

## Penanganan *Sludge* Limbah Penyamakan Kulit Dengan Biometanogen

### Sludge of Tannery Waste Treatment By Biometanogen

Suharjono Triatmojo

Jurusan Teknologi Hasil Ternak, Fakultas Peternakan, Universitas Gadjah Mada  
Jl. Agro-Karangmalang, Yogyakarta. 55281.  
E-mail. striatmojo@yahoo.com

#### Abstract

*This research is conducted to study the effect of anaerobic digestion on the reduction of BOD, COD, TSS, VFA, and Cr(VI) content and biogas production of industrial wastewater bearing chromium. Material used in this experiment are sludge of tannery waste and dairy cattle manure. Splitplot design was used in this research, as mainplot is level of sludge i.e. 0, 10, 20 and 30%, and the subplot is days of digestion i.e. 0, 10,20, and 30 days, respectively. The results of this research show that increasing level of chromium in the waste inhibit biological activity due to the toxicity of the chromium. Anaerobic digestion decreased the value of BOD, COD, TSS and Cr(VI) concentration, the value is 75.54%, 44.62%, 41.30% and 22.40%, respectively. Biogas production and VFA concentration decreased significantly after 20 days of digestion. The conclusion is biometanogen can be used to reduce the level of pollution of organic matter and Cr(VI). Anaerobic digestion can be used as alteranative of bioremediation of industrial wastewater bearing chromium.*

*Key words: Biometanogen, Bioremediation, Industrial wastewater, Cr(VI) reduction.*

Diterima: 30 Oktober 2002, disetujui 20 April 2003

#### Pendahuluan

Limbah industri termasuk industri pangan asal ternak biasanya kandungan bahan organiknya sangat tinggi. Limbah cair industri pangan biasanya diolah secara aerobik guna menurunkan beban cemaran dan menghindari timbulnya bau busuk. Penanganan limbah aerobik ada kekurangannya yaitu hanya sesuai untuk limbah cair yang beban cemarannya sedang ( $BOD < 500$  mg/l), di samping itu memerlukan energi yang cukup besar untuk aerasi dan dihasilkan *sludge* dalam jumlah yang sangat tinggi (Davis dan Cornwell. 1991). Bila di dalam limbah terdapat logam berat maka pengolahan secara aerobik tidak sesuai karena logam berat akan teroksidasi menjadi senyawa yang lebih berbahaya.

Biometanogen merupakan salah satu cara penanganan limbah cair yang beban cemarannya tinggi dan mengandung logam

berat. Biometanogen akan menguraikan bahan organik menjadi senyawa sederhana seperti asam asetat, gas  $CO_2$  dan  $CH_4$ , dan sedikit biomassa mikroorganisme (Zinder, 1986). Keuntungan proses ini berupa hemat energi, *sludge* sedikit, diproduksi gas metana, dan logam berat khususnya krom berkurang. Pada kondisi anaerob ada bakteri yang mampu mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) sehingga limbahnya menjadi kurang beracun (Manahan, 1992, Wang dan Xiao, 1995).

Krom valensi VI dikenal sebagai logam berat yang sangat toksik, karsinogenik dan mutagenik (Manahan, 1992; Wang dan Xiao, 1995; Balamurugan *et al.*, 1999), logam ini sangat berbahaya baik bagi tanaman (Vajpayee *et al.*, 1999, dan Notohadiprawiro, 1995), hewan dan manusia (Heryando-Palar, 1995; Manahan, 1992). Logam ini juga dikenal sebagai oksidator yang kuat, mobilitas dan kelarutannya tinggi, dan mampu menembus

dinding sel biologi (Losi dan Frankenberger, 1993).

Pada kondisi anaerob beberapa bakteri misal *Pseudomonas sp*, *E. coli*, dan *Enterobacter cloacae* mampu mereduksi Cr(VI) menjadi krom valensi III (Manahan, 1992; Wang dan Xiao, 1995). Cr(III) dikenal kelarutannya rendah, pada pH di atas 5 mengalami presipitasi dan kurang toksis dibanding dengan Cr(VI) (Money, 1991 dan Rutland, 1991). Oleh karena itu penelitian ini dikerjakan untuk membuktikan bahwa biometanogen dapat menurunkan beban cemaran bahan organik dan logam berat krom.

## Metode Penelitian

### Bahan dan Alat

*Sludge* kering limbah penyamakan kulit diambil dari PT. Budi Makmur Jaya Murni, Yogyakarta dan feses sapi perah milik Jurusan Produksi Ternak Fakultas Peternakan, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta. Bahan kimia yang digunakan diantaranya  $\text{HNO}_3$ , difenil karbazid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , buffer fosfat,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , larutan ferro ammonium sulfat dan indikator feroin. Alat yang digunakan berupa fermentor anaerobic, spektrofotometer merek Shimadzu UV-1601 PC, UV-visible Spectrofotometer, Gas Kromatografi merek Hitachi-163, Oven, Tanur merek Memmert, timbangan analitik merek Sartorius, pH meter, termometer dan alat-alat gelas.

### Metode Penelitian

*Sludge* kering dimasukkan ke dalam instalasi gasbio, selanjutnya diaklimasi dengan menggunakan buffer fosfat dan media buatan yang terdiri dari  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , glukosa dan Na-asetat. Aklimasi *sludge* dihentikan setelah produksi gas habis dan nilai BOD konstan. Aklimasi ditujukan untuk memastikan ada tidaknya bakteri metana. *Sludge* yang telah diaklimasi digunakan sebagai starter dan ditambahkan pada media sebanyak 10% dari volume substrat.

Feses diencerkan dengan air, perbandingan 1:1(v/v), sebagai substrat produksi gasbio. Kemudian diambil volume sesuai dengan perlakuan yaitu P1, P2, P3, dan P4 masing-masing perbandingan feses dan *sludge* sebesar 100:0; 90:10; 80:20 dan 70:10 persen. Sebelumnya, *sludge* diencerkan terlebih dahulu dengan air, perbandingan 1:4 untuk mengurangi toksisitasnya. Substrat yang sudah jadi dimasukkan ke dalam digester anaerob dan dibiarkan selama 30 hari.. Variabel yang diukur meliputi BOD, COD, VFA, TSS, gasbio, pH, dan Cr(VI) dilakukan setiap sepuluh hari.

Produksi gasbio dilakukan dengan cara mengukur tinggi penurunan air tabung penampung gasbio. Nilai yang diperoleh dikonversikan menjadi volume dari tabung tersebut dengan rumus  $\pi r^2 \times t$ , dimana  $\pi = 3,14$ ;  $r$  = jari-jari lingkaran tabung dan  $t$  = tinggi tabung. BOD ditentukan menurut metode Winkler (Rump dan Krist, 1992). COD ditentukan menurut metode  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Rump dan Krist, 1992). Penentuan TSS dengan metode gravimetri (Tchobanoglous dan Burton, 1992). Penentuan pH menggunakan pH meter, VFA ditentukan dengan gas kromatografi, dan Cr(VI) ditentukan dengan metode difenil karbazid (APHA, 1978).

### Analisis Data

Penelitian ini menggunakan rancangan percobaan *split plot*, sebagai *main plot* adalah kadar *sludge* (0, 10, 20 dan 30%) dan *sub plot* adalah lama digesti (0, 10, 20 dan 30 hari). Data yang terkumpul dianalisis variansi, perbedaan rerata perlakuan diuji menurut Duncan.

## Hasil dan Pembahasan

*Sludge* limbah penyamakan kulit yang digunakan mempunyai karakteristik sebagai berikut: BOD 699 mg/l, COD 2631 mg/l, N 1,30%, C/N 27,85, pH 12,5, Cr-total 1217,7 mg/l, Cr(VI) 811,6 mg/l dan Cr(III) 406,1 mg/l. Dari data tersebut tampak bahwa kandungan Cr(VI) pada limbah tersebut sangat tinggi sehingga perlu diencerkan lebih dulu sebelum

digunakan sebagai media digesti anaerob, agar toksisitasnya tidak mengganggu penelitian.

#### *Biochemical oxygen demand (BOD)*

Hasil analisis variansi menunjukkan bahwa lama digesti berpengaruh secara nyata ( $P < 0,05$ ) terhadap nilai BOD. Pada semua perlakuan terjadi penurunan nilai BOD yang signifikan seiring dengan lama digesti (Tabel 1). Pada perlakuan 0%, 10%, 20% dan 30% penurunan nilai BOD masing-masing sebesar 36,41%, 68,97%, 78,90% dan 88,97%, ini menunjukkan bahwa bakteri mampu mengurai bahan organik (Zinder, 1986). Penurunan BOD yang cukup besar ini merupakan indikator bahwa biometanogen cukup potensial untuk penanganan limbah. Nilai BOD pada akhir proses adalah pada masing-masing perlakuan adalah 85 mg/l, 62,67 mg/l, 47,67 mg/l dan 47,67 mg/l, semua berada di bawah nilai batas maksimal baku mutu air kelas III yaitu sebesar 150 mg/l.

#### *Chemical oxygen demand (COD)*

Hasil analisis variansi menunjukkan bahwa nilai COD hanya dipengaruhi oleh lamanya digesti, dan pola penurunan hampir sama diantara kadar *sludge* (Tabel 2). Penurunan nilai COD pada masing-masing perlakuan (P1, P2, P3 dan P4) 33,73%, 40,98%, 49,20% dan 54,70%. Digesti anaerob biasanya dapat menurunkan nilai COD antara 68-80%, hasil penelitian ini lebih rendah yaitu hanya 40-50%, hal ini disebabkan oleh adanya logam berat Cr yang menghambat pertumbuhan bakteri.

#### *Total Suspended Solid (TSS)*

Hasil penelitian menunjukkan nilai TSS dipengaruhi oleh kadar *sludge* dan lama digesti. Terdapat perbedaan nilai TSS antara limbah yang didigesti dengan sebelum digesti (Tabel 3.). Digesti anaerobik menurunkan kandungan TSS meskipun nilai rata-rata antara 10, 20 dan 30 hari digesti tidak berbeda. Ini menjadi petunjuk bahwa semakin tinggi kadar krom akan menurunkan populasi mikroorganisme hidrolitik, asidogenik, asetogenik, dan metanogenik, akibatnya hanya

sedikit bahan organik yang diurai dan TSS-nya menurun.

#### *Volatil Fatty Acid (VFA)*

Hasil penelitian menunjukkan pembentukan VFA dipengaruhi oleh kadar *sludge* dan lama digesti (Tabel 4). Peningkatan kadar *sludge* menurunkan produksi VFA, karena efek toksisitas logam berat krom. Peningkatan kadar *sludge* sebesar 20% sudah sangat menghambat pertumbuhan bakteri hidrolitik dan asidogenik, tercermin dengan turunnya konsentrasi asam volatil. Menurut Rump dan Krist (1992) kandungan Cr(III) sebesar 10-20 mg/l serta Cr(VI) sebesar 2-10 mg/l sudah menghambat proses hayati limbah cair. Proses digesti anaerobik dihambat oleh adanya logam berat Zn, Fe, Cd, Cu, Cr dan Ni, juga N-NH<sub>4</sub>, Ca, Mg, K, dan Na yang tinggi (Tchobanoglous dan Burton, 1992). Penurunan VFA seiring dengan meningkatnya lama digesti disebabkan oleh turunnya populasi bakteri asetogenik dan hidrolitik, akibat adanya logam berat dan garam, pada limbah yang tidak ditambah *sludge*. Pada substrat yang mengandung logam krom, setelah digesti 20 hari terjadi penurunan produksi yang cukup besar karena efek toksisitas logam berat. Semakin lama kontak dengan substrat juga semakin banyak logam berat yang terakumulasi di dalam sel mikrobia, proses detoksikasi di dalam sel menyebabkan bakteri keracunan (Gadd, 1992; Ning dan Grant, 1999). Turunnya produksi VFA ini akan berpengaruh terhadap produksi gasbio, karena asam asetat merupakan prekursor utama dari gas metana, 85% gas metana dihasilkan dari asam asetat (Zinder, 1986), sisanya diproduksi dari H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> dan asam lemak volatil lainnya.

#### *Produksi gasbio*

Hasil penelitian menunjukkan bahwa produksi gasbio dipengaruhi baik oleh kadar *sludge* maupun lamanya digesti. Semakin tinggi kadar *sludge* semakin sedikit produksi gasbio (Tabel 5). Produksi gasbio turun drastis setelah 20 hari digesti pada semua perlakuan kecuali kontrol. Penurunan ini nyata dipengaruhi oleh logam berat. Pada substrat yang tidak ditambah *sludge* produksi gas terus

meningkat dengan total produksi 2175,5 cm<sup>3</sup>, sedangkan yang ditambah *sludge* setelah 20 hari produksi gas turun lebih dari 50% dari produksi sebelumnya. Pada digesti anaerob bahan organik kompleks diurai menjadi monomer oleh mikroorganisme, selanjutnya didigesti menghasilkan asam asetat, propionat, butirat, H<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>. Asam asetat oleh bakteri metanogenik diubah menjadi gas metana (Brock *et al.*, 1994, Zinder, 1986). Bakteri asetogenik pemangsa hidrogen akan melakukan reaksi  $4\text{H}_2 + 2\text{HCO}^- + \text{H}^+$  menjadi  $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ , sedangkan bakteri metanogenik pemangsa CO<sub>2</sub> mengubah ion asam karbonat, gas hidrogen dan ion H menjadi gas metana dan air. Jalur ini hanya bertanggung jawab untuk sepertiga total produksi gas metana. Sisanya (2/3 bagian) dihasilkan oleh bakteri metanogenik pemangsa asetat, dengan reaksi sebagai berikut;  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$  menghasilkan CH<sub>4</sub> dan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Zinder, 1986).

#### Logam Krom

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar Krom valensi VI dipengaruhi oleh kadar *sludge* dan lamanya digesti. Kadar krom pada awal penelitian hampir sama di antara tingkatan kadar *sludge*, setelah didigesti selama 30 hari terjadi penurunan kadar krom. Pada kontrol tidak terjadi perubahan kadar krom. Kadar krom sebesar 27 mg/l ternyata belum menghambat aktifitas bakteri di dalam digester gasbio karena menurut Tchobanoglous dan Burton (1992) aktivitas digesti anaerobik baru terhambat pada kadar krom setinggi 540 mg/l. Tampaknya waktu kontak antara bakteri dengan substrat lebih berperan dalam menentukan toksisitas krom daripada kadarnya. Menurut Asmara (1994) bakteri akan bereaksi terhadap kondisi lingkungan yang tidak sesuai. Respon bakteri dilakukan dengan cara mengeluarkan logam berat, mengasingkannya atau mentransformasi dari bilangan oksidasi tinggi ke rendah.

Menurut Gadd(1992) semakin lama waktu kontak bakteri dengan logam berat semakin banyak logam berat yang dapat diakumulasi. Toksisitas terjadi karena reduksi krom valensi VI berinteraksi dengan asam

nukleat (Losi dan Frankeberger, 1993). Reduksi krom bagi bakteri yang tidak resisten dapat berakibat fatal yaitu kematian.

#### Kesimpulan

Digesti anaerobik dengan digester gasbio menurunkan nilai BOD, COD, dan TSS sampai batas yang diijinkan. Peningkatan kadar logam krom di dalam substrat menurunkan VFA dan produksi gasbio. Biometanogen dapat digunakan sebagai alternatif penanganan limbah industri secara biologi dan berguna untuk menurunkan kandungan logam berat khususnya krom valensi VI.

#### Daftar Pustaka

- APHA. 1976. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 14<sup>th</sup> ed. Washington.
- Balamurugan, K., C. Vasant, R. Rajaram, T. Ramasami. 1999. Hydroxypenta-ammine Cr(III) Promoted Phosphorylation of Bovine Serum Albumin: Its Potential Implications in Understanding Biototoxicity of Chromium. *Biochimica et Biophysica Acta* 1427. 357-366.
- Davis, M.L. and P.A. Cornwell. 1991. *Introduction to Environmental Engineering*. 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill Inc. Singapore.
- Gadd, G. M. 1990. Biosorption. *Chemistry and Industry*. July. Pp 421-426.
- Gadd, G. M. 1992. *Heavy Metal Pollutants : Environmental and Biotechnological Aspect*. Encyclopedia of Microbiology Vol 2. Academic Press, Inc. pp. 351-360.
- Heryando-Palar. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Penerbit Rineka Cipta. Jakarta.
- Losi, M. E. dan W.T. Frankenberge, Jr. 1983. Chromium-resistant Microorganism Isolated from Evaporation Ponds a Metal Processing Plant. *Water, Air and Soil Pollution*. 74: 405-413.

- Manahan, S.E. 1992. *Toxicological Chemistry*. 2<sup>nd</sup>. Lewis Publ. Tokyo.
- Money, C. A. 1991. Tannery Waste Minimization. *JALCA*. 86: 229-244.
- Notohadiprawiro, T. 1995. Logam berat dalam pertanian. *Jurnal Manusia dan Lingkungan*. 7: 3-11.
- Ning, J. and M.H. Grant. 1999. Chromium (VI)-induced Cytotoxicity to Osteoblast-derived Cell. *Toxicology in Vitro*. 13: 879-887.
- Rump. H.H. and. H. Krist. 1982. *Laboratory Manual for the Examination of Water, Wastewater and Soil*. 2<sup>nd</sup>.ed. VHC. Cambride.
- Tchobanoglous, G. and F. Burton. 1992. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and reuse*. 3 rd. eds. McGraw-Hill Inc. Toronto.
- Wang, D.I.C. 1979. *Fermentation and Enzime Technology*. John Wiley and Sons. New York.
- Wang, Y.T. and C. Xiao. 1995. Factors Affecting Hexavalent Chromium Reduction In Pure Cultures of Bacteria. *Wat. Res.* 11: 2467-2474.
- Vajpayee, P., S. S. Sharma, R. D. Tripathi, U. N. Rai and M. Yunus. 1999. Bioaccumulation of Chromium and Toxicity to Photosynthetic Pigments, Nitrate Reductase Activity and Protein Content of *Nelumbo nucifera Gaertn.* *Chemosphere*. 39: 2159-2169.
- Zinder, S. H. 1986. *Thermophilic waste trearment system*. In *Thermophiles*. Edt. By Thomas D. Brock. John Wiley and Sons. Singapore.

Tabel 1. Nilai BOD (mg/l) hasil digesti anaerob oleh sludge limbah penyamakan kulit

Hari Digesti	Kadar sludge				Rata-rata
	0%	10%	20%	30%	
0	133,67	202,00	226,00	432,33	248,50 <sup>a</sup>
10	118,67	94,00	107,67	98,67	104,75 <sup>b</sup>
20	101,00	82,00	93,00	80,00	89,00 <sup>b</sup>
30	85,00	62,67	47,67	47,67	60,75 <sup>b</sup>
Rata-rata (Means)	109,58	110,17	118,58	164,67	

Keterangan : a, b, superskrip berbeda pada kolom sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)

Tabel 2. Nilai COD (mg/l) hasil digesti anaerob oleh sludge limbah penyamakan kulit

Hari digesti	Kadar sludge				Rata-rata
	0%	10%	20%	30%	
0	974,67	1017,33	1084,00	1159,33	1058,83 <sup>a</sup>
10	773,33	811,33	743,33	651,67	744,92 <sup>b</sup>
20	748,33	744,67	695,33	653,67	710,50 <sup>b</sup>
30	646,00	600,33	550,67	548,33	586,33 <sup>c</sup>
Rata-rata (Means)	785,58	793,42	768,33	753,25	

Keterangan : a, b, c, superskrip berbeda pada kolom sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)

Tabel 3. Nilai TSS (mg/l) hasil digesti anaerob oleh sludge limbah penyamakan kulit

Hari digesti	Kadar sludge				Rata-rata
	0%	10%	20%	30%	
0	69,99	72,00	64,00	73,82	69,95 <sup>x</sup>
10	46,89	49,56	50,89	52,22	49,89 <sup>y</sup>
20	42,22	44,00	44,98	51,11	45,56 <sup>y</sup>
30	37,78	38,22	42,67	45,56	41,06 <sup>y</sup>
Rata-rata (Means)	49,22 <sup>a</sup>	50,95 <sup>b</sup>	50,51 <sup>b</sup>	55,68 <sup>b</sup>	

Keterangan : a, b, superskrip beda pada baris sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)  
x, y, superskrip beda pada kolom sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)

Tabel 4. Nilai VFA (mg/l) hasil didigesti secara anaerob oleh sludge limbah penyamakan kulit

Hari Digesti	Kadar sludge				Rata-rata
	0%	10%	20%	30%	
0	139,34	98,46	33,23	33,23	76,07 <sup>x</sup>
10	148,92	102,26	71,79	33,23	89,05 <sup>y</sup>
20	163,94	109,69	78,51	73,31	106,36 <sup>z</sup>
30	173,25	65,24	32,23	36,95	77,17 <sup>x</sup>
Rata-rata (Means)	123,04 <sup>a</sup>	99,05 <sup>b</sup>	53,20 <sup>b</sup>	44,02 <sup>c</sup>	

Keterangan : a, b, c, superskrip beda pada baris sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)  
x, y, z, superskrip beda pada kolom sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)

Tabel 5. Produksi gasbio (cm<sup>3</sup>) hasil digesti secara anaerob oleh sludge limbah penyamakan kulit

Hari Digesti	Kadar sludge				Rata-rata
	0%	10%	20%	30%	
10	583,5	343,2	688,9	232,4	450,9 <sup>x</sup>
20	656,5	538,0	701,7	562,5	614,7 <sup>y</sup>
30	935,0	271,8	299,3	96,5	425,6 <sup>x</sup>
Total (Total)	2175,5	1152,0	1689,9	891,4	
Rata-rata (Means)	725,2 <sup>a</sup>	348,0 <sup>b</sup>	563,3 <sup>c</sup>	297,1 <sup>b</sup>	

Keterangan : a, b, c superskrip beda pada baris sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)  
x, y, z superskrip beda pada kolom sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)

Tabel 6. Kandungan Cr<sup>VI</sup> (mg/l) hasil digesti oleh sludge limbah penyamakan kulit

Hari Digesti	Kadar sludge				Rata-rata
	0%	10%	20%	30%	
0	27,168	70,931	71,819	74,054	60,993 <sup>x</sup>
10	27,365	75,648	71,161	65,868	59,966 <sup>x</sup>
20	27,168	66,427	65,375	67,150	56,579 <sup>y</sup>
30	27,146	52,623	54,461	55,085	47,329 <sup>z</sup>
Rata-rata (Means)	27,261 <sup>a</sup>	66,362 <sup>b</sup>	65,704 <sup>b</sup>	65,539 <sup>b</sup>	

Keterangan : a, b, c, superskrip beda pada baris sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)  
x, y, z, superskrip beda pada kolom sama menunjukkan ada beda nyata (P<0,05)