

CONCEPT OF CLEANER PRODUCTION APPROACH AND ZERO LIQUID DISCHARGE SYSTEM IN THE TANNERY INDUSTRY

KONSEP PENDEKATAN *CLEANER PRODUCTION* DAN SISTEM *ZERO LIQUID DISCHARGE* PADA INDUSTRI PENYAMAKAN KULIT

Atiqa Rahmawati^{1*}

¹Department of Leather Processing Technology, Politeknik ATK Yogyakarta, Yogyakarta, Indonesia

* Corresponding author: tiqa054@gmail.com

Abstract:

Tanning industry is one of the industries that produces tannery waste water (TWW) which is dangerous to the environment. About 250 kg leather generating 15,000-50,000 of waste water. This increase environmental concerns regarding TWW. In this review, discussed the concept cleaner production (CP) approach at each process stage in the tannery process and the Zero liquid discharge (ZLD) system used in processing tannery liquid waste. The application of CP in the leather tanning industry is by substituting chemicals with environmentally friendly materials, management water, optimizing tanning conditions, and using technology to *recycle* and *reuse* liquid waste. The application of the ZLD system is one of the CP approach for *recycle* and *reuse* TWW. The ZLD system used in leather tanning is the Thermal-based ZLD system and Reverse Osmosis. Several countries have implemented the ZLD system, are the United States, India, China, European Union countries and Middle East. The ZLD system is an important TWW strategy to be implemented globally, although operating costs and high energy consumption are limitations in its application. Technological advances and exploration of new approaches to overcome the limitations of ZLD technology may make the approach more feasible and sustainable in the future.

Keywords: cleaner production, tannery wasterwater, tannery, zero liquid discharge

Intisari:

Industri penyamakan kulit merupakan salah satu industri yang menghasilkan limbah cair yang berbahaya apabila dibuang ke lingkungan. Limbah cair yang dihasilkan yaitu 15.000-50.000 kg per 250 kg kulit. Hal ini meningkatkan dampak buruk lingkungan mengenai limbah hasil penyamakan kulit. Dalam review ini dibahas mengenai pendekatan konsep *cleaner production* (CP) pada setiap tahapan proses dan sistem *Zero liquid discharge* (ZLD) yang yang digunakan dalam pengolahan limbah cair penyamakan kulit. Penerapan CP pada industri penyamakan kulit yaitu dengan susbtitusi bahan kimia dengan bahan yang lebih ramah lingkungan, manajemen penggunaan air proses, pengoptimalan kondisi penyamakan, dan penggunaan teknologi untuk *recycle* dan *reuse* limbah cair. Penerapan sistem ZLD merupakan salah satu aplikasi CP untuk merycle dan menggunakan kembali air limbah penyamakan kulit. Sistem ZLD yang digunakan dalam penyamakan kulit yaitu *Thermal-based* ZLD sistem dan RO. Beberapa negara telah menerapkan sistem ZLD yaitu Amerika Serikat, India, China, negara Uni Eropa, dan Timur Tengah. Sistem ZLD

merupakan strategi pengolahan air limbah yang penting untuk diterapkan secara global, meskipun biaya pengoperasian dan konsumsi energi tinggi menjadi Batasan dalam penerapannya. Kemajuan teknologi dan eksplorasi pendekatan baru untuk mengatasi keterbatasan teknologi ZLD dapat menjadikan pendekatan yang lebih layak dan berkelanjutan di masa mendatang.

Kata kunci: *cleaner production*, limbah cair, penyamakan kulit, *zero liquid discharge*

Pendahuluan

Kulit samak (*leather*) merupakan salah satu bahan yang secara tradisional digunakan sebagai pembuatan pakaian dan alas kaki. Kulit samak secara konvensional diproduksi dari kulit mentah yang mengalami beberapa perlakuan fisik dan kimia [1]. Industri kulit merupakan kontributor penting dalam perekonomian global. Pada tahun 2018 perdagangan global tahunan perkuliatan mencapai 414 miliar USD, produk yang dihasilkan dari industri perkuliatan yaitu alas kaki, pakaian, sarung tangan, tas, dompet, topi, dan tali jam tangan [2]. Negara-negara Asia dan Eropa adalah pemimpin pengekspor produk kulit dengan prosentase 48,5% dari penjualan ekspor dunia. Pada tahun 2020, Tiongkok merupakan produsen kulit terbesar di dunia dengan total produksi 25%, diikuti oleh Brasil (10%), Rusia, Italia dan India sebesar 7% [2]. Proses pengolahan kulit mentah menjadi kulit samak melalui proses pre-tanning, tanning, post-tanning, dan finishing [3]. Proses penyamakan kulit menghasilkan limbah industri dari setiap prosesnya, baik limbah cair, padat, maupun gas.

Industri kulit merupakan salah satu sektor industri yang paling menimbulkan polusi dan memakan banyak sumber daya. Sekitar 250 kg kulit tersamak diproduksi dari 1000 kg kulit mentah, membutuhkan 15.000 m³ - 120.000 m³ air, dan menghasilkan 15.000-50.000 kg limbah cair serta 400-700 kg limbah padat [4]. Hanya 20% *raw material* yang terkonversi menjadi kulit tersamak, sedangkan 60% lainnya dari raw material terkonversi menjadi limbah padat dan limbah cair [2]. Adapun limbah gas yang dihasilkan dari industri penyamakan kulit, seperti gas CO₂, H₂S, NH₃, dan senyawa organik yang mudah menguap seperti amina, aldehida, dan hidrokarbon.

Banyaknya bahan kimia yang dikeluarkan sebagai limbah dipengaruhi oleh jenis pengolahan dan teknologi yang digunakan dalam pengolahan kulit mentah menjadi kulit samak [4]. Polusi limbah cair tergantung dari tipe kulit dan bahan kimia yang digunakan. UNIDO (*The United Nations Industries in The Tannery Process*) mengestimasi ada 175 tipe dari bahan kimia yang digunakan dalam proses penyamakan kulit. Limbah cair yang dikeluarkan ke lingkungan tanpa pengolahan atau diolah secara parsial akan berdampak serius pada lingkungan [2]. Seperti yang diketahui industri kulit merupakan industri yang memerlukan banyak sekali air proses sehingga menghasilkan limbah cair yang berlimpah. Limbah cair industri penyamakan kulit mengandung protein, asam, basa, garam kromium, sulfida, klorida, tannin, pelarut, pewarna, dan masih banyak lagi senyawa lain yang berasal dari imobilisasi kimia yang tidak sempurna pada multi-proses penyamakan kulit hewan mentah menjadi komoditi komersial [5].

Hal ini meningkatkan kekhawatiran lingkungan mengenai limbah hasil penyamakan kulit. Banyak negara telah menaikkan standar pembuangan limbah industri ke badan air. Pada proses penyamakan kulit penerapan konsep ekonomi sirkular diperkenalkan untuk mengurangi timbulnya limbah, dan menggunakan kembali sumber daya, sehingga diharapkan dapat mengurangi limbah dan pencemaran lingkungan. Sejalan dengan tujuan pembangunan berkelanjutan, maka dalam review ini akan dibahas mengenai pendekatan konsep teknologi

bersih (*cleaner production*) pada setiap tahapan proses penyamakan kulit. Selain itu pada review ini akan dibahas mengenai sistem *Zero liquid discharge* (ZLD) yang digunakan dalam pengolahan limbah cair penyamakan kulit.

Metode Penelitian

Metode penelitian menggunakan database *scopus*, *researchgate*, dan *google scholar*. Data yang digunakan merupakan penelitian dari tahun 2003-2023 dengan menggunakan kata kunci *tannery*, *cleaner production*, ZLD dan *wastewater*. Paper penelitian sepuluh tahun terakhir yang berkaitan dengan *cleaner production* dan ZLD di sektor penyamakan kulit juga digunakan dalam melengkapi data review.

Hasil dan Pembahasan

Isu lingkungan yang berkaitan dengan proses penyamakan kulit

Proses penyamakan kulit dari kulit mentah menjadi kulit tersamak mempunyai empat tahapan proses utama yaitu *beamhouse operation* (BHO), proses penyamakan (*tanning*), proses post *tanning*, dan *finishing*. Setiap tahapan menghasilkan limbah baik limbah cair maupun padat [2]. Kulit mentah terdiri dari tiga lapisan kulit yaitu epidermis, dermis, dan hypodermis [6]. Bagian dermis mengandung 30-35% dari protein kolagen, dan sisanya adalah air dan lemak [2]. Protein kolagen merupakan protein yang berikatan dengan bahan kimia pada proses penyamakan kulit [2]. Proses penyamakan bertujuan untuk mengubah protein kolagen yang bersifat tidak stabil menjadi stabil [7]. Kulit yang telah disamak bersifat lebih stabil, hal ini dikarenakan kolagen kulit yang berikatan dengan bahan kimia penyamak sehingga kulit lebih stabil dari perlakuan fisik dan kimia [8].

Tabel 1. Parameter utama limbah yang dihasilkan dari proses penyamakan kulit : deskripsi dan dampak bagi lingkungan [9]

Parameter	Deskripsi	Dampak lingkungan
Biochemical oxygen demand (BOD5)	Jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh mikroorganisme untuk menguraikan bahan organik yang terlarut dalam air buangan dalam kondisi standar selama 5 hari	Semakin besar kadar BOD, semakin rendah jumlah oksigen terlarut yang tersedia bagi biota perairan
Chemical oxygen demand (COD)	Jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik dan anorganik secara kimiawi [10]	Penurunan oksigen yang tersedia untuk biota perairan, termasuk senyawa kimia yang tidak mudah terdegradasi oleh mikroorganisme yang biasanya terdapat pada perairan tempat pembuangan limbah cair
Total suspended solid (TSS)	Residu padatan total yang tertahan oleh saringan dengan ukuran partikel maksimal 2 μ m atau lebih	Substansi yang terdapat pada TSS secara signifikan berkontribusi pada kadar BOD dan COD. Dimana TSS merupakan lumpur yang

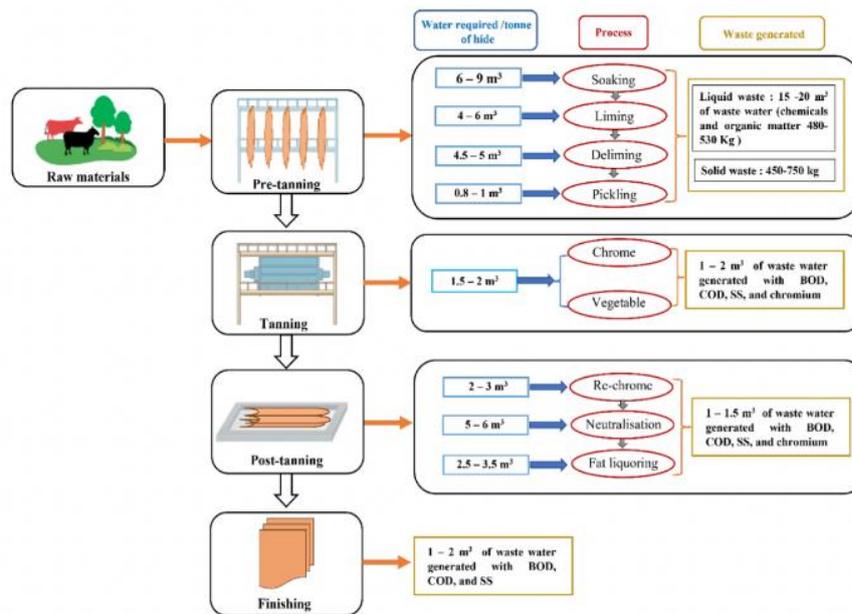
Parameter	Deskripsi	Dampak lingkungan
	<p>besar dari ukuran partikel koloid [10]</p> <p>TSS terdiri dari padatan dengan dua karakteristik berbeda : padatan dengan laju pengendapan yang cepat dan padatan semi koloid</p>	<p>dihasilkan selama pengolahan limbah</p>
Chromium (Cr ³⁺ (III))	<p>Chromium (Cr³⁺(III)) Berasal dari penyerapan garam kromium yang tidak sempurna selam proses penyamakan, baik dari aspek teknikal, ekonomi, lingkungan.</p> <p>Chromium (Cr³⁺(III)) dikeluarkan dari proses dalam bentuk terlarut dalam limbah cair, akan tetapi endapan dan koloid yang stabil akan terbentuk</p>	<p>Terbentuknya koloid halus yang distabilkan oleh krom, padatan protein yang disamak lebih tahan terhadap penguraian biologis. Selain itu kromium hidroksida dapat mengendap dalam ekosistem perairan. Cr³⁺ juga berpotensi besar untuk teroksidasi menjadi Cr⁶⁺ yang lebih berbahaya bagi lingkungan.</p>
Sulfida (S ²⁻)	<p>Limbah sulfida terbentuk dari penggunaan natrium sulfida dan natrium hidrosulfida pada proses perontokan bulu. Pada pH dibawah 9,5 terbentuk gas H₂S. Karakteristik dari gas ini yaitu berbau seperti telur busuk.</p>	<p>H₂S merupakan gas yang mudah terbakar, korosif dan sangat irititasi. Reaksi gas dengan udara dapat menyebabkan ledakan. Pada konsentrasi rendah dapat menyebabkan sakit kepala dan mual. Pada tingkat konsentrasi yang lebih tinggi dapat menyebabkan kematian. Gas ini merupakan penyebab kasus kematian paling sering di industri perkulitan. Apabila dibuang ke badan air, bahkan dalam konsentrasi rendah, zat ini sangat beracun.</p>
Total kjeldahl nitrogen (TKN)	<p>TKN merupakan ukuran kadar nitrogen yang terdapat pada limbah cair termasuk nitrogen yang terkandung didalam asam amino/ senyawa protein dan nitrogen yang terdapat dalam garam ammonium. Karena bersifat inert nitrogen yang terlarut dalam air tidak termasuk</p>	<p>Adanya kandungan nitrogen dalam limbah menyebabkan pertumbuhan tanaman dan alga yang berlebihan, penyumbatan saluran air, dan menyebabkan aliran terganggu. Pada saat tanaman mati, pembusukannya menyebabkan berkurangnya oksigen dan dapat menyebabkan kondisi anaerobik sehingga menimbulkan bau tidak sedap</p>

Parameter	Deskripsi	Dampak lingkungan
Chloride (Cl ⁻)	Klorida berasal dari garam dalam jumlah besar yang digunakan dalam pengawetan kulit dan proses pengawetan pikel. Sangat larut dan stabil, dan tidak terpengaruh oleh pengolahan limbah	Konsentrasi Cl yang berlebihan dapat menghambat pertumbuhan tanaman, bakteri, dan ikan di badan air. Selain itu terjadi peningkatan kandungan garam dalam air tanah yang saat ini menjadi permasalahan lingkungan yang serius
Sulphate (SO ₄) ²⁻	Berasal dari garam penyamakan kromium, asam sulfat, ammonium sulfat, dan beberapa bahan retanning. sulfat juga berasal dari penghilangan sulfida dengan cara oksidasi dan penggunaan tawas sulfat dalam koagulasi	SO ₄ berkontribusi pada kandungan TDS pada air limbah. SO ₄ tetap menjadi sulfat atau dapat dipecah oleh bakteri anaerob untuk menghasilkan hydrogen sulfida yang korosif, beracun, dan berbau busuk.
Minyak dan pelumas	Minyak dilepaskan dari dalam struktur kulit. Beberapa bahan untuk fatliquors ditambahkan sebagai pelumasi untuk mendapatkan kulit dengan kelemasan yang diinginkan serta efek anti air.	Lemak dan minyak yang mengambang diatas permukaan air menyebabkan masalah penyumbatan. Lapisan tipis pada permukaan air mengurangi perpindahan oksigen dari atmosfer.
Total dissolve solid (TDS)	Mengindikasikan jumlah dari bahan organik dan anorganik yang terlarut dalam air limbah. Pada dasarnya TDS merupakan segala sesuatu yang terdapat dalam air selain H ₂ O murni dan padatan tersuspensi. Komponen utama yang relevan yaitu sulfat dan klorida. TDS disebut juga salinitas.	Konsentrasi TDS yang terlalu tinggi memberikan efek pada derajat tekanan osmotik, hal ini mengakibatkan air limbah yang telah diolah tidak layak untuk irigasi dan pengairan ternak. Selain itu kandunga TDS yang terlalu tinggi menyebabkan habitat biologis di lingkungan perairan mati. TDS tidak terpengaruh dengan pengolahan limbah biasa
pH	pH merupakan ukuran kuantitatif asam dan basa, dengan skala 7 bersifat netral, dibawah 7 bersifat asam, dan diatas 7 bersifat basa.	Nilai yang sangat asam dan basa berdampak negatif terhadap flora dan fauna di badan air penerima limbah.

Terdapat tiga jenis penyamakan kulit yaitu penyamakan krom, penyamakan nabati, dan kombinasi nabati dan krom. Proses penyamakan kromium melibatkan ion kromium untuk membentuk ikatan silang antara gugus karboksil bebas yang terdapat dalam kolagen untuk membuat kulit tahan terhadap degradasi bakteri dan suhu tinggi. Sedangkan proses penyamakan

nabati melibatkan senyawa polifenol yang berasal dari katekol untuk membentuk ikatan hydrogen antara gugus fenolik dengan kolagen [2]. Proses penyamakan kulit 90% menggunakan krom(III) sulfat sebagai bahan penyamak, dan 80% dari total limbah dihasilkan dari proses penyamakan [2]. Parameter utama limbah penyamakan kulit dan dampak pada lingkungan dapat dilihat pada tabel 1.

Berdasarkan uraian diatas dapat dilihat dampak yang diakibatkan dari limbah yang dihasilkan insutri penyamakan kulit. Limbah cair merupakan salah satu limbah yang dihasilkan dan mempunyai pengaruh serius terhadap lingkungan. Pada Gambar 1 dapat dilihat jumlah air limbah yang dihasilkan dari tiap tahapan proses penyamakan kulit.



Gambar 1. Tahapan proses penyamakan kulit dengan limbah cair yang dihasilkan tiap tahapan [2]

Manajemen air proses dibutuhkan dalam proses penyamakan kulit, neraca massa air tentunya juga dibutuhkan dalam manajemen air proses industri. Dalam strategi penghematan air hal yang dapat dilakukan yaitu dengan pengukuran konsumsi air, pembentukan neraca massa air, recycling dan *water reuse* [11]. Penggunaan air yang tidak dimanajemen dengan baik, maka akan menghasilkan limbah cair yang melimpah, dimana diketahui bahwa limbah cair penyamakan kulit termasuk dalam limbah yang cukup berbahaya bagi lingkungan. Efek racun dari limbah cair penyamakan kulit yang berada pada ekosistem telah menimbulkan keprihatinan lingkungan, untuk itu diperlukan pengembangan teknologi pengolahan yang lebih bersih dengan standar pembuangan untuk menanggulangi ancaman lingkungan akibat limbah cair proses penyamakan kulit [2].

Pendekatan konsep cleaner production pada proses penyamakan kulit

Cleaner production (CP) atau Produksi bersih merupakan strategi pengelolaan lingkungan yang bersifat preventif, terpadu dan diterapkan secara terus menerus pada kegiatan mulai dari hulu sampai ke hilir yang terkait dengan proses produksi untuk meningkatkan efisiensi penggunaan sumber daya alam, pencegahan terjadinya pencemaran lingkungan dan mengurangi terbentuknya limbah (UNEP). CP merupakan substansi penting dalam pendekatan perubahan

lingkungan hidup di negara-negara industri maju. Prinsi penting dalam penerapan CP yaitu pemahaman tentang proses industri, kepatuhan terhadap teknik dalam pengurangan limbah, dan pemanfaatan proses untuk mencapai pencegahan polusi dengan teknis yang benar dan hemat biaya ([12]. Konsep CP berpedoman pada tiga prinsip utama yaitu pencegahan lebih baik daripada menggunakan kembali, menggunakan kembali lebih baik daripada mendaur ulang, dan mendaur ulang lebih baik daripada membuang. Apabila konsep tersebut dapat diterapkan dengan baik maka dapat mengurangi konsumsi air, energi, bahan kimia, meminimalkan timbulnya limbah, dan menciptakan lingkungan yang aman bagi pekerja [1]. Pendekatan CP yang dapat dilakukan pada proses penyamakan kulit dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Pendekatan konsep CP pada proses penyamakan kulit

Proses	Limbah yang dihasilkan	Kategori pendekatan CP	CP teknologi	Reference
<i>Mechanical shaking</i>	Garam	<i>Recycle</i>	Penggunaan kembali garam	[1]; [2]
<i>Fleshing</i>	100 kg limbah/ ton dari hide yang diproses	<i>Recycling</i> dari proses hilang bulu	Mendaur ulang limbah padat untuk pakan ungags atau industri sabun	[13]
<i>Soaking dan washing</i>	Limbah cair dengan kandungan garam (terkontaminasi dengan lemak, sabun, dan kotoran)	<i>Recycle</i>	Penambahan sodium karbonat dan sodium hidroksida untuk menaikkan pH sehingga diperoleh hasil yang lebih baik	[13];[14]
<i>Liming dan unhairing</i>	Limbah cair tekontaminasi oleh kapur, bulu, dan sulfida	Limbah cair tekontaminasi oleh kapur, bulu, dan sulfida	Penghilangan bulu menggunakan bantuan enzim (Enzyme-assisted unhairing) untuk mengurangi kadar COD dan sulfida pada limbah cair	[14];[15]
<i>Deliming</i>	Limbah cair tekontaminasi oleh kapur, bulu, dan sulfida	Limbah cair tekontaminasi oleh kapur, bulu, dan sulfida	Menggunakan asam organic dan carbon dioksida-based untuk deliming, serta penggunaan kembali larutan deliming	[14]; [16]
<i>Pickling</i>	Tidak ada air limbah yang dihasilkan	-	Penurunan pH menjadi 2,4 menggunakan sistem pengaweyan asam organic bebas garam	[14]; [17]
<i>Tanning</i>	Limbah cair mengandung kromium	<i>High chrome exhaustion</i>	Pengoptimalan kondisi operasi prose penyamakan kulit (suhu, dan pengaturan pH)	[1]

		Substitusi bahan penyamak	Tanning dengan bahan penyamak alternatif dengan senyawa titanium; penggantian bahan penyamak kromium dengan bahan penyamak nabati dan glualdehid	[1]; [12]
		<i>Recovery/reused chromium</i>	Penambahan soda abu atau asam sulfat yang bertujuan untuk pemanfaatan kromium kembali dengan pengendapan	[1]
<i>Re-Tanning</i>	Limbah cair terkontaminasi dengan pewarna dan minyak	<i>Recycle</i>	Metode pewarnaan dengan non-spray lebih disukai dengan menggunakan pewarna cair dan sedikit debu.	[1]

Nugraha menjelaskan Identifikasi CP berdasarkan pendekatan analisis material, energi dan toksisitas (MET) di industri penyamakan kulit Magetan. Hasil peluang strategi CP yang dipilih menggunakan MPE yaitu :

1. Pemantauan penggunaan air (*water control*).
2. *Water reuse* dalam pencucian
3. Penggantian bahan proses *beamhouse* dengan bahan yang ramah lingkungan
4. Penggantian kromium dengan bahan yang ramah lingkungan
5. Penggabungan tahapan proses pada *beamhouse*

Manajemen penggunaan air dan penggunaan air kembali merupakan strategi sederhana dalam pengontrolan limbah cair yang dibuang ke lingkungan. Manajemen penggunaan air merupakan upaya pencegahan dalam proses produksi untuk meminimalisir limbah cair yang terbang ke bada air, akan tetapi minimisasi penggunaan air dapat menyebabkan peningkatan kadar salinitas, bahan toksik, TSS, COD, dan parameter lainnya. Sehingga strategi lain yang dapat digunakan yaitu penggunaan kembali (*reuse*) air proses, sehingga dapat mengurangi limbah cair yang dibuang ke lingkungan[18].

Konsep ZLD pada penyamakan kulit

Zero liquid discharge (ZLD) merupakan teknologi yang ramah lingkungan dikarenakan sistem ini tidak membuang effluent ke lingkungan. ZLD dapat diterapkan di industri maupun kota. Sistem ZLD menggunakan teknologi pengolahan air terbaru yang dapat memurnikan air limbah, kemudian air limbah yang telah diolah dapat digunakan kembali untuk proses pabrik. Selain dapat *recycle* air limbah, sistem ZLD juga menghasilkan garam-garam yang dapat dijadikan sebagai bahan baku berbagai industri kimia [19]. Penggunaan sistem ZLD dapat membantu industri/pabrik dalam pemenuhan persyaratan buangan air limbah dan kebutuhan air *reuse* untuk proses. Ditinjau secara umum sistem ZLD terdiri dari pre-treatment dan evaporasi limbah cair industri. Dari proses tersebut, padatan terlarut di dalam aliran air limbah mengendap sebagai kristal garam, yang kemudian kristal garam yang dihasilkan dipisahkan dan dikeringkan. Kristal tersebut kemudian dibuang ke landfill atau digunakan sebagai bahan baku industri kimia. Selai

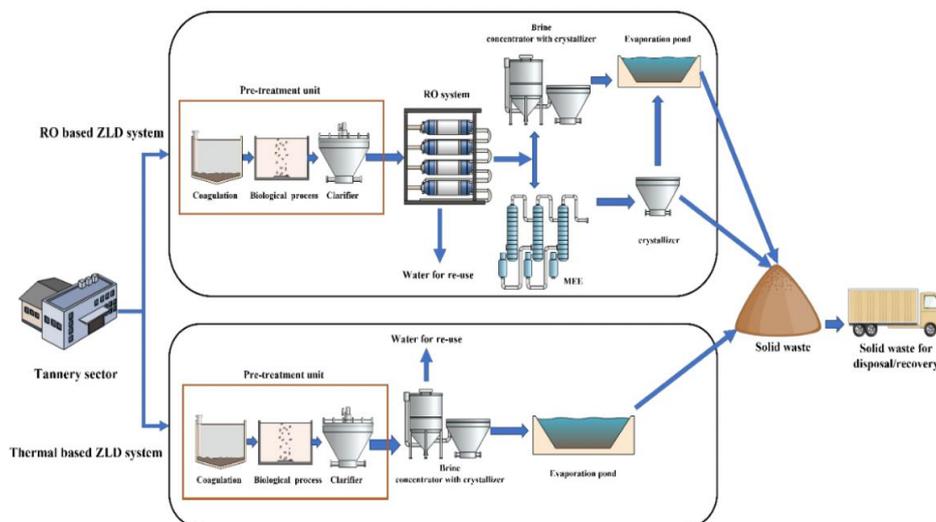
itu uap yang dihasilkan dari evaporator dikondensasi menjadi fasa cair dan dikembalikan ke dalam pabrik untuk digunakan kembali [19].

Konsep ZLD pada industri penyamakan kulit telah diterapkan pada skala industri pada beberapa kluster penyamakan kulit di India. Sistem ZLD yang diterapkan yaitu dengan pemekatan padatan terlarut yang terdapat pada effluent limbah cair dengan menggunakan Reverse Osmosis (RO) dan Multi Effect Evaporation (MEE) sampai hanya terdapat limbah padat [11].

Sistem ZLD menggunakan Teknik siklus air tertutup sehingga tidak ada air yang keluar dari proses penyamakan kulit. Hal ini menghilangkan resiko kontaminasi air akibat pembuangan larutan garam dan memaksimalkan penggunaan air. ZLD dapat dicapai melalui metode berikut : penguapan termal, *reverse osmosis*, elektrodialisis, *forward osmosis*, dan membrane distilasi. Dibandingkan dengan teknologi lainnya, membrane teknologi adalah yang paling *eco-friendly* dan diketahui dapat mencapai derajat pemisahan yang tinggi tanpa menggunakan bahan kimia dan energi panas. Hal ini diketahui teknologi yang menjanjikan untuk mencapai ZLD di industri penyamakan kulit. Sistem ZLD memungkinkan fasilitas pengolahan untuk *merecycle* dan menggunakan kembali air limbah yang terolah dengan menggunakan teknologi pengolahan air limbah yang benar. ZLD menawarkan pengolahan limbah yang berkelanjutan secara global, dan investasi dalam teknologi ZLD berkisar pada 100-200 juta USD di negara berkembang. Di India, sistem ZLD telah diadopsi dikarenakan sistem pengolahan dapat menghilangkan hampir seluruh masalah TDS dengan menghilangkan semua padatan terlarut dalam limbah. Oleh karena itu sistem ini merupakan cara untuk *merecycle* dan menggunakan kembali seluruh air yang digunakan pada proses. Pertumbuhan sistem ZLD diperkirakan akan meningkat 12% setiap tahunnya [2]. Berikut merupakan beberapa sistem ZLD yang dapat digunakan dalam industri penyamakan kulit.

Sistem ZLD berbasis thermal (Thermal-based ZLD system)

Pada awal pengembangan ZLD, sistem ini didasarkan pada proses termal yang berdisi sendiri, dimana air limbah yang dihasilkan dari IPAL diuapkan dalam air garam yang mempunyai konsentrasi tinggi dan diikuti oleh kristalisasi air garam, seperti yang ditunjukkan pada gambar 2. Teknologi desalinasi termal seperti *mechanical vapor compression* (MVC), *multiple-effect distillation* (MED), dan *multistage flash* (MSF) banyak digunakan dalam plant desalinasi air laut. MVC digunakan dalam sistem ZLD pada penyamakan kulit, dimana air umpan dicampur dengan bubuk air garam melalui *heat exchanger*. Konsentrator air garam mampu mencapai *recovery* air 98% dengan konsentrasi solid sampai 250 g/L. Kemudian air garam pekat di umpangkan pada kristaliser untuk proses *recovery* air dengan memompanya melalui *heat exchanger*. Air yang telah diolah dikumpulkan dan disirkulasikan kembali ke unit proses penyamakan kulit untuk digunakan kembali. Pada akhir sistem ZLD, garam diproduksi sebagai produk samping atau dibuang dengan cara landfill [2].



Gambar 2 Skema ilustrasi dari sistem termal dan RO berbasis ZLD [2]

Kekurangan sistem ZLD berbasis termal

Meskipun sistem ZLD berbasis termal memproduksi hasil limbah dengan kandungan TDS < 10 mg/L dan dapat air limbah dapat didaur ulang dan digunakan kembali, akan tetapi pada sistem ini memerlukan energi yang besar yaitu 20-25 kWh/m³ air limbah yang diolah. Konsumsi energi dari unit kristalisasi setelah MVC sebesar 52-66 kWh/m³ air limbah. Selain itu kerak dan korosi merupakan masalah timbul dan harus diselesaikan, atau setidaknya dikurangi [2].

Pendekatan untuk mengatasi kelemahan sistem ZLD berbasis termal

Alat kristalisasi yang digerakkan oleh uap dianggap layak secara ekonomi untuk industri penyamakan dalam skala kecil. Penambahan anti kerak seperti kalsium sulfat, kalsium bikarbonat, stronsium sulfat atau barium sulfat pada resirkulasi air garam dapat mencegah masalah kerak dengan membuat garam dalam bentuk suspensi. Kemudian untuk masalah korosi, manufaktur MVC menggunakan material titanium dan *stainless steel*, akan tetapi dapat menaikkan biaya modal. Kolam evaporasi memanfaatkan sinar matahari untuk memekatkan larutan garam. Teknik ini dapat digunakan untuk larutan garam dengan volume yang kecil, dan teknik ini digunakan untuk kristalisasi air garam di industri penyamakan kulit skala kecil untuk mengatasi biaya pemrosesan. Pada akhirnya menggabungkan sistem *Reverse Osmosis* (RO) pada sistem ZLD berbasis termal dapat meningkatkan *recovery* air dan mengurangi volume konsentrasi larutan garam yang masuk dalam alat pemekatan air garam dan kristalizer [2].

Sistem ZLD berbasis *Reverse Osmosis* (RO)

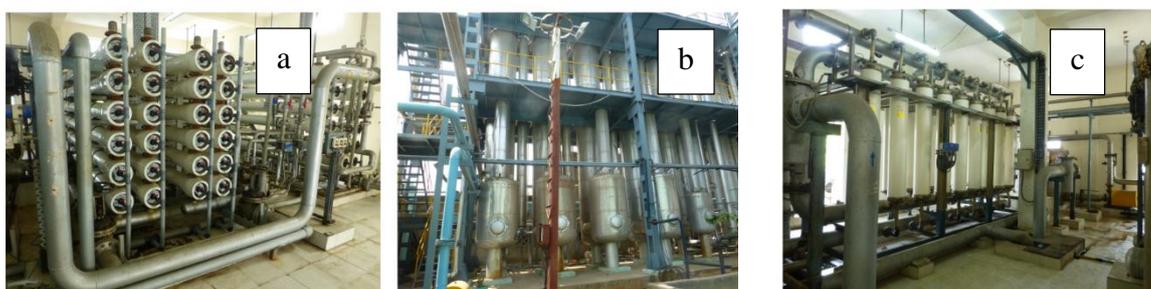
Kombinasi sistem RO dengan sistem ZLD konvensional berbasis termal, teknologi RO dapat mengurangi volume *slurry* masuk dalam konsentrator air garam, sehingga mengurangi konsumsi energi dalam MVC. RO menghilangkan kerugian permanen yang terkait dengan penguapan dan kondensasi pada proses termal. Bagian membran RO terletak sebelum MVC konsentrator air garam untuk melakukan prakonsentrasi pada air umpan sehingga dapat mengurangi beban konsentrator, seperti yang ditunjukkan pada gambar 2. RO menggunakan energi berkisar 2 kWh/m³ air limbah, dimana energi yang digunakan jauh lebih rendah dibandingkan konsumsi kombinasi konsentrator MVC dan kristalizer [2].

Keterbatasan sistem ZLD berbasis RO

Penerapan RO dalam sistem ZLD dibatasi oleh dua hal yaitu RO mempunyai batas salinitas dan dikatakan ekonomis bila mempunyai kisaran salinitas <70 g/L. Batasan kedua yaitu pengotor dan scaling pada membrane RO mengurangi permeabilitas dan umur membrane [2].

Sistem untuk mengatasi keterbatasan ZLD berbasis RO

Sebelum mengumpulkan air limbah pada bagian RO, diperlukan pengolahan awal yang sesuai, seperti chemical softening, ion exchange, dan pengaturan pH. Filter membrane bertekanan rendah seperti mikrofiltrasi, ultrafiltrasi dan nanofiltrasi dapat digunakan untuk pengolahan awal air umpan RO. Studi pada skala laboratorium menunjukkan konfigurasi serupa berhasil memenuhi persyaratan yang diperlukan untuk air umpan RO [2].



Gambar 1 Reverse Osmosis (a); Multiple evaporator (b); Unit ultrafiltrasi (c) [2]

Industri penyamakan kulit menghasilkan limbah yang sangat berpolusi, dan untuk mencegah pembuangan polutan ke lingkungan dan merecovery air secara efisien, sistem ZLD perlu dikonfigurasi dengan benar. Sebelum menggunakan sistem ZLD, diperlukan penelitian yang tepat untuk mempelajari karakteristik limbah cair sehingga skema yang diaplikasikan adalah skema yang tepat dan efektif. Jika target tersebut tidak tercapai maka biaya operasi dan pemeliharaan akan meningkat sehingga berdampak pada keberlangsungan perusahaan [2].

Penerapan/ pendekatan teknologi baru harus mempertimbangkan tujuan dari teknologi yang digunakan. Hal yang perlu dipertimbangan dalam pendekatan teknologi baru yaitu konsumsi air bersih harus dikurangi, menaikkan *recovery* air, mengurangi biaya operasi dan mengurangi limbah yang dihasilkan (limbah padat/ larutan garam).

Beberapa pendekatan dijabarkan sebagai berikut [2]:

- a. Di India pembuatan air garam melalui laut sedang dieksplorasi dengan mengintegrasikan pabrik desalinasi ke dalam kompleks pengolahan kulit.
- b. Volume RO *rejection* dapat dikurangi dengan teknologi alternatif seperti sistem RO bertekanan tinggi, dimana 30-40% air dapat *direcovery* dari air yang dikeluarkan pada RO plant. Hal ini mengurangi volume air yang dibuang hingga 10%, sehingga dapat mengurangi biaya penguapan termal sebesar 35-40% dan biaya operasi keseluruhan dapat dikurangi sebesar 10-15%.
- c. Sistem ZLD berbasis RO dapat ditingkatkan dengan meningkatkan sistem menggunakan teknologi RO efisiensi tinggi (*high-efficiency RO*), dengan *recovery rate* lebih dari 90% dan kecenderungan dari scaling dan fouling rendah. Hal ini dapat mengatasi keterbatasan RO dan larutan garam digunakan secara efisien.

- d. Distilasi membrane yang tergabung dalam sistem ZLD adalah teknologi yang dikembangkan dan berpotensi untuk mengkonsentrasikan air limbah garam dengan menggunakan limbah panas. Sistem ini lebih ekonomis dibandingkan konsentrator air garam, karena dapat merecovery 60-90% air dan bekerja dengan memanfaatkan panas buangan. Namun sistem ini belum diterapkan dalam instalasi pengolahan skala besar.
- e. Teknologi evaporasi tenaga surya cocok digunakan di daerah kering dan memerlukan perawatan rendah serta biaya operasional rendah. Teknologi evaporasi berbantu angin menggunakan tenaga angin untuk menguapkan air garam dan dapat bekerja 10 kali lipat dibandingkan evaporasi alami.
- f. Penggunaan membrane tahan klorin, seperti membrane polisulfon tersulfonasi dapat mengurangi degradasi membrane, sehingga membatasi kebutuhan deklorinasi umpan RO.

Sistem ZLD merupakan strategi pengolahan air limbah yang penting untuk diterapkan secara global, meskipun biaya pengoperasian dan konsumsi energi tinggi menjadi Batasan dalam penerapannya. Kemajuan teknologi dan eksplorasi pendekatan baru untuk mengatasi keterbatasan teknologi ZLD dapat menjadikan pendekatan yang lebih layak dan berkelanjutan di masa mendatang [2].

Aplikasi ZLD di berbagai negara

1. India

Industri penyamakan kulit di India 44% nya berlokasi di Tamil Nadu dengan 60% produksi nasional. Sektor penyamakan kulit didominasi dengan industri skala kecil dengan keahlian teknis dan sumber daya keuangan yang terbatas. Pada tahun 2005 Pemerintah Tamil Nadu mengarahkan industri penyamakan kulit untuk memasang RO atau sistem serupa untuk pengendalian TDS dan diharapkan pembuangan limbah cair minimum nasional memenuhi standar. Oleh karena itu, industri penyamakan kulit telah memasan 13 *common effluent treatment plant* (CEPT) yang terintegrasi dengan RO dan evaporator untuk memenuhi standar pembuangan limbah cair. Liquid yang dikeluarkan oleh RO diolah melalui multiple effect evaporator untuk water recovery dalam bentuk kondensat. Investasi modal, biaya operasi dan banyak masalah teknis terkait teknologi membrane yang masih belum terpecahkan dalam penerapan teknologi ZLD di India ([2], [20]).

2. Amerika Serikat

Amerika serikat mengoperasikan sistem ZLD terbanyak di dunia. Perkembangan ZLD di USA dimulai pada tahun 1970, ketika limbah dengan kadar garam tinggi dibuang ke sungai kolorado dan meningkatkan salinitas air sungau, sehingga memaksa otoritas untuk menerapkan ZLD. Sekitar 60 dari 82 pembangkit listrik di USA menggunakan ZLD untuk mendaur ulang air untuk digunakan kembali. Pentingnya sistem ZLD membuat Badan Perlindungan Lingkungan merevisi tentang aturan pembuangan air limbah dan mempromosikan teknologi ZLD. Dalam penerapan ZLD, insentif dari pemerintah untuk instalasi ZLD. Diperkirakan pada tahun 2025 pasar ZLD akan meningkat hingga mencapai 244 juta USD. Di USA teknologi baru diintegrasikan dengan *electrodialysis reversal* (EDR) yang sedang dieksplorasi untuk mengurangi beban garam sebesar 89%. Diperkirakan biayanya akan mencapai 5-8 USD/ m³ air limbah, sehingga hal ini dapat mengurangi tantangan yang dihadapi dalam pengelolaan air garam [2].

3. China

Untuk mengatasi polusi air di Cina, pemerintah Cina mengumumkan penggunaan sistem ZLD wajib digunakan di Industri untuk pelestarian sumber daya air dan ekosistem. Rencana 5 tahun mencakup sistem ZLD untuk perlindungan lingkungan dengan cara meningkatkan *recovery* dan *reuse* air. Beberapa sistem ZLD yang telah dipasang dengan kapasitas pengolahan 110-2300 m³/jam. Cina telah menerapkan sistem ZLD berbasis forward osmosis untuk meningkatkan *recovery* air dan mengurangi konsumsi energi dengan menghilangkan kebutuhan hidrolika bertekanan tinggi. Sebuah studi pendahuluan telah dilakukan untuk memanfaatkan panas dari gas buang yang dihasilkan dari pabrik gas desulfurisasi dari sistem ZLD. Hal ini terbukti dalam penghematan biaya [2]

4. Negara-negara lainnya

Pada tahun 2018 di Uni Eropa, jumlah air yang di rused mencapai lebih dari 1 miliar m³/tahun dan diperkirakan akan meningkat menjadi 6 miliar m³/tahun pada tahun 2025. Pabrik di Timur Tengah menggunakan teknologi membrane (MF, UF, dan NF) untuk pre-treatment air umpan RO. Pengoperasian pabrik industri pertama yang menggunakan pengolahan dan *recycle* limbah cair yaitu di Oman dengan kapasitas 7500 m³/hari [2].

Kesimpulan

Limbah yang dihasilkan dari industri penyamakan kulit merupakan salah satu limbah industri yang berbahaya apabila dibuang ke lingkungan. Untuk menanggulangi limbah yang dihasilkan dapat dilakukan dengan pendekatan *Cleaner production* (CP). Penerapan CP pada industri penyamakan kulit yaitu dengan substitusi bahan kimia dengan bahan yang lebih ramah lingkungan, manajemen penggunaan air proses, pengoptimalan kondisi penyamakan, dan penggunaan teknologi untuk *recycle* dan *reuse* limbah cair. Penerapan sistem ZLD merupakan salah satu aplikasi CP untuk *recycle* dan menggunakan kembali air limbah penyamakan kulit. Sistem ZLD yang digunakan dalam penyamakan kulit yaitu *Thermal-based ZLD system* dan RO. Beberapa negara telah menerapkan sistem ZLD yaitu Amerika Serikat, India, China, negara Uni Eropa, dan Timur Tengah. Sistem ZLD merupakan strategi pengolahan air limbah yang penting untuk diterapkan secara global, meskipun biaya pengoperasian dan konsumsi energi yang tinggi menjadi batasan dalam penerapan ZLD. Kemajuan teknologi dan eksplorasi pendekatan baru untuk mengatasi keterbatasan teknologi ZLD dapat menjadikan pendekatan yang lebih layak dan berkelanjutan di masa mendatang

Daftar Pustaka

- [1] M. Al-Jabari, H. Sawalha, A. Pugazhendhi, dan E. R. Rene, "Cleaner production and resource recovery opportunities in leather tanneries: Technological applications and perspectives," *Bioresource Technology Reports*, vol. 16. Elsevier Ltd, 1 Desember 2021. doi: 10.1016/j.biteb.2021.100815.
- [2] R. Ricky, S. Shanthakumar, G. P. Ganapathy, dan F. Chiampo, "Zero Liquid Discharge System for the Tannery Industry—An Overview of Sustainable Approaches," *Recycling*, vol. 7, no. 3. MDPI, 1 Juni 2022. doi: 10.3390/recycling7030031.
- [3] C. R. China, M. M. Maguta, S. S. Nyandoro, A. Hilonga, S. V. Kanth, dan K. N. Njau, "Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution

- from the leather industry: A comprehensive review," *Chemosphere*, vol. 254. Elsevier Ltd, 1 September 2020. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126804.
- [4] K. Chojnacka *dkk.*, "Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy," *J Clean Prod*, vol. 313, Sep 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127902.
- [5] J. Zhao, Q. Wu, Y. Tang, J. Zhou, dan H. Guo, "Tannery wastewater treatment: conventional and promising processes, an updated 20-year review," *Journal of Leather Science and Engineering*, vol. 4, no. 1. Springer, 1 Desember 2022. doi: 10.1186/s42825-022-00082-7.
- [6] A. Covington dan W. Wise, *Tanning Chemistry The Science of Leather*, 2 ed. Croydon: Royal Society of Chemistry, 2020.
- [7] T. Maryati dan T. Nugroho, "Softness And Tensile Strength Of Tanned Rabbit Fur Leather Under Low, Medium And High Fatliquor Level," *Majalah Kulit Politeknik ATK Yogyakarta*, vol. 20, no. 2, pp. 86–94, 2021.
- [8] W. Pancapalaga dan N. Nurjannah, "Evaluasi Pewarnaan Kulit Samak Kelinci Mimosa Menggunakan Ekstrak Kulit Buah Naga (*Hylocereus polyrhizus*)," *Jurnal Peternakan Indonesia (Indonesian Journal of Animal Science)*, vol. 22, no. 3, pp. 313, 2020, doi: 10.25077/jpi.22.3.313-320.2020.
- [9] J. Buljan dan Rajamani, *Tannery And Environment Some Challenges In The Treatment Of Tannery Effluents*, 1 ed. Vienna: UNIDO, 2023.
- [10] M. R. Harahap, L. D. Amanda, dan A. H. Matondang, "Analisis Kadar Cod (Chemical Oxygen Demand) Dan Tss (Total Suspended Solid) Pada Limbah Cair Dengan Menggunakan Spektrofotometer Uv-Vis," *Amina Ar-Raniry Chemistry Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 79–83, 2020.
- [11] J. Buljan dan I. Kral, *The framework for sustainable leather manufacture*, 2 ed. Vienna, 2019.
- [12] S. Mhlanga, W. M. Goriwondo, dan C. Tapedzisa, "Cleaner Production Techniques for Mitigation of Tannery Waste: Case Study ABC," 2010.
- [13] V. S. Dandira¹ dan I. Madanhire, "Design of a Cleaner Production Framework to Enhance Productivity: Case Study of Leather Company," 2013. [Online]. Tersedia pada: www.ijsr.net
- [14] J. Raghava Rao, N. K. Chandrababu, C. Muralidharan, B. U. Nair, P. G. Rao, dan T. Ramasami, "Recouping the wastewater: A way forward for cleaner leather processing," *J Clean Prod*, vol. 11, no. 5, pp. 591–599, Agu 2003, doi: 10.1016/S0959-6526(02)00095-1.
- [15] M. V. Galiana-Aleixandre, J. A. Mendoza-Roca, dan A. Bes-Piá, "Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention techniques and nanofiltration," *J Clean Prod*, vol. 19, no. 1, pp. 91–98, Jan 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.09.006.
- [16] W. Deng, D. Chen, M. Huang, J. Hu, dan L. Chen, "Carbon dioxide deliming in leather production: A literature review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 26–38, 2015. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.066.
- [17] J. Hu, Z. Xiao, R. Zhou, W. Deng, M. Wang, dan S. Ma, "Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model," *J Clean Prod*, vol. 19, no. 2–3, pp. 221–228, Jan 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.09.018.
- [18] A. Wahyu Nugraha, O. Suparno, dan N. S. Indrasti, "Analisis Material, Energi Dan Toksisitas (Met) Pada Industri Penyamakan Kulit Untuk Identifikasi Strategi Produksi Bersih," *Jurnal*

p-ISSN : 1411-7703

e-ISSN : 2746-2625

Teknologi Industri Pertanian, vol. 28, no. 1, pp. 48–60, Apr 2018, doi: 10.24961/j.tek.ind.pert.2018.28.1.48.

- [19] J. Christopher, “Aplikasi Sistem Zero Liquid Discharge di Industri,” Bandung, Des 2015. [Daring]. Tersedia pada: <https://www.researchgate.net/publication/287583474>
- [20] J. Buljan, K. V Emmanuel, M. Viswanathan, M. Bosnić, dan I. Král’, *Analysis of flow and energy aspects of Zero Liquid Discharge (ZLD) technology in treatment of tannery effluents in Tamil Nadu, India*. Vienna: UNIDO, 2017. [Daring]. Tersedia pada: www.ilifo.org