

Analisis Perbandingan Efektivitas Penggunaan Ca(OH)_2 dan CaCO_3 dalam Menurunkan Kadar Cr Total Pada Air Limbah Industri Penyamakan Kulit

Daffa Ananta Luasaputra^{1)a)} dan Widyawanto Prastistho¹⁾

¹⁾ Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Yogyakarta/Jurusan Teknik Lingkungan

^{a)}Corresponding author: 114210083@student.upnyk.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis perbandingan efektivitas penggunaan kalsium hidroksida (Ca(OH)_2) dan kalsium karbonat (CaCO_3) dalam menurunkan konsentrasi Cr total pada air limbah industri penyamakan kulit. Metode yang digunakan adalah *batch test* skala laboratorium dengan lima variasi dosis rentang 0,2–1 g pada volume sampel air limbah 250 mL dengan waktu kontak 24 jam. Hasil percobaan menunjukkan bahwa kedua material mampu menurunkan konsentrasi Cr secara signifikan dengan efektivitas di atas 99%. CaCO_3 mampu mencapai kondisi optimum pada dosis 0,4 gram dengan efektivitas 99,56% dan pH 8,4, sedangkan Ca(OH)_2 memerlukan dosis lebih tinggi yaitu 0,8 gram dengan efektivitas 99,67%, dan pH yang lebih tinggi yaitu 10,1. Berdasarkan analisis isoterm untuk penyisihan Cr menggunakan CaCO_3 jika menggunakan model yang paling mendekati yaitu Langmuir, menunjukkan hubungan yang tidak sesuai ($R^2 = 0,3697$), sedangkan untuk Ca(OH)_2 , dengan menggunakan model BET menunjukkan hasil yang lebih baik ($R^2 = 0,8195$). Secara umum mekanisme penyisihan Cr didominasi oleh proses presipitasi yang dipengaruhi oleh peningkatan pH. CaCO_3 menunjukkan penyisihan Cr yang lebih efektif dan efisien daripada Ca(OH)_2 karena membutuhkan dosis lebih rendah serta tidak memerlukan pengendalian pH tambahan.

Kata Kunci: CaCO_3 ; Ca(OH)_2 ; Penyisihan Cr; Efektivitas

ABSTRACT

This study aims to analyze the comparative effectiveness of the use of calcium hydroxide (Ca(OH)_2) and calcium carbonate (CaCO_3) in removing total Cr concentration in leather tanning industry wastewater. The method used is a laboratory-scale batch test with five dosage variations ranging from 0.2–1 g in a wastewater sample volume of 250 mL with a contact time of 24 hours. The experimental results show that both materials are able to reduce Cr concentration significantly with an effectiveness above 99%. CaCO_3 is able to reach optimum conditions at a dose of 0.4 gr with effectiveness of 99.56% and pH of 8.4, while Ca(OH)_2 requires higher dose of 0.8 gr with effectiveness of 99.67%, and higher pH of 10.1. Isotherm analysis for Cr removal using CaCO_3 when using the closest model, Langmuir, showed an inconsistent relationship with R^2 value of 0.3697, while for Ca(OH)_2 , using the BET model showed better results, with $R^2 = 0.8195$. In general, the Cr removal mechanism is dominated by the precipitation process which is influenced by an increase in pH. CaCO_3 shows more effective and efficient for Cr removal because it requires lower dose and does not require additional pH control.

Keywords: CaCO_3 ; Ca(OH)_2 ; Cr Removal; Effectiveness

PENDAHULUAN

Jumlah kegiatan industri di Indonesia mengalami peningkatan setiap tahunnya, yang berdampak terhadap lingkungan akibat adanya berbagai jenis limbah, baik limbah cair, padat, maupun gas. Salah satu industri yang menimbulkan dampak terhadap lingkungan adalah industri kulit yang memanfaatkan berbagai macam bahan kimia dalam proses pengawetan dan penyamakannya. Proses pengolahan diawali dengan pengawetan kulit mentah menggunakan garam (NaCl) dan asam sulfat (H_2SO_4), dilanjutkan dengan proses penyamakan menggunakan kromium (Cr) yang umumnya berupa kromium(III) sulfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) (Senania & Novianti,

2022). Limbah yang dihasilkan dari proses penyamakan kulit jika dibuang ke badan air bisa mengubah sifat fisik dan kimia perairan, yang disebabkan oleh tingginya konsentrasi unsur kimia pada limbah. Senyawa kimia dalam limbah tersebut terbentuk dan bereaksi akibat dari tidak sempurnanya penyerapan bahan kimia selama proses pengolahan kulit, sehingga limbah yang dihasilkan mengandung unsur kimia dengan konsentrasi cukup tinggi terutama kadar Cr (Lasindrang et al., 2014). Cr yang dapat terikat pada kulit hanya berkisar 60 – 70 %, sedangkan sisanya akan terbuang pada air limbah.

Cr(III) dapat teroksidasi menjadi kromium heksavalen [Cr(VI)] pada kondisi lingkungan tertentu terutama basa, serta menjadi permasalahan bagi lingkungan dan makhluk hidup karena memiliki toksisitas dan mobilitas yang lebih tinggi dibandingkan Cr(III) (Liang et al. 2021). Paparan Cr(VI) melalui air minum berpotensi menimbulkan gangguan kesehatan pada manusia berupa kerusakan genetik serta peningkatan risiko kanker saluran pencernaan (Zhitkovich, 2011).

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk menurunkan konsentrasi Cr pada air limbah adalah melalui proses adsorpsi dan presipitasi. Adsorpsi merupakan proses fisiokimia melekatnya molekul atau ion terlarut pada permukaan padatan yang disebut adsorben. Selama proses adsorpsi, molekul atau ion terlarut menempel, terikat, dan terdistribusi pada permukaan adsorben (Kuncoro & Soedjono, 2022). Sementara itu, presipitasi adalah proses perubahan zat terlarut menjadi bentuk yang tidak larut atau padat akibat perubahan kondisi kimia seperti peningkatan pH (Fu & Wang, 2011). Material yang dapat digunakan untuk menyisihkan logam Cr di antaranya adalah kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dan kalsium karbonat (CaCO_3) (García-Sánchez & Álvarez-Ayus, 2022; Nkutha dkk., 2021). CaCO_3 mampu menyisihkan Cr melalui mekanisme adsorpsi pada awal proses yang kemudian diikuti oleh presipitasi permukaan, dan pembentukan lapisan Cr pada permukaan mineral (García-Sánchez & Álvarez-Ayus, 2022). Di sisi lain, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —yang dihasilkan dari kalsinasi CaCO_3 dan hidrasi—menunjukkan penyisihan Cr melalui mekanisme adsorpsi elektrostatis dan kompleksasi permukaan khususnya pada kondisi pH asam di mana permukaan material terprotonasi dan berinteraksi dengan spesies Cr(VI) yang bermuatan negatif. Namun, pada kondisi pH netral hingga basa, mekanisme penyisihan cenderung bergeser menuju proses presipitasi, dengan kemungkinan kontribusi minor dari presipitasi permukaan (Nkutha dkk., 2021). Penemuan tersebut menunjukkan bahwa material yang mengandung Ca dapat menyisihkan Cr melalui adsorpsi, pengendapan, atau kombinasi dari kedua mekanisme tersebut, tergantung pada struktur material dan kondisi percobaan. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis perbandingan efektivitas dan efisiensi melalui penentuan dosis optimum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan CaCO_3 dalam menurunkan konsentrasi Cr total pada air limbah industri penyamakan kulit.

METODE

Pengambilan dan Pengukuran Sampel Air Limbah

Pengambilan sampel air limbah dilakukan di salah satu industri penyamakan kulit yang berlokasi di Kabupaten Demak, Jawa Tengah, dengan menggunakan metode *purposive sampling*, yaitu pengambilan sampel pada titik yang mewakili karakteristik limbah proses penyamakan kulit dan memenuhi kebutuhan penelitian. Konsentrasi Cr total pada air limbah diukur menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS), sedangkan pH diukur menggunakan pH meter.

Batch Test

Batch test merupakan proses pencampuran skala laboratorium antara material penyisih dengan air limbah untuk menghilangkan atau menurunkan kadar Cr. Material yang digunakan pada penelitian untuk menyisihkan Cr total adalah CaCO_3 dan Ca(OH)_2 dalam bentuk bubuk. *Batch test* dilakukan pada suhu ruangan dengan waktu kontak 24 jam yang dianggap cukup mencapai kondisi kesetimbangan. Air limbah dengan volume 250 mL disiapkan dalam gelas beker sejumlah variasi dosis material penyisih yang diujikan yaitu: 0,2 gram, 0,4 gram, 0,6 gram, 0,8 gram, dan 1 gram. Pengujian dilakukan secara terpisah untuk Ca(OH)_2 dan CaCO_3 . Campuran material penyisih dengan larutan limbah diagitasi menggunakan *magnetic stirrer* selama waktu kontak yang telah ditentukan. Setelah itu dilakukan pemisahan fase cair dan padatan untuk dilakukan pengukuran kembali konsentrasi akhir Cr total beserta pH menggunakan AAS dan pH meter.

Analisis Efektivitas Penyisihan

Hasil penurunan konsentrasi Cr Total dianalisis dengan cara menghitung efektivitas penurunan yaitu konsentrasi logam berat (C_0) awal dikurangi dengan kandungan logam berat akhir (C_e) dibagi C_0 .

$$\text{Efektivitas} = \frac{C_0 - C_e}{C_0}$$

Model Isoterm Adsorpsi

Model isoterm adsorpsi diterapkan untuk menggambarkan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi Cr terlarut dan jumlah yang tersisihkan oleh material padat. Meskipun penyisihan Cr didominasi oleh presipitasi ketika kondisi basa, penggunaan model isoterm diharapkan bisa memberikan evaluasi interaksi antara zat terlarut Cr dengan material padat yang memiliki mekanisme penyisihan lainnya, seperti adsorpsi, kompleksasi permukaan, atau presipitasi. Pada permodelan ini material penyisih diasumsikan adsorben dan Cr total diasumsikan adsorbat.

Model isoterm yang digunakan adalah Langmuir, yang bertujuan mendeskripsikan adsorpsi monolayer pada permukaan adsorben yang homogen (Langmuir, 1916), dan Brunauer–Emmett–Teller (BET), yang menggambarkan adsorpsi multilayer pada permukaan adsorben (Brunauer dkk., 1938).

Data hasil percobaan berupa konsentrasi awal (C_0) dan konsentrasi kesetimbangan (C_e) digunakan untuk menghitung jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada kondisi setimbang (q_e) menggunakan persamaan:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

di mana q_e adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi (mg/g), C_0 adalah konsentrasi awal (mg/L), C_e adalah konsentrasi kesetimbangan (mg/L), V adalah volume larutan (L), dan m adalah massa adsorben (g).

Nilai C_e dan q_e dari beberapa varian dosis dianalisis menggunakan model isoterm Langmuir dan BET dalam bentuk linier untuk menentukan kapasitas adsorpsi maksimum (Q_{max}), konstanta Langmuir (K_L), koefisien determinasi (R^2), dan konstanta BET (K_B). Persamaan linier model Langmuir dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}}$$

Selanjutnya untuk persamaan linear BET dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{C_e - C_s} = \left(\frac{1}{K_B Q_{max}} + \frac{K_B - 1}{K_B Q_{max}} \right) \frac{C_e}{C_s}$$

di mana (C_s) adalah konsentrasi jenuh adsorbat (mg/L)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kualitas Air Limbah Industri Penyamakan Kulit

Hasil analisis kualitas air limbah industri penyamakan kulit disajikan pada **Tabel 1**. Hasil pengujian kualitas air limbah dikaitkan dengan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No 21 Tahun 2018 selaku baku mutu yang digunakan.

Tabel 1 Kualitas Air Limbah Industri Penyamakan Kulit

Parameter	Satuan	Baku Mutu	Hasil
pH	-	6 - 9	4,4
Cr total	mg/L	0,6	112,881

Efektivitas Penyisihan Cr Total

Nilai penurunan konsentrasi logam Cr total menggunakan Ca(OH)_2 dan CaCO_3 dapat dilihat pada **Tabel 2**. Hasil pengujian menunjukkan bahwa peningkatan dosis material penyisih cenderung meningkatkan efektivitas adsorpsi Cr total. Namun, setelah mencapai dosis tertentu, peningkatan persentase efektivitas penyisihan cenderung tidak signifikan karena terjadinya kejenuhan. Kedua material penyisih Ca(OH)_2 dan CaCO_3 sama-sama menunjukkan keefektifannya dalam menyisihkan Cr total dengan efisiensi bisa mencapai di atas 99%. Akan tetapi, CaCO_3 memiliki efektivitas lebih baik karena dapat mencapai kondisi optimum sesuai standar baku mutu pada dosis yang lebih rendah (0,4 g) dengan menjaga kestabilan pH di kisaran 8,2. Penggunaan Ca(OH)_2 memerlukan dosis lebih tinggi yaitu 0,8 g untuk mencapai konsentrasi Cr total sesuai baku mutu dan cenderung meningkatkan pH secara drastis 9,1 yang melampaui batas baku mutu, sehingga CaCO_3 lebih efisien secara operasional karena tidak memerlukan kontrol pH tambahan.

Tabel 2. Efektivitas Adsorpsi Cr Total

Material Penyisih	Baku Mutu		Dosis Material Penyisih (g)	Hasil Percobaan		Efektivitas Adsorpsi (%)
	Cr total (mg/L)	pH		Cr total (mg/L)	pH	
Ca(OH)_2	0,6	6 - 9	0	112,881	4,4	0
			0,2	27,200	6,9	75,90
			0,4	24,786	7,8	78,04
			0,6*	7,569	5,7	93,29
			0,8	0,372	9,1	99,67
			1	0,088	10,1	99,92
CaCO_3	0,6	6 - 9	0	112,881	4,4	0
			0,2	2,298	7,5	97,96
			0,4*	0,493	8,2	99,56
			0,6	0,372	8,2	99,67
			0,8	0,351	8,4	99,69
			1	0,534	8,4	99,53

*Dosis optimal

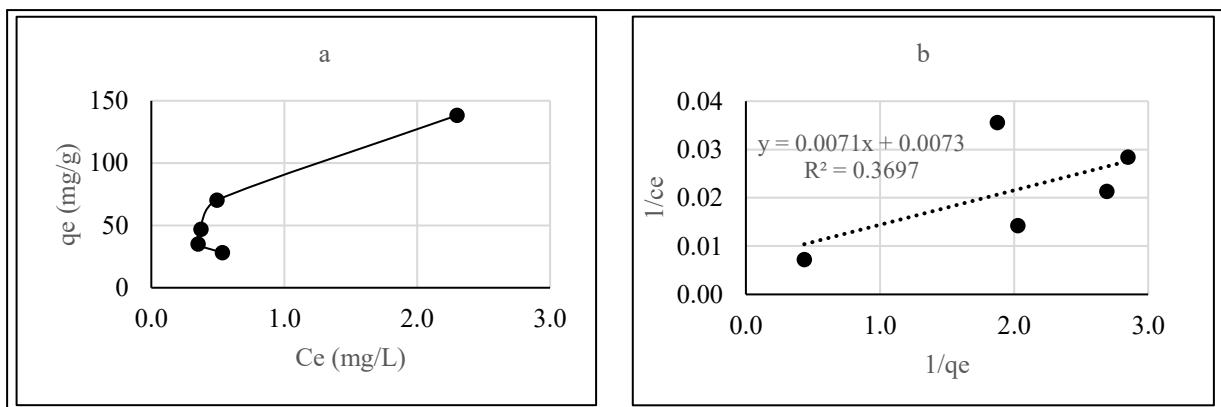
Aspek efisiensi biaya menjadi salah satu pertimbangan utama dalam menentukan bahan kimia yang tepat untuk proses pengolahan. Estimasi kasar pada perusahaan tempat dilakukan penelitian ini, volume limbah sebesar 54,66 m³ pada tangki memerlukan dosis Ca(OH)₂ sekitar 174,9 kg untuk mencapai ketentuan baku mutu. Jika asumsi harga Ca(OH)₂ adalah Rp10.000/kg, total biaya yang dibutuhkan mencapai Rp1.749.000. Sementara itu, CaCO₃ memerlukan dosis yang lebih sedikit yaitu 87,46 kg pada volume yang sama, dengan total biaya sebesar Rp349.840 (harga Rp4.000/kg). Secara umum, kebutuhan bahan dan biaya penggunaan CaCO₃ lebih rendah dibandingkan Ca(OH)₂. Dosis optimal penggunaan bahan penyisih pada skala laboratorium dan estimasi lapangan disajikan pada **Tabel 3**.

Tabel 3. Dosis Optimum Penggunaan Adsorben

Adsorben yang Digunakan	Hasil Percobaan
Kalsium Hidroksida (Ca(OH) ₂)	Dosis Optimal (Laboratorium): 0,8 g Dosis Optimal (Lapangan): 174,9 Kg Biaya yang dibutuhkan: Rp1.749.000
Kalsium Karbonat (CaCO ₃)	Dosis Optimal (Laboratorium): 0,4 g Dosis Optimal (Lapangan): 87,46 Kg Biaya yang dibutuhkan: Rp349.840

Model Isoterm Adsorpsi

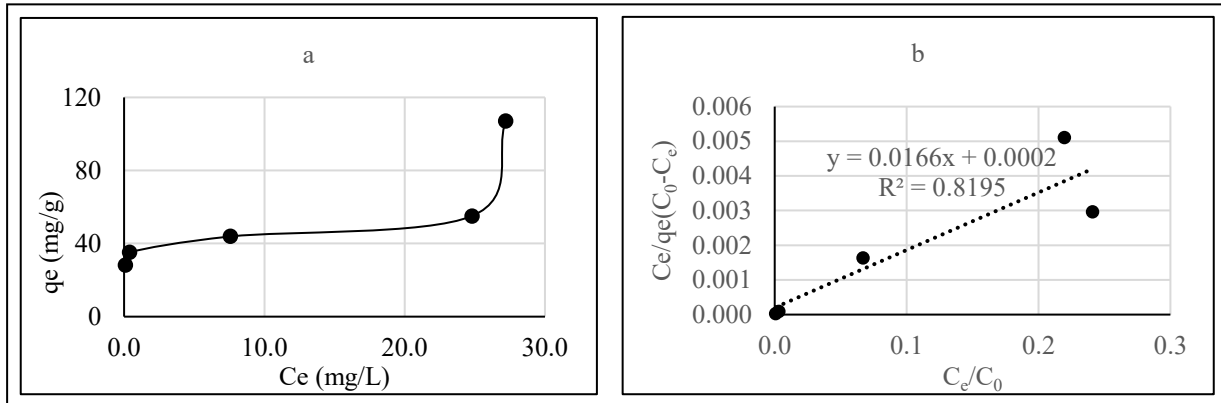
Hubungan q_e terhadap C_e menggunakan material penyisih CaCO₃ (**Gambar 1a**) menunjukkan hubungan yang cenderung selalu meningkat, akan tetapi pola tersebut tidak membentuk kurva jenuh adsorpsi monolayer model Langmuir secara sempurna. Hal ini diperkuat oleh hasil linearisasi Langmuir pada **Gambar 1b** yang memiliki nilai R² rendah yaitu 0,3697. Oleh karena itu, hasil ini menunjukkan bahwa asumsi adsorpsi homogen monolayer tidak terpenuhi. Sistem ini tidak mengikuti adsorpsi klasik sepenuhnya, tetapi diasumsikan melibatkan presipitasi Cr pada permukaan CaCO₃ dalam bentuk lapisan senyawa oksida-hidroksikarbonat. Sebagaimana yang dilaporkan oleh García-Sánchez & Álvarez-Ayuso (2002), sorpsi logam pada CaCO₃ melibatkan adsorpsi di tahap awal yang diikuti oleh presipitasi sebagai lapisan pada permukaan, dan pada konsentrasi tinggi presipitasi menjadi mekanisme dominan.



Gambar 1. a. Grafik kesetimbangan q_e vs C_e material penyisih CaCO₃ . b. Linearisasi menggunakan model isoterm Langmuir.

Hubungan antara q_e dan C_e pada penggunaan material penyisih Ca(OH)₂ yang disajikan pada **Gambar 2a** menunjukkan pola yang terdiri dari tiga tahapan. Pada saat nilai C_e rendah, terjadi peningkatan q_e yang relatif cepat, yang kemudian diikuti oleh pola yang cenderung mendatar atau pola *plateau* saat nilai C_e di pertengahan. Namun, pada saat nilai C_e mengalami kenaikan kembali, q_e juga kembali meningkat secara drastis hingga mencapai batas jenuh. Hasil linearisasi menggunakan model isoterm BET pada **Gambar 2b** menunjukkan kesesuaian yang

relatif baik dengan nilai $R^2 = 0,8195$. Akan tetapi, interpretasi ini perlu penelitian lanjutan lebih detail karena berdasarkan data pada **Tabel 2**, peningkatan q_e terjadi bersamaan dengan kenaikan pH yang signifikan, yang bisa menunjukkan bahwa proses presipitasi bisa menjadi faktor dominan dalam sistem. Hasil perhitungan Q_{max} , konstanta, dan R^2 dari $CaCO_3$ dan $Ca(OH)_2$ disajikan pada **Tabel 4**.



Gambar 2. a. Grafik kesetimbangan q_e vs C_e pada penggunaan material penyisih $Ca(OH)_2$. b. Linearisasi menggunakan model isotherm BET.

Tabel 4. Nilai perhitungan hasil linearisasi model Langmuir pada penggunaan $CaCO_3$ dan model BET pada $Ca(OH)_2$ dalam menurunkan Cr total pada *batch test*.

Material Penyisih	Q_{max} (mg/g)	Konstanta	R^2
$CaCO_3$	136,99	1,03 (Langmuir)	0,37
$Ca(OH)_2$	59,52	84 (BET)	0,82

KESIMPULAN

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa $CaCO_3$ maupun $Ca(OH)_2$ mampu menurunkan kadar Cr total. Akan tetapi, $CaCO_3$ terbukti lebih efektif dan efisien dari sisi operasional karena mampu mencapai kondisi optimum sesuai baku mutu dengan dosis yang lebih rendah, serta mempertahankan pH tetap stabil.

Permodelan isotherm Langmuir yang diterapkan pada penggunaan $CaCO_3$ tidak dapat merepresentasikan model adsorpsi secara sempurna dan ditunjukkan juga dengan nilai koefisien determinasi yang rendah. Hal ini memperkuat bahwa proses penyisihan didominasi oleh proses presipitasi, terutama yang dipicu oleh peningkatan pH. Penggunaan $Ca(OH)_2$, menunjukkan kecocokan dengan model isotherm adsorpsi BET dan didukung dengan nilai koefisien determinasi yang cukup baik. Akan tetapi, kesesuaian dengan model ini perlu penyelidikan lanjut lebih mendalam untuk mengetahui mekanisme penyisihan Cr total secara menyeluruh, karena kenaikan pH juga sangat berpengaruh untuk terjadinya penyisihan secara presipitasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Laboratorium Jurusan Teknik Lingkungan dan UPT Laboratorium Universitas Diponegoro yang telah membantu saya untuk pelaksanaan pengujian *chromium* dan percobaan *batch test* untuk sampel penelitian ini

DAFTAR PUSTAKA

- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418
- García-Sánchez A., Álvarez-Ayuso E., (2002). Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering*, 15(7), 539-547. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00072-9)
- Kuncoro, Y. M., & Soedjono, E. S. (2022). Studi Pustaka: Teknologi Pengolahan Air Limbah pada Industri Penyamakan Kulit. *Jurnal Teknik ITS*, 11(3). <https://doi.org/10.12962/j23373539.v11i3.99654>
- Langmuir, I. (1916). *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids*. 252.
- Lasindrang, M., Suwarno, Hadisusanto, Tandjung, S. D., & Nitisastro, K. H. (2014). Adsorpsi Pencemaran Limbah Cair Industri Penyamakan Kulit Oleh Kitosan Yang Melapisi Arang Aktif Tempurung Kelapa. *Jurnal Teknosains*, 3(2). <https://doi.org/10.22146/teknosains.6026>
- Liang, J., Huang, X., Yan, J., Li, Y., Zhao, Z., Liu, Y., Ye, J., & Wei, Y. (2021). A Review of the Formation of Cr(VI) via Cr(III) Oxidation in Soils and Groundwater. *Science of the Total Environment*, 774, 145762. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145762>
- Nkutha, C. S., Naidoo, E. B., Shooto, N. D. Adsorptive studies of toxic metal ions of Cr(VI) and Pb(II) from synthetic wastewater by pristine and calcined coral limestones. *South African Journal of Chemical Engineering*, 36, 43 - 57, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.01.001>.
- Senania, A., & Novianti. (2022). Analisis Parameter Air Limbah Industri Penyamakan Kulit Sukaregang Garut. *Lantanida Journal*, 10(1), 1–9.
- Zhitkovich, A. (2011). Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10), 1617–1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>