

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Tinjauan Industri Kulit

Industri penyamakan kulit banyak terdapat di Indonesia . Bahan baku berupa kulit sapi, kerbau, kambing, reptil, dan lain-lainnya. Bahan baku dapat dalam bentuk kulit segar, kering, maupun garaman.

Kulit hewan mempunyai susunan sebagai berikut :

- a. Kulit atas ( epidermis ) kira-kira 1 % dari total tebal kulit mentah, mengandung keratin.
- b. Kulit jangat ( corium ) kira-kira 84 % dari total tebal kulit mentah, merupakan bagian yang penting karena merupakan bahan baku penyamakan kulit, terdiri dari kolagen yaitu jaringan serabut yang mengandung banyak pembuluh darah, pembuluh limpa dan urat syaraf juga terdapat kantong-kantong rambut.
- c. Jaringan dibawah kulit kira-kira 15 % dari tebal kulit mentah.

Pada proses penyamakan semua bagian dari kulit yang bukan kolagen di hilangkan. Kolagen merupakan bahan pokok yang dapat bereaksi dengan bahan penyamak. <sup>(12)</sup>

Bahan -bahan yang dipergunakan dalam proses penyamakan kulit adalah :

1. Bahan penyamak dari tumbuh-tumbuhan .

Zat penyamak yang terdapat pada tumbuh - tumbuhan terdapat pada bagian :

- kulit
- kayu
- akar-akaran
- daun-daunan

yang paling banyak digunakan adalah zat penyamak terdapat pada babakan atau kulit.

contoh : -babakan akasia

-babakan bako-bako

## 2. Bahan Penyamak Minyak .

Biasanya berasal dari ikan hiu atau ikan lainnya yang dalam perdagangan disebut minyak ikan kasar. Bahan penyamak minyak ini biasanya digunakan untuk membuat kulit samak buku.

## 3. Bahan Penyamak Sintetis.

Bahan penyamak sintetis adalah bahan penyamak yang terdiri dari phenol-phenol yang telah diperbesar molekulnya dengan cara kondensasi dan sulfitasi.

Bahan penyamak ini biasanya digunakan untuk penyamakan kulit reptil yang dibutuhkan warna aslinya.

## 4. Bahan Penyamak Mineral.

Bahan kimia yang dapat dipakai sebagai bahan penyamak mineral antara lain :

- Kromium
- Bismut
- Ferrum
- Aluminium
- Zirconium

Diantara bahan penyamak ini yang sering digunakan adalah zat penyamak krom.

Kulit yang disamak dengan krom mempunyai sifat yang lebih baik dari pada penyamakan dengan babakan, karena hasil kulit yang disamak dengan krom bersifat kuat, lemas dan tahan air mendidih. Krom yang dapat menyamak ialah krom valensi 3, sedang krom valensi 6 dapat dipakai dengan jalan direduksi dulu sehingga menjadi valensi 3.

Unsur-unsur yang terdapat dalam limbah industri penyamakan kulit antara lain : Na, K, Ca, Fe dan Cr. Sedangkan unsur yang sangat mempengaruhi pencemaran lingkungan adalah unsur Cr. <sup>(12)</sup>

## 2.2. Spektroskopi Serapan Atom

Spektroskopi Serapan Atom ( SSA ) adalah salah satu metoda analisis yang dapat digunakan untuk menentukan unsur-unsur dalam suatu bahan dengan kepekaan, ketelitian serta selektivitas yang tinggi. Dalam hal ini unsur-unsur sebelum dideteksi diatomkan terlebih dahulu dengan cara pemanasan. Teknik pemanasan dengan pemanfaatan nyala api merupakan cara yang paling umum digunakan, yaitu dengan menyemprotkan larutan yang dianalisis kedalam suatu nyala api tertentu. Berbagai nyala api dapat digunakan antara lain ; udara-hidrogen, udara-asetilen,  $N_2O$ -asetilen dan sebagainya.

Pemilihan nyala ini disesuaikan terutama didasarkan pada sifat-sifat unsur-unsur yang akan dianalisa.

Jika radiasi sumber sinar kontinu misal lampu hidrogen melewati populasi atom bebas, maka akan terjadi interaksi antara atom-atom dengan sinar tadi. Interaksi ini dapat terjadi karena adanya transisi elektronik didalam atom-atom yang berada pada tingkat tenaga dasar. Pada saat atom menyerap sinar maka terjadi perpindahan elektron dari tingkat tenaga dasar ke tingkat tenaga yang lebih tinggi. Dalam pengukuran absorpsi atom bebas, harus dipilih  $\lambda$  yang sesuai, sehingga absorpsi dapat ditentukan, dan diberikan dengan persamaan :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = hc/\lambda$$

dimana :  $E_1$  = energi pada tingkat tinggi atau energi sesudah absorpsi  
 $E_2$  = energi sebelum absorpsi  
 $C$  = kecepatan cahaya  
 $h$  = tetapan Planck  
 $\nu$  = frekuensi sinar yang diserap  
 $\lambda$  = panjang gelombang ( $\lambda$ ) sinar yang diserap.

Sedangkan hubungan populasi atom antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi, diberikan dengan persamaan Boltzman :

$$\frac{N_2 E}{J} = \frac{N_1 E g_1}{J g_2} e^{-E/KT}$$

dimana :

- $N_1$  = jumlah atom dalam keadaan dasar
- $N_2$  = jumlah atom dalam keadaan tereksitasi
- $E$  = perbedaan energi keadaan dasar dan keadaan tereksitasi
- $J$  = Waktu atom dalam keadaan tereksitasi
- $g_1$  dan  $g_2$  = faktor statistik atom dalam keadaan dasar dan tereksitasi
- $K$  = konstanta distribusi Boltzman
- $T$  = temperatur absolut.

Dengan kata lain perbandingan jumlah atom dalam tingkat energi tinggi atau dalam keadaan tereksitasi dan atom dalam tingkat energi rendah atau keadaan dasar tergantung pada energi radiasi dan temperatur sistem.<sup>(5)</sup>

### 2.2.1. Hukum Lambert - Beer

Hubungan antara absorpsi radiasi dengan medium penyerap pertama kali dirumuskan oleh Bouger (1929) kemudian dikembangkan oleh Lambert dan Beer (1968).

Bila suatu medium penyerap dibagi menjadi lapisan-lapisan imajiner yang sama tebalnya dan suatu berkas radiasi monokromatis dilewatkan pada

medium tersebut, maka ternyata tiap lapisan akan menyerap bagian yang sama dari radiasi tersebut.

Dapat dijabarkan secara matematis :

$$-\frac{dI}{db} = k_1 I \dots \dots \dots (1)$$

Persamaan ini menyatakan bahwa berkurangnya intensitas  $-dI$  untuk setiap ketebalan medium penyerap  $db$  adalah berbanding lurus dengan intensitas  $I$ , dimana  $k_1$  adalah suatu tetapan.

Dari persamaan (1) diperoleh :

$$\begin{aligned} -\frac{dI}{I} &= k_1 db \\ -\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} &= k_1 \int_0^b db \\ -(\ln I_t - \ln I_0) &= k_1 b \\ \ln I_0 - \ln I_t &= k_1 b \\ \ln \frac{I_0}{I_t} &= k_1 b \end{aligned}$$

sehingga  $\log \frac{I_0}{I_t} = k_2 b \dots \dots \dots (2)$

dengan harga  $k_2 = \frac{k_1}{2.303}$

Apabila kadar penyerap =  $c$  , maka

$$\log \frac{I_0}{I_t} = k_3 c \dots \dots \dots (3)$$

Dengan menggabungkan persamaan (2) dan (3) akan

diperoleh :  $\frac{k_2}{c} = \frac{k_3}{b}$

Bila  $\frac{k_2}{c} = a$ , maka  $k_2 = ac$  dan  $k_3 = ab$

sehingga diperoleh persamaan :

$$\log \frac{I_0}{I_t} = a b c$$

atau  $A = a b c$

dimana  $A$  = absorbansi yang mempunyai harga

$$A = - \log \frac{I_0}{I_t}$$

$a$  = absorptivitas

$b$  = tebal medium

$c$  = konsentrasi

Bila satuan  $a$  dalam gram/liter, maka  $a$  disebut absorptivitas spesifik, sedang satuan  $a$  dalam molar maka disebut absorptivitas molar.<sup>(6)</sup>

### 2.2.2. Instrumentasi SSA

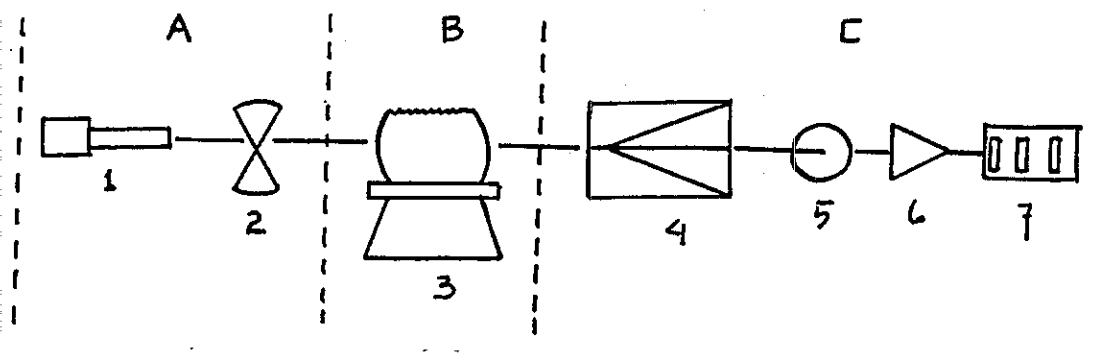
Tiga bagian pokok pada peralatan S S A yaitu :

1. Sumber radiasi, untuk menghasilkan sinar yang diperlukan

2. Sistem pengatoman, untuk menghasilkan atom-atom bebas

3. Sistem monokromator, deteksi dan pembawaan.

Gambar :



Keterangan gambar :

- A = Sumber sinar
- B = Sistem pengatoman
- C = Data yang keluar
- 1 = Lampu katoda
- 2 = Chopper
- 3 = Tempat pengatoman
- 4 = Monokromator
- 5 = Detektor
- 6 = Amplifier
- 7 = Pencatat

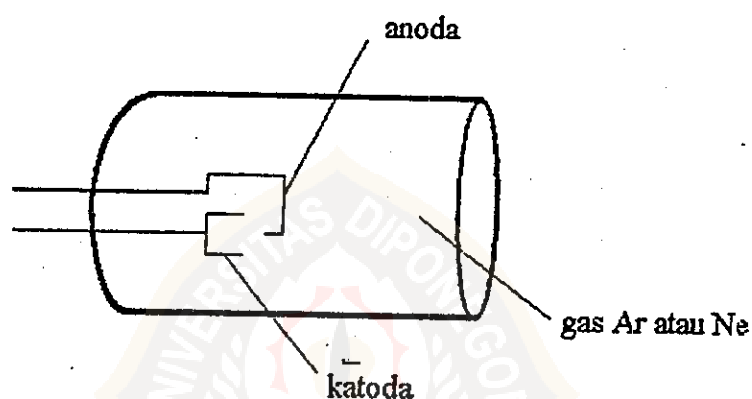
### 2.2.3. Sumber Sinar

Sumber radiasi yang paling banyak digunakan untuk pengukuran secara spektroskopi absorpsi atom adalah lampu katoda cekung (hollow cathode lamp).

Lampu katoda cekung terdiri dari anoda dan katoda



dimana kedua elektroda tersebut berada di dalam sebuah tabung gelas yang diisi dengan gas Neon ( Ne ) atau Argon ( Ar ) yang bertekanan rendah. Jendela kaca depan terbuat dari kuarsa atau silika boron. Sedangkan katodanya terbuat dari logam berbentuk cekung yang sama dengan unsur yang akan dianalisa dan anodanya terbuat dari wolfram.



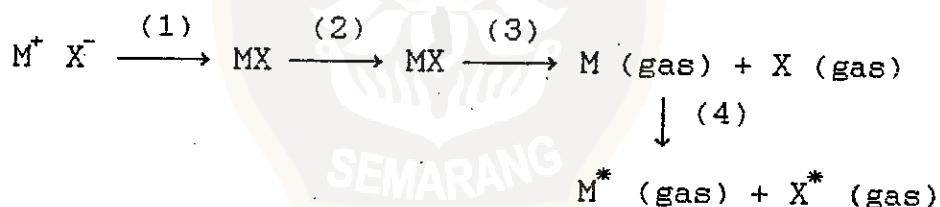
Gambar Lampu Katoda Berongga

Apabila terdapat perbedaan potensial antara kedua elektroda, maka atom gas mulia disekitar anoda akan terionisasi menjadi bermuatan + dan dengan kecepatan yang tinggi tertarik ke arah katoda. Benturan antar ion gas dengan katoda akan menyebabkan terpentalnya atom-atom dari katoda. Benturan lebih lanjut dari ion gas mulia dengan atom-atom tersebut akan mengakibatkan tereksitasinya atom-atom tersebut, dan akan memancarkan radiasi emisi pada waktu atom-atom logam kembali ke permukaan katoda (keadaan dasar).<sup>(4)</sup>

#### 2.2.4. Atomisator

Atomisator atau pembakar berfungsi untuk mengatomisasi logam sehingga dapat menyerap energi radiasi yang diberikan. Untuk memperoleh atom-atom dalam keadaan dasar dilakukan dengan cara pemanasan. Larutan cuplikan disemprotkan ke dalam nyala api dengan menggunakan nebulizer. Nebulizer ini berfungsi untuk mengubah larutan menjadi butir-butir kabut, dan kemudian partikel-partikel kabut yang halus ini bersama-sama aliran gas bahan bakar masuk dalam nyala.

Proses yang terjadi di dalam nyala api dapat digambarkan sebagai diagram berikut ini :



(1) = penguapan pelarut

(2) = penguapan padatan

(3) = Dissosiasi menjadi atom-atom penyusun

(4) = Eksitasi atom karena penyerapan energi radiasi.<sup>(5)</sup>

## 2.2.5. Interferensi

### 2.2.5.a. Interferensi Spektrum

Terjadinya interferensi spektrum akibat adanya garis emisi spektrum yang bertumpang tindih ( over lap ) adalah jarang karena garis emisi darilampu katoda cekung sangat sempit. Interferensi ini dapat dihindari dengan memilih panjang gelombang yang memberikan absorpsi maksimum.

### 2.2.5.b. Interferensi Emisi

Interferensi emisi terjadi kaena adanya emisi radiasi dari pembakaran. Interferensi ini dapat diatasi dengan memodulasi radiasi yang berasal dari lampu katoda sehingga diperoleh radiasi yang berfluktuasi. Radiasi yang dihasilkan oleh pembakaran adalah radiasi kontinu. Perbedaan sifat kedua radiasi ini digunakan sebagai dasar untuk memisahkan kedua emisi radisi tersebut.

### 2.2.5.c. Interferensi Kimia

Interferensi kimia didefinisikan sebagai yang mencegah atau mengurangi jumlah atom yang berada dalam keadaan dasar dalam pembakaran.

Adapun beberapa cara untuk mengatasi interferensi kimia adalah sebagai berikut :

\*) Dengan cara kimia

Yaitu dengan menambah suatu senyawa yang akan berperan penting untuk membebaskan dari elemen yang diperhatikan dalam bentuk suatu kompleks.

\*\*\*) Menambah temperatur tinggi dari pembakaran dengan Nitro Oksida - Asetilen.

#### 2.2.5.d. Interferensi Ionisasi

Interferensi ini dapat diatasi dengan menambah deionizer, dimana deionizer mendesak kesetimbangan logam cuplikan kekiri.



Penambahan deionizer akan menggeser kesetimbangan logam sampel kekiri.

#### 2.2.5.e. Interferensi Matrik

Interferensi Matrik meliputi :

- a. Kenaikan sensitivitas karena adanya suatu pelarut organik didalam larutan.
- b. Penurunan sensitivitas karena viskositas sampel lebih besar daripada larutan standar.
- c. Penurunan hasil karena kandungan garam yang tinggi.

Interferensi ini dapat diatasi dengan menggunakan teknik-teknik dibawah ini :

- a. Metode adisi
- b. Membandingkan matrik dari standar dengan sampel
- c. Ekstraksi terhadap pelarut yang menyebabkan interferensi matrik.<sup>(5)</sup>

#### 2.2.6. Destruksi

Pada umumnya setiap analisa memerlukan preparasi sampel secara khusus. Preparasi ini bertujuan untuk :

- a. Mengurangi gangguan serangan dari unsur lain.
- b. Memperoleh sampel dalam bentuk yang sesuai dengan metoda yang digunakan.
- c. Membuat konsentrasi unsur yang diteliti pada sampel dalam batas-batas yang diperlukan bagi prosedur analitik yang digunakan.

Analisa logam dengan menggunakan spektroskopi serapan atom yang menggunakan nyala sebagai pembakar hanya dapat menganalisa cuplikan berupa larutan jernih. Larutan jernih dapat diperoleh dengan cara mendestruksi cuplikan. Destruksi cuplikan dapat dilakukan dengan cara-cara :

##### a. Destruksi Cara Kering

Biasanya dilakukan melalui pengabuan pada temperatur yang relatif tinggi.

Cara ini digunakan untuk destruksi cuplikan dalam jumlah yang besar . Kerugian yang ditimbulkan cara ini adalah kemungkinan

kehilangan unsur-unsur yang dianalisis karena mudah menguap pada temperatur rendah.

b. Destruksi Cara Basah

Dapat dilakukan dengan asam-asam mineral atau dengan bahan pelebur. Destruksi dengan asam sekaligus melarutkan cuplikan tersebut. Penggunaan asam nitrat sebagai oksidator cukup luas terutama untuk cuplikan yang banyak mengandung bahan-bahan organik, yang biasanya dikombinasikan dengan asam pengosidator yang lain seperti asam sulfat, asam perklorat dan  $H_2O_2$ <sup>(5)</sup>.

2.2.7. Analisa Kualitatif

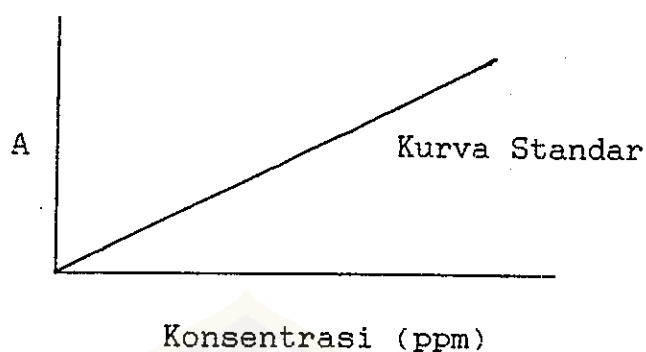
Analisa kualitatif dapat dilakukan dengan menggunakan lampu katoda rongga yang sesuai dengan unsur yang diduga. Kemudian pada  $\lambda$  radiasi terhadap unsur yang diduga, ditentukan apakah memberikan absorbansi atau tidak, dan bila larutan cuplikan tersebut memberikan absorbansi, maka mengandung unsur yang diduga dan bila tidak memberikan absorbansi maka larutan cuplikan tidak mengandung unsur yang diduga.<sup>(6)</sup>

2.2.8. Analisa Kuantitatif

\*) Cara Kurva Kalibrasi

Metoda ini umum dilakukan yaitu dengan membuat kurva kalibrasi absorbansi

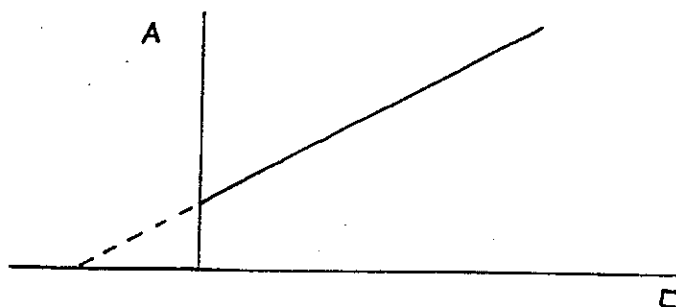
versus konsentrasi larutan standar, kemudian absorbansi dari larutan cuplikan diinterpolasikan pada kurva kalibrasi, maka konsentrasi unsur dalam larutan cuplikan dapat ditentukan.



\*) Cara Adisi Standar

Pada metoda ini, dibuat sederetan larutan cuplikan dengan konsentrasi sama dan masing-masing ditambahkan larutan standar dari unsur yang dianalisis dengan konsentrasi dari 0 sampai konsentrasi tertentu. Kemudian dibuat kurva absorbansi versus konsentrasi untuk standar yang ditambahkan, ekstrapolasi kurva ke sumbu konsentrasi diperoleh intersep pada sumbu konsentrasi yang menyatakan konsentrasi unsur didalam cuplikan .

Gb.



Selain cara ekstrapolasi, konsentrasi unsur didalam larutan cuplikan dapat dihitung dengan persamaan :

$$X = \frac{A_o}{(A_t - A_o)} \cdot \Delta X$$

X = Konsentrasi unsur larutan cuplikan

A<sub>o</sub> = Absorbansi larutan cuplikan tanpa penambahan unsur standar

A<sub>t</sub> = Absorbansi larutan cuplikan dengan penambahan unsur standar

ΔX = Konsentrasi standar yang ditambahkan.<sup>(9)</sup>