

Analisis Kandungan Fosfat dan Variabilitas Laju Aliran Udara pada Pembentukan Struvite dari Air Limbah Pupuk

Indah Nur Fauziyyah¹, Okik Hendriyanto Cahyonugroho^{2*}

^{1,2}Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Jawa Timur, Surabaya

*Koresponden email: okikhc@upnjatim.ac.id

Diterima: 23 Juni 2024

Disetujui: 4 Juli 2024

Abstract

Phosphate and Ammonia rich fertilizer wastes pose potential environmental problems. Depletion of natural phosphate sources encourages the search for sustainable alternatives. This study examined phosphate recovery from fertilizer plant effluent using struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in a batch vertical reactor. The factors studied were pH, temperature, air flow rate, and solution molar ratio. Struvite is formed by reacting Mg^{2+} , NH_4^+ , and PO_4^{3-} ions. This study used MgCl_2 : waste molar ratios of 2:1, 2.5:1, and 3:1, air flow rates of 0.25, 0.50, 0.75, and 1.00 L/min, and pH of 8, 9, 10, and 11. The MAP solution with the specified molar ratio was introduced into the reactor up to $\frac{3}{4}$ of its volume. The air flow rate and pH were set according to the parameters. The MAP solution was collected and filtered to produce struvite. Struvite crystals were analyzed by XRF and SEM. Results showed the best phosphate recovery of 67.3% at a ratio of 2.5:1, air flow rate of 1.00 L/min, and pH of 10. This study demonstrates the potential of struvite as a sustainable phosphate recovery solution from fertilizer waste.

Keywords: fertilizer wastewater, recovery, phosphate, magnesium, struvite

Abstrak

Limbah pupuk kaya fosfat dan amonia berpotensi menimbulkan masalah lingkungan. Penipisan sumber fosfat alami mendorong pencarian alternatif berkelanjutan. Penelitian ini meneliti pemulihan fosfat dari limbah cair pabrik pupuk menggunakan struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dalam reaktor vertikal batch. Faktor yang dikaji adalah pH, suhu, laju alir udara, dan rasio molar larutan. Struvite dibentuk dengan mereaksikan ion Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-} . Penelitian ini menggunakan rasio molar MgCl_2 :limbah 2:1, 2,5:1, dan 3:1, laju alir udara 0,25, 0,50, 0,75, dan 1,00 L/menit, dan pH 8,9, 10, dan 11. Larutan MAP dengan rasio molar yang ditentukan dimasukkan ke dalam reaktor hingga $\frac{3}{4}$ volumenya. Laju alir udara dan pH diatur sesuai parameter. Larutan MAP ditampung dan disaring untuk menghasilkan struvite. Kristal struvite dianalisis dengan XRF dan SEM. Hasil menunjukkan pemulihan fosfat terbaik sebesar 67,3% pada rasio 2,5:1, laju alir udara 1,00 L/menit, dan pH 10. Penelitian ini menunjukkan potensi struvite sebagai solusi pemulihan fosfat berkelanjutan dari limbah pupuk.

Kata Kunci: limbah pupuk, pemanfaatan, fosfat, magnesium, struvite

1. Pendahuluan

Banyak faktor yang dapat mempengaruhi kinerja dan efisiensi pengolahan air, terutama pada parameter pengolahan yang selalu berfluktuasi [4]. Hal ini juga berlaku pada pengelolaan limbah pupuk, di mana variabilitas dalam komposisi limbah dapat mempengaruhi efektivitas sistem pengolahan yang digunakan. Konsumsi pupuk di Indonesia terus meningkat setiap tahunnya. Kebutuhan pupuk nasional sepanjang tahun 2020 mencapai 13,5 juta ton [16]. Di sebagian besar pabrik pupuk, semua proses produksi pupuk dilakukan, mulai dari mencari bahan baku yang berkualitas hingga memproduksi berbagai jenis pupuk. Kandungan limbah di pabrik ini sebagian besar adalah fosfat dan amonia. Limbah pupuk yang mengandung fosfat dan amonium juga dapat menimbulkan beberapa masalah lingkungan yang serius, terutama jika limbah ini tidak dikelola dengan baik.

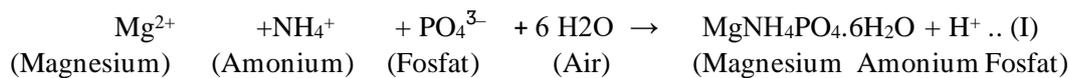
Fosfat adalah nutrisi untuk pertumbuhan organisme dan tidak dapat digantikan oleh elemen atau mineral lain di alam [2]. Fosfat adalah salah satu nutrisi penting yang digunakan dalam industri pupuk. Dalam pupuk, fosfat hadir dalam bentuk senyawa fosfat, seperti monofosfat, difosfat, dan trifosfat, yang dapat diserap tanaman untuk mendukung pertumbuhan dan perkembangan yang sehat. Fosfat berperan penting dalam pembentukan akar yang kuat, perkembangan biji dan buah, serta transfer energi dalam sel tanaman. Fosfat yang digunakan sebagai pupuk juga berguna untuk meningkatkan kesuburan tanah dan menjaga kestabilan produksi pangan [6]. Seiring berjalannya waktu jika batuan fosfat terus dikonsumsi, maka sumber batuan fosfat lama kelamaan akan habis dan dapat merusak lingkungan. Selain itu, kandungan

fosfat yang berlebihan di lingkungan terutama pada sumber air dapat menyebabkan eutrofikasi. Menurut [14], eutrofikasi di badan sungai disebabkan oleh tingginya konsentrasi nitrat dan fosfat dalam sistem perairan. Keadaan ini sering kali terjadi karena pembuangan limbah pupuk ke badan air tanpa pengolahan yang memadai. Oleh karena itu, diperlukan metode pengolahan limbah pupuk yang efektif, ekonomis, dan ramah lingkungan untuk mencegah dampak negatif tersebut. Oleh karena itu, untuk menjaga stabilitas fosfat, diperlukan sumber fosfat baru yang berkelanjutan. Air limbah yang kaya akan fosfat dan amonia dapat digunakan sebagai sumber fosfat sekunder dan menghasilkan produk baru nantinya [11].

Air limbah industri pupuk yang memiliki konsentrasi fosfat dan amonia yang tinggi dapat dimanfaatkan untuk di-recovery sebagai produk fosfat sekunder, salah satunya dalam bentuk struvite. Struvite adalah kristal putih yang nama senyawa kimianya umumnya dikenal sebagai Magnesium ammonium Phosphate Hexahydrate ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) [10]. Pembentukan struvite, terutama melalui proses pengendapan struvite, dipengaruhi oleh sejumlah parameter, seperti tingkat pH reaksi, rasio molar, kandungan ion-ion pengganggu dalam umpan, durasi reaksi, jenis bahan kimia yang ditambahkan, jenis reaktor yang digunakan, dan suhu.

Proses pengendapan struvite ditandai dengan penurunan tingkat pH secara bertahap, dengan HPO_4^{2-} lebih mungkin terlibat dalam reaksi daripada PO_4^{3-} [13].

Reaksi tersebut disajikan dalam persamaan berikut ini:



2. Metode Penelitian

Material

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Air Limbah Pabrik Pupuk (diperoleh dari PT. Petrokimia Gresik dalam bentuk cair yang mengandung 46,205 mL fosfat), $MgCl_2$ 98% dalam bentuk serpihan, dan NaOH sebagai sumber alkali yang diperoleh dari Bratachem Chemical Industry. Air suling diproduksi dengan menggunakan sistem air demineralisasi dari laboratorium material UPN "Veteran" Jawa Timur. Semua bahan ini digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Parameter yang kami gunakan dari air limbah pabrik pupuk seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Hasil Analisa Pengambilan Data Awal

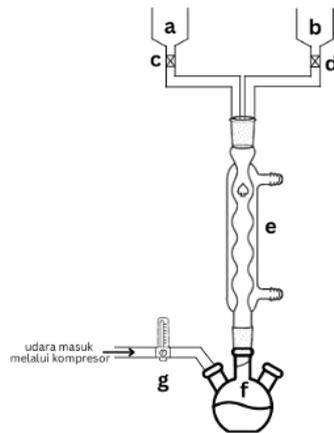
Parameter	Satuan ppm	Satuan mL
Amonium	4942	49,42
Fosfat	46205	46,205
TKN	5993	5,99
COD	153	0,15
TSS	1595	1,595
Minyak dan Lemak	0,60	0,06

Sumber : Data Pengujian Limbah Cair Titik L PT. Petrokimia Gresik

Metode

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini sama dengan peralatan yang digunakan dalam penelitian kami sebelumnya. Peralatan ini terdiri dari beberapa bagian, dengan komponen utamanya adalah reaktor vertikal (e). Bagian bawah reaktor ini terhubung ke labu leher tiga (f), yang berfungsi sebagai wadah untuk endapan struvite. Umpan masuk dari bagian atas reaktor, di mana tangki (a) menampung bahan baku MAP, dan tangki (b) menampung larutan NaOH. Larutan MAP dan NaOH masuk ke dalam reaktor melalui katup (c) dan (d). Reaktor vertikal ini beroperasi dalam mode batch berdasarkan prinsip aliran berlawanan arah.

Proses pembentukan struvite dilakukan di dalam Reaktor Vertikal seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 1** secara batch. Awalnya, larutan MAP dibuat dengan mencampurkan air limbah pabrik pupuk sebagai sumber fosfat dan amonium, serta $MgCl_2$ dengan rasio molar 2:1, 2,5:1, dan 3:1. Larutan MAP kemudian diaduk hingga homogen. Larutan NaOH juga disiapkan untuk mengontrol pH. Kedua larutan ini ditempatkan ke dalam tangki a dan b. Setelah bahan baku memenuhi tiga perempat reaktor, udara dimasukkan dari bagian bawah reaktor dengan kecepatan aliran udara masuk yang bervariasi (0,25, 0,5, 0,75, dan 1 L/menit). Proses ini berlanjut hingga mencapai kondisi tunak. Setelah itu, endapan struvite disaring, dikeringkan, dan dikarakterisasi menggunakan XRF dan SEM.



Keterangan:

- a. Bak Penampung MAP
- b. Bak Penampung NaOH
- c. Kran Pengatur Laju MAP
- d. Kran Pengatur Laju NaOH
- e. Reaktor Vertikal
- f. Labu Leher Tiga
- g. Flowmeter

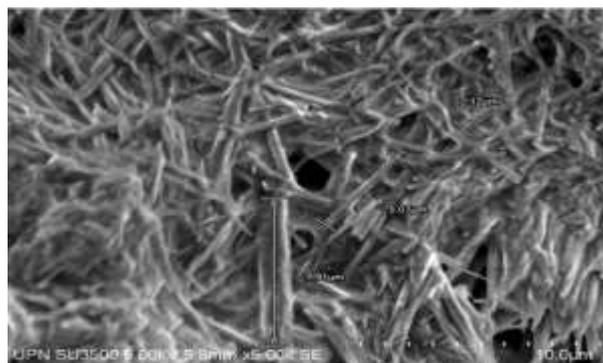
Gambar 1. Reaktor vertikal

Karakterisasi

Scanning Electron Microscope (SEM) digunakan untuk memeriksa morfologi material struvite. X-Ray Fluorescence (XRF) digunakan untuk menentukan konstituen kimiawi dari struvite kering.

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil yang diperoleh dari penelitian dengan kondisi laju alir udara 0,25; 0,50; 0,75; dan 1,00, rasio 2:1; 2,5:1; 3:1, variasi pH 8, 9, 10, dan 11, serta pada suhu 30 °C (suhu ruang) diperoleh padatan berbentuk serpihan berwarna keruh dan jumlahnya sedikit pada pH 8 dan 9, kemudian berwarna putih tulang dan jumlahnya cenderung banyak pada pH 10 dan 11. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian sebelumnya mengenai air limbah tahu yang dilakukan oleh [8]. Mereka menemukan bahwa dengan menggunakan air limbah pabrik yang masih segar, yang mengandung parameter minyak dan lemak, menghasilkan mineral struvite yang bersifat higroskopik. Hal ini dibuktikan dengan analisis SEM (**Gambar 2**) yang menunjukkan terbentuknya banyak padatan amorf.



Gambar 2. SEM Analysis result at pH 11

Kristal struvite yang murni biasanya memiliki bentuk batang dengan ujung yang cenderung runcing dan permukaan yang bersih tanpa cacat [3]. Namun, berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, kristal struvite yang terbentuk seringkali memiliki bentuk batang namun masih melekat dengan bentuk pengotor lain yang cenderung amorf yang terbentuk pada saat proses pembuatan struvite dari air limbah industri pupuk. Pengotor tersebut terdiri dari Klorin, Kalsium, dan Ferrum. Beberapa pengotor tersebut seperti Klorin, Kalsium, dan Ferrum dapat terbentuk secara langsung dari limbah cair pupuk di Titik L yang masih mengandung material yang cukup kompleks.

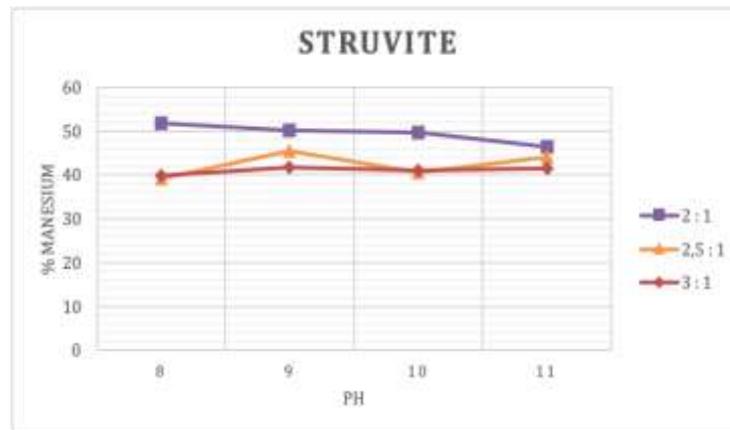
Pengaruh pH terhadap pembentukan Mineral Struvite

Kelarutan struvite tergantung pada pH larutan. Pada pH rendah (asam), struvite lebih mudah larut dalam air. Hal ini disebabkan oleh protonasi ion NH_4^+ dan H_2PO_4^- , yang membuat mereka lebih mungkin untuk berikatan dalam air. [Pada pH tinggi (basa), struvite menjadi kurang larut dalam air. Hal ini disebabkan oleh deprotonasi ion NH_4^+ dan H_2PO_4^- , yang membuat mereka lebih mungkin untuk mengikat satu sama lain dan membentuk struvite. Hal ini merupakan hasil dari kombinasi faktor-faktor yang

mendukung pengendapan struvite, seperti kelarutan minimal, kimia larutan yang menguntungkan, dan aktivitas mikroba yang terhambat [9].

Tabel 2. Persentase Perolehan Struvite dari pH

Rasio Molar [Mg ²⁺] : [limbah]	pH	Persentase Perolehan Struvite (%)	
		Fosfat (P)	Magnesium (Mg)
2 : 1	8	41,73	51,75
	9	36,32	50,20
	10	45,40	49,60
	11	41,00	46,38
2,5 : 1	8	39,50	39,08
	9	45,23	45,58
	10	49,70	40,48
	11	40,58	44,10
3 : 1	8	43,05	39,98
	9	41,90	41,75
	10	41,15	41,10
	11	3,78	41,60



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap persentase fosfat dalam struvite

Dari grafik pada **Gambar 3**, diketahui bahwa pH optimal untuk pembentukan struvite solid adalah pH 9 pada rasio molar 2,5 : 1. Pengaruh pH terhadap presipitasi struvite dari air limbah pabrik pupuk menunjukkan hasil yang signifikan. Pada pH 9, pembentukan struvite mengalami peningkatan paling besar, sedangkan pada pH 8, pembentukannya masih belum optimal. Pada level pH 10 hingga 11, kandungan mineral struvite justru mengalami penurunan karena bertambahnya pengotor berupa mineral kontaminan yang terbentuk serta adanya minyak dan lemak pada sampel air limbah. Hasil ini berbeda dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan bahan baku yang sama (air limbah pabrik pupuk) dan reaktor batch, yang mengindikasikan pH optimal untuk pembentukan struvite adalah 8.

Teori lain, berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh [12], mengeksplorasi pengaruh pH terhadap pembentukan dan morfologi kristal struvite. Dalam penelitian mereka, para peneliti menemukan bahwa pH larutan secara signifikan mempengaruhi karakteristik struvite yang terbentuk. [Pada pH tinggi, terjadi peningkatan kelarutan fosfat dan amonium karena meningkatnya konsentrasi ion hidroksida (OH⁻) dalam larutan. Ini berarti lebih banyak fosfat dan amonium yang tersedia untuk bereaksi dengan ion magnesium dalam pembentukan struvite.

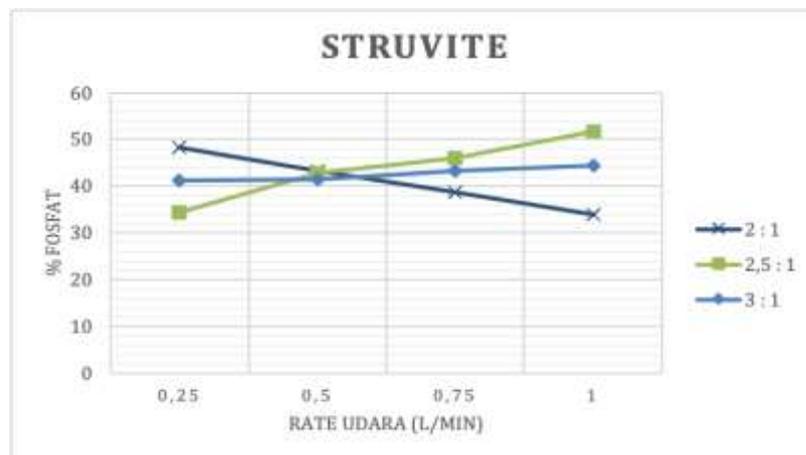
Pengaruh Laju Aliran Udara pada pembentukan Mineral Struvite

Berdasarkan [1], pembentukan struvite tergantung pada ketersediaan ion magnesium [Mg²⁺], amonium [NH₄⁺], dan fosfat (PO₄³⁻) dalam larutan. Laju udara tidak secara langsung mempengaruhi jumlah ion-ion ini dalam larutan. Meskipun udara memiliki oksigen yang berperan dalam proses oksidasi dan pengaruhnya terhadap keseimbangan ion-ion dalam larutan, namun pengaruhnya terhadap pembentukan struvite relatif kecil.

Tabel 3. Persentase Perolehan Struvite dari Laju Aliran Udara

Rasio Molar [Mg ²⁺] : [waste]	Laju Aliran Udara (L/mins)	Persentase Perolehan Struvite (%)
		Phospat (P)
2 : 1	0,25	48,34
	0,5	43,38
	0,75	38,70
	1	34,03
2,5 : 1	0,25	34,30
	0,5	42,90
	0,75	46,10
	1	51,70
3 : 1	0,25	41,23
	0,5	41,43
	0,75	43,33
	1	44,40

Berdasarkan [1], pembentukan struvite tergantung pada ketersediaan ion magnesium [Mg²⁺], amonium [NH₄⁺], dan fosfat (PO₄³⁻) dalam larutan. Laju udara tidak secara langsung mempengaruhi jumlah ion-ion ini dalam larutan. Meskipun udara memiliki oksigen yang berperan dalam proses oksidasi dan pengaruhnya terhadap keseimbangan ion-ion dalam larutan, namun pengaruhnya terhadap pembentukan struvite relatif kecil.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap persentase fosfat dalam struvite

Kemudian untuk reaksi pengendapan struvite relatif cepat. Ini berarti bahwa kecepatan reaksi lebih dipengaruhi oleh faktor lain seperti konsentrasi ion-ion dan pH larutan. Meskipun laju udara yang lebih tinggi dapat meningkatkan homogenitas larutan, namun pengaruhnya terhadap kecepatan reaksi struvite tidak signifikan. Oleh karena itu, pengaruh laju udara terhadap kecepatan pembentukan struvite dapat dianggap relatif kecil [7].

Dengan demikian, meskipun udara berperan penting dalam berbagai proses kimia dan fisika dalam larutan, namun pengaruhnya terhadap pembentukan mineral struvite relatif kecil jika dibandingkan dengan faktor lain seperti konsentrasi ion dan pH larutan.

4. Kesimpulan

Penelitian ini mengevaluasi pengaruh laju aliran udara dan pH terhadap pemulihan kristal struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O) dari limbah pabrik pupuk. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua faktor tersebut memiliki pengaruh yang signifikan terhadap pembentukan struvite. pH yang lebih tinggi (antara 10 dan 11) menghasilkan hasil struvite yang lebih tinggi dan kristal yang lebih besar. Di sisi lain, pH yang terlalu rendah (<8) menghambat pembentukan struvite karena meningkatkan kelarutannya. Laju aliran udara yang lebih tinggi meningkatkan laju pembentukan struvite dan menghasilkan kristal yang lebih kecil dan lebih seragam. Hal ini disebabkan oleh peningkatan pencampuran dan homogenisasi larutan, yang

memungkinkan kontak ion yang lebih efektif dan mempercepat reaksi pembentukan struvite. Namun, laju aliran udara yang terlalu tinggi dapat menyebabkan erosi kristal dan menurunkan kualitasnya.

5. Ucapan terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada rekan-rekan dari Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jatim yang telah memberikan wawasan dan keahlian yang sangat membantu penelitian ini.

6. Referensi

- [1] A Setiawan, FF Jannah, TA Ramadani, TU Dewi.(2022). Penyisihan Fosfat dan Amonium pada Air Limbah Menggunakan Presipitasi Struvite dengan Penambahan Bittern. *Jurnal Pengendalian Pencemaran Lingkungan (JPPL)* Vol.4 No.1 Maret 2022
- [2] Iswarani,W P.(2018). Recovery Fosfat dari Limbah Cair Industri Pupuk Menggunakan Teknik Presipitasi dan Penambahan Aerasi. Undergraduate thesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- [3] AD Ramadhani, AF Kuliarto, L Edahwati.(2021). Kinetika reaksi perolehan fosfat dari pengolahan limbah garam (bittern) menjadi struvite dengan reaktor vertikal. *Jurnal Teknik Kimia*, Vol. 27, No. 1, 2021
- [4] Hidayah, E.N. and O. Hendriyanto, 2014. Hydrodynamic Model of Sedimentation and Disinfection to Predict Water Quality in Water Treatment Plant. *Int. J. Sci. Technol. Soc.*, 2: 73-77.
- [5] Benjamin Ebbers, Lisbeth M.Ottosen, Pernille E.Jenssen.(2015).Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus. *Electrochimica Acta*
- [6] European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP).2023. ESPP eNews no. 80 November 2023 : Nutrient Recycling. ESPP eNews no. 80 - November 2023.
- [7] Falah, R. N., Fauziah, M. R., Edahwati, L..(2022). Recovery Fosfat pada Hasil Ekstraksi Dolomit Sebagai Mineral Struvite dengan Metode Aerasi. *Journal of Chemical Process Engineering* vol. 7 no. 1
- [8] Fanani, A. & Pratiwi, K.,(2020). Studi Pemanfaatan Limbah Cair Pabrik Tahu Untuk Pembuatan Struvite Dengan Reaktor Kolom Bersekat Miring. Skripsi Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur.
- [9] Dai, H., Zhang, H., Sun, Y., Abbasi, H. N., Guo, Z., Chen, L., ... & Zhang, S. (2023). An integrated process for struvite recovery and nutrient removal from ship domestic sewage. *Water Research*, 228, 119381
- [10] Iswarani dan Warmadewanthi.(2018). Recovery Fosfat dan Amonium Menggunakan Teknik Presipitasi Struvite. *Jurnal Teknik ITS*. Vol 7. No.1
- [11] Zohar, I. Ippolito, J. A. Massey, M. S. dan Litaor, I. M.(2017). Innovative Approach for Recycling Phosphorous from Agro Wastewaters Using Water Treatment Residuals (WTR). *Chemosphere* 168: 234-243.
- [12] Chen, S., Yang, Y., Zheng, M., Cheng, X., Xu, K., & Dou, X. (2020). Thermal decomposition of struvite pellet by microwave radiation and recycling of its product to remove ammonium and phosphate from urine. *Environmental Research*, 188, 109774.
- [13] Li, J dkk. (2019). Factors Influencing the Removal of Phosphorus and the Purity of Recycling Struvite in Wastewater by the Electrochemical Sacrificial Magnesium Anode Method. *Science of Advanced Materials* .Vol. 11, pp.128–134
- [14] Hidayah, E. N., & Cahyonugroho, O. H. (2021). Reducing nitrate and total phosphate by using oxidation ditch with microalgae *Chlorella* sp. reactor. *Rasayan Journal of Chemistry*, 14(02), 794–798.
- [15] NN. Fitria.(2011).Analisa Outlet Proses Pengolahan Limbah Cair Di Unit Effluent Treatment Dan Advanced Treatment Pabrik III PT. Petrokimia Gresik Jawa Timur. UNS-F. Kedokteran Prog. D III Hiperkes dan Keselamatan Kerja-R.0008055-2011
- [16] <https://nasional.kompas.com/read/2023/02/10/16051031/>