



PENGOLAHAN AMMONIUM NITROGEN DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PUPUK UREA DAN BITTERN SEBAGAI PEMBENTUK PUPUK STRUVITE

Raudhatul Ulfa¹, Iqbal Kamar¹, Faisal¹, Muhammad Nuzan Rizki²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh

²Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh

Kampus Utama Cot Teungku Nie Reuleut, Muara Batu, Aceh Utara – 24355

Korespondensi: e-mail: raudhatululfa@unimal.ac.id

Abstrak

Industri pupuk menghasilkan limbah cair yang mengandung kadar amonium (NH_4^+) yang tinggi sehingga akan sangat berbahaya bila limbah ini dibuang secara langsung ke perairan karena akan langsung merusak ekosistem perairan. Untuk mengurangi dampak negatif tersebut, perlu adanya recovery atau pengurangan kadar amonium dalam limbah. Struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) memiliki karakteristik yang slow release, artinya pupuk dapat melepas secara lambat senyawa yang diperlukan tanaman. Limbah garam (bittern) adalah pereaksi yang merupakan sumber Mg^{2+} pada produksi struvite. Untuk menurunkan biaya produksi sedapat mungkin digunakan limbah sebagai pereaksi untuk menghasilkan produk tersebut. Tujuan penelitian ini ialah untuk menurunkan konsentrasi limbah cair industri pupuk urea dengan pembuatan struvite. Pembentukan kristal struvite dengan variabel tetap yaitu pH 9 dan variabel bebas yaitu perbandingan reaktan $\text{Mg}:\text{PO}_4$. Hasil penelitian dari perbandingan molar $\text{Mg}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4$ 1:1:1 penurunan NH_4^+ maksimum adalah 132.5 mg/L. Penurunan konsentrasi NH_4^+ meningkat pada molar reaktan Mg^{2+} yang lebih besar yaitu pada rasio molar $\text{Mg}:\text{PO}_4$ 1,2:1 mencapai penurunan konsentrasi optimum 75 mg/L. Produk struvite yang dihasilkan juga diperoleh pada molar reaktan pada $\text{Mg}:\text{PO}_4$ 1,2:1 yaitu 11.4 gr. Produk pupuk struvite dianalisa menggunakan XRD.

Kata kunci: limbah cair pupuk urea, bittern, slow release, struvite

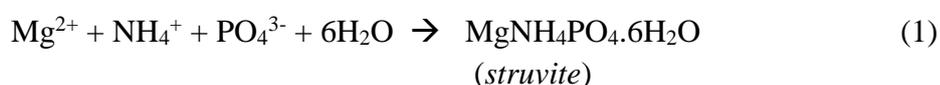
Doi: <https://doi.org/10.29103/jtku.v12i2.15231>

1. Pendahuluan

Kandungan amonium di dalam limbah cair industri pupuk urea menjadi permasalahan lingkungan. Salah satu permasalahannya yaitu terjadi pengkayaan phitoplankton yang sering disebut dengan eutrofikasi (Darwish *et al.*, 2016; Chavan and Mutnuri, 2020). Eutrofikasi merupakan suatu keadaan anoksik yang menyebabkan *algae bloom*, karena kadar nutrisi amonium dan fosfor pada ekosistem sangat tinggi (Chavan and Mutnuri, 2020). Proses eutrofikasi memiliki pengaruh negatif terhadap makhluk air dan termasuk juga terhadap manusia. Pelepasan gas ammonia dari industri dapat menyebabkan terganggunya komposisi udara yang sehat menjadi tercemar. Di sisi lain limbah cair yang kaya amonium dapat dianggap sumber nitrogen yang berharga. Amonium-nitrogen mewakili hampir 80-90% dari total nitrogen dalam limbah cair (Chavan and Mutnuri, 2020). Metode yang telah diterapkan untuk *recovery* amonium dari limbah cair industri pupuk urea yaitu proses fisika, kimia, dan biologi (Gupta *et al.*, 2015). Industri pupuk urea di Indonesia, umumnya menggunakan *ammonia stripping tower* untuk menurunkan kadar amonia di dalam limbah. Diketahui bahwa, teknologi ini dapat mencemarkan lingkungan sekitar karena bau amonia yang tidak dapat dihindarkan. dilepas ke udara. Secara keseluruhan belum dapat menyelesaikan permasalahan limbah amonia.

Pembuatan pupuk struvite tidak hanya mengandalkan bahan dasar berupa limbah cair industri pupuk urea melainkan juga menggunakan limbah air buangan sisa industri garam atau *bittern* sebagai sumber magnesium. Magnesium diperoleh dari air buangan dari hasil proses produksi garam rakyat berwarna kuning kecoklatan kemudian dibuang (tidak dimanfaatkan) yang biasa disebut sebagai “Air Tua” atau “*Bittern*”. *Bittern* merupakan limbah cair dari hasil produksi garam. Mineral-mineral yang terkandung didalam *bittern* meliputi magnesium (Mg), natrium (Na), kalium (K), kalsium (Ca), klorida (Cl), dan sulfur (S). Unsur mikro (*trace mineral*) berupa seng (Zn), tembaga (Cu), dan timbal (Pb) (Hapsari, 2008).

Struvite merupakan sejenis kristal yang terdiri dari orthophosphate (PO_4^{3-}), magnesium (Mg^{2+}), dan ion mono atau bi-valent seperti ammonia (NH_4^+), potassium (K^+), sodium (Na^+), tembaga (Cu^{2+}), nikel (Ni^{2+}), timbal (Pb^{2+}), mangan (Mn^{2+}) (Siciliano *et al.*, 2020). Magnesium ammonium phosphate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adalah jenis umum dari kristal *struvite* yang ditandai dengan struktur prismatic ortorombik. *Struvite* dapat diidentifikasi melalui difraksi sinar-X (XRD) dengan membandingkan difratogram padatan yang dikaji dengan yang senyawa murni. Pembentukan *struvite* terjadi ketika konsentrasi konstituen melebihi produk kelarutan. Pengendapan *struvite* terjadi menurut persamaan (1)



Penelitian ini menggunakan metode *recovery* ammonia dan *recovery* magnesium melalui pembentukan material *struvite*. *Struvite* adalah suatu material *slow release fertilizer* berupa pupuk dengan laju kelarutan yang rendah. Sebagai perbandingan, kelarutan *struvite* sekitar 0,18 g/L dan urea sebesar 1.200 g/L. Nilai kelarutan yang rendah memiliki aspek yang lebih baik di dalam aplikasi pupuk, karena tidak mudah hilang terbawa air (R Ulfa *et al.*, 2020). Tujuan penelitian yaitu menurunkan konsentrasi ammonia di dalam limbah cair industri pupuk dengan pembuatan *struvite*, dan melihat bagaimana pengaruh variasi perbandingan konsentrasi magnesium dan fosfat yang direaksikan dengan nitrogen yang terkandung di dalam limbah terhadap kualitas *struvite*. Tersedianya pupuk *slow release* dengan harga murah karena di produksi dari bahan baku limbah sangat bermanfaat di dalam mendukung kebijakan ketahanan pangan di Indonesia.

2. Bahan dan Metode

Pembentukan endapan partikel *struvite* atau magnesium amonium fosfat terjadi karena adanya ion-ion Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-} yang bereaksi secara ekuimolar. Walaupun demikian, secara praktis reaksi akan dipengaruhi karena

adanya komponen lain di dalam reaktan yang akan membentuk *by-product* (produk samping). Untuk itu, penelitian ini akan melihat pengaruh dari rasio Mg dan P terhadap pembentukan kristal *struvite* pada pH yang diinginkan yaitu pH 9, dilakukan penambahan KOH sebagai pengatur pH. Rasio Mg:P yang akan digunakan adalah 1:1, 1:1,2, dan 1,2:1.

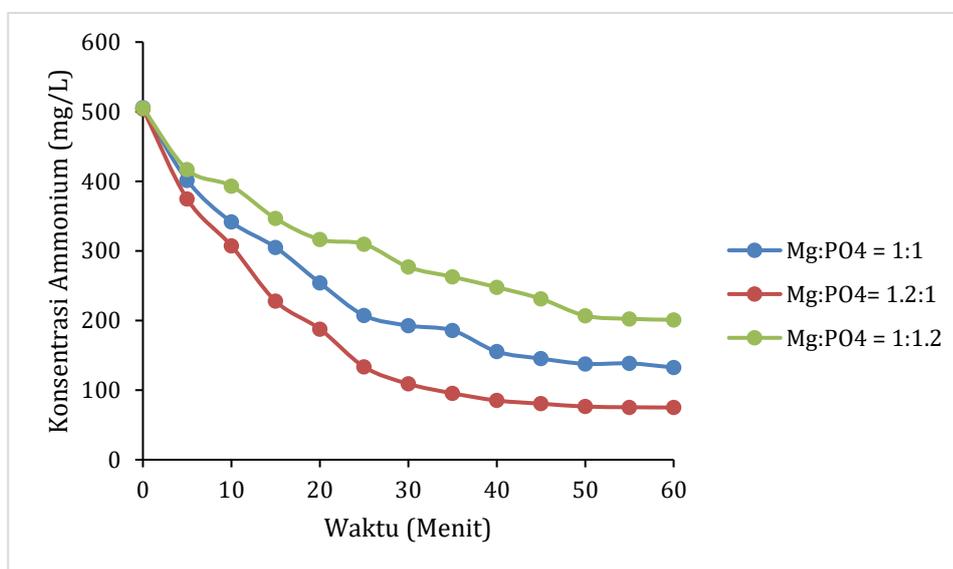
Diketahui kesetimbangan konsentrasi ammonia setelah direaksikan dengan magnesium dan fosfat sangat cepat setelah dilakukan pengadukan. Walaupun demikian, kristal *struvite* memerlukan waktu agar terbentuk sempurna dan mengendap. Untuk itu, penelitian ini akan mengobservasi lamanya pengadukan dan masa sedimentasi. Lama pengadukan adalah 60 menit, sedangkan lamanya sedimentasi akan dilihat secara visual kondisi perubahan banyaknya partikel *struvite* yang mengendap di dasar reaktor.

Limbah NH_4 dan *bittern* masing-masing diukur sebanyak 400 mL. Larutan KH_2PO_4 sebagai sumber PO_4^{3-} dibuat dengan melarutkan padatan KH_2PO_4 dengan H_2O . Ketiga larutan yang telah disiapkan lalu dicampurkan di dalam erlenmeyer 1000 mL dan dilakukan pengadukan dengan menggunakan *hot plate* dengan kecepatan pengadukan 250 rpm. pH meter dimasukkan ke dalam larutan untuk mengukur pH pada saat reaksi. Pengadukan dilakukan selama 60 menit dengan 5 menit interval waktu untuk pengambilan sampel. Sampel yang diambil setiap interval waktu disaring. Sebanyak 1 mL reagen *Nessler* (K_2HgI_4) dan satu tetes sodium potassium tartrat tetrahydrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) diteteskan pada sampel tersebut dan disaring. Sampel kemudian dianalisa menggunakan spektrofometer UV-Vis untuk mengukur penyisihan kadar amonium nitrogen pada sampel. Endapan *struvite* yang telah terbentuk dalam larutan dilakukan pengeringan selama 12 jam menggunakan *oven dryer* pada suhu 50°C , lalu ditimbang beratnya.

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap penurunan konsentrasi amonium

Waktu reaksi merupakan salah satu variabel yang berpengaruh dalam pembentukan *struvite*. Waktu reaksi dari presipitasi *struvite* diikuti oleh perubahan konsentrasi ammonium pada limbah. Waktu reaksi antara reaktan NH_4OH (NH_4^+), KH_2PO_4 (PO_4^{3-}), dan MgCl_2 (Mg^{2+}) yang diperlukan untuk pembentukan kristal *struvite* dapat diketahui dengan menentukan kesetimbangan reaksi. Kesetimbangan yang dimaksud dalam penelitian ini adalah waktu ketika konsentrasi ammonium konstan. Kesetimbangan reaksi pembentukan *struvite* berlangsung sangat cepat setelah penambahan MgCl_2 dan KH_2PO_4 (Machdar *et al.*, 2018).



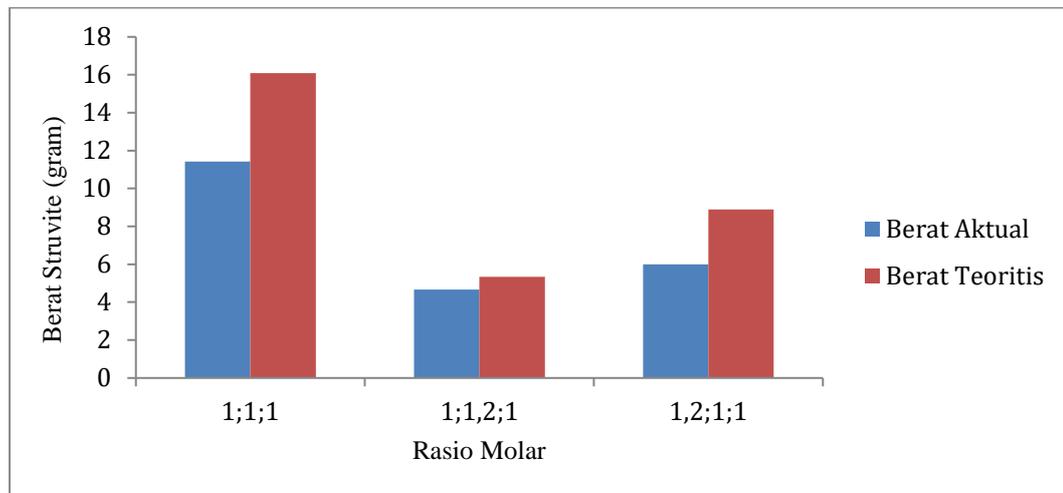
Gambar 1. Perubahan Konsentrasi Ammonium Terhadap Waktu Reaksi

Waktu reaksi berpengaruh terhadap jumlah konsentrasi amonium yang tersisih. Amonium yang terdapat dalam limbah cair menurun seiring dengan ditamhkannya limbah garam yang mengandung unsur MgCl_2 dan KH_2PO_4 membentuk senyawa baru yaitu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang dikenal sebagai *struvite*. Penurunan konsentrasi amonium akan terus berlangsung hingga akhirnya mencapai nilai yang konstan. Hal ini menandakan bahwa reaksi pembentukan *struvite* telah berhenti dan amonium yang terkandung di dalam limbah sudah habis bereaksi bersama MgCl_2 dan KH_2PO_4 .

Pada Gambar 1, dapat dilihat hubungan lamanya waktu reaksi terhadap konsentrasi amonium di dalam limbah pada pH 9 dengan 3 variasi rasio molar yaitu $\text{Mg:PO}_4 = 1:1$; $1,2:1$; $1:1,2$. Konsentrasi amonium menurun seiring dengan berjalannya waktu reaksi, namun akan mencapai titik konstan pada menit tertentu, seperti pada rasio molar $\text{Mg:PO}_4 = 1:1$, konsentrasi amonium mencapai titik konstan pada menit ke-45 dengan konsentrasi amonium 145,3 mg/L. Sementara pada rasio molar molar $\text{Mg:PO}_4 = 1,2:1$ konsentrasi amonium mencapai titik konstan pada menit ke-40 dengan konsentrasi 85.1 mg/L, sedangkan pada rasio molar molar $\text{Mg:PO}_4 = 1:1,2$ konsentrasi amonium mencapai titik konstan pada menit ke-50 dengan konsentrasi 206,9 mg/. Konstannya konsentrasi amonia di dalam limbah dikarenakan reaksi presipitasi *struvite* sudah berhenti sehingga amonia yang masih tersisa di dalam limbah sudah tidak bereaksi lagi. Waktu reaksi pembentukan *struvite* ditinjau dari waktu ketika konsentrasi amonium mengalami kesetimbangan (konstan). Dengan demikian, waktu reaksi presipitasi *struvite* pada rasio molar $1:1$; $1,2:1$; $1:1,2$ berturut-turut adalah 45 menit, 40 menit, dan 50 menit, rasio molar $1,2:1$ mempunyai waktu yang paling cepat dibandingkan dengan rasio molar $1:1$ dan $1:1,2$ karena rasio molar $\text{Mg:PO}_4 = 1,2:1$ merupakan rasio yang paling optimum penyisihan konsentrasi amonium untuk pembentukan *struvite* (R Ulfa *at al.*, 2021)

3.2 Pengaruh Rasio Molar Terhadap Produksi *Struvite*

Rasio molar memiliki peranan penting dalam produksi *struvite*. Rasio molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$ yaitu rasio molar minimum terjadinya pembentukan *struvite* dengan reaksi kimia pada persamaan 1. Konsentrasi ion Mg yang tinggi dapat meningkatkan proses reaksi kristal *struvite* karena kejenuhan larutan. Jumlah produk yang dihasilkan yang memiliki berat dengan satuan gram. Produk *struvite* ketika sudah dikeringkan menggunakan *ove dryer* pada suhu 50°C selama 12 jam.

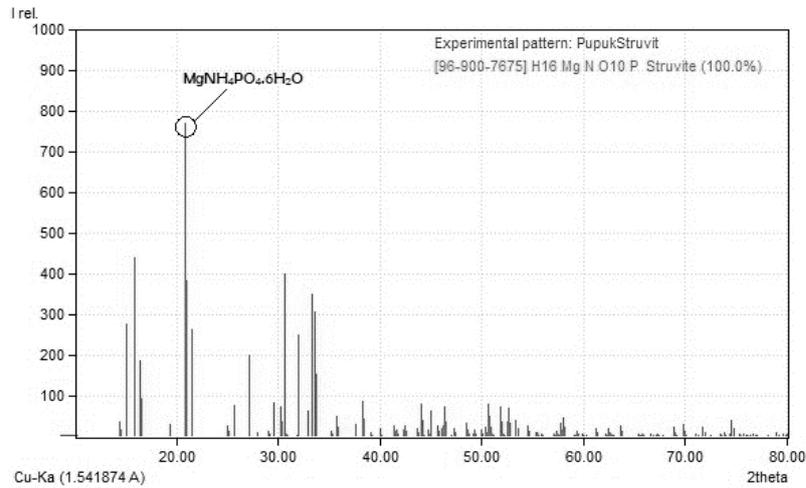


Gambar 2. Perbandingan Berat *Struvite* Aktual dan Berat *Struvite* Teoritis

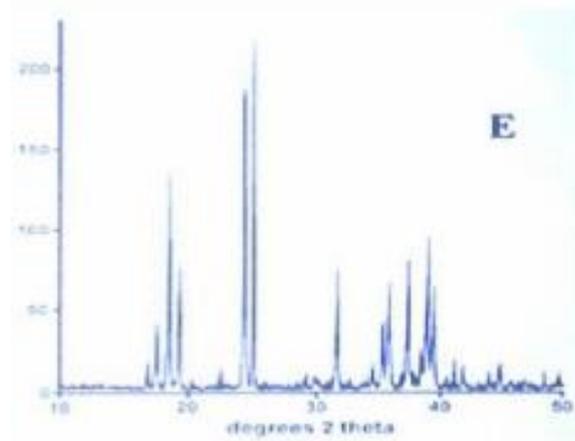
Jumlah produksi *struvite* aktual yang dihasilkan lebih rendah dari hasil produksi *struvite* teoritis (Gambar 2). Hal ini disebabkan karena ketika pengambilan sampel untuk analisa penyisihan ammonia dengan spektrofotometer uv-vis, dilakukan penyaringan terlebih dahulu dengan kertas saring agar endapan tidak masuk kedalam larutan untuk dianalisa.

3.3 Analisa XRD

Karakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) dilakukan untuk mengetahui kandungan *struvite* dari hasil reaksi presipitasi $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$. Hasil dari grafik XRD menentukan produk yang dihasilkan merupakan pupuk lepas lambat (*slow release fertilizer*) *struvite*. Hasil XRD kristal *struvite* dapat dilihat pada Gambar 3.



(a)



(b)

Gambar 3. (a) Hasil analisis XRD Kristal *Struvite* Pada Rasio Molar Reaktan $Mg:PO_4^{3-}$ 1:1 **(b)** Kurva *Struvite* XRD (Zhang *et al.*, 2009)

Hasil dari analisa XRD menunjukkan bahwa grafik yang didapat memiliki kemiripan jika dibandingkan dengan kurva standar *struvite*. Pada gelombang 2θ *peak* utama terdapat pada 15.9–16.0, 21.0–21.1, 21.6–21.7, 27.3, 32.1–32.2, dan 33.5 (Nur, 2018). Pada grafik analisa XRD ditemukan bahwa *peak* terjadi pada 15.9-16.6, 21.0-22.0, 27.22, 32.0-33.4, dan 33.8. Berdasarkan kemiripan kurva dari

hasil analisa XRD dapat diketahui bahwa produk pupuk yang dihasilkan merupakan pupuk berlepas lambat sejenis *struvite*.

4. Simpulan dan Saran

Waktu reaksi yang dibutuhkan untuk menurunkan konsentrasi amonium rata-rata adalah 30 menit. Penurunan konsentrasi amonium maksimum terjadi pada rasio molar $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4 = 1 : 1,2 : 1$ yaitu 75 mg/L., dan nilai optimum pembentukan kristal *struvite* adalah pada rasio optimum yaitu $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4 = 1 : 1 : 1$ yaitu 11,43 gram.

Penelitian ini dapat dilanjutkan dengan menghitung kinetika reaksi pembentukan *struvite*, variasi nilai pH larutan basa lainnya, dan mengganti reaktan KH_2PO_4 dengan bahan yang lebih ekonomis seperti limbah rumah sakit.

5. Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih kepada Manajer dan Tim AKSI-ADB Universitas Malikussaleh yang memberikan bantuan biaya penelitian dengan skema *Research Grant For Young Researcher*, dari Dana Proyek *Advanced Knowledge and Skills for Sustainable Growth Project in Indonesia-Asian Development Bank (AKSI-ADB) Universitas Malikussaleh Tahun Anggaran 2023*.

6. Daftar Pustaka

1. Chavan, R and Mutnuri, S (2020), Demonstration of pilot-scale integrative treatment of nitrogenous industrial effluent for struvite and algal biomass production, *Journal of Applied Phycology*. *Journal of Applied Phycology*, 32(2), pp. 1215–1229. doi: 10.1007/s10811-019-01978-4.
2. Darwish, M. Aris. A. Puteh, M.H. Abideen, M.Z and Othman, M.N (2016), Ammonium-nitrogen recovery from wastewater by struvite crystallization technology, *Separation and Purification Reviews*, 45(4), pp. 261–274. doi: 10.1080/15422119.2015.1119699.
3. Gupta, V. K. Sadegh, H. Yari, R. Ghoshekandi, S. Maazinejad, B and Chahardori, M (2015), Removal of ammonium ions from wastewater a short

review in development of efficient methods, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(2), pp. 149–158. doi: 10.7508/gjesm.2015.02.007.

4. Hapsari, N (2008), Proses Pemisahan Ion Natrium (Na) Dan Magnesium (Mg) Dalam Bittern (Buangan) Industri Garam Dengan Membran Elektrodialisis, *Jurnal Teknik Kimia*, 3(1), pp. 192–198.
5. Machdar, I. Depari, S. D. Ulfa R, Muhammad, S. Hisbullah, A.B and Safrul , W (2018), Ammonium Nitrogen Removal from Urea Fertilizer Plant Wastewater via Struvite Crystal Production, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 358(1). doi: 10.1088/1757-899X/358/1/012026.
6. Ulfa, R. Machdar, I. Yunardi, Y. Rinaldi, W and Jauharlina, J (2020), Residence Time Distribution Study in Laboratory Scale Struvite Crystallization Reactor with Online Conductivity Measurement Residence Time Distribution Study in Laboratory Scale Struvite Crystallization Reactor with Online Conductivity Measurement, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 845. doi: 10.1088/1757-899X/845/1/012003.
7. Ulfa, R. Machdar, I. Suhendrayatna, S and Yunardi, Y (2021), *Optimization of Struvite Batch Crystallization Reactor for Recovery Process from Urea Fertilizer Plant Wastewater*, *Proceedings of the 2nd International Conference on Experimental and Computational Mechanics in Engineering*. doi: 10.1088/1757-899x/931/1/011001.
8. Siciliano, A. Limonti, C. Curcio, G. M. and Molinari, R. (2020), Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater, *Sustainability (Switzerland)*, 12(18). doi: 10.3390/su12187538.
9. Zhang, T. Ding, L and Ren, H (2009), Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology, *Water Research*. Elsevier Ltd, 43(20), pp. 5209–5215. doi: 10.1016/j.watres.2009.08.054.