

Recovery Konsentrasi Ammonium dan Fosfat pada Lindi Artifisial Menggunakan Presipitasi *Struvite*

Dian Qoriati^{1*}, Adhi Setiawan¹, Denny Dermawan¹

^{1,1,1} Program Studi Teknik Pengolahan Limbah, Jurusan Teknik Permesinan Kapal, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Surabaya 60111

*E-mail: dianqoriati@student.ppns.ac.id

Abstrak

Lindi yang dihasilkan oleh fasilitas penimbunan limbah B3 memiliki konsentrasi ammonium dan fosfat yang tinggi dengan rasio BOD/COD rendah. Lindi dapat menimbulkan eutrofikasi perairan. Ammonium dan fosfat dapat diolah dengan presipitasi *struvite*. Presipitasi *struvite* merupakan proses pengendapan yang mengandung Mg^{2+} dan PO_4^{3-} untuk menurunkan konsentrasi NH_4^+ sehingga terbentuk endapan berupa kristal *struvite* ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) yang dapat dimanfaatkan sebagai pupuk. Tujuan penelitian ini untuk menganalisis kondisi optimum dari rasio molar $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ dan pH terhadap penurunan konsentrasi ammonium dan fosfat. Penelitian ini dilakukan dengan sistem *batch* dengan penambahan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dan $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ sebagai presipitan dan NaOH 10% sebagai pengatur pH. Rasio molar $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ yang digunakan yaitu adalah 1,0:1,0:1,0; 1,1:1,0:1,1; 1,2:1,0:1,2; 1,3:1,0:1,3 dan 1,4:1,0:1,4. Variasi pH yang digunakan yaitu 7, 8, 9, 10, dan 11. Proses pengadukan menggunakan *jarrest* dengan kecepatan pengadukan 150 rpm selama 30 menit dan proses pengendapan selama 30 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum adalah 9 dan rasio molar $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ optimum 1,3:1,0:1,3. Konsentrasi awal ammonium 1.560 mg/l dan residual ammonium 139,10 mg/l. Konsentrasi awal fosfat 34,2 mg/l dan residual fosfat 10,18 mg/l.

Keyword: lindi, presipitasi, *struvite*, rasio molar, pH

1. PENDAHULUAN

Lindi dihasilkan dari infiltrasi air dan penguraian bahan organik pada *landfill* (Siciliano dkk., 2016) yang memiliki potensi besar untuk merusak lingkungan. Cairan dalam *landfill* merupakan hasil dari dekomposisi sampah dan cairan yang masuk ke tempat pembuangan seperti aliran atau drainase permukaan, air hujan dan air tanah (Tchobanogous dkk, 1993). Lindi ditandai oleh kandungan tinggi bahan organik (dinyatakan sebagai COD, BOD₅ dan TOC), konsentrasi nutrisi yang tinggi (N, P) dan mikroorganisme (Khai dkk, 2012). Kandungan ammonium dalam air dapat menyebabkan toksisitas terhadap ikan, eutrofikasi dan penyakit seperti hipertensi ethaemoglobinaemia dan kanker perut, serta lingkungan serius lainnya. Secara khusus, ammonium telah diidentifikasi sebagai salah satu racun utama bagi mikroorganisme. Pembuangan lindi yang tidak terkontrol dapat menghasilkan penurunan kualitas tanah dan air yang parah. Oleh sebab itu, pengolahan lindi sangat diperlukan untuk menjaga kualitas tanah dan air.

Pengolahan lindi dengan *Sequencing Batch Reactor* memerlukan waktu aerasi yang lama, proses oksidasi ammonium pada kondisi aerobik dan melibatkan reduksi nitrat ke gas nitrogen pada kondisi *anoxic*. Aerasi dan penambahan sumber karbon dari luar dapat menyebabkan pengeluaran mengalami kenaikan (Kumar dkk, 2016). Ammonium pada lindi juga dapat diolah menggunakan *ammonium stripping*, akan tetapi membutuhkan biaya pemeliharaan untuk pembangunan *humongous towers*, membutuhkan banyak udara untuk aerasi, pengaturan pH sebelum dan sesudah proses, dan pengolahan ammonium dapat tercemar ammonium. *Spray towers* tidak dapat bekerja pada kondisi dingin karena temperatur udara dingin dapat mengurangi efisiensi secara drastis (Kumar dkk., 2016). Pengurangan ammonium sebagai *chloramine* menggunakan *break point*, membutuhkan banyak *liquid* atau gas klorin. Gas klorin akan bereaksi dengan kandungan organik pada air limbah dan membentuk *Tri-Halo-Methane* (THMs). *Break point chlorination* dapat digunakan, jika kandungan ammonium sangat kecil (Kumar dkk., 2016).

Presipitasi *struvite* merupakan proses pengendapan melalui reaksi kimia dengan bantuan presipitan yang mengandung Mg^{2+} dan PO_4^{3-} untuk menurunkan konsentrasi ammonium dan fosfat sehingga terbentuk endapan berupa kristal *struvite* ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) (Ratnasari, 2018). Presipitasi *struvite* merupakan alasan dominan untuk menyisihkan konsentrasi ammonium, sedangkan konsentrasi fosfat dapat disisihkan dengan *surface adsorption*, selain dari mekanisme presipitasi primer (Xu dkk., 2018). Proses ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya pH, komposisi kimia air limbah (derajat kejenuhan terhadap magnesium, ammonium dan fosfat, kehadiran ion lainnya, kekuatan ion) dan suhu larutan (Khai dkk., 2012). Faktor yang

paling berpengaruh pada presipitasi *struvite* adalah rasio molar Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} dan pH (Kumar dkk., 2016). *Recovery* fosfat lebih sensitif terhadap pH daripada konsentrasi ion magnesium, dengan tingkat penyisihan yang menurun pada keduanya (Munir dkk., 2017). *Recovery* konsentrasi ammonium dan fosfat menggunakan MgO-D terjadi pada pH 8 (Jing dkk., 2019), dengan rasio molar Mg^{2+}/PO_4^{3-} yaitu 2:1 (Jia dkk., 2017). Kelebihan metode ini dengan metode yang lain yaitu metode ini paling efektif untuk menyisahkan konsentrasi ammonium yang tinggi dari lindi, karena tingkat reaksi dan efisiensi penyisihan yang tinggi (Kabdasli dkk., 2000; Kim dkk., 2007), dan terbentuknya kembali senyawa PO_4^{3-} , Mg^{2+} , dan NH_4^+ sebagai *struvite* yang dapat dimanfaatkan sebagai pupuk yang bersifat *slow release* (Ratnasari, 2018). *Struvite* adalah mineral anorganik dalam bentuk kristal putih, dengan formula kimia $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. *Struvite* sangat larut dalam asam, dan tidak larut dalam medium basa; pH kelarutan minimum adalah sekitar 9,0 (Munch dan Barr, 2001). Penelitian ini bertujuan untuk menurunkan kandungan ammonium dan fosfat pada lindi artifisial. Penelitian ini mengevaluasi efisiensi pengolahan optimum dengan mengetahui pH dan rasio molar $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ optimum.

2. METODE

Alat dan Bahan: jartest, *beaker glass* 1000 mL, timbangan analitik, pH meter, cawan petri, spatula, pipet volumetrik 5 mL, NaOH 10% untuk mengatur pH. Presipitan yang digunakan yaitu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dan $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.

Preparasi Air Limbah: Sampel penelitian ini menggunakan lindi artifisial dengan menambahkan NH_4Cl sebagai sumber kandungan ammonium sebesar 1.560 mg/L dan $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ sebagai sumber kandungan fosfat sebesar 34,2 mg/L.

Pengujian: Sampel lindi sebanyak 500 mL dimasukkan kedalam *beaker glass* 1000 mL dan dilakukan pengukuran pH awal. Lindi ditambahkan NaOH 10% untuk mengatur pH dengan kecepatan pengadukan 150 rpm dan dilakukan pengukuran pH akhir. Presipitan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dan $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ditambahkan kedalam sampel dan diaduk selama 30 menit, kemudian diendapkan selama 30 menit untuk mengendapkan presipitat. Supernatan dari proses presipitasi ini kemudian dianalisis parameter ammonium dan fosfat.

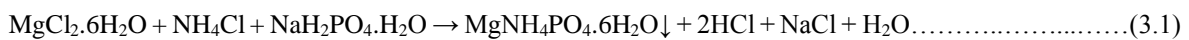
Analisis: Parameter ammonium dan fosfat dianalisis dengan metode spektrofotometri. Penentuan konsentrasi ammonium dan fosfat menggunakan kurva standar. Perhitungan efisiensi penyisihan yaitu:

$$\text{Efisiensi penyisihan: } \frac{\text{Konsentrasi awal} - \text{Konsentrasi akhir}}{\text{Konsentrasi awal}} \times 100\%$$

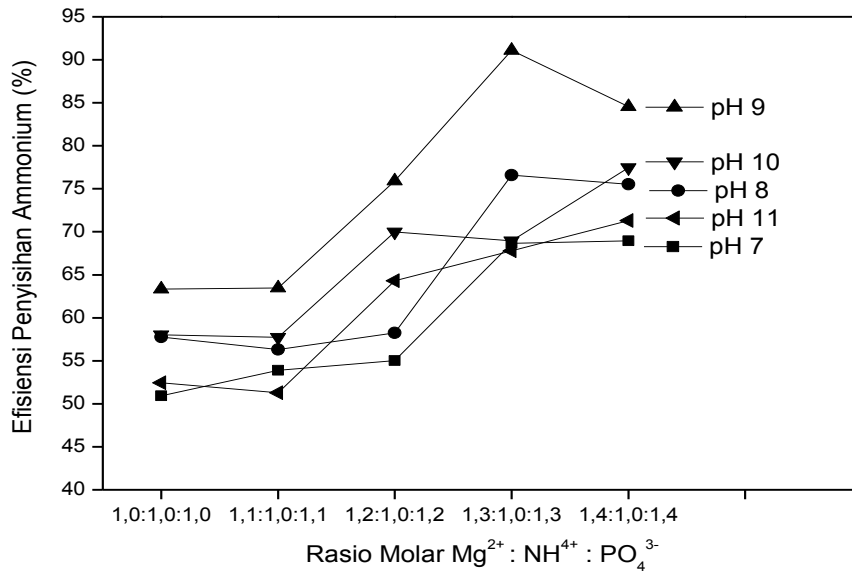
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Rasio Molar dan pH terhadap Kandungan Ammonium dan Fosfat

Presipitasi *struvite* dapat menurunkan kandungan ammonium dan fosfat. Metode ini dapat membentuk kristal *struvite*. Reaksi pembentukan *struvite* dengan proses presipitasi pada penelitian ini diduga seperti reaksi 3.1.

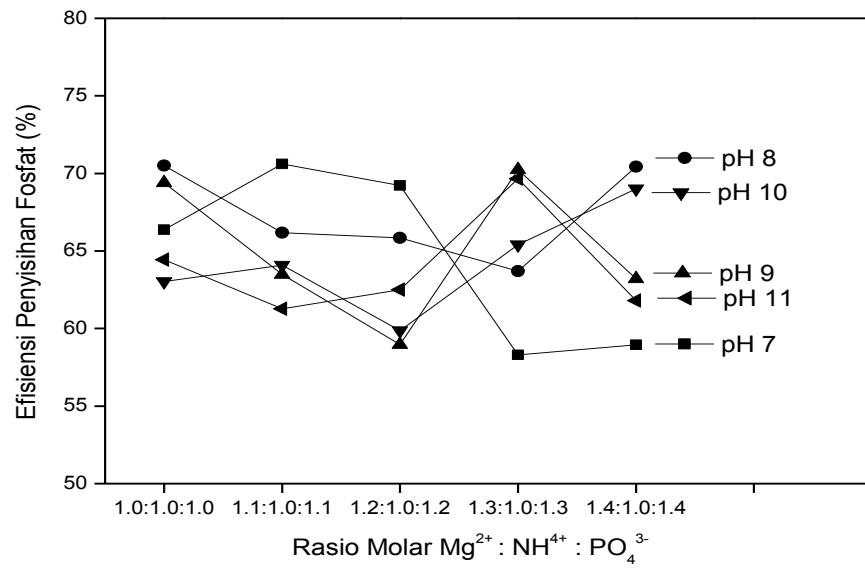


Reaksi 3.1 menunjukkan reaksi pembentukan *sludge struvite* pada lindi artifisial yang memiliki kandungan ammonium dan fosfat. Lindi artifisial memiliki konsentrasi NH_4^+ awal sebesar 1.560 mg/L. Lindi dilakukan pengujian penyisihan ammonium dengan presipitasi *struvite* pada beberapa variasi rasio molar dan pH dapat dilihat pada Gambar 1. Presipitasi *struvite* juga dapat menurunkan kandungan fosfat. Lindi artifisial memiliki konsentrasi PO_4^{3-} awal sebesar 34,2 mg/L. Lindi dilakukan pengujian penyisihan fosfat dengan presipitasi *struvite* pada beberapa variasi rasio molar dan pH yang dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 1. Efisiensi Penyisihan Konsentrasi Ammonium

Gambar 1 menunjukkan bahwa konsentrasi residual ammonium mengalami penurunan, apabila dibandingkan dengan konsentrasi awal pada berbagai variasi rasio molar dan pH. Pengaruh pH terhadap efisiensi penyisihan konsentrasi ammonium menunjukkan bahwa semakin tinggi pH maka efisiensi penyisihan ammonium akan semakin tinggi. Tingkat penurunan dan kenaikan pH mencerminkan kecepatan laju pertumbuhan kristal dan juga mempengaruhi kualitas kristal yang diendapkan. pH dapat digunakan sebagai indikator nukleasi *struvite* (Bouropoulos dan Koutsoukos, 2000; Kabdasi, dkk., 2004; Ronteltap, dkk., 2007). Penyisihan ammonium tertinggi terjadi pada pH 9 dengan rasio molar 1,3:1,0:1,3 sebesar 91,08% dari konsentrasi awal dengan konsentrasi residual ammonium sebesar 139,10 mg/l. Efisiensi penurunan konsentrasi residual ammonium mengalami kenaikan pada pH 7, 8 dan 9. Hal tersebut terjadi karena semakin naik pH maka kelarutan *struvite* akan semakin berkurang. pH kelarutan minimum *struvite* sekitar 9,0 (Munch dan Barr, 2001). Kelarutan minimum sekitar pH 9 lebih berpotensi menyebabkan pembentukan kristal *struvite* sehingga penyisihan ammonium dapat meningkat (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Efisiensi penurunan ammonium semakin menurun pada pH 10 dan 11. Hal tersebut terjadi karena kenaikan pH larutan yang menunjukkan kenaikan konsentrasi ion OH^- dapat memberikan kondisi alkali untuk oksidasi ammonium. Konsentrasi residual ammonium di dalam lindi akan mengalami penurunan jika pH semakin tinggi karena sebagian ion ammonium mengalami volatilisasi. Semakin tinggi pH akan menggeser kesetimbangan ammonium menjadi fase ammonia ($NH_3(aq)$) yang bersifat volatil (Chimenos, dkk., 2006). Hasil penelitian ini sesuai dengan pernyataan tersebut bahwa pada pH 10 dan 11 efisiensi penyisihan ammonium menurun daripada pH di bawah kelarutan minimum ($pH < 9$). Tingkat pH yang lebih tinggi ($>10,5$) menyebabkan hilangnya *struvite* pada endapan (Hao, dkk., 2008). Efisiensi penurunan konsentrasi residual ammonium mengalami kenaikan pada rasio molar 1,0:1,0:1,0; 1,1:1,0:1,1; 1,2:1,0:1,2 dan 1,3:1,0:1,3. Hal tersebut terjadi karena kelebihan ammonium akan menguntungkan dalam pembentukan *struvite* karena dapat dipastikan bahwa presipitat yang akan terbentuk dalam reaksi adalah *struvite*, bukan co-presipitat pengotor lainnya (Warmadhewanti dan Liu, 2009). Efisiensi penurunan konsentrasi residual ammonium menurun pada rasio molar 1,4:1,0:1,4. Hal tersebut terjadi karena penambahan magnesium yang berlebih akan menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk, sehingga konsentrasi ammonium semakin besar.



Gambar 2. Efisiensi Penyisihan Konsentrasi Fosfat

Konsentrasi residual fosfat mengalami penurunan dan kenaikan secara fluktuatif dari konsentrasi awal pada berbagai perlakuan pH dan perbandingan molar $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ berdasarkan Gambar 2. Konsentrasi awal yang digunakan adalah konsentrasi fosfat saat $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ditambahkan ke dalam air limbah dan belum dilakukan pengadukan. Hal ini dilakukan mengingat pada saat tersebut konsentrasi fosfat pada air limbah telah berubah. Efisiensi penyisihan fosfat tertinggi yaitu pada rasio molar 1,3:1,0:1,3 dengan pH 9 sebesar 70,24% dari konsentrasi awal dan konsentrasi residual fosfat menjadi 10,18 mg/l. pH 9 digunakan sebagai pH optimum pada penurunan fosfat karena pada penurunan ammonium pada pH optimum pembentukan *struvite*. Efisiensi penyisihan konsentrasi residual fosfat mengalami penurunan pada rasio molar 1,0:1,0:1,0; 1,1:1,0:1,1 dan 1,2:1,0:1,2. Efisiensi penyisihan konsentrasi residual fosfat mengalami kenaikan pada rasio molar 1,3:1,0:1,3 dan mengalami penurunan kembali pada rasio molar 1,4:1,0:1,4. Faktor rasio molar merupakan faktor yang sangat berpengaruh terhadap kondisi supersaturasi didalam larutan. Kondisi supersaturasi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi masing-masing elemen pembentuk *struvite*. Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi penyisihan pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk (Wang, dkk., 2006). Semakin besar rasio molar maka efisiensi penyisihan fosfat juga akan semakin besar, akan tetapi kemurnian *struvite* yang terbentuk akan menurun (Warmadhewanti dan Liu, 2009). Kelebihan ammonium akan menguntungkan dalam pembentukan *struvite* karena dapat dipastikan bahwa presipitat yang akan terbentuk dalam reaksi adalah *struvite*, bukan co-presipitat pengotor lainnya (Warmadhewanti dan Liu, 2009).

4. KESIMPULAN

Efisiensi penyisihan optimum terjadi pada rasio molar $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}$ 1,3:1,0:1,3 dan pH 9. Efisiensi penyisihan ammonium optimum sebesar 91,08% dengan konsentrasi residual ammonium sebesar 139,10 mg/l. Efisiensi penyisihan fosfat optimum sebesar 70,24% dengan konsentrasi residual fosfat menjadi 10,18 mg/l.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Bouropoulos, N.C., Koutsoukos, P.G. (2000). 'Spontaneous Precipitation of Struvite from Aqueous Solutions'. *Journal Cryst. Growth*, Vol. 213, pp. 381–388.
- Chimenos JM, Fernandez A I, Hernandez A, Haurie L, Espiell F., dan Ayora C. (2006). *Optimization of Phosphate Removal in Anodizing Aluminum Wastewater*. *Water Res.* Vol. 401, pp. 137–143.
- Fitriana, Rodlia dan Warmadewanthi, IDAA. 2016. *Penurunan Kadar Ammonium dan Fosfat Pada Limbah Cair Industri Pupuk*. *Jurnal Teknik ITS*. Vol. 5. No. 2, pp. 2337-3539.
- Hao, X.D., Wang, C.C., Lan, L., Von Loosdrecht, M.C.M. (2008). *Struvite Formation, Analytical Methods and Effects of pH and Ca^{2+}* . *Water Science Technology*. Vol. 58, pp. 1687–1692.
- Iswarani, W. P. dan Warmadewanthi (2018). *Recovery Fosfat dan Ammonium Menggunakan Teknik Presipitasi Struvite*. *Jurnal Teknik ITS*, Vol. 7, No. 1, pp. 2337-3520
- Jia, G., Zhang, H., Krampe, J., Muster, T., Gao, B., Zhu, N., Jin, B. (2017). *Applying a Chemical Equilibrium Model for Optimizing Struvite Precipitation for Ammonium Recovery from Anaerobic Digester Effluent*. *Journal of Cleaner Production*
- Kabdasli, I., Tunay, O., Ozturk, I., Yilmaz, S. dan Arkan, O. (2000). 'Ammonia Removal from Young Landfill Leachate by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and Air Stripping', *Water Science and Technology*, Vol. 41, No. 1, pp. 237–240.
- Khair, N. M., Thi, H. dan Trang, Q. (2012). 'Chemical Precipitation of Ammonia and Phosphate from Nam Son Landfill Leachate, Hanoi', *Iranica Journal of Energy and Environmental*, Vol. 3, pp. 32–36. doi: 10.5829/idosi.ijee.2012.03.05.06.
- Kim, D., Ryu, H.D., Kim, M.S., Kim, J. dan Lee, S.I. (2007). 'Enhancing Struvite Precipitation Potential for Ammonia Nitrogen Removal in Municipal Landfill Leachate', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, No. 1–2, pp.81–85.
- Kumar, G. S. dkk. (2016). 'Removal of Ammonia Nitrogen (NH_4-N) from Landfill Leachate by Chemical Treatment', *Indian Journal of Science Technology*, Vol. 9, No. 3, pp. 30. doi: 10.17485/ijst/2016/v9i30/99174.
- Li, J., Wang, X., Wang, J., Li, Y., Xia, S., Zhao, J., (2019). 'Simultaneous Recovery of Microalgae, Ammonium and Phosphate from Simulated Wastewater by MgO Modified Diatomite'. *Chemical Engineering Journal*
- Munch, E. dan Barr, K. (2001). 'Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams', *Water Res.*, Vol. 35, pp. 151–159.
- Munir, M.T, Li Bing, Boiarkina, I., Baroutian, S., Yu, W., Young, B.R. (2017). 'Phosphate Recovery from Hydrothermally Treated Sewage Sludge Using Struvite Precipitation', *Bioresource Technology*
- Ratnasari, D. (2018). *Penyisihan Ammonium dari Air Lindi dengan Metode Presipitasi: Pengaruh Dosis Presipitan dan pH*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor.

- Ronteltap M, Maurer M, dan Gujer W. (2007). *Struvite Precipitation Thermodynamics in Source-Separated Urine*. Water Research. Vol. 5, pp. 977–984.
- Siciliano, A. dkk. (2016). 'Ammonium Removal from Landfill Leachate by Means of Multiple Recycling of Struvite Residues Obtained through Acid Decomposition', MDPI Applied Science Journal, Vol. 6, No. 375, pp. 1–17. doi: 10.3390/app6110375.
- Siegrist, H. (1996). 'Nitrogen Removal from Digester Supernatant Comparison of Chemical and Biological Methods', Water Science and Technology, Vol. 34, pp. 399–406.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S. (1993). 'Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues', New York: McGraw-Hill, Inc.
- Walpole, R. E. dan Myers, R. H. (1990). 'Probability and Statistics for Engineers and Scientist'. New York: MacMillan Publishing Company.
- Warmadhewanti, I. dan Liu, J. (2009). *Recovery of Phosphate and Ammonium as Struvite from Semiconductor Wastewater*. Sep. Purify. Technology, Vol. 64, pp. 368-373
- Xu, K., Lin, F., Dou, X., Zheng, M., Tan, Wei., Wang, C., (2018). 'Recovery of Ammonium and Phosphate from Urine as Value-Added Fertilizer Using Wood Waste Biochar Loaded with Magnesium Oxides'. Journal of Cleaner Production