimana larutan kapur yang digunakan berfungsi untuk menaikkan pH limbah cair dan mengendapkan kromium dalam bentuk $Cr(OH)_3$. Penambahan $Ca(OH)_2$ sebagai pengatur pH limbah cair menyebabkan kromium yang semula terlarut dalam limbah cair menjadi tidak larut, dan mengakibatkan terjadinya pengendapan kromium dalam bentuk $Cr(OH)_3$, setelah dilakukan pengadukan & pengendapan.

Menurut Kenneth H. Lanoutte (1977) dalam *Heavy Metal Removal* (Anonim, 1986) menyatakan, bahwa $Cr(OH)_3$ akan mengendap sempurna pada kondisi optimum pH 7,5 – 8,0. Namun apabila di dalam larutan terdapat unsur-unsur lain, maka kemungkinan kondisi optimum pH untuk pengendapan akan berubah atau proses pengendapan akan terganggu [7)]. Sedangkan menurut hasil penelitian yang pernah dilakukan oleh BPPI [12)], melaporkan bahwa penggunaan larutan $Ca(OH)_2$ sebagai pengatur pH didapatkan data bahwa proses pengendapan $Cr(OH)_3$ paling efektif terbentuk pada pH 8,5 – 9,5, dimana pada pH tersebut kelarutan kromium paling rendah, meskipun pemisahan $Cr(OH)_3$ yang terbaik sebetulnya terjadi pada pH 12 dengan persentase efesiensi pemisahan 99,9 %. Kondisi seperti ini disebabkan oleh beberapa faktor, misalnya konsentrasi larutan yang digunakan rendah, proses pengadukannya tidak sempurna, dan terdapat unsur-unsur lain dalam limbah cair.

Kondisi optimal penurunan (pemisahan) kromium total dari limbah cair menggunakan larutan $Ca(OH)_2$ dapat dicapai pada pH 8, sebab pada pH 8 kromium yang semula terlarut dalam limbah cair sudah dapat berikatan dengan ion hidroksil (OH^-) secara maksimal. Namun setelah peningkatan pH dari pH 10 sampai pH 11 menyebabkan ion hidroksil (OH^-)menjadi lebih banyak, sehingga kromium hidroksida melarut kembali.

Penggunaan larutan $Ca(OH)_2$ dalam proses pengolahan limbah cair kromium mempunyai kelebihan jika ditinjau dari aspek teknis, yaitu mampu memisahkan kromium total dalam limbah cair cukup tinggi (99,28 %), dan jika ditinjau dari aspek ekonomi lebih ekonomis dibandingkan senyawa alkali yang lain karena mudah didapatkan dipasaran dan harganya yang relatif murah (Rp.600,-/kg), namun mempunyai kekurangan dalam hal endapan (*precipitate*) yang dihasilkan cukup banyak. Dari hasil pengamatan selama penelitian endapan yang dihasilkan 40% - 50% dari larutan (rata-rata 450 l/M^3 hasil pengukuran dengan gelas ukur), jadi akan menimbulkan masalah apabila endapan ini tidak diolah lebih lanjut.

4.3. Penggunaan NaOH (Natrium Hidroksida)

Perlakuan terhadap sampel limbah cair ini sama dengan sampel $Ca(OH)_2$ yaitu dengan penambahan konsentrasi larutan senyawa alkali NaOH 10 % sedikit demi sedikit sampai dicapai pH yang diinginkan (pH 8, 9, 10, 11, dan 12), setelah pH yang diinginkan tercapai langkah berikutnya dilakukan pengadukan cepat (proses koagulasi) dan pengadukan lambat (proses flokulasi) menggunakan alat jar-test. Setelah pengadukan selesai, perlakuan berikutnya terhadap sampel adalah proses pengendapan selama 24 jam sehingga dihasilkan endapan dalam bentuk $Cr(OH)_3$.

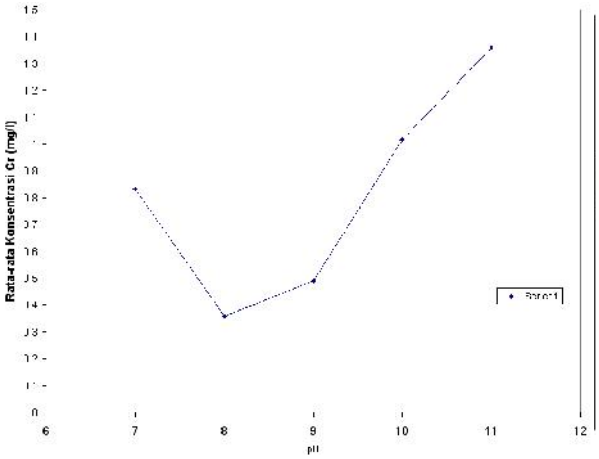
Tabel 3. Efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair proses penyamakan kulit setelah penambahan NaOH 10 %

No	pH	(R) 1	(R) 2	(R) 3	(R) 4	Konst. Cr (mg/l)
1	7	0,742	1,025	1,039	0,728	0,883
2	8	0,275	0,442	0,318	0,399	0,358
3	9	0,675	0,308	0,438	0,545	0,491
4	10	1,258	0,775	1,082	0,951	1,016
5	11	1,642	1,075	1,075	1,473	1,246

Untuk mengetahui berapa konsentrasi kromium total yang dapat disisihkan (endapkan) menggunakan larutan NaOH maka, dilakukan analisis kromium dalam supernatan (larutan bening). Adapun hasil analisis laboratorium setelah penambahan larutan NaoH selengkapnya dapat dilihat pada tabel 4 berikut :

Tabel 4. Hasil analisis konsentrasi kromium total dalam supernatan setelah penambahan senyawa alkali NaOH 10 %

No	pH	(R) 1	(R) 2	(R) 3	(R) 4	Ef Cr(%)
1	7	98,50	97,93	97,90	98,53	**98,22**
2	8	99,44	99,11	99,35	99,19	**99,28**
3	9	98,64	99,38	99,11	98,90	**99,00**
4	10	97,46	98,44	97,82	98,08	**97,95**
5	11	96,69	97,83	97,03	97,49	**97,26**

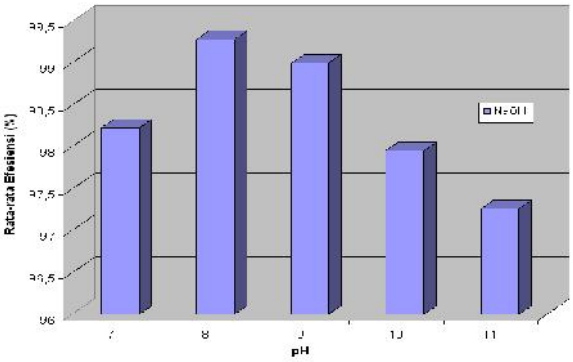


Gambar 3. Grafik konsentrasi kromium dalam *supernatan* setelah penambahan senyawa alkali NaOH

Untuk mengetahui berapa efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair setelah penambahan senyawa alkali NaOH, maka dapat dihitung dengan rumus 1. Berdasarkan data analisis konsentrasi kromium dalam *supernatan* seperti yang telah disajikan pada tabel 4. Untuk lebih jelasnya hasil perhitungan efesiensi pemisahan kromium total dari limbah cair dapat dilihat pada tabel 5 berikut :

Tabel 5. Efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair proses penyamakan kulit setelah penambahan NaOH 10 **%**

No	pH	(R) 1	(R) 2	(R) 3	(R) 4	Konst.r (mg/l)
1	7	1,292	1,675	1,826	1,141	1,483
2	8	0,707	0,775	0,418	1,065	0,741
3	9	0,858	0,658	0,591	0,925	0,758
4	10	1,058	1,275	1,364	0,969	1,166
5	11	1,641	1,375	1,570	1,446	1,508



Gambar 4. Grafik efesiensi penurunan kromium dari limbah cair setelah penambahan senyawa alkali NaOH

Larutan NaOH yang digunakan dalam penelitian ini sama dengan larutan $Ca(OH)_2$ yaitu 10 %. Dari hasil penelitian didapatkan dosis optimal larutan NaOH sebagai pengatur pH limbah dari pH 3,4 menjadi pH 7 adalah sebanyak 32 ml, pH 8 = 45 ml, pH 9 = 54 ml, pH 10 = 66 ml, dan pH 11 sebanyak 80 ml. Data ini menunjukkan berarti penggunaan dosis larutan senyawa alkali NaOH lebih kecil dibandingkan dengan dosis larutan $Ca(OH)_2$. Kondisi ini dapat dimengerti karena NaOH merupakan basa yang lebih kuat jika dibandingkan dengan $Ca(OH)_2$.

Berdasarkan hasil penelitian penggunaan NaOH didapatkan data bahwa pH optimal untuk mengendapkan kromium dalam bentuk $Cr(OH)_3$ adalah pada pH 8. pH ini sama dengan pH terbesar pada penambahan $Ca(OH)_2$, demikian juga dengan efesiensi rata-rata pemisahan kromium totalnya yaitu 99,28 %. Namun terjadi perbedaan pada dosis larutan yang digunakan, dimana penggunaan dosis NaOH lebih kecil/sedikit (hanya 45 ml) sedang dosis $Ca(OH)_2$ sebanyak 64 ml (beda 19 ml).

Pada gambar 4. dari grafik terlihat jelas bahwa terjadi peningkatan efesiensi pemisahan kromium mulai pada pH 7 sebesar 98,22 %, sampai pH 8 sebesar 99,28 %. Namun setelah pH 9 efesiensi pemisahan kromium mulai menurun sampai pH 11 sebesar 97,26 %. Kondisi seperti ini dapat dijelaskan karena pada pH 8 kromium yang semula terlarut dalam limbah cair sudah dapat berikatan dengan ion hidroksil (OH^-) secara maksimal, dan sebaliknya pada pH 9 sampai pH 11 mengakibatkan ion hidroksil menjadi lebih banyak, sehingga $Cr(OH)_3$ melarut kembali membentuk ion tetrahidroksokromat (III) [$Cr(OH)_4^-$].

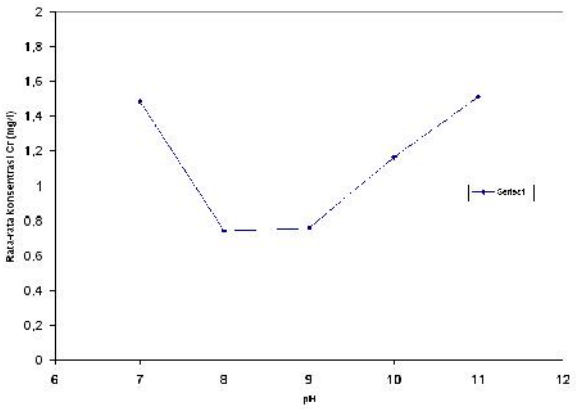
Penambahan larutan NaOH dalam limbah cair dimaksudkan untuk mengatur pH limbah cair, sehingga dapat mengakibatkan kromium yang sebelumnya terlarut dalam limbah cair menjadi tidak larut lagi, dan akhirnya mengendap dalam bentuk $Cr(OH)_3$. Menurut Benefield, Larry D, (1982) dalam *Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment,* menyebutkan bahwa senyawa alkali NaOH dapat digunakan dalam pengolahan limbah cair untuk menghilangkan kromium (*chromium removal*) dengan metode pertukaran ion *(ion exchange*) pada range pH 4,5 – pH 5,0, dimana larutan NaOH digunakan sebagai resin.

Walaupun tidak disebutkan berapa pH optimal penambahan senyawa alkali NaOH untuk mengendapkan kromium dalam bentuk $Cr(OH)_3$, namun secara umum dalam penelitian ini pH optimal yang dijadikan acuan adalah pada range pH 7,5 – pH 10. Karena pada pH 7,5 – 10 ini kelarutan kromium dalam limbah cair sudah sangat kecil (minimum) dan mendekati 0 (nol) pada pH 8,5 – pH 9,0 (Benefield, Larry D, 1982).

Berdasarkan hasil pengamatan dan pengukuran yang telah dilakukan dalam penelitian ini, kelebihan senyawa alkali NaOH jika dibandingkan dengan Ca(OH) dalam proses pengolahan limbah cair kromium adalah endapan (*precipitate*) yang dihasilkan lebih sedikit (rata-rata 250 ml/l berdasarkan hasil pengukuran dengan gelas ukur) karena konsentrasi NaOH yang digunakan juga sedikit, hal ini dapat dimengerti karena NaOH adalah basa kuat, namun mempunyai kekurangan memerlukan waktu yang lama (rata-rata 8,5 jam berdasarkan hasil pengamatan) untuk proses pengendapan dan harganya relatif lebih mahal (Rp.3.500,-/kg atau 5 – 6 kali lipat harga kapur).

4.4. Penggunaan $NaHCO_3$ (Natrium Bikarbonat)

Untuk mengetahui berapa konsentrasi kromium total yang dapat disisihkan (diendapkan) menggunakan larutan $NaHCO_3$ maka, dilakukan analisis kromium dalam supernatan (larutan bening). Adapun hasil analisis laboratorium setelah penambahan larutan $NaHCO_3$ dapat dilihat pada grafik 5 berikut :

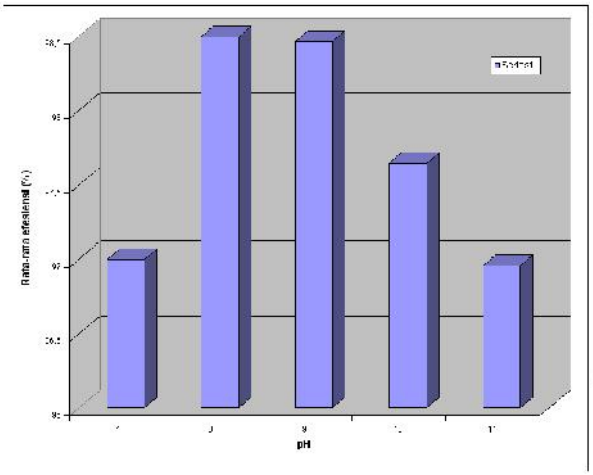


Gambar 5. Grafik konsentrasi kromium dalam *supernatan* Setelah penambahan senyawa alkali $NaHCO_3$

Selanjutnya untuk mengetahui berapa efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair setelah penambahan senyawa alkali $NaHCO_3$, maka dapat dihitung dengan rumus 1 berdasarkan data analisis konsentrasi kromium dalam *supernatan* seperti yang disajikan pada grafik 5. Untuk lebih jelasnya hasil perhitungan efesiensi pemisahan kromium total dari limbah cair dapat dilihat pada tabel 7 berikut:

Tabel 7. Efesiensi pemisahan kromium dari limbah cair proses penyamakan kulit setelah penambahan $NaHCO_3$ 10 %

No	pH	(R) 1	(R) 2	(R) 3	(R) 4	Ef (%)
1	7	97,40	96,62	96,32	97,70	97,00
2	8	98,57	98,44	99,16	97,85	98,50
3	9	98,27	98,67	98,81	98,13	98,47
4	10	97,86	97,43	97,25	98,04	97,65
5	11	96,69	97,23	97,83	97,08	96,96



Gambar 6. Grafik efesiensi penurunan kromium dari limbah cair setelah penambahan senyawa alkali $NaHCO_3$

Sama halnya dengan senyawa alkali $Ca(OH)_2$, dan NaOH, larutan $NaHCO_3$ yang digunakan dalam penelitian adalah dengan konsentrasi 10 %. Dari penelitian didapatkan hasil bahwa dosis optimal larutan $NaHCO_3$ untuk manaikkan pH limbah dari pH 3,4 menjadi pH 7 – pH 11 dapat dilihat kembali pada pada tabel 1 .

Berdasarkan hasil penelitian, dengan demikian berarti dosis larutan $NaHCO_3$ yang digunakan lebih tinggi/banyak dibandingkan dengan dosis larutan $Ca(OH)_2$, dan NaOH. Hal ini disebabkan senyawa alkali $NaHCO_3$ adalah basa lemah, sehingga diperlukan dosis yang tinggi untuk menaikkan pH limbah cair. Penambahan senyawa alkali $NaHCO_3$ dalam pengolahan limbah cair kromium berfungsi untuk mengendapkan kromium dalam bentuk kromium hidroksida ($Cr(OH)_3$).

Pada gambar 6 dapat diketahui bahwa pada kondisi pH 7 mulai terjadi peningkatan efesiensi pemisahan kromium sebesar 97 % (lebih kecil dibanding $Ca(OH)_2$, dan NaOH), dan cendrung tetap pada pH 8 dan pH 9 dengan efesiensi pemisahan kromium total sebesar 98,47 % dan 98,50 %, selanjutnya terus mengalami penurunan pada pH 10 dan pH 11 efesiensi pemisahan kromium menjadi 97,65 % dan 96,96 %. Berdasarkan analisa data di atas, maka dapat diketahui bahwa kondisi pH optimum pemisahan kromium total dari limbah cair menggunakan senyawa alkali $NaHCO_2$ dapat dicapai pada pH 8.

Dari pustaka dinyatakan bahwa $NaHCO_3$ adalah salah satu senyawa alkali yang dapat digunakan untuk pengolahan limbah cair yang mengandung kromium, sebab $NaHCO_3$ adalah senyawa alkali yang bersifat basa dan mempunyai kemampuan untuk menaikkan pH limbah cair kromium yang umumnya bersifat asam. Dengan penambahan $NaHCO_3$ dalam limbah cair akan mengakibatkan kromium dapat diendapkan dalam bentuk $Cr(OH)_3$.

Walaupun senyawa alkali $NaHCO_3$ dapat digunakan untuk pengolahan limbah cair dan mempunyai efesiensi penurunan (pemisahan) kromium yang cukup tinggi (98,50 %), namun pemakaian dosis larutannya terlalu tinggi / banyak (50 % – 60 %), dan jika ditinjau dari aspek ekonomis tidak menguntungkan karena memerlukan biaya yang relatif tinggi untuk pengadaannya.

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka didapat data bahwa konsentrasi kromium total pada limbah cair hasil pengolahan dengan menggunakan berbagai senyawa alkali [$Ca(OH)_2$, NaOH, dan $NaHCO_3$] dengan berbagai variasi pH sudah memenuhi baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri penyamakan kulit sesuai dengan keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.51/MENLH/10/1995, yaitu di bawah 2,0 mg/l.

Selain penggunaan senyawa alkali yang berfungsi sebagai pengatur pH dan untuk mengendapkan kromium dalam bentuk $Cr(OH)_3$ yang dianggap sebagai faktor yang paling dominan dalam penurunan konsentrasi kromium (Cr), ada foktor lain yang juga mempunyai pengaruh dalam proses penurunan konsentrasi kromium. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi tersebut diantaranya :

1. Bahan (senyawa alkali) yang digunakan.

   Senyawa alkali yang digunakan dalam percobaan ini adalah, senyawa alkali yang diperoleh dari pasaran dan umumnya berupa bahan kimia teknis, dimana komposisi atau kandungan zat kimianya lebih rendah jika

dibandingkan dengan zat kimia yang biasa digunakan di laboratorium. Selain itu kemungkinan komposisi zat aktifnya sudah berkurang atau rusak, sehingga hasil reaksi yang didapat juga kurang memuaskan (tidak maksimal).

2. Kecepatan dan lamanya waktu pengadukan.

   Proses pengadukan dalam penelitian ini mengacu pada litelatur yang ada, dan berdasarkan pada proses koagulasi-flokulasi, dimana pada proses pengadukan cepat (proses koagulasi) dengan kecepatan pengadukan 100-150 rpm, dalam percobaan pengadukan yang dilakukan 100 rpm selama 1 (satu) menit. Sedangkan pengadukan lambatnya (proses flokulasi) dengan kecepatan pengadukan 50 rpm selama 20 menit. Jadi kemungkinan proses pengadukan cepatnya terlalu lambat, seharusnya yang dipilih diatas 100 rpm (misalnya 120 atau 150 rpm), karena yang diolah adalah limbah cair dimana partikel-partikel yang terdapat dalam limbah biasanya lebih banyak dan relatif lebih komplek, jika dibandingkan dengan pengolahan air bersih. Pada pengadukan lambat (proses koagulasi), kemungkinan kecepatan pengadukan 50 rpm yang dilakukan dalam percobaan ini terlalu tinggi atau waktu pengadukan 20 menit yang terlalu lama. Hal ini berpengaruh terhadap flok-flok yang sudah terbentuk, jadi bisa saja flok yang sudah terbentuk akan pecah pecah kembali akibat kecepatan pengadukan atau lamanya waktu pengadukan, sehingga proses pengendapan dan penurunan kromium (Cr) akan terganggu (tidak maksimal).

3. Konsentrasi atau dosis larutan.

   Dalam percobaan ini masing-masing konsentrasi larutan senyawa alkali yang digunakan adalah 10 %. Pemilihan konsentrasi 10 % ini mengacu pada hasil laporan penelitian BPPI tentang kemungkinan pemanfaatan buangan yang mengandung krom sebagai bahan penyamak kulit yang menggunakan larutan $Ca(OH)_2$ 10% dalam penelitiannya. Konsentrasi larutan yang digunakan sangat berpengaruh terhadap proses pengolahan limbah cair. Penentuan konsentrasi 10% dipengaruhi oleh validitas alat timbangan yang digunakan dan ketelitian membaca hasil timbangan, makin valid alat timbangnya maka semakin tepat pula konsentrasi larutan yang dibuat. Jadi mungkin saja konsentrasi larutan yang digunakan untuk mendapatkan hasil yang maksimal untuk penurunan kromium tidak pada konsentrasi larutan 10%, tapi bisa 15% / 20%.

4. Komposisi limbah cair.

   Komposisi atau kandungan zat yang terdapat dalam limbah cair yang akan diolah sangat berpengaruh terhadap hasil penurunan kadar kromium dalam limbah cair, sebab di dalam limbah cair yang diolah tidak hanya mengandung senyawa krom, tapi terdapat juga zat pencemar lain, misalnya zat organik dan anorganik.

5. Lamanya waktu pengendapan.

   Waktu pengendapan dalam penelitian ini adalah selama 24 jam, penentuan lamanya waktu pengendapan ini berdasarkan kondisi di lapangan, dimana waktu pengendapan mengikuti jam kerja dinas (kantor Bapedalda), sehingga sampel yang diperlakukan hari ini baru bisa dianalisis keesokan harinya oleh petugas laboratorium. Sebenarnya, mungkin waktu yang dibutuhkan untuk mengendapkan (menurunkan) kromium dalam limbah cair secara maksimal tidak 24 jam, jadi bisa kurang atau lebih dari 24 jam. Namun karena penelitian ini bersifat eksperimen semu (*quasi experimental research*) sehingga tidak dilakukan kontrol yang ketat terhadap waktu pengendapan.

Sehubungan hal tersebut di atas, maka disarankan kepada peneliti lain yang berminat untuk melanjutkan atau mengembangkan penelitian ini, supaya benar-benar melakukan kontrol yang ketat terhadap bahan kimia yang digunakan, dan faktor-faktor pengganggu lainnya agar hasil penelitian yang ingin dicapai benar-benar terbukti secara signifikan.

5. KESIMPULAN

1) Penggunaan senyawa alkali $Ca(OH)_2$, NaOH, dan $NaHCO_3$ dapat menurunkan konsentrasi kromium (Cr) total dalam limbah cair dengan efesiensi yang tinggi, yaitu sampai di bawah 2,0 mg/l, sesuai dengan Kep-51/MENLH/10/1995 tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri penyamakan kulit.
2) Penurunan (efesiensi pemisahan) kromium dari limbah cair masing-masing senyawa alkali adalah sebagai berikut :
   a. Senyawa alkali $Ca(OH)_2$ 10 % dengan efesiensi rata-rata penurunan kromium sebesar 99,28 % (dari 49,575 mg/l menjadi 0,358 mg/l), pada pH optimal 8.
   b. Senyawa alkali NaOH 10 % dengan efesiensi rata-rata penurunan kromium

sebesar 99,28 % (dari 49,575 mg/l menjadi 0,358 mg/l), pada pH optimal 8.

c. Senyawa alkali $NaHCO_3$ 10 % dengan efesiensi rata-rata penurunan kromium sebesar 98,50 % (dari 49,575 mg/l menjadi 0,741), pada pH optimal 8.

DAFTAR PUSTAKA

1. Palar, Heryando, 1994, Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat, PT. Reneka Cipta, Jakarta.
2. Wahyuningtyas, Nursetyati, 2001, Pengolahan Limbah Cair Khromium Dari Proses Penyamakan Kulit Menggunakan Senyawa Alkali Natrium Karbonat (Na_2CO_3), STTL, Yogyakarta.
3. Anonim, 1993, Pedoman Pengendalian Dampak Pencemaran Limbah Industri, Jakarta.
4. Suma'mur, 1996, Hygiene Perusahaan dan Kesehatan Kerja, Gunung Agung, Jakarta.
5. Kep-51/MENLH/10/1995, Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri.
6. Keenan, Charles.W, and Kleinfelter, Donald.C, and Wood, Jesse.H,: Pudjaatmaka, A.H, 1993, Kimia Untuk Universitas, Edisi Keenam, Erlangga, Jakarta.
7. Kenneth H. Lanoute, *Heavy Metal Removal,* Departemen Perindustrian, 1987
8. Anonim, 1987, Kemungkinan Pemanfaatan Buangan Mengandung Khrom Sebagai Bahan Penyamak Kulit, BPPI, Semarang.
9. Achmad, Hiskia, 1992, Kimia Unsur dan Radio Kimia, Citra Aditya Bakti, Jakarta.
10. Liliasari, 1995, Kimia Untuk SMU kelas 3 , Departemen Pendidikan dan Kebudayaan, Jakarta.
11. Ralph.H.,: Suminar, 1993, Kimia Dasar - Prinsip dan Terapan Modern, Petrucci Edisi Keempat-Jilid 3, Erlangga, Jakarta.
12. Anonim, 1986, Pemanfaatan Limbah Padat Industri Penyamakan Kulit Untuk Bahan Baku Industri, BPPI, Semarang.
13. G.Svehla, 1997 : Soetiono, L., dan Pudjaatmaka, A.H., 1990, Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro, PT, Kalman Media Pustaka, Jakarta.
14. Anonim, 1984, Laporan Penelitian Teknologi Pengolahan Air Buangan Industri Kulit Chrom Dalam Rangka Penanggulangan Pencemaran Lingkungan, Litbang Industri Semarang.
15. Benefield, Larry.D, and Judkins., JR, Joseph., and Weand, Barron., L, 1982, Process Chemistry For Water And Wastewater Treatment, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, N.J.
16. Peraturan Pemerintah No.74 Tahun 2001, Tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun.

RIWAYAT PENULIS :

1. Asmadi, S1 di bidang Teknik Lingkungan UNDIP Semarang, saat ini sedang mengikuti pendidikan S2 di bidang Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan (PSL) di Institut Pertanian Bogor (IPB).
2. Endro Sutrisno, S1 di bidang Teknik Sipil UNDIP dan S2 di bidang Teknik Lingkungan Instiut Teknologi Bandung, Saat ini sebagai Dosen di Jurusan Teknik Lingkungan UNDIP Semarang.
3. Wiharyanto Oktiawan, S2 di bidang Teknik Lingkungan Instiut Teknologi Bandung, Saat ini sebagai Dosen di Jurusan Teknik Lingkungan UNDIP Semarang.

JUDUL ASLI :

REDUCTION CHROMIUM (Cr) IN ASTEWATER LEATHER TANNERY PROCESS USING ALKALI COMPOUND Ca $(OH)_2$, NAOH, and $NAHCO_3$ (CASE STUDY *PT. TRIMULYO KENCANA MAS SEMARANG*)