

ENZYME APPLICATIONS IN LEATHER PROCESSING

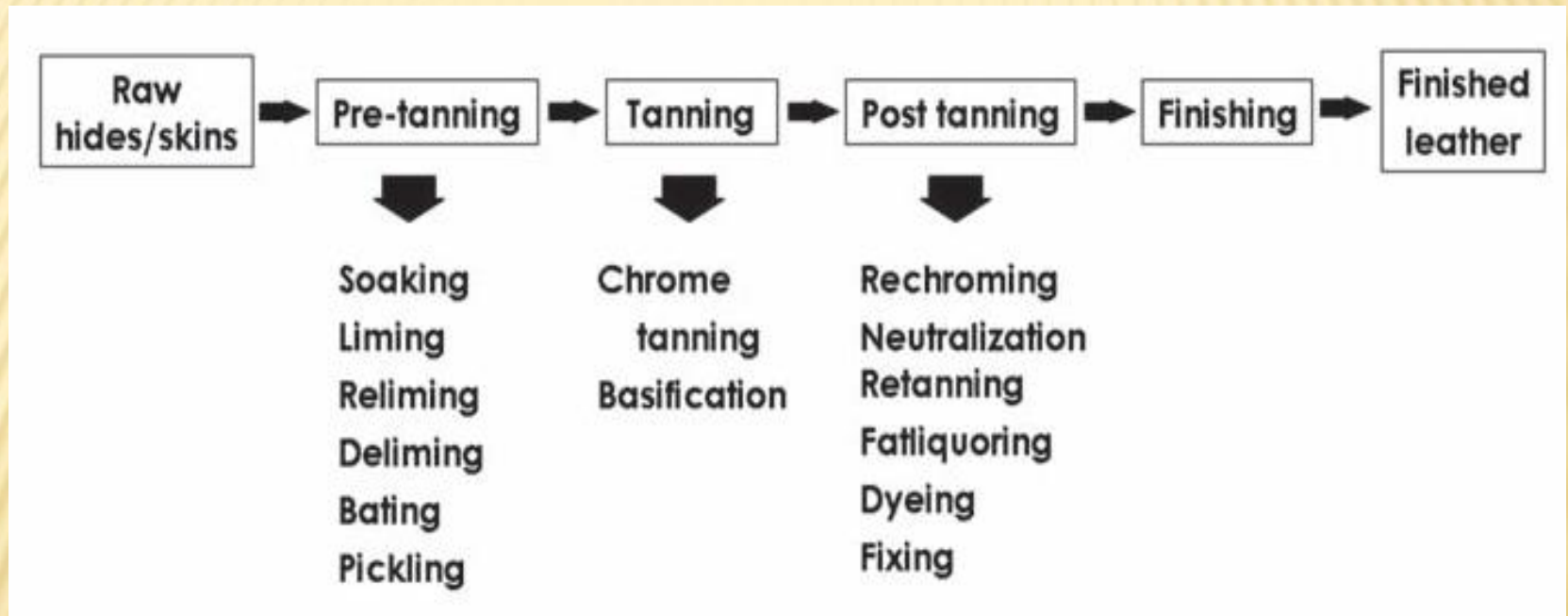
Nanung Agus Fitriyanto

PENDAHULUAN

- ✘ Industri kulit global sedang mengalami pergeseran paradigma dari penggunaan bahan kimia menuju ke bio-process based leather yang ramah lingkungan.
- ✘ Sebuah penilaian tentang penggunaan enzim dalam pengolahan kulit saat ini sedang menjadi isu hangat.
- ✘ Meskipun enzim banyak digunakan di banyak bidang pengolahan kulit, enzim untuk dehairing banyak mendapatkan perhatian untuk diteliti.
- ✘ Metodologi yang sedang dieksplorasi adalah untuk menghindari penggunaan natrium sulfida dan untuk menghindari penggunaan kapur.

- ✘ Dampak yang tak terelakkan dari proses produksi beberapa jenis barang dan jasa adalah timbulnya polusi baik udara maupun air.
- ✘ Industri pengolahan yang menyebabkan perubahan yang merugikan di lingkungan ditentang oleh masyarakat sekitar. Industri kulit adalah salah satu di antaranya.
- ✘ Kulit dan lingkungan telah menjadi simbol dua sisi koin yang berbeda. Di satu sisi, industri kulit dapat menyajikan suatu kegiatan yang membantu dalam memanfaatkan potensi yang ada. Merupakan pemanfaatan by product dari industri daging, yang dapat ditingkatkan nilai ekonominya dengan proses penyamakan.
- ✘ Sosio ekonomi → Penciptaan lapangan kerja dan pendapatan ekspor.
- ✘ Namun konsekuensi lingkungan dari industri penyamakan kulit sangat penting untuk diperhatikan. Industri kulit telah memperoleh citra negatif di masyarakat karena polusi yang ditimbulkan.

GAMBARAN UMUM PROSES PENYAMAKAN KULIT



- ✘ Pengolahan kulit pada dasarnya dapat diklasifikasikan dalam empat kelompok besar:
 - + proses pretanning atau beamhouse,
 - + Penyamakan (tanning),
 - + post tanning
 - + finishing
- ✘ Proses Pretanning bertujuan
 - + membersihkan kulit yang akan disamak dari bahan pengawet.
- ✘ Tanning bertujuan
 - + menstabilkan / menyembunyikan matriks secara permanen
- ✘ Finishing bertujuan
 - + Penyempurnaan dan memperindah kulit.
- ✘ Berbagai jenis bahan kimia digunakan dalam pengolahan kulit → Berbahaya.

- ✘ Kebutuhan air industri kulit adalah sekitar 35-40 liter air per kg kulit olahan.
- ✘ Dengan estimasi kapasitas pengolahan tahunan global saat ini adalah 9×10^9 kg, maka dapat diperkirakan bahwa hampir 30 sampai 40×10^{10} L air limbah yang dihasilkan.
- ✘ Hal ini menimbulkan dua masalah utama bagi industri kulit:
 - + ketersediaan air berkualitas baik
 - + kebutuhan untuk pengolahan limbah yang dihasilkan dalam jumlah besar .
- ✘ Besarnya beban pencemaran yang berasal dari pengolahan kulit menggunakan metode konvensional dilihat dari faktor emisi untuk berbagai step terdapat pada (Tabel 1).
- ✘ Hampir 70% dari beban emisi kebutuhan oksigen biologis (BOD), kebutuhan oksigen kimia (COD) dan total padatan terlarut (TDS) berasal dari proses pretanning.
- ✘ Limbah yang mengandung sulfida dihasilkan dari proses dehairing.
- ✘ Kegiatan tanning/penyamakan krom menghasilkan jumlah besar kromium dan ion sulfat.

ESTIMASI LIMBAH YANG DIHASILKAN DARI INDUSTRI KULIT SECARA KONVENSIONAL

Table 1. Typical range of emission factors for conventional leather processing

Parameters	Soaking	Liming	Deliming	Pickling	Vegetable Tanning	Chrome Tanning	Dyeing and Fatliquoring	Composite (incl. washing)
BOD	6-24	15-40	1-6	0.2-0.7	3-18	0.3-1.6	1-4	30-120
COD	18-60	30-100	2.5-14	0.5-3	7.5-40	1-5	2-14	75-320
Total solids	200-500	90-200	4-20	17-70	12-60	30-120	4-20	450-1000
Dissolved solids	190-400	70-120	2.5-10	17-70	10-50	30-100	3-15	300-800
Suspended solids	15-60	15-80	1.5-8	0.5-3	2-10	1-5	0.6-2	60-160
Chloride as Cl ⁻	90-250	10-30	1-4	10-30	0.5-2.5	15-50	0.5-2	150-350
Total chromium	-	-	-	-	-	2-10	0.04-0.2	3-10

All values expressed in kg/t of hide or skin processed; These were obtained from the formula (concentration x volume of effluent)/t of leather processed.

CLEANER LEATHER PROCESSING: EXISTING ENZYME APPLICATIONS

- ✘ Pencegahan timbulnya limbah pada saat proses industri menjadi lebih penting dan memberikan hasil yang lebih baik mengingat pengolahan limbah pada akhir produksi saja tidak cukup untuk memenuhi standar spesifik kation ketat digariskan untuk pembuangan air limbah diperlakukan oleh pengendalian polusi berwenang.
- ✘ Strategi dalam proses termasuk langkah-langkah pengendalian untuk mengurangi polusi
- ✘ Berusaha untuk mengintegrasikan pilihan proses bersih dengan praktek pengelolaan air yang efisien sebagai volume efluen memiliki pengaruh langsung terhadap biaya pengolahan limbah.

-
- ✘ Penggunaan kembali bahan kimia yang sudah terlarut setelah pembuangan polutan di unit operasi yang sesuai harus dalam penggunaannya.
 - ✘ Strategi yang ideal harus dilakukan dengan tujuan debit limbah nol atau mendekati nol.
 - ✘ Industri kulit harus mengeluarkan additional cost utk pengolahan limbah jika strategi dalam proses penyamakan kulit tidak dilakukan.
 - ✘ Keberhasilan teknologi bersih tergantung pada faktor-faktor berikut: (a) pengurangan polusi dari segi kuantitas dan kualitas, (b) manfaat penyamak kulit dalam hal peningkatan kualitas kulit dan / atau pengurangan biaya, (c) reproduktifitas proses, (d) efektifitas pembiayaan yang lebih ekonomis ekonomis dan (e) peluang pasar yang luas.

- ✘ Aplikasi bioteknologi telah digunakan dalam bidang industri penyamakan beberapa tahun yang lalu.
- ✘ Penggunaan enzim pada proses industri penyamakan mungkin untuk diaplikasikan pada semua tahapan proses, kecuali pada proses tanning itu sendiri.
- ✘ Pada saat ini enzim telah digunakan pada proses:
 - + Perendaman (cleaning and rehydration)
 - + Degreasing (removal of fat)
 - + DII, akan dibahas dibawah
- ✘ Pada dasarnya beberapa tahapan proses penyamakan, seperti soaking dan bating, enzim digunakan lebih karena kemampuannya untuk menghidrolisis protein non kolagen pada kulit.
- ✘ Kemampuan kerja enzim untuk menghidrolisis yang bisa sebanding dengan kimia tentunya lebih *preferable* utk digunakan, yang sekaligus mengurangi limbah kapur dan sulfida.
- ✘ Meskipun teknik bioteknologi bioremediasi pada saat ini juga mampu untuk menanganani limbah berbahaya.

SOAKING (PERENDAMAN)

- ✘ Enzim yang digunakan untuk proses soaking pada intinya ditujukan untuk memperpendek waktu produksi dengan cara menghancurkan protein non kolagen dan lemak yang terletak diantara serabut-serabut kolagen, dan kadang terletak pada permukaan luar, melingkupi kulit yang menyebabkan kontak kolagen dengan air menjadi sulit.
- ✘ Penggunaan enzim tidak ditujukan untuk suatu tujuan khusus, selain hanya untuk sesuatu yang bersifat umum, yaitu untuk memperoleh tingkat kelarutan /solubilitas dan kemudahan interfibril protein kulit untuk dikembalikan airnya.
- ✘ Enzim dengan substrate karbohidrat dan protein (protease) banyak digunakan dalam proses soaking.

-
- ✘ Optimum pH proses sekitar 4-10,5
 - ✘ Keuntungan penggunaan enzim pada tahap perendaman adalah
 - + Kulit cepat lemas (terkembalikan airnya)
 - + dapat menghilangkan scud (sisa rambut dan jaringan epitel)
 - + Membukanya struktur jaringan kulit, sehingga ketika kulit diproses dengan basa kemungkinan timbulnya pengkerutan kulit dapat dihindari.
 - ✘ Satu-satunya kekurangan adalah additional cost.
 - ✘ Beberapa enzim yang digunakan:
 - + Enzim protease dari *Aspergillus oryzae* dan dimungkinkan dr jenis jamur yang lain
 - + α -amilase dari strain bakteri
 - + Pepsin dan papain

LIMING DAN RELIMING

- ✘ Pada proses liming secara konvensional, penggunaan kapur dan sulfida pada dosis tinggi, biasa dilakukan.
- ✘ Jenis bahan-bahan tersebut merupakan sumber polusi dan menyebabkan waktu buang kapur menjadi lama.
- ✘ Kelemahan yang lain adalah kapur mempunyai sifat kelarutan yang rendah.
- ✘ Menjadi sumber limbah dengan pH yang tinggi.
- ✘ Sulfida bersifat racun dan menjadi reagent utama yang digunakan pada proses buang bulu, dan saat ini, penurunan kadar sulfida dalam penggunaannya dapat dikurangi dan peranannya digantikan oleh enzim.
- ✘ Proses pengapuran selalu terkait dengan proses buang bulu, dan enzim yang banyak digunakan pada proses buang bulu ada enzim protease.

-
- ✘ Enzim yang banyak digunakan pada proses unshiring /buang bulu biasanya adalah proteolitik enzim yang mengkatalis pemecahan protein non kolagen kulit pada pH tinggi (Alkalin protease)
 - ✘ Sumber dari enzim ini dapat berasal dari
 - + Hewan seperti pankreas sapi
 - + Bakteri
 - + Jamur
 - + Tumbuhan
 - ✘ Enzim membantu proses unshairing (buang bulu), biasanya adalah enzim protease, digunakan bersama dengan sedikit sulfida dan kapur, kemudian dioleskan pada permukaan kulit, dan dapat menyebabkan hilangnya rambut.

-
- ✘ Modifikasi proses dilakukan dengan pre treatment basa dan disulfida sebagai pemercepat reaksi.
 - ✘ Penelitian penggunaan enzim protease yang dimodifikasi dengan sodium sulfida dan sodium sulfhydrate juga pernah dilakukan. Hasilnya struktur fiber yang di unhairing dengan enzim menjadikan kulit rapi, tersusun rapat, dan padat, akan tetapi kurang pori-pori.
 - ✘ Beberapa enzim yang mempunyai aktifitas tinggi:
 - + Keratinase, nercozyme 150, arazym, pronase, napase, biprase, dan protease 306
 - ✘ Beberapa enzim yang mempunyai aktifitas rendah:
 - + Pepsin, β -chymotripsin, elastase, trypsin, dan α -chymotrypsin.
 - ✘ Penambahan proses re-liming dapat memperbaiki kualitas kulit yang dihasilkan.

-
- ✘ Beberapa keuntungan menggunakan enzim:
 - + Mampu memperbaiki kualitas kulit
 - + Menghasilkan permukaan kulit yang lembut.
 - + Baik untuk ekosistem dan ekologi tumbuhan
 - + Efisiensi tinggi dalam pengolahan limbah
 - ✘ Beberapa kerugian menggunakan enzim:
 - + Kekhawatiran kemungkinan rusaknya substansi kulit
 - + Ketidak pahaman akan membukanya struktur fiber kulit
 - + Biaya bahan kimia yang lebih tinggi
 - ✘ Beberapa kerugian penggunaan enzim dapat diantisipasi dengan metode kombinasi antara enzim dan sulfida.

BATTING

- ✘ Pada proses batting kulit diperlakukan dengan enzim proteolitik untuk menghilangkan beberapa non kolagen protein yang tidak diinginkan.
- ✘ Penelitian menunjukkan, penggunaan enzim pada proses batting dapat mengubah sifat physico-kimia kulit. Salah satu fungsi utama enzim adalah untuk menghilangkan protein-protein yang terkoagulasi maupun yang dapat teragulasi.
- ✘ Mekanisme proses batting dengan enzim lebih susah dari pada menggunakan bahan kimia.
- ✘ Meskipun tidak signifikan, kerja enzim bating yang dihasilkan dari pankreas hewan, lebih tinggi aktifitasnya dibandingkan enzim bating yang dihasilkan oleh jamur dan bakteri.

DEGREASING/PENGHILANGAN LEMAK

- ✘ Salah satu step penyamakan yang bisa menggunakan enzim adalah degreasing/penghilang lemak.
- ✘ Secara alami, jumlah lemak yang ada di kulit cukuplah besar, misalnya pada domba, jumlah lemak bisa mencapai 20-30% total berat kulit.
- ✘ Salah satu cara penghilangan lemak yang ada adalah penggunaan reagen yang aktif dipermukaan kulit baik dalam keterkaitannya dengan ionik proses maupun tanpa ionik proses.
- ✘ Reagen tersebut memungkinkan proses degreasing didalam air, akan tetapi hasilnya tidak selalu memuaskan.
- ✘

-
- ✘ Pada dasarnya lemak alami dari kulit akan hilang ketika kulit mendapatkan proses liming, akan tetapi sering terjadi kulit tetap mengandung lemak dalam jumlah cukup besar meskipun sudah diproses liming.
 - ✘ Sisa lemak ini akan menyebabkan pewarnaan yang tidak diinginkan (muncul warna pink saat chrome blue), dan menyebabkan drum aluminium menjadi licin.
 - ✘ Pengusaha mencari jalan untuk membersihkan sisa lemak yang tersisa pada kulit.
 - ✘ Perlakuan kulit yang sudah di tanning dengan menggunakan pelarut lemak menyebabkan kulit keras, sehingga kelenturan menjadi masalah dan extra peminyakan diperlukan lagi (problem di biaya).
 - ✘ Pada kulit, lemak kulit terdapat pada sel lemak yang diproduksi oleh retikulin maupun jaringan yang lain. Kalau sel lemak tidak di hancurkan, maka minyak tidak akan bisa dihilangkan dari kulit dengan metode degresing apapun.

-
- ✘ Pengeringan dengan sinar matahari akan menghancurkan sel lemak hampir sempurna, sehingga minyak akan dengan mudah dihilangkan dari kulit dengan metode degreasing apapun.
 - ✘ Akan tetapi untuk kulit awet garam jenuh dan kulit piket, perlu perlakuan khusus sebelum degreasing untuk menghancurkan sel lemak.
 - ✘ Misalnya dengan penambahan 1% sulfuric acid (asam belerang), 10% garam, dan menyimpannya beberapa minggu setelah pickling, akan mampu menghancurkan sel lemak secara sempurna, dan degreasing akan dengan mudah dilakukan.
 - ✘ 3 metode untuk menghilangkan lemak (degreasing adalah):
 - + Emulsi dalam air
 - + Larutan pengestrak
 - + Tekanan

-
- ✘ Selama 5 tahun terakhir, beberapa kemajuan telah dibuat manusia terkait dengan proses penghilangan lemak kulit, baik pada hal medium cairnya, termasuk penggunaan kimia yang merusak lingkungan, maupun teknologi aplikasinya sendiri.
 - ✘ Degreasing untuk kulit yang sudah di pikel, sebaiknya dilakukan dengan metode larutan.
 - ✘ Penggunaan enzim yang utama adalah tipe enzim lipase. Ketika enzim lipase ditambahkan pada saat tahap pikling, maka akan mampu menghancurkan membran disekitar sel lemak dan akan memotong trigliserida, yang kesemuanya akan dapat memperlancar proses degreasing.
 - ✘ Penelitian penggunaan enzim acid protease, acid lipase, dan neutral lipase telah dilakukan pada kulit domba.

-
- ✘ Pada kulit yang di proses tanpa penambahan enzim, keefektifan menghilangkan lemaknya sebesar 58%. Dengan adanya penambahan acid protease, tidak berpengaruh dengan kulit no 1, karena efektifitas menghilangkan lemaknya adalah 58% juga. Kulit yang diproses dengan acid lipase, efektifitas naek menjadi 78%. Kombinasi dengan menggunakan protease dan lipas memberikan 78.5% lemak bisa dihilangkan. Dan lipase yang ditambahkan pada medium netral dapat meningkatkan efektifitas degreasing hingga 88%.
 - ✘ Penelitian lain menunjukkan bahwa perlakuan dengan menggunakan acid ipase tidak dapat menghancurkan sel lemak, tetapi dapat memecah trigliserida lemak kulit.
 - ✘ Sehingga dengan terpecahnya trigliserida lemak kulit akan meningkatkan konsentrasi asam lemah hasil dari hidrolisis trigliserida oleh enzim lipase.

-
- ✘ Kenaikan asam lemak bervariasi antara 10-40%, kemudian dari hidrolisis trigiserida akan dihasilkan digliserida, monogliserida, asam lemak, dan gliserol.

















-
- ✘ Refferences: Enzymes mixtures and complex biosynthesis biotechnology intelegent unit