

Penyisihan Fosfat dan Amonium pada Air Limbah Menggunakan Presipitasi *Struvite* dengan Penambahan *Bittern*

Removal of Phosphate and Ammonium in Wastewater Using Struvite Precipitation with Addition of Bittern

Adhi Setiawan^{1*}, Falenia Firdatul Jannah², Tarikh Azis Ramadani³, Tanti Utami Dewi⁴
^{1,2,3,4} Program Studi D4 Teknik Pengolahan Limbah, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya (PPNS), Jl. Teknik Kimia Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111
Email: ¹adhistw23@gmail.com

*Penulis korespondensi: adhistw23@gmail.com

Direview: Februari 2022
Diterima: Maret 2022

ABSTRAK

Industri pupuk pada umumnya menghasilkan air limbah dengan kandungan amonium dan fosfat yang relatif tinggi sehingga perlu dilakukan pengolahan agar tidak menimbulkan efek eutrofikasi yang membahayakan lingkungan. Presipitasi *struvite* dengan media *bittern* merupakan metode alternatif untuk menghilangkan kandungan *struvite* di dalam air limbah. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh pH dan rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ pada proses presipitasi *struvite* dalam menurunkan kandungan amonium dan fosfat pada air limbah artifisial industri pupuk serta melakukan karakterisasi *struvite* yang diperoleh dari proses presipitasi. Proses presipitasi dilakukan secara *batch* dengan rasio variasi pH dan rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$. Variasi pH yang digunakan yaitu 8–10. Rasio molar yang digunakan yaitu sebesar 1,5 : 1,0 : 1,0 dan 3,0 : 1,0 : 1,0. Karakterisasi *struvite* dilakukan menggunakan metode SEM-EDX dan XRD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH dan rasio molar memiliki pengaruh terhadap efisiensi penyisihan amonium dan fosfat menggunakan presipitasi *struvite*. Nilai pH dan rasio molar terbaik yang dapat digunakan untuk menyisihkan kandungan amonium dan fosfat yaitu pada pH 9 dengan rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ 3,0 : 1,0 : 1,0 yang menghasilkan efisiensi penyisihan masing-masing sebesar 86,50% dan 99,96%. Morfologi *struvite* yang diperoleh hasil presipitasi berbentuk batang tidak teratur dengan ukuran rata-rata sebesar 28,53 μm . Hasil XRD telah terdeteksi puncak yang menunjukkan fasa *struvite*.
Kata kunci: air laut, amonium, fosfat, recovery nutrisi, *struvite*

ABSTRACT

The fertilizer industry generally produces wastewater with relatively high ammonium and phosphate content, so processing is necessary so as not to cause eutrophication effects that harm the environment. *Struvite* precipitation with *bittern* media was an alternative method to remove *struvite* content in wastewater. This study aimed to analyze the effect of pH and molar ratio $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ on the *struvite* precipitation process in reducing the ammonium and phosphate content in the artificial wastewater of the fertilizer industry and to characterize the *struvite* obtained from the precipitation process. The precipitation process was conducted in batches with various pH and molar ratios $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$. The variation of pH used is 8–10. The molar ratios used are 1.5 : 1.0 : 1.0 and 3.0 : 1.0 : 1.0. *Struvite* characterization was conducted using SEM-EDX and XRD methods. The results showed that pH and molar ratio had an effect on the efficiency of removal ammonium and phosphate using *struvite* precipitation. The best pH value and molar ratio that can be used to remove content of ammonium and phosphate is at pH 9 with a molar ratio of $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ 3.0 : 1.0 : 1.0 which results in the removal efficiency of 86.50% and 99.96% respectively. The morphology of *struvite* obtained from precipitation is irregular rod-shaped with an average size of 28.53 μm . XRD results have detected peaks indicating the *struvite* phase.

Keywords: seawater, ammonium, phosphate, nutrient recovery, *struvite*

1. PENDAHULUAN

Proses pengolahan dan pengelolaan limbah merupakan topik yang krusial dalam usaha mempertahankan kelestarian lingkungan dan sosial. Aktifitas pembuangan air limbah ke lingkungan yang tidak terkendali dapat menyebabkan penurunan kualitas tanah serta badan air. Pelepasan air limbah dengan kandungan nutrisi yang tinggi (senyawa nitrogen dan fosfor) dapat menyebabkan fenomena eutrofikasi dan penurunan kadar oksigen di dalam badan air (Kabdasli dan Tünai, 2018). Konsekuensi dari eutrofikasi dapat mengakibatkan pertumbuhan alga yang berbahaya yang dapat meimbulkan risiko berbahaya bagi manusia dan ekosistem lingkungan (Zhang dkk., 2018). Akumulasi senyawa nutrisi di lingkungan perairan sebagian besar disebabkan oleh penggunaan pupuk kimia dalam kegiatan pertanian, limbah kotoran hewan, pembuangan air limbah perkotaan dan industri (Siciliano dkk., 2020).

Industri pupuk merupakan salah satu industri yang memegang peran penting dalam memacu pertumbuhan sektor pertanian di Indonesia, akan tetapi aktifitas produksi pupuk dalam jumlah yang besar menyebabkan jumlah air limbah yang dihasilkan semakin besar. Kandungan kotaminan di dalam air limbah industri pupuk meliputi kandungan organik, alkohol, ammonia, nitrat, fosfor, logam berat seperti kadmium dan padatan tersuspensi (Bhandari dkk., 2016). Industri pupuk memiliki kontribusi besar terhadap pencemaran badan air karena kandungan berbahaya nya, diantaranya adalah konsentrasi fosfat dan yang tinggi. Kadar fosfat (PO_4^{3-}) dan amonium (NH_4^+) yang tinggi di dalam air limbah menimbulkan permasalahan eutrofikasi (Nurani, 2017).

Beberapa metode pengolahan secara biologi dan kimia-fisika telah dikembangkan untuk menghilangkan kandungan fosfat dan amonium di dalam air limbah. Kandungan senyawa nitrogen di dalam air limbah dapat dihilangkan melalui proses biologis melalui proses nitrifikasi-denitrifikasi. Proses penyisihan fosfat di dalam air limbah dapat dilakukan menggunakan reaktor lumpur aktif sebagai alternatif pengolahan yang hemat biaya dan ramah lingkungan (Bunce dkk., 2018). Penggunaan proses pengolahan biologi tersebut telah banyak diterapkan dan dinilai cukup efektif untuk menghilangkan amonium dan fosfat di dalam air limbah domestik perkotaan, tetapi proses tersebut kurang efektif untuk mengolah air limbah dengan konsentrasi amonium dan fosfat yang tinggi karena cenderung menimbulkan efek racun bagi mikroorganisme (Di Iaconi dkk., 2010). Penggunaan metode kimia-fisika seperti halnya proses *stripping* dapat diaplikasikan pada air limbah dengan kandungan polutan amonium yang relatif tinggi. Namun, teknologi *stripping* memiliki beberapa keterbatasan antara lain kebutuhan penyesuaian pH ke nilai yang mendekati 11–12 dan kebutuhan debit udara yang tinggi (Tchobanoglous dkk., 2003). Metode klorinasi dapat digunakan untuk mengoksidasi kandungan di dalam air limbah menghasilkan gas nitrogen namun metode tersebut menghasilkan senyawa yang tidak diinginkan seperti kloroorganik dan HCl (Siciliano dkk., 2020). Metode lain seperti halnya penukar ion dan proses adsorpsi berpotensi untuk diaplikasikan untuk menghilangkan kandungan nutrisi pada air limbah namun metode tersebut kurang selektif serta cenderung memerlukan proses regenerasi material pada saat terjadi kejenuhan. Disamping itu, proses regenerasi akan menghasilkan air limbah yang berpotensi untuk merusak lingkungan (Kabdasli dan Tünai, 2018).

Wong dkk. (2013) pada penelitiannya melaporkan bahwa salah satu metode penyisihan kandungan fosfat dan amonia di dalam air limbah yaitu menggunakan presipitasi *struvite*. Presipitasi *struvite* mampu menghilangkan sekitar 80–90% kandungan fosfat dan 20–30% kandungan amonium dalam air limbah. Presipitasi *struvite* merupakan teknologi pengolahan *recovery* unsur nitrogen dan fosfor di dalam air limbah. *Struvite* merupakan mineral kristal yang terdiri dari konsentrasi equimolar magnesium, amonium, dan fosfat dengan rumus kimia $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Proses presipitasi *struvite* dipengaruhi oleh parameter antara lain pH, rasio molar antara ion NH_4^+ , PO_4^{3-} dan Mg^{2+} di dalam air limbah, waktu reaksi, jenis bahan kimia yang digunakan, dan suhu reaksi. Faktor utama yang mempengaruhi proses pembentukan *struvite* yaitu pH larutan serta rasio molar ion NH_4^+ , PO_4^{3-} dan Mg^{2+} (Siciliano dkk., 2020). *Struvite* memiliki kelebihan antara lain tersusun dari unsur hara makro primer (nitrogen dan fosfor) dan sekunder (magnesium) sehingga dapat dimanfaatkan sebagai penyubur tanah. Nurani (2017) melaporkan bahwa metode presipitasi *struvite* pada air limbah industri pupuk cukup efektif dalam menurunkan parameter amonium dan fosfat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan yang diperoleh untuk parameter amonium dan fosfat masing-masing sebesar 99,27% dan 99,50% dengan konsentrasi awal amonium dan fosfat masing-masing sebesar 4263,83 mg/L dan 859,375 mg/L. Oleh karena itu, *recovery struvite* menggunakan proses presipitasi dapat dipertimbangkan sebagai metode alternatif yang efektif dalam *recovery* kandungan nitrogen dan fosfor di dalam air limbah.

Biaya dalam proses presipitasi *struvite* dipengaruhi oleh faktor penggunaan bahan kimia terutama sumber magnesium yang memiliki kontribusi sebesar 75% dari total biaya pengolahan (Hovelmann dan Putnis, 2016). Eksplorasi penggunaan sumber magnesium yang murah saat ini terus dilakukan untuk menghasilkan proses yang efektif dan ekonomis. Beberapa sumber alternatif magnesium yang relatif murah dan dapat diperoleh secara konvensional yaitu air laut, konsentrat air laut, *bittern*, dan abu kayu (Shaddel dkk., 2020). Penggunaan *bittern* merupakan metode alternatif yang murah dibanding dengan penggunaan sumber magnesium konvensional lainnya karena memanfaatkan limbah cair yang dihasilkan dari proses kristalisasi pada produksi garam. Bahkan, kandungan ion magnesium pada *bittern* lebih tinggi dibandingkan dengan kandungan ion magnesium pada air laut yaitu sebesar 65,5% (Yuliasuti dan Cahyono, 2020). Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh pH dan rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ pada proses presipitasi dalam menurunkan kandungan amonium dan fosfat pada air limbah artifisial industri pupuk serta melakukan karakterisasi *struvite* yang diperoleh dari proses presipitasi. Sumber magnesium dalam presipitasi *struvite* menggunakan artifisial *bittern*. Karakterisasi *struvite* dianalisis menggunakan metode SEM-EDX serta XRD untuk mengetahui morfologi, komposisi unsur, serta tingkat kristalinias dari produk *struvite* yang diperoleh.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu peralatan uji SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray*) tipe Hitachi SU-3500, *X-Ray Diffraction* (XRD) tipe X'Pert Pro PANalytical, peralatan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) tipe Agilent 240 FAS, dan Spektrofotometer UV-Vis tipe Agilent Cary 60. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain serbuk padatan NH_4Cl (SAP Chemicals), $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (SAP Chemicals), NaOH (Merck), sampel limbah *bittern* yang mengandung magnesium diperoleh dari air laut yang berada di Gresik Utara, dan kertas saring.

2.2 Pembuatan Bittern dan Limbah Artifisial

Artifisial *bittern* dibuat dari air laut yang disaring dan dievaporasi. Total volume air laut yang diambil sebanyak 20 L kemudian diuapkan secara perlahan sampai dengan 12% dari volume awal (Li dan Zhao, 2002). Kandungan ion magnesium dan kalsium yang terdapat pada limbah artifisial *bittern* masing-masing dianalisis menggunakan AAS dengan mengacu pada SNI 06-6989.55-2005 dan SNI 06-6989.56-2005. Kandungan sulfat *bittern* dianalisis menggunakan metode turbidimetri dengan mengacu pada SNI 06-6989.20-2009. Kandungan klorida *bittern* dianalisis menggunakan metode argentometri dengan mengacu pada SNI 6989.19-2009. Hasil pengujian dari kandungan *bittern* yang diperoleh dari proses penguapan dapat disajikan pada Tabel 1.

Tabel -1. Hasil Pengujian *Bittern*

No.	Parameter	Hasil Pengujian (mg/L)	Metode Uji
1	Magnesium	8490,20	SNI 06-6989.55-2005
2	Kalsium	3884,40	SNI 06-6989.56-2005
3	Sulfat	872,70	SNI 06-6989.20-2009
4	Klorida	229135	SNI 6989.19-2009

Sampel penelitian ini menggunakan limbah artifisial yang dibuat dari amonium klorida (NH_4Cl) sebagai sumber kontaminan amonium dan natrium dihidrogen fosfat monohidrat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) sebagai sumber kontaminan fosfat. Konsentrasi limbah artifisial memiliki kandungan amonium sebesar 859,375 mg/L dan fosfat sebesar 4263,83 mg/L dengan nilai yang mengacu pada penelitian air limbah industri pupuk yang telah dilakukan oleh Nurani (2017).

2.3 Proses Presipitasi

Proses pencampuran dilakukan dengan mencampurkan 500 mL sampel limbah ke gelas beaker 1000 mL, kemudian ditambahkan larutan *bittern* sebagai presipitan ke dalam sampel limbah dengan volume yang berbeda sesuai dengan rasio molar ion magnesium yang telah ditetapkan. Penambahan NaOH 10% dilakukan untuk mengatur pH yang sesuai dengan kondisi yang diinginkan. Rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ yang digunakan pada proses presipitasi yaitu sebesar 1,5 : 1,0 : 1,0 dan 3,0 : 1,0 : 1,0 sedangkan variasi pH yang digunakan antara lain sebesar 8, 9, dan 10. Proses reaksi presipitasi limbah dengan *bittern* dilakukan secara

batch pada suhu normal dengan pengadukan pada kecepatan 300 rpm selama 10 menit dan dilanjutkan dengan pengendapan selama 30 menit. Endapan *struvite* yang terbentuk selanjutnya disaring dan *supernatant* selanjutnya dianalisis kadar amonium dan fosfatnya. Pengujian kadar amonium sebelum dan setelah proses presipitasi dianalisis menggunakan menggunakan spektrofotometer UV-Vis berdasarkan SNI 06-2479-1991. Pengujian kadar fosfat sebelum dan setelah proses presipitasi dianalisis menggunakan menggunakan spektrofotometer UV-Vis berdasarkan SNI 6989.31-2005. Efisiensi penyisihan kontaminan dari proses presipitasi dapat dihitung menggunakan persamaan (1) sebagai berikut:

$$\text{Penyisihan Ammonia (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\% \dots\dots\dots(1)$$

Dengan C_o dan C_e masing-masing merupakan konsentrasi amonium dan fosfat sebelum dan setelah presipitasi (mg/L).

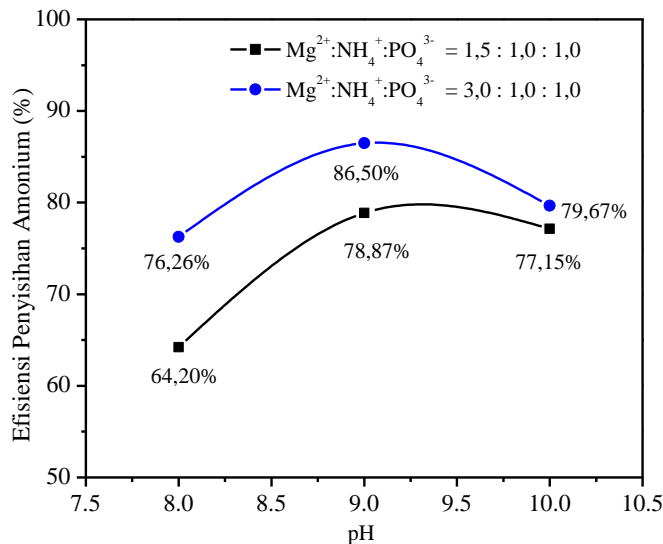
2.5 Karakterisasi *Struvite*

Morfologi dan komposisi dari *struvite* yang telah terbentuk dari proses presipitasi dianalisis menggunakan metode *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX). Kristalinitas dan fasa dari *struvite* dianalisis menggunakan metode X-Ray Diffractions (XRD pada interval sudut 2θ 10° – 80°). Karakterisasi SEM-EDX dan XRD dilakukan pada sampel *struvite* yang diperoleh dari hasil penyisihan tertinggi pada parameter amonium dan fosfat.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Proses Presipitasi *Struvite*

pH dan rasio molar merupakan faktor yang mempengaruhi konsentrasi pada presipitasi *struvite*. Penyisihan dengan presipitasi *struvite* dilakukan dengan beberapa variasi rasio molar dan pH, hasil pengujian pengaruh pH dan rasio molar terhadap penurunan konsentrasi ammonia dapat dilihat pada Gambar 1.



Sumber: dokumentasi pribadi

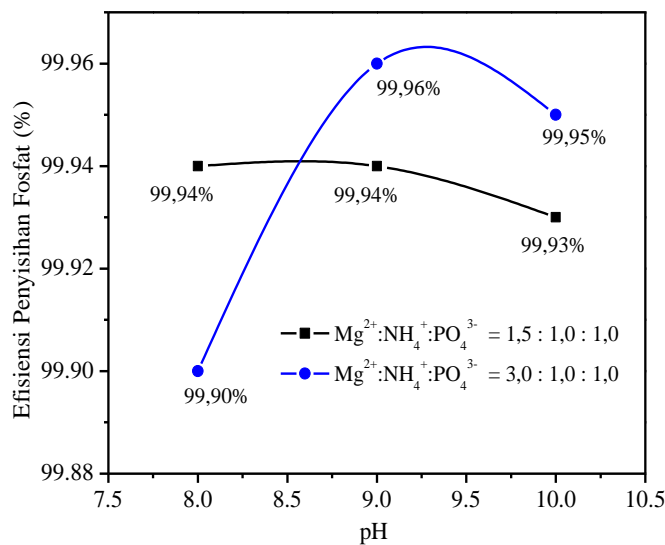
Gambar-1. Pengaruh pH dan Rasio Molar Terhadap Penyisihan Amonium

Hasil penelitian dari Gambar 1 menunjukkan bahwa pH berpengaruh terhadap efisiensi penyisihan amonium di dalam air limbah. Hal tersebut disebabkan pH menentukan pembentukan dan nilai kelarutan kristal *struvite* (Tansel dkk., 2018). Hasil penelitian menunjukkan bahwa rasio molar menentukan pH optimum pada proses presipitasi *struvite*. Proses presipitasi yang dilakukan pada nilai pH optimum cenderung menghasilkan efisiensi penyisihan amonium yang relatif tinggi (Edahwati dkk., 2020). Hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan amonium mengalami kenaikan pada pH 8–9 dan mengalami penurunan pada pH 10. Nilai efisiensi penyisihan amonium tertinggi pada kedua variasi molar rasio diperoleh pada pH 9 dengan nilai 86,50% pada rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ 3,0 : 1,0 : 1,0 serta 78,87% pada rasio molar $[Mg^{2+}] :$

$[\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5 : 1,0 : 1,0. Hasil yang serupa telah dilaporkan Iswarani dan Warmadewanthi (2018). Hasil penelitian tersebut melaporkan bahwa kenaikan efisiensi penyisihan cenderung meningkat seiring dengan peningkatan nilai pH yang digunakan. Efisiensi penyisihan tertinggi diperoleh sebesar 23,69% pada kondisi pH 8,5 serta rasio molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 2 : 15 : 1. Penggunaan pH basa dalam pembentukan kristal *struvite* terbukti cukup efektif dalam proses presipitasi *struvite*. Hasil penelitian pada Gambar 1 menunjukkan bahwa penggunaan pH basa yang melebihi 10 tidak disarankan karena cenderung menghasilkan penurunan efisiensi penyisihan amonium menjadi lebih rendah. Penurunan efisiensi penyisihan tersebut disebabkan perubahan ion amonium menjadi ammonia (NH_3) (Crutchik dan Garrido, 2016).

Parameter konsentrasi ion magnesium berpengaruh terhadap efisiensi penyisihan amonium di dalam air limbah. Pengujian pengaruh rasio molar dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi ion magnesium terhadap nilai efisiensi penyisihan amonium pada presipitasi *struvite*. Hasil pengujian pada Gambar 1 menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan amonium cenderung mengalami peningkatan seiring peningkatan konsentrasi ion magnesium. Presipitan dengan konsentrasi ion magnesium yang relatif tinggi cenderung meningkatkan efisiensi penyisihan amonium. Hal tersebut disebabkan peningkatan laju kristalisasi *struvite* yang mengarah pada pembentukan kristal *struvite* dengan ukuran besar sehingga efisiensi penyisihan amonium meningkat (Kozik dkk., 2013). Berdasarkan Gambar 1 menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan amonium tertinggi diperoleh pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 3,0 : 1,0 : 1,0 serta pH 9 dengan nilai sebesar 86,5%.

Gambar 2 menunjukkan efisiensi penyisihan fosfat mengalami kenaikan seiring dengan peningkatan pH mulai dari 8 sampai dengan 9 pada kedua variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$. Berdasarkan hasil proses presipitasi *struvite* nilai efisiensi penyisihan fosfat tertinggi diperoleh sebesar 99,96% pada pH 9 dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ 3,0 : 1,0 : 1,0. Sampel pada pH 9 dan rasio molar 3,0 : 1,0 : 1,0 dapat disebut sebagai pH optimum pada penurunan parameter fosfat. Peningkatan pH menyebabkan peningkatan efisiensi penyisihan fosfat menjadi lebih tinggi. Penurunan efisiensi penyisihan fosfat terjadi pada kondisi pH 10 sebagai akibat dari perubahan ion amonium menjadi ammonia (NH_3) (Crutchik dan Garrido, 2016).



Sumber: dokumentasi pribadi

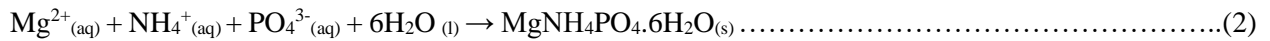
Gambar-2. Pengaruh pH dan Rasio Molar Terhadap Penyisihan Fosfat

Beberapa penelitian serupa telah melaporkan pengaruh pH terhadap efisiensi penyisihan fosfat dalam proses presipitasi. Zhu dkk. (2012) melaporkan bahwa kenaikan efisiensi penyisihan fosfat seiring dengan meningkatnya nilai pH yang digunakan dan mencapai hasil penyisihan yang maksimum pada pH 10 dengan efisiensi penyisihan fosfat sebesar 96%. Hal yang sama juga dilaporkan oleh Iswarani dan Warmadewanthi (2018) yang menguji penurunan fosfat dengan menggunakan presipitasi *struvite* pada air limbah industri pupuk dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{NH}_4^+] : [\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 2 : 15 : 1 serta pH sebesar 8,5. Hasil perolehan efisiensi penyisihan fosfat yang diperoleh sebesar 99,97%. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa proses presipitasi *struvite* terbukti efektif dalam menghilangkan kandungan amonium serta fosfat yang terkandung di dalam air limbah sehingga memiliki potensi yang baik apabila diaplikasikan terutama pada

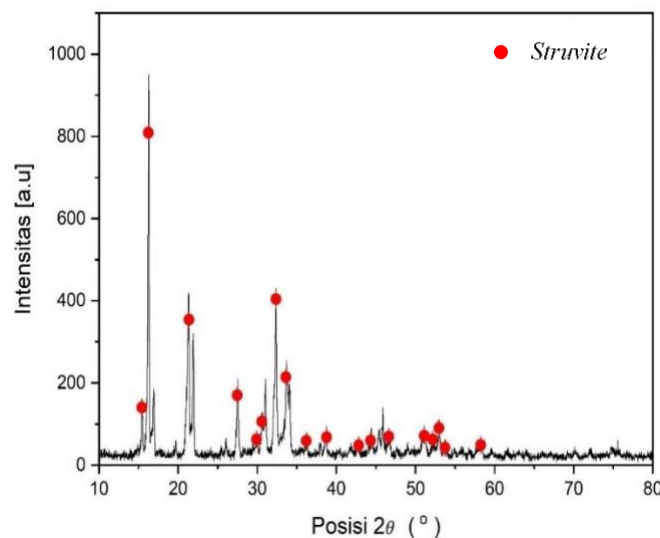
pengolahan air limbah industri pupuk yang memiliki konsentrasi amonium serta fosfat yang tinggi. Selain itu, penggunaan *bittern* sebagai sumber magnesium dapat menjadi metode alternatif yang efisien serta memiliki potensi untuk diaplikasikan dalam skala yang lebih besar terutama dalam menghilangkan kandungan amonium dan fosfat di dalam air limbah.

3.2 Karakterisasi *Struvite*

Produk yang dikenal sebagai *struvite* mempunyai reaksi pembentukan yang dapat dilihat pada persamaan reaksi kimia (2) berikut ini:



Struvite memiliki komposisi Mg, P, dan N dalam bentuk garam magnesium dan fosfat yang diperoleh dari hasil pengendapan ion amonium dan fosfat menggunakan ion magnesium. Hasil XRD berupa spektra dengan nilai sudut difraksi serta intensitas relatif dari puncak-puncak difraksi. Hasil XRD pada Gambar 3 menunjukkan bahwa endapan hasil presipitasi terdeteksi fasa berupa *struvite* dengan mengacu pada standar refererensi *struvite* pada JCPDS No. 1-077-2303.

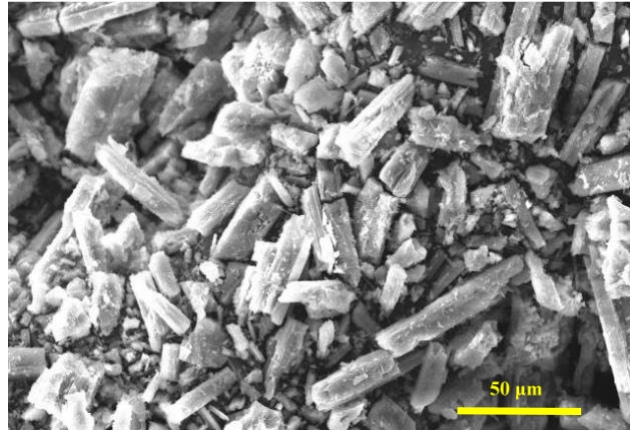


Sumber: dokumentasi pribadi

Gambar-3. Spektra XRD *Struvite*

Berdasarkan pola difraktogram pada Gambar 3, sampel *struvite* mempunyai puncak tertinggi berada pada 2θ sebesar $16,36^\circ$; $21,32^\circ$, dan $32,36^\circ$. Derajat kristalinitas yang dimiliki oleh *struvite* hasil presipitasi adalah sebesar 76,31% Berdasarkan JCPDS No. 1-077-2303 puncak-puncak tersebut merupakan karakteristik dari puncak *struvite*. Hal tersebut menunjukkan bahwa endapan yang terbentuk pada penelitian merupakan jenis material *struvite*. Beberapa puncak yang terdeteksi (tanpa simbol merah) dari hasil XRD tidak menunjukkan karakteristik *struvite* merupakan *impurities* (pengotor) yang tersisa selama proses presipitasi. Hal tersebut disebabkan air limbah *bittern* masih memiliki kandungan pengotor seperti halnya kalsium dan klorida

Pengujian SEM-EDX berfungsi untuk mengetahui karakteristik permukaan presipitat yang terbentuk atau morfologi presipitat. Berdasarkan Gambar 4 permukaan dari sampel *struvite* memiliki bentuk seperti batang yang terlihat seperti kubus tidak teratur. Bentuk batang tersebut mempunyai ujung yang tidak beraturan mengindikasikan bahwa *struvite* masih mengandung pengotor atau mineral lain yang terbentuk selama proses kristalisasi. Partikel *struvite* yang dihasilkan memiliki rata-rata ukuran sebesar $28,53 \mu\text{m}$. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Edahwati dkk. (2020) bahwa *struvite* memiliki bentuk seperti kristal ortorombik atau bentuk batang dengan bagian garis batang yang tidak lancip, namun terdapat beberapa *struvite* yang memiliki bentuk yang tidak beraturan sebagai indikasi adanya pengotor atau mineral lain yang terbentuk.



Sumber: dokumentasi pribadi

Gambar-4. SEM *Struvite*

Tabel -2. Hasil EDX dari Sampel *Struvite*

Unsur	C	Na	Mg	P	N	Cl	K	Ca	Cu	Zn
Komposisi (% wt)	33,07	2,38	18,85	36,69	4,00	0,66	1,24	1,54	0,97	0,60

Komposisi unsur kimia didalam kristal diamati menggunakan EDX. Hasil EDX disajikan pada Tabel 2. Hasil EDX pada sampel terdeteksi unsur Mg, N, dan P yang merupakan kandungan utama *struvite* penyusun *struvite*. Selain unsur penyusun *struvite* juga terdapat unsur lain yang merupakan unsur pengotor pada permukaan presipitat yaitu Ca. Adanya unsur Ca ini akan mempengaruhi terbentuknya presipitasi karena dapat berkompetisi dengan ion magnesium membentuk kalsium fosfat. Unsur Ca juga terdeteksi sebagai unsur yang terkandung pada limbah *bittern* sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 1 dengan konsentrasi sebesar 3884,4 mg/L. Pada analisis SEM-EDX juga terdeteksi unsur C sebesar 33,07% karena analisis SEM-EDX menggunakan *coating* yang terbuat dari karbon. Hasil EDX juga mendeteksi keberadaan unsur pengotor dalam jumlah yang relatif kecil seperti halnya natrium, kalsium, kalium, klorida, tembaga, dan seng yang tersisa dari hasil presipitasi *struvite*.

4. KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses presipitasi *struvite* menggunakan *bittern* terbukti efektif dalam menghilangkan kandungan amonium dan fosfat di dalam air limbah. Karakterisasi *bittern* menunjukkan adanya kandungan magnesium sebesar 8490,20 mg/L sehingga *bittern* berpotensi sebagai presipitan pada proses presipitasi *struvite*. Nilai pH dan rasio molar ion magnesium memiliki pengaruh terhadap efisiensi penyisihan amonium dan fosfat menggunakan presipitasi *struvite*. Peningkatan nilai pH pada interval 8–9 cenderung menyebabkan peningkatan efisiensi penyisihan amonium dan fosfat. Secara umum peningkatan konsentrasi ion magnesium cenderung menyebabkan peningkatan efisiensi penyisihan amonium dan fosfat. Kondisi terbaik yang menghasilkan efisiensi penyisihan tertinggi pada parameter amonium dan fosfat di dalam air limbah yaitu pada pH 9 serta rasio molar $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ sebesar 3,0 : 1,0 : 1,0. Efisiensi penyisihan tertinggi parameter amonium dan fosfat pada kondisi tersebut diperoleh masing-masing sebesar 86,50% dan 99,96%. Karakterisasi hasil presipitasi dengan analisis XRD mendeteksi kandungan *struvite* dengan sudut puncak tertinggi pada 2θ sebesar 16,36°; 21,32°, dan 32,36°. Morfologi partikel *struvite* yang dihasilkan berbentuk seperti batang tidak teratur dengan ukuran rata-rata partikel sebesar 28,53 μm .

SARAN

Dari penelitian yang telah dilakukan terdapat beberapa saran yang dilakukan untuk penelitian selanjutnya, antara lain:

1. Penggunaan *bittern* yang diperoleh dari sisa produksi garam dari air laut proses produksi garam dan pengambilan *bittern* sebaiknya dilakukan pada musim kemarau.
2. Perlu penambahan variabel bebas selain nilai pH dan rasio molar seperti halnya waktu presipitasi dan kecepatan pengadukan yang mempengaruhi penurunan konsentrasi NH_4^+ dan PO_4^{3-} .
3. Perhitungan aspek kelayakan ekonomi dalam penggunaan *bittern* serta penggunaan *struvite* sebagai bahan campuran penyubur tanah.

DAFTAR PUSTAKA

- Bhandari, V.M., Sorokhaibam, L.G., & Ranade V.V. (2016). Industrial Wastewater Treatment For Fertilizer Industry-A Case Study. *Desalination and Water Treatment*, 57(57), 1–11.
- Bunce, J.T., Ndam, E., Ofiteru, I.D., Moore, A., & Graham, D.W. (2018). A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 1–15.
- Crutchik, D., & Garrido, J. M. 2016. Kinetics of The Reversible Reaction of Struvite Crystallisation. *Chemosphere*, 154, 567–572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.134>.
- Di Iaconi, C., Pagano, M., Ramadori, R., & Lopez, A. (2010). Nitrogen Recovery from A Stabilized Municipal Landfill Leachate. *Bioresource Technology*, 101(6), 1732–1736. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.013>.
- Edahwati, L., Sutiyono., & Anggriawan, R.R. (2020). Recovery of Phosphate and Ammonium from Dairy Cow Urine by Struvite Crystallization with Vertical Reactor. *International Journal of Eco-Innovation in Science and Engineering*, 1(2), 30-35.
- Hovelmann, J., & Putnis, C.V. (2016). In situ Nanoscale Imaging of Struvite Formation During The Dissolution of Natural Brucite: Implications for Phosphorus Recovery from Wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 50(23), 13032–13041.
- Iswarani, W.P., & Warmadewanthi, I. (2018). Recovery Fosfat dan Amonium Menggunakan Teknik Presipitasi Struvite. *Jurnal Teknik ITS*, 7(1), 2337–3520.
- Kabdasli, I. & Tünay, O. (2018). Nutrient Recovery by Struvite Precipitation, Ion Exchange, and Adsorption from Source-Separated Human Urine-A Review. *Environmental Technology Reviews*, 7(1), 106–138.
- Kozik, A., Hutnik, N., Piotrowski, K., Mazienczuk, A., & Matynia, A. (2013). Precipitation and Crystallization of Struvite from Synthetic Wastewater Under Stoichiometric Conditions. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3(4B), 20–26. doi:10.4236/aces.2013.34B004.
- Li, X.Z. & Zhao, Q.L. (2002). MAP Precipitation from Landfill Leachate and Seawater Bittern Waste. *Environmental Technology*, 23(9), 989–1000. <https://doi.org/10.1080/09593332308618348>.
- Nurani, I. (2017). Pengaruh pH, Rasio Molar, Jenis Presipitan, dan Ion Pengganggu Dalam Recovery Amonium dan Fosfat Pada Limbah Cair PT. Petrokimia Gresik Dengan Metode Presipitasi *Struvite*. Tesis FTSLK ITS.
- Shaddel, S., Grini, T., Ucar, S., Azrague, K., Andreassen, J. P., & Osterhus, S.W. (2020). Struvite Crystallization By Using Raw Seawater: Improving Economics And Environmental Footprint While Maintaining Phosphorus Recovery And Product Quality. *Water Research*, 173(2020), 115572. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115572>
- Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G.M., & Molinari, R. (2020). Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater. *Sustainability*, 12, 1–36.
- Tansel, B., Lun, G., & Monje, O. (2018). Struvite Formation and Decomposition Characteristics for Ammonia and Phosphorus Recovery: A Review of Magnesium-Ammonia-Phosphate Interactions. *Chemosphere*, 194, 504–514. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.004>.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., & Stensel, H.D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th edition; Metcalf & Eddy Inc. McGraw-Hill: New York, USA.
- Wong, P.Y., Cheng, K.Y., Kaksonen, A.H., Sutton, D.C., & Ginige, M.P. (2013). A Novel Post Denitrification Configuration for Phosphorus Recovery Using Polyphosphate Accumulating Organisms. *Water Research*, 47(17), 6488–6495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.023>
- Yulastuti, R. & Cahyono, H.B. (2020). Kajian Pengelolaan Limbah Cair Pada Industri Garam Konsumsi Beryodium. Prosiding 4th Seminar Nasional Penelitian & Pengabdian Kepada Masyarakat, 72–78
- Zhang, W., Dixon, M.B., Saint, C., Teng, K.S., & Furumai, H. (2018). Electrochemical Biosensing of Algal Toxins in Water: The Current-State-of-The-Art. *ACS Sensors*, 3, 1233–1245.
- Zhu, K., Fu, H., Zhang, J., Lv, X., Tang, J., & Xu, X. (2012). Studies on Removal of NH₄-N from Aqueous Solution by Using The Activated Carbons Derived from Rice Husk. *Biomass and Bioenergy*, 43, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.005>.