

## PENGARUH AMONIA DALAM LARUTAN TERHADAP KAPASITAS ADSORPSI UREA DENGAN KARBON BERPORI

### *Effect of Presence of Ammonia in Aqueous Solution on Urea Adsorption Capacity Using Porous Carbon*

**Imam Prasetyo<sup>1,2\*</sup>, Theresia Evila Purwanti Sri Rahayu<sup>3</sup>, Teguh Ariyanto<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No. 2, Yogyakarta, Indonesia

<sup>2</sup>Advanced Material and Sustainable Mineral Processing Research Group, Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika 2, Yogyakarta, 55281, Indonesia

<sup>3</sup>Teknologi Rekayasa Pengendalian Pencemaran Lingkungan, Politeknik Negeri Cilacap, Indonesia

\*Penulis korespondensi. No Tel: 0811253487. Email: imampras@ugm.ac.id

#### **Abstrak**

Urea merupakan sumber nitrogen utama bagi tumbuhan. Pupuk urea konvensional dibuat dengan mereaksikan amonia dan karbon dioksida. Air limbah yang dihasilkan oleh pabrik pupuk urea biasanya mengandung urea dan amonia dalam konsentrasi yang tinggi. Dalam tiap m<sup>3</sup> air limbah kandungan urea dapat mencapai 650 – 4000 ppm dan amonia sebesar 100 – 1300 ppm. Pembuangan air limbah yang masih mengandung urea dan amonia dengan kadar tinggi dapat menyebabkan eutrofikasi di perairan yang sangat merugikan organisme perairan. Pengambilan urea dalam air limbah pabrik pupuk urea merupakan studi yang menarik karena dapat memberikan keuntungan ganda yaitu menurunkan konsentrasi urea dalam air limbah sehingga dapat memenuhi standar baku mutu air limbah yang ramah bagi lingkungan dan memperoleh pupuk urea yang murah bagi tanaman. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kapasitas adsorpsi urea dengan karbon berpori jika dalam cairan terdapat amonia. Karbon berpori dibuat dari pirolisis tempurung kelapa yang dioksidasi dengan asam sulfat. Proses oksidasi dilakukan dengan cara pemanasan karbon berpori yang direndam dalam larutan asam sulfat 50% w pada suhu 90°C selama 2 jam. Proses adsorpsi dilakukan dalam suhu ruang dengan konsentrasi awal urea antara 500 – 8000 ppm dalam larutan urea- amonia sebagai cairan simulasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi urea meningkat secara signifikan pada larutan urea- amonia dibandingkan larutan urea dengan kenaikan sebesar 41%. Kapasitas adsorpsi urea dalam larutan urea- amonia adalah 27 – 444 mg urea/g karbon.

*Kata kunci: adsorpsi; amonia ;kapasitas adsorpsi; karbon berpori*

#### **Abstract**

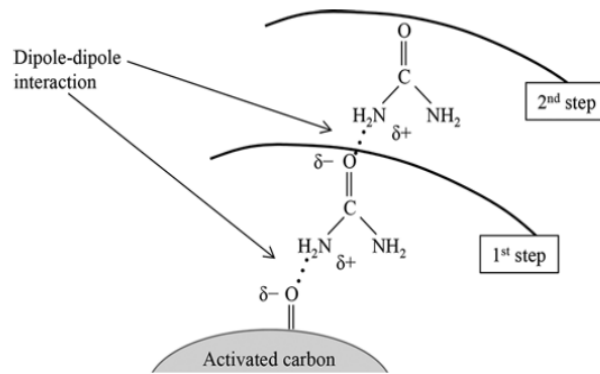
*Urea is the main source of nitrogen for plants. Conventional urea fertilizer is made by reacting ammonia and carbon dioxide. Wastewater produced by urea fertilizer plants usually contains urea and ammonia in high concentrations. In each m<sup>3</sup> of wastewater urea content can reach 650 - 4000 ppm and ammonia amounting to 100 - 1300 ppm. The disposal of wastewater that still contains urea and ammonia with high levels can cause eutrophication in waters which is very detrimental to aquatic organisms. The uptake of urea in the urea fertilizer plant wastewater is an interesting study because it can provide a double benefit of reducing the concentration of urea in wastewater so that it can meet environmental quality standards that are environmentally friendly and obtain cheap urea fertilizer for plants. This study aims to determine the adsorption capacity of urea with porous carbon if there is ammonia in the liquid. Porous carbon is made from*

*pyrolysis of coconut shell which is oxidized with sulfuric acid. The oxidation process is carried out by heating porous carbon which is immersed in a 50% w sulfuric acid solution at 90°C for 2 hours. The adsorption process is carried out at room temperature with an initial concentration of urea between 500 - 8000 ppm in a solution of urea-ammonia as a simulated liquid. The results showed that the urea adsorption capacity increased significantly in urea-ammonia solution compared to urea solution with an increase of 41%. The capacity of urea adsorption in urea-ammonia solution is 27 - 444 mg urea / g carbon.*

*Keywords: adsorption; ammonia; adsorption capacity; porous carbon*

## 1. PENDAHULUAN

Pupuk merupakan salah satu bahan vital dalam pertumbuhan tanaman dan nitrogen adalah nutrisi utama dalam agroekosistem (Manikandan, dkk, 2013). Urea merupakan sumber nitrogen yang penting bagi tanaman. Indonesia memiliki lima pabrik pupuk besar yang adalah produsen pupuk urea dan amonia. Air limbah yang dihasilkan pabrik pupuk urea di Indonesia memiliki karakteristik yaitu adanya kandungan urea dan amonia yang tinggi. Menurut Swaminathan (2005), dalam setiap ton urea yang diproduksi dibutuhkan air sekitar 12 m<sup>3</sup> dan dihasilkan limbah cair sebesar 2,3 m<sup>3</sup>. Dalam aliran air limbah tersebut, konsentrasi urea berkisar antara 1500 – 10 000 ppm dan amonia antara 400 – 3000 ppm. Limbah cair yang mengandung konsentrasi urea dan amonia yang tinggi ini jika masuk dalam perairan akan memicu terjadinya eutrofikasi yang sangat merugikan organisme perairan. Selama ini metode pengolahan yang umum digunakan pada pengolahan air limbah pabrik pupuk urea adalah metode hidrolisis-*stripping* dimana air limbah mengandung urea dihidrolisis menjadi gas amonia, gas karbon dioksida, dan air. Amonia selanjutnya di *stripping* menggunakan udara dan dibuang ke atmosfer. Metode ini memerlukan suhu dan tekanan tinggi, di samping itu dihasilkan limbah sekunder berupa emisi gas amonia. Karbon berpori dapat digunakan sebagai adsorben untuk pengolahan air limbah dan merupakan salah satu adsorben yang paling banyak digunakan (Rashed, 2013). Sampai sekarang, penelitian yang dilakukan dalam bidang adsorpsi difokuskan untuk mencari adsorben yang murah sekaligus memiliki kemampuan mengikat polutan yang intensif. Beberapa penelitian mengenai adsorpsi urea pada cairan menggunakan adsorben karbon berpori antara lain penelitian yang dilakukan oleh Pillai dkk (2013) dalam *recovery* urea dari urin menggunakan karbon berpori berbahan tempurung kelapa yang diaktivasi secara *microwave*. Penelitian tersebut memperoleh data hasil adsorpsi urea mengikuti model kesetimbangan monolayer Dubinin-Radushkevich. Penelitian lainnya yang dilakukan oleh Kameda dkk (2016) mengenai penjerapan urea dalam cairan menggunakan karbon berpori menunjukkan bahwa adsorpsi urea dalam karbon berpori merupakan adsorpsi fisika dan paling sesuai dengan *isotherm* adsorpsi Halsey. *Isotherm* adsorpsi ini menyatakan bahwa karakteristik adsorpsi molekul urea dengan karbon berpori adalah *multilayer* dengan skema adsorpsi ditunjukkan dengan **Gambar 1**.



**Gambar 1.** Skema mekanisme adsorpsi urea pada karbon berpori

Dari penelusuran pustaka yang telah dilakukan, keaslian atau kebaruan penelitian ini terletak pada penggunaan larutan urea-amonia sebagai adsorbat dalam adsorpsi urea untuk menentukan pengaruh amonia dalam larutan terhadap kapasitas adsorpsi urea oleh karbon berpori. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan model kesetimbangan *isotherm* adsorpsi urea dalam larutan urea- amonia oleh karbon berpori dan memperoleh perbandingan kapasitas adsorpsi urea antara larutan urea dan larutan urea- amonia

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1. Waktu dan Lokasi penelitian.

Penelitian dilakukan di Laboratorium Teknologi Polimer, Laboratorium Analisis dan Instrumenal, dan Laboratorium Teknologi Pangan dan Bioproses Departemen Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, dalam kurun waktu 4 bulan yakni mulai bulan Januari hingga April 2018.

### 2.2. Alat dan Bahan Penelitian

Bahan - bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini yakni karbon berpori komersial yang terbuat dari tempurung kelapa diperoleh dari PT. Home System Indonesia, Surabaya., larutan asam sulfat pekat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%w), amonium hidroksida (NH<sub>4</sub>OH 25% *by weight*), serbuk putih urea pro analitis, serbuk putih *zinc* sulfat, metanol analitis, dan natrium hidroksida butiran diperoleh dari CV. Chem-Mix Pratama, Bantul, Yogyakarta. *Paradimethyl Amino Benzaldehyde* (PDAB) berupa serbuk dengan warna kehijauan dan akuades diperoleh dari CV.General Labora, Yogyakarta, sedangkan H<sub>2</sub>O bebas ion (*deionized water*) diperoleh dari CV.Alfa Kimia, Yogyakarta.

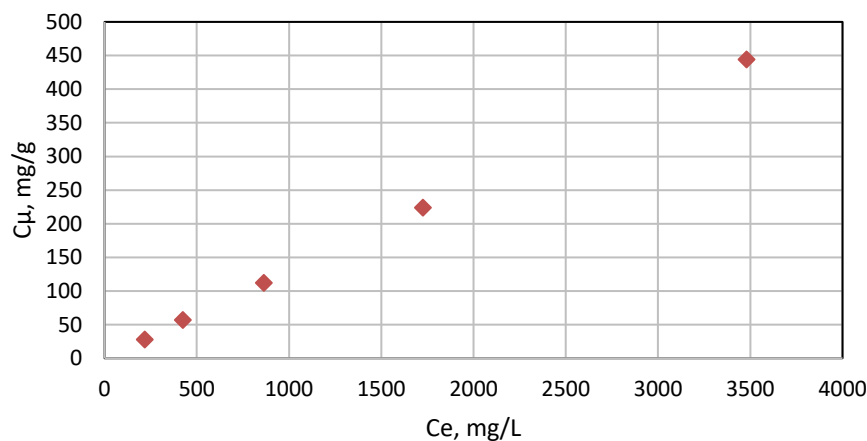
### 2.3. Prosedur Penelitian.

Karbon berpori dicuci menggunakan H<sub>2</sub>O bebas ion untuk menghilangkan partikel-partikel pengotor yang timbul selama proses penyimpanan. Untuk setiap gram karbon berpori digunakan 15 ml H<sub>2</sub>O bebas ion. Campuran karbon berpori dan H<sub>2</sub>O bebas ion dipanaskan hingga mendidih selama ± 2 jam. Setelah itu campuran didinginkan dan disaring. Karbon berpori kemudian dibilas lagi dengan H<sub>2</sub>O bebas ion lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu ±110°C kira-kira 6 - 8 jam. Karbon berpori dioksidasi dengan asam sulfat dengan cara memanaskan karbon berpori dalam larutan asam sulfat 50%w pada suhu ± 90°C selama 2 jam kemudian karbon berpori disaring dari larutan asam sulfat dan dicuci dengan akuades sampai pH cairan pencuci sama dengan pH akuades, dan dikeringkan dengan oven pada suhu ± 60°C. Untuk setiap

gram karbon berpori digunakan 5 ml asam sulfat. Proses adsorpsi dilakukan secara *batch* menggunakan *shaker waterbath* dengan kecepatan  $\pm 180$  rpm pada suhu ruang selama  $\pm 24$  jam. Sebanyak 50 mL larutan sampel urea dimasukkan ke dalam botol kaca volume 120 ml. Perbandingan jumlah karbon berpori yang digunakan adalah 0,5 gram karbon berpori untuk setiap 50 ml larutan. Larutan sampel kemudian disaring menggunakan kertas saring dan dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan penambahan reagen PDAB. Konsentrasi awal larutan sampel urea yang digunakan yaitu 500, 1000, 2000, 4000, dan 8000 mg/L (ppm) sedangkan konsentrasi amonia dibuat tetap sebesar 200 ppm. Pada tahapan ini dapat ditentukan *isotherm* adsorpsi urea oleh karbon berpori dan kapasitas adsorpsi karbon berpori dalam menyerap urea.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

*Isotherm* adsorpsi sangat penting diperlukan untuk desain suatu sistem adsorpsi. Suatu *isotherm* adsorpsi dapat dikarakterisasi oleh beberapa konstanta yang menyatakan sifat permukaan, afinitas adsorben, dan kapasitas adsorpsi adsorben (Widiastuti, dkk.,2011).



Keterangan simbol :

$C_{\mu}$  : konsentrasi dalam viskositas

$C_e$  : konsentrasi dalam senyawa e

**Gambar 2.** Kurva kesetimbangan adsorpsi urea oleh karbon berpori pada larutan urea-amonia  
Persamaan *isotherm* yang digunakan untuk *fitting* data adsorpsi yakni persamaan *isotherm* linear dan persamaan *isotherm* Freundlich.

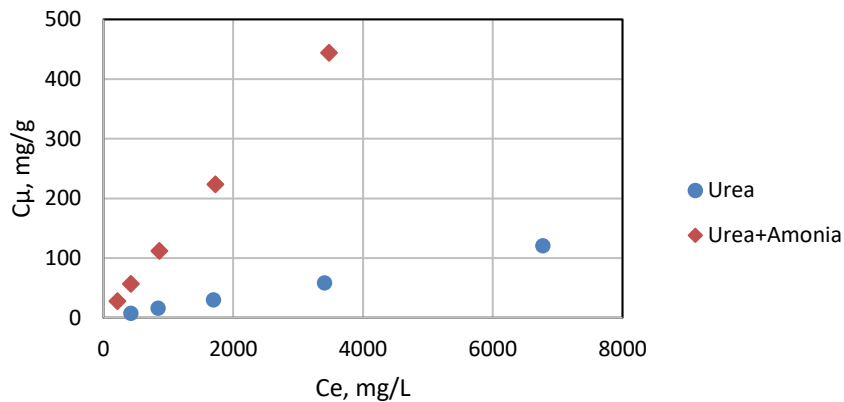
**Tabel 1.** Hasil *fitting* persamaan *isotherm* terhadap *isotherm* eksperimental adsorpsi urea oleh karbon berpori dalam larutan urea- amonia

Isotherm	Nilai
<b>Linear :</b>	
K	0,128
R <sup>2</sup>	0,999
<b>Freundlich :</b>	
1/n	0,998
K <sub>F</sub>	0,131
R <sup>2</sup>	0,999

Kedua model adsorpsi memiliki nilai  $R^2 > 0,9$ , hal ini menunjukkan korelasi yang digunakan sangat mendekati keseragaman sehingga kedua model dianggap cukup tepat dalam menjelaskan *isotherm* urea pada karbon berpori. Pada penelitian ini, dipilih model *isotherm* Freundlich karena persamaan Freundlich sering digunakan untuk menjelaskan adsorpsi *multilayer*. Menurut Shi,dkk., (2013), persamaan Freundlich menyatakan heterogenitas permukaan adsorben dan distribusi situs adsorpsi yang tersedia pada permukaan karbon berpori lebih cenderung bersifat eksponensial daripada seragam. Isotherm *multilayer* mengasumsikan bahwa adsorpsi yang terjadi pada situs aktif memiliki energi adsorpsi yang berbeda-beda (distribusi panas adsorpsi pada permukaan adsorben tidak seragam). Nilai 1/n merupakan parameter yang penting untuk menyatakan intensitas pertukaran atau heterogenitas permukaan dengan kisaran nilai berada antara 0-1. Hasil eksperimen menunjukkan nilai 1/n adalah 0,998 menyatakan bahwa kondisi adsorpsi ideal.

Pada penelitian ini digunakan variasi adsorbat yaitu urea dan urea mengandung amonia dengan konsentrasi sama untuk setiap kenaikan konsentrasi urea sehingga rasio urea-amonia untuk setiap konsentrasi urea berbeda. Kapasitas adsorpsi karbon berpori teroksidasi asam sulfat pada sistem adsorbat urea dan urea-amonia ditunjukkan oleh **Gambar 3**. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa kapasitas adsorpsi karbon berpori termodifikasi asam sulfat sistem adsorbat urea-amonia jauh lebih besar dibandingkan pada sistem adsorbat urea tanpa adanya amonia yang ditunjukkan dengan *slope* grafik yang lebih besar. Peningkatan secara signifikan urea terambil (kapasitas adsorpsi) dengan keberadaan amonia dalam larutan dapat dijelaskan sebagai berikut : molekul urea memiliki ujung bermuatan positif dan negatif, bagian molekul urea yang bermuatan positif berikatan dengan gugus fungsional karbon berpori yang bermuatan negatif, mekanisme ini dijelaskan oleh penelitian Kameda,dkk.(2016) seperti ditunjukkan oleh **Gambar 1**. Modifikasi karbon berpori dengan asam sulfat mengubah sifat permukaan karbon berpori sehingga muatannya lebih negatif untuk meningkatkan efisiensi penjerapan urea dalam larutan sebab molekul urea yang bermuatan positif berikatan pada gugus fungsional karbon berpori yang bermuatan negatif. Urea dalam *aqueous solution* memiliki pH sedikit basa sekitar 9. Pada pH diatas 7, amonia yang terdapat dalam larutan (aq) berada dalam bentuk molekul NH<sub>3</sub> (amonia) yang menurunkan pH larutan. Penurunan pH larutan mempengaruhi muatan listrik permukaan

karbon berpori. Jika pH larutan semakin rendah maka permukaan karbon berpori akan bermuatan positif, sebaliknya bila pH larutan semakin tinggi maka akan bermuatan negatif (Liu dkk., 2013 ; Hasse dkk., 2014)



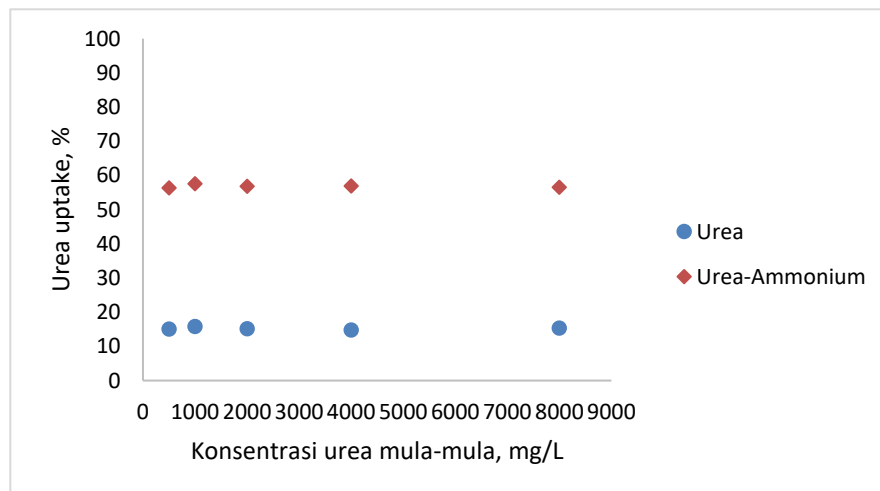
Keterangan simbol :

Cμ : konsentrasi dalam viskositas

Ce : konsentrasi dalam senyawa e

**Gambar 3.** Perbandingan kapasitas adsorpsi urea dari karbon berpori pada larutan urea dan urea-amonia

Permukaan karbon berpori yang semakin bermuatan negatif semakin reaktif dengan molekul urea yang bermuatan listrik positif akibatnya semakin banyak molekul urea yang terikat oleh permukaan karbon. Persen urea terambil (*urea uptake*) oleh karbon berpori teroksidasi asam sulfat pada larutan urea- amonia jauh lebih besar dibandingkan pada larutan urea. Pada larutan urea, persen urea terambil sebesar rata-rata 15,2% sedangkan pada larutan urea-ammonia sebesar 56,7% atau mengalami kenaikan sekitar 41%.



**Gambar 4.** Perbandingan persen urea terambil oleh karbon berpori pada larutan urea dan urea-amonia

#### 4. KESIMPULAN DAN SARAN

Penelitian yang dilakukan menunjukkan bahwa adsorpsi urea dalam cairan (*aqueous solution*) oleh karbon berpori merupakan multilayer mengikuti model *isotherm* Freundlich dengan nilai konstanta kesetimbangan  $K_F$  adalah 0,131. Pada adsorbat urea-amonia kapasitas adsorpsi sebesar 27 – 444 mg/g karbon atau lebih besar 41% dibanding adsorbat urea.

## 5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Home System Indonesia untuk pemberian karbon berpori bagi penelitian ini.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

- Hasse, B., Glasel, J., Kern, A.M., Murzin, D.Y., dan Etzold, B.J. M. (2015). Preparation of Carbide-derived carbon Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Today*, 249, 30-37.
- Kameda, T., Ito, S., dan Yoshioka, T. (2016). Kinetic and Equilibrium Studies of Urea Adsorption onto Activated Carbon: Adsorption Mechanism. *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- Liu, J., Chen, X., Shao, Z., dan Zhou, P. (2003). Preparation and Characterization of Chitosan/Cu(II) Affinity Membrane for Urea Adsorption. *Journal of Applied Polymer*, 135, 180.
- Manikandan, A. dan Subramanian, K. S. (2013). Urea Intercalated Biochar- A Slow Release Fertilizer Production And Characterization. *Indian Journal of Science and Technology*, 6(12), 5579-5584.
- Pillai, M.G., Simha, P., dan Gugalia, A. (2013). Recovering Urea from Human Urine by Bio-sorption onto Microwave Activated Carbonized Coconut Shells : Equilibrium, Kinetics, Optimization, and Field Studies. *Journal of Environmental Engineering*, 2, 46-55.
- Rashed, M.N., Adsorption Technique for The Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, <<http://dx.doi.org/10.5772/54048>> (diakses 19 Agustus 2016)
- Shi, M., Wang, Z., dan Zheng, Z. (2013). Effect of  $\text{Na}^+$  Impregnated Activated Carbon on The Adsorption of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  From Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, 25(8), 1501-1510.
- Swaminathan, S., dan Craven, B.M. (2005). The Crystal Structure and Molecular Thermal Motion of Urea at 12, 60, and 123 K from Neutron Diffraction. *Acta Crystal*, B40, 300-306.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H. M., dan Zhang, D. (2011). Removal of Ammonium from Greywater Using Natural Zeolite. *Desalination*, 277, 15-23.