

**PENGGUNAAN NaHSO₃ DAN H₂O₂ UNTUK MENGURANGI
KONSENTRASI FORMALDEHID PADA LIMBAH CAIR
PENYAMAKAN FORMALDEHID KULIT GOLF SNOW WHITE**

Prasetyo Hermawan¹⁾ dan Titik Anggaraini¹⁾

¹⁾Staf pengajar Politeknik ATK Yogyakarta Program Studi Teknologi Pengolahan Kulit
Politeknik ATK Yogyakarta
e-mail:prasmawan@yahoo.co.id
Jl. Ring Road Selatan, Glugo, Panggunharjo, Sewon, Bantul
www.atk.ac.id E- mail:info@atk.ac.id

ABSTRACT

The effort could be done to reduce formaldehid concentration in the water waste formaldehyde glove snow white tannage are react formaldehyde with H₂O₂ and NaHSO₃. In this research, mol ratio to formaldehid in two compound are variation (1: 0,5 , 1:1, 1:2 dan 1:3), then mixing about 1 hour where every 15 minutes we do sampling. The results are more greater mol ratio and time will give more formaldehyde concentration could be reduced. From statistic models, shown that mol ratio 1: ½ to 1: 1 not significant in H₂O₂ compound, in mol ratio 1: 0,5 to 1:1 and 1:1 to1: 2 not significant in NaHSO₃ compound. NaHSO₃ have more abiltlity to reduce formaldehyde concentration than H₂O₂, in mol ratio to formaldehid 1: 3, in 60 minutes shown that 84% formaldehid reduced in NaHSO₃ compound and 24% formaldehid reduced in H₂O₂ compound

Keywords: water waste water treatment, aldehyde tannage; H₂O₂, NaHSO₃

INTISARI

Salah satu usaha yang dapat dilakukan untuk dapat menurunkan konsentrasi formaldehid dalam limbah cair penyamakan formaldehid kulit sarung tangan adalah dengan mereaksikan formaldehid diantaranya dengan H₂O₂ dan NaHSO₃. Pada penelitian ini dilakukan variasi perbandingan mol kedua zat tersebut terhadap formaldehid, yaitu sebesar (1: 0,5 , 1:1, 1:2 dan 1:3) dilanjutkan pengadukan selama 1 jam, dimana setiap 15 menit kandungan formaldehid diamati. Hasilnya menunjukkan bahwa semakin besar perbandingan mol kedua zat tersebut terhadap formaldehid maka semakin banyak konsentrasi formaldehid yang dapat dihilangkan, begitu pula waktu reaksi yang semakin lama. Dari perhitungan statistik, menunjukkan perbandingan mol 1: ½ terhadap 1: 1 tidak signifikan pada senyawa H₂O₂. Sedangkan perbandingan mol 1: 0,5 terhadap 1:1 dan 1:1 terhadap1: 2 tidak signifikan pada senyawa NaHSO₃, pada taraf kepercayaan 95%. NaHSO₃ mempunyai kemampuan mengurangi konsentrasi formaldehid yang lebih banyak dibanding H₂O₂, pada perbandingan mol terhadap formaldehid 1: 3, selama 60 menit menunjukkan 84% formaldehid berkurang untuk NaHSO₃ dan 24% untuk formaldehid berkurang untuk H₂O₂.

Kata kunci: pengolahan limbah cair, penyamakan aldehyd, H₂O₂, NaHSO₃

PENGANTAR

Kandungan formaldehid yang masih tinggi dalam limbah cair penyamakan formaldehid kulit sarung tangan perlu mendapat penanganan atau pengolahan sebelum dapat di buang di badan air/sungai. Selain bersumber dari sumber penyamakan formaldehid, senyawa ini juga dapat berasal dari bahan syntans (*synthetic tanning agent*), *resins*, *dyeing* dan *coating* (Anonim, 2003). Sarung tangan berwarna putih untuk olah raga golf yang terbuat dari bahan kulit dikenal dengan istilah *snow white glove* dimana kulitnya disamak dengan formaldehid. Gerald C. Snyder dalam *Fine Gloving Leather* yang disitasi oleh O'flaherty, dkk. (1956) melaporkan bahwa kulit *snow white* adalah kulit yang disamak dengan formaldehid (formalin 37%) sehingga menghasilkan kulit yang *pure white* dengan sifat *run, drape, feel* yang sangat baik dan penting untuk sarung tangan. Bedino, (2003) melaporkan bahwa formaldehid bereaksi dengan protein berdasarkan reaksi karbonil-amina. Amina dan gugus nukleofilik terkait, bereaksi dengan formaldehid untuk membentuk berbagai komponen kimia intermediat melalui jembatan metilen (-CH₂-) yang merupakan aksi penyamakan. Tidak semua formaldehid dapat terikat dengan kulit gugus amina kulit, hal ini disebabkan terjadinya kesetimbangan dinamis, antara formaldehid dalam fase cair dengan formaldehid yang terikat pada kulit, sehingga masih terdapat formaldehid bebas dalam limbah cair penyamakannya (Bienkiewicz, 1983).

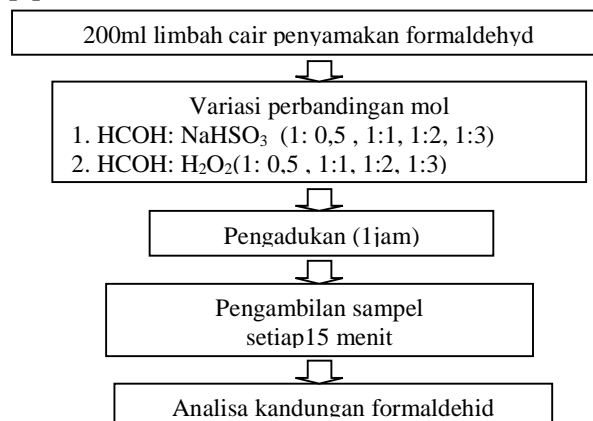
Bahl dan Bahl, (2001) melaporkan bahwa aldehid digolongkan sebagai komponen yang mengandung ikatan rangkap antara C dan O (C=O) yang dikenal dengan nama gugus karbonil. Formaldehid dengan nama [IUPAC methanal](#), adalah komponen kimia dengan formula HCOH dan merupakan aldehida yang paling sederhana. Nama dagangnya adalah formalin, 100% formalin merupakan larutan formaldehid jenuh (40% volume atau 37% berat dalam air), ditambah penstabil [methanol](#) 10-12% untuk membatasi [oksidasi](#) dan [polimerisasi](#), formaldehid bersifat toksis dan volatil. NaHSO₃ atau natrium bisulfit merupakan bahan kimia yang merupakan reduktor kuat dan dapat digunakan sebagai pemutih atau biasa disebut *oxidative bleaching*, senyawa ini juga mempunyai kemampuan melakukan reaksi addisi dengan senyawa aldehid. Hidrogen peroksida dengan rumus kimia H₂O₂ merupakan bahan kimia anorganik yang memiliki sifat oksidator kuat (E⁰=1,78V). H₂O₂

merupakan cairan tidak berwarna dan memiliki bau yang khas keasaman dan larut sangat baik dalam air. Dalam kondisi normal H_2O_2 sangat stabil dan mempunyai kemampuan membentuk radikal bebas berupa radikal hidroksil ($\cdot OH$) yang sangat oksidatif.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh variasi perbandingan mol formaldehid terhadap mol $NaHSO_3$ maupun mol H_2O_2 dan waktu reaksi, terhadap kandungan formaldehid dalam limbah cair penyamakan kulit sarung tangan. Kemampuan $NaHSO_3$ dalam mereduksi (HCHO) maupun H_2O_2 dalam mengoksidasi (HCHO) juga dibandingkan dalam penelitian ini. Kinetika secara sederhana dengan mengasumsikan reaksi merupakan order satu ($n=1$) terhadap konsentrasi $NaHSO_3$ maupun H_2O_2 juga dihitung dalam penelitian ini.

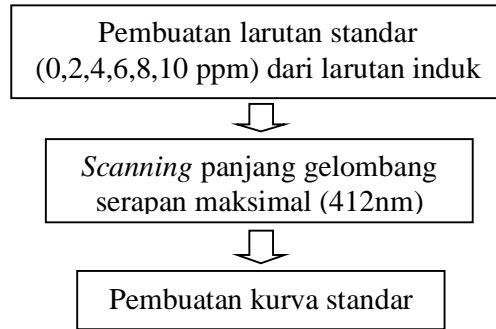
MATERI DAN METODE

Penelitian ini merupakan rangkaian dari penelitian penyamakan formaldehid kulit sarung tangan snow white, dilaksanakan pada bulan november tahun 2011 bertempat di Wokshop Teknologi Pengolahan Kulit dan Laboratorium Pengujian Kampus Akademi Teknologi Kulit Yogyakarta. Bahan penelitian berupa; limbah penyamakan formaldehid kulit golf snow white, $NaHSO_3$, H_2O_2 , acetyl acetone, ammonium acetate, asam acetate, aquadest. Peralatan penelitian diantaranya; spektrofotometer visibel, cuvet, stopwatch, thermometer, pemanas air, gelas beker, pengaduk magnetic, pipet ukur.

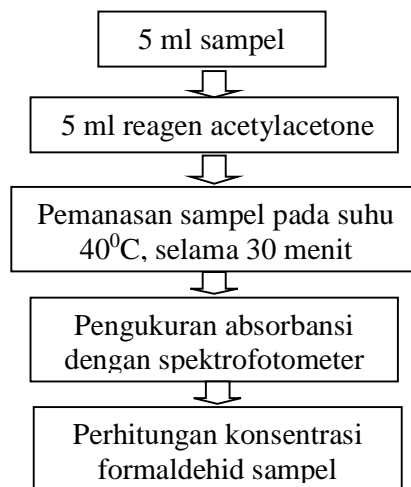


Gambar 1. Skematik penelitian pengurangan konsentrasi formaldehid

Kandungan formaldehid dihitung secara kuantitatif dengan instrumen spektrofotometer visibel, menggunakan reagen nash (metode *acetyl acetone colorimeter*).



Gambar 2. Skematik pembuatan kurva standar formaldehid

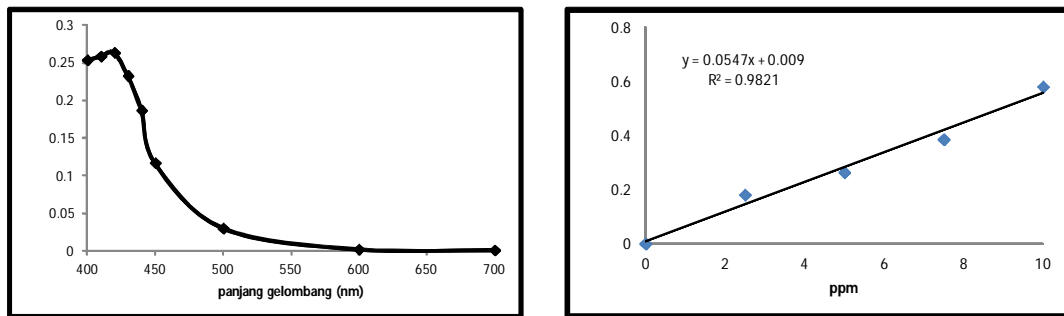


Gambar 3. Skematik analisis formaldehid (metode kolorimetri *acetylacetone*)

Data hasil pengujian diolah menggunakan software SPSS 16.0 dengan *analisa varian univariat* dilengkapi dengan *Least Significant Difference (LSD)* untuk mengetahui variabel yang signifikan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada awal penelitian dilakukan pembuatan larutan standar yang berasal dari larutan induk formaldehid yang mempunyai konsentrasi 1000ppm, data dari larutan ini sebagai dasar pembuatan kurva standar dimana kurva ini diperlukan untuk menentukan konsentrasi formaldehid dalam sampel. Scanning panjang gelombang maksimal ditentukan untuk memperoleh panjang gelombang sinar tampak / visibel yang paling sensitif terhadap analit formaldehid. Dari gambar 4A diperoleh bahwa panjang gelombang serapan maksimal adalah 412nm dan hal ini sesuai dengan referensi..... Sedangkan dari gambar 4(B), terlihat kurva standar menunjukkan linieritas yang tinggi dengan persamaan $y=0,0547x+0,009$ dengan koefisien korelasi $R^2=0,98$

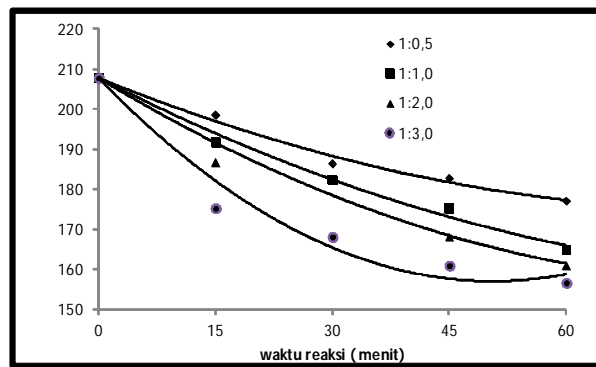


Gambar 4. Scanning panjang gelombang serapan (A) dan kurva standar (B)



Gambar 5. Treatment pengurangan konsentrasi formaldehid (A) reagen nash (B)

Dari gambar 5 (A) diatas memperlihatkan bahwa, treatmen pengurangan konsentrasi formaldehid pada limbah penyamakan formaldehid dilakukan dengan menambahkan NaHSO₃ ataupun H₂O₂ dengan variasi perbandingan mol dan dilanjutkan pengadukan selama satu jam, dimana setiap 15 menit dilakukan sampling untuk menghitung konsentrasi formaldehid dalam larutan. Pada gambar 5(B) menunjukkan analisis sampel yang dilakukan setiap interval 15menit, konsentrasi formaldehid diukur dengan instrumen spektrofotometer visibel, dengan penambahan reagen nash atau metode acetyl acetone, sampai larutan berubah warna dari bening menjadi kuning.

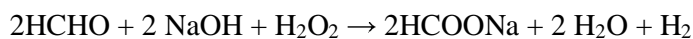


Gambar 6. Pengaruh perbandingan mol H₂O₂ terhadap konsentrasi formaldehid

Dari gambar 6 diatas menunjukkan semakin besar perbandingan mol antara formaldehid dengan H₂O₂ menunjukkan semakin besar atau banyak pula pengurangan konsentrasi formaldehid pada limbah cair penyamakan formaldehid. Aldehyd akan dioksidasi baik pada kondisi asam maupun basa. Kondisi asam diperlukan apabila diinginkan sampai terjadinya mineralisasi HCHO menjadi CO₂ dan H₂O (pada pH 2-3), dengan mekanisme;



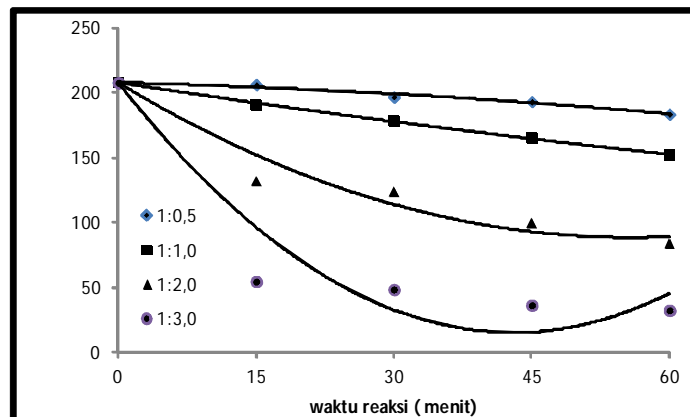
Pada kondisi basa, mekanisme reaksi yang terjadi adalah



HCHO akan dioksidasi menjadi asam formiat. Reaksi ini akan berlangsung sekitar 10 sampai dengan 180 menit tergantung pada temperatur reaksi, pH dan muatan H₂O₂. Dengan temperature < 40⁰C) dan pH antara 10 - 11, H₂O₂ yang diperlukan sekitar 0,8 mol per mol HCHO. (Anonim, 2011)

Pada percobaan ini pH dari akhir penyamakan adalah 6, sehingga mekanisme reaksi oksidasi yang terjadi adalah dalam kondisi asam. John (1997), mengatakan efek penyamakan yang optimum hanya bisa dicapai pada pH di atas 6,5 sampai 8,0. Formaldehid yang tidak terikat akan dihilangkan dengan pencucian untuk mencegah *calloused* pada rajah kulit. O'flaherty, dkk, (1958) melaporkan ada beberapa faktor yang mempengaruhi formaldehid terikat pada protein kolagen, diantaranya konsentrasi dan pengaruh pH. Semakin tinggi konsentrasi dan pH akhir yang digunakan maka jumlah formaldehid terikat akan semakin tinggi.

Pada keempat percobaan variasi perbandingan mol H_2O_2 diatas dan konfirmasi dari perhitungan statistik menggunakan SPSS 16, diperoleh hasil tetapan signifikasi sebesar 0,001 untuk perbandingan mol terhadap H_2O_2 ($r H_2O_2$) dan tetapan signifikasi sebesar 0,00 untuk waktu reaksi (t). $Sign r H_2O_2 = 0,001 < 0,05$ (taraf kepercayaan 5%) sehingga disimpulkan bahwa terdapat perbedaan nyata dari empat macam variasi perbandingan mol terhadap konsentrasi formaldehid. $Sign t = 0,00 < 0,05$ (taraf kepercayaan 5%) sehingga disimpulkan terdapat perbedaan yang nyata antara waktu reaksi terhadap konsentrasi aldehid. Pada analisis hasil LSD (*Least Square Different*), dapat diketahui bahwa pada perbandingan mol 1: 0,5 dan 1:1 tidak terdapat perbedaan yang signifikan terhadap konsentrasi formaldehyd. Pada analisa LSD juga terbaca bahwa pada setiap waktu reaksi menunjukkan perbedaan signifikan pada konsentrasi aldehid.



Gambar 7. Pengaruh perbandingan mol $NaHSO_3$ terhadap konsentrasi formaldehid

Dari gambar 7 diatas terlihat bahwa semakin besar perbandingan mol antara formaldehid dengan NaHSO₃ menunjukkan semakin besar atau semakin banyak pula konsentrasi formaldehid pada limbah cair penyamakan formaldehid yang dapat direduksi / dikurangi. Aldehid akan direduksi oleh NaHSO₃, mekanisme reaksi yang terjadi;



Yu, etal , 2010 melaporkan penelitiannya bahwa pada konsentrasi formaldehyde 120mg/L, waktu reaksi 30 menit dan perbandingan mol antara sodium bisulfite dengan formaldehyde adalah 3:1, hampir 100% formaldehid dapat dihilangkan dari limbah cair penyamakan formalin.

Dari keempat percobaan variasi perbandingan mol NaHSO₃ diatas dan konfirmasi dari perhitungan statistik menggunakan SPSS 16, diperoleh koefisien signifikasi sebesar 0,004 untuk perbandingan mole (r NaHSO₃) dan koefisien signifikasi sebesar 0,00 untuk waktu (t). Sign r NaHSO₃ =0,004 < 0,05 sehingga dapat disimpulkan bahwa terdapat perbedaan yang nyata dari empat macam variasi perbandingan mol terhadap konsentrasi formaldehid. Sign t=0,00 < 0,05 (taraf kepercayaan 5%) sehingga dapat disimpulkan bahwa terdapat perbedaan yang sangat nyata antara waktu reaksi terhadap konsentrasi aldehid. Pada analisis LSD (*Least Square Different*), dapat diketahui bahwa pada perbandingan mol 1: 0,5 dan 1:1 serta 1:1 dan 1:2 tidak terdapat perbedaan yang signifikan terhadap konsentrasi aldehid. Pada analisa LSD juga terbaca bahwa pada setiap waktu terdapat perbedaan yang signifikan terhadap konsentrasi aldehid.

Pada penelitian dihitung pula tetapan kecepatan reaksi oksidasi dengan mengasumsikan reaksi hanya merupakan reaksi orde 1 semu/pseudo (n=1) terhadap senyawa aldehid

$$r = k [\text{HCHO}]^a [\text{H}_2\text{O}_2]^b \approx r = k_p [\text{HCHO}]^n \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$r = k [\text{HCHO}]^a [\text{NaHSO}_3]^b \approx r = k_p [\text{HCHO}]^n \quad \dots\dots\dots(5)$$

Penyelesaian persamaan (4) dan (5) diatas adalah

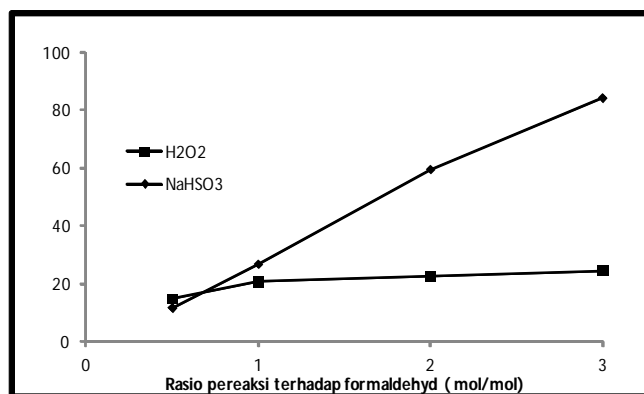
$$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2] = k_p t \quad \dots\dots\dots(6)$$

dimana r adalah kecepatan reaksi oksidasi, k_p adalah tetapan kecepatan reaksi (menit⁻¹), n adalah order reaksi (asumsi n=1), t adalah waktu reaksi, sedangkan [HCHO]₀ dan [HCHO] masing-masing adalah konsentrasi HCHO awal dan setiap saat.

Tabel 1. Tetapan kecepatan reaksi semu orde 1

Perbandingan mol terhadap formaldehid	H ₂ O ₂	NaHSO ₃
	k _p (1/menit)	K _p (1/menit)
1:0,5	0.0062	0.058
1:1,0	0.0047	0.018
1:2,0	0.0041	0.005
1:3,0	0.003	0.001

Dari tabel 1 terlihat bahwa konstanta kecepatan reaksi menjadi semakin besar dengan bertambahnya perbandingan mol H₂O₂ dan NaHSO₃, terhadap formaldehid. Hal ini dapat dijelaskan dengan perbedaan jumlah mol reaktan yang semakin besar maka kesetimbangan ataupun reaksi akan bergeser ke kanan / ke arah produk (azas Le, chatelier). Kecepatan reaksi addisi formaldehid oleh NaHSO₃ lebih cepat dibandingkan kecepatan reaksi oksidasi formaldehid oleh H₂O₂, salah satu penyebabnya adalah aldehyd sangat reaktif karena atom karbon pada gugus karbonil bermuatan sangat positif sehingga terhadap reaktif terhadap addisi nukleofilik. Hal ini didukung pula oleh gambar 8 yang menunjukkan bahwa kemampuan NaHSO₃ dalam mengurangi konsentrasi formaldehid lebih besar dibandingkan H₂O₂.



Gambar 8. Kemampuan NaHSO₃ dan H₂O₂ mendegradasi formaldehid selama 60 menit

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Semakin besar perbandingan mol zat pereduksi formaldehid (NaHSO₃) ataupun mol zat pengoksidasi formaldehid (H₂O₂) terhadap formaldehid maka semakin

banyak konsentrasi formaldehid yang dapat dihilangkan dari limbah cair, begitu pula waktu reaksi yang semakin lama.

2. Perbandingan mol 1: 0,5 terhadap 1: 1 tidak signifikan pengaruhnya terhadap konsentrasi formaldehid dalam limbah cair (pada senyawa H_2O_2). Sedangkan perbandingan mol 1: 0,5 terhadap 1:1 dan 1:1 terhadap 1: 2 tidak signifikan pengaruhnya terhadap konsentrasi formaldehid dalam limbah cair (pada senyawa $NaHSO_3$), pada taraf kepercayaan 95%.
3. $NaHSO_3$ mempunyai kemampuan mengurangi konsentrasi formaldehid yang lebih banyak dibanding H_2O_2 , pada perbandingan mol terhadap formaldehid 1: 3, selama 60 menit menunjukkan 84% formaldehid berkurang untuk senyawa $NaHSO_3$ dan 24% untuk formaldehid berkurang untuk senyawa H_2O_2 .

B. Saran

Saran yang dihasilkan dari penelitian ini adalah:

1. Perlu dilakukan penelitian dengan bervariasi kadar formaldehid dalam limbah penyamakan formaldehid
2. Perlu dilakukan pengurangan konsentrasi formaldehid dengan metode lain, misal dengan fotokatalisis yang lebih hemat bahan kimia dan energi

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2003. *Integrated Pollution Prevention and Controls*. Reference Document, on Best Available and Techniques for The Tanning of Hides and Skins , European Commission.
- _____. 2011. Formaldehyde Oxidation, .Technologist for a Clear Environment. US Peroxide.
- Bahl,BS dan Arun Bahl. 2001. *Advanced Organic Chemistry*. Panjab University. S.Chand & Company LTD, Ram-Nagar, New Delhi, India.
- Bedino, J H. 2003. *Embalming Chemistry: Glutaraldehyde Versus Formaldehid*, Number 649. An official publication of the Research and Education Department, The Champion Company . Springfield.
- Bienkiewicz, K. 1983. *Physical Chemistry of Leather Making*, Robert, E, Krieger , Publishing Company, Malabar Florida.

Mitsch, BF dan Reese H. Howled dan Samuel C. McClintock. 1993. *Air Emission And Control Technology For Leather Tanning And Finishing Operation*. Alpha-Gamma Technologies, Inc., U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711.

O'flaherty.F, William.T.Roddy dan Robert M. Lolar. 1956. *The Chemistry And Technology Of Leather*, Volume II, Tanners' Council Laboratory University of Cincinnati, Ohio, di terbitkan oleh Reinhold Publishing Corporation New York.

Yu., C, Shun-Shen.Y, Zhenjun, G., and Domei, W. 2010. *Study on the Treatment of Formaldehyde Wastewater by Addition Reaction*. Published in: · Proceeding CESCE '10 International Conference on Challenges in Environmental Science and Computer Engineering - Volume 02 Pages 293-296