

Pengaruh pH dan Rasio Reaktan PO_4 : Mg Terhadap Penurunan Kandungan PO_4 dalam Urine Melalui Proses Pembentukan Struvite Kristal

Eko Ariyanto^{1,2,*}, Lia Katerina¹, Dina Samei Dwiyan¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Palembang, Jln. A. Yani 13 Ulu Palembang, 30263

²Program Studi Magister Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Palembang, Jln. A. Yani 13 Ulu Palembang, 30263

*Corresponding Author : eko_ariyanto@um-palembang.ac.id

Abstrak

Pada penelitian ini, proses pembentukan struvite dari urine manusia menggunakan alat Batch Aerasi Column Crystallizer. Proses pembentukan struvite kristal dengan mempelajari pengaruh pH urine, rasio reaktan PO_4 :Mg, dan kinetika reaksi. Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi pH urine maka laju penurunan PO_4^{3-} semakin meningkat sampai dengan pH 9 dan kemudian mengalami penurunan setelah pH 9,5. Pengaruh rasio reaktan PO_4 : Mg terhadap penurunan konsentrasi PO_4 menunjukkan rasio reaktan PO_4 : Mg 1:3 menghasilkan penurunan konsentrasi PO_4^{3-} yang maksimum. Kinetika reaksi pembentukan struvite kristal dari urine pada Batch Aerasi Column Crystallizer terjadi pada kinetika orde pertama dengan nilai k adalah $0,1634 \text{ min}^{-1}$. Hasil pengamatan produk padatan yang dihasilkan dalam penelitian dengan menggunakan mikroskop, SEM dan EDS mengindikasikan struvite Kristal.

Kata kunci: *Struvite, Urine, Aerasi*

Abstract

In this study, the struvite formation from human urine used Batch Aeration Column Crystallizer. The effect of pH, reactant ratio PO_4 :Mg, and reaction kinetics was studied to investigate struvite formation on Batch Aeration Column Crystallizer. The results showed that the increasing pH of urine could increasing rate of PO_4^{3-} to produce struvite crystals. The optimum pH of this study was pH 9. The increasing PO_4 :Mg reactant ratio from 1:1 to 1:3 result increasing rate of PO_4^{3-} concentration to form struvite crystals. When the reactant ratio of PO_4 : Mg was increased over 1:3, the rate of PO_4^{3-} concentration was stable. The kinetics of struvite formation occurs on first-order kinetic models with k constant of 0.1634 min^{-1} . The results of observations of solid products produced in research using a microscope, SEM and EDS indicate struvite crystals.

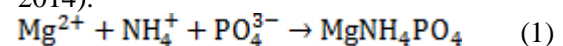
Keywords : *Struvite, Urine, Aeration*

PENDAHULUAN

Hasil kajian dari beberapa peneliti menunjukkan unsur kimia limbah urine mengandung sekitar 80 % total nitrogen (N), 70% Kalium dan 50% fosfor yang dibuang pada saluran air. Dengan demikian, pemanfaatan kembali fosfor dari urine adalah hal yang mutlak harus dilakukan kerana saat sekarang telah menipisnya kandungan batuan fosfor di alam.

Struvite adalah kristal putih secara kimia dikenal sebagai magnesium amonium fosfor

hexahydrate ($\text{MgNH}_4 \text{ PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Proses pembentukan struvite adalah dengan mereaksikan Mg^{2+} , NH_4^+ dan PO_4^{3-} sesuai dengan reaksi umum yang ditunjukkan dalam Pers. (1). Reaksi pembentukan struvite kristal terjadi apabila konsentrasi magnesium, amonium dan fosfor dalam larutan melebihi *solubility product* (K_{SP}) (Ariyanto E, et al., 2014).



Reaksi pembentukan struvite kristal pada persamaan (1) dapat menyebabkan proses pembentukan endapan dalam pipa yang dapat mengakibatkan penyumbatan pada aliran pipa sehingga meningkatkan biaya operasional pompa. (Doyle dan Parsons, 2002). Dilain pihak, struvite kristal dapat digunakan sebagai Slow Release Fertilizer (Corre et al., 2007).

Reaksi pembentukan struvite kristal pada persamaan (1) dipengaruhi dipengaruhi oleh pH dan rasio reaktan (Ali, 2005). Menurut penelitian yang dilakukan oleh Mijangos et al., (2004) bahwa proses pembentukan struvite kristal dapat terjadi pada range pH 8 – 9,5. Hasil penelitian yang dilakukan oleh Saidou et al (2009) menunjukkan bahwa pembentukan struvite kristal terjadi pada larutan alkaline pH > 8,1.

Beberapa teknologi yang telah banyak dikembangkan dalam proses pembentukan struvite kristal antara lain *crystallizer* berpengaduk (Md. Ali and Schneider, (2006), Bouropoulos and Koutsoukos, (2004), dan Ariyanto E, et al., (2013)), elektrokimia (Moussa et al., 2006), ion exchange (Mijangos et al., 2004) dan aeration (Battistoni et al., 2001). Dalam penelitian ini proses pembentukan struvite kristal menggunakan aerasi sebagai proses pencampuran. Proses aerasi dapat meningkatkan CO₂ *stripping* sehingga dapat meningkatkan pH larutan dan tingkat kejenuhan larutan (supersaturation) Stratful et al., (2001). Ketika pH larutan dan tingkat kejenuhan larutan mencapai titik tertentu maka proses nukleasi dan pembentukan struvite kristal dapat terjadi (Corre et al., 2005). Adapun tujuan dalam penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh pH larutan, rasio reaktan PO₄:Mg, dan kinetika pembentukan struvite kristal pada aeration batch Crystallizer.

METODE

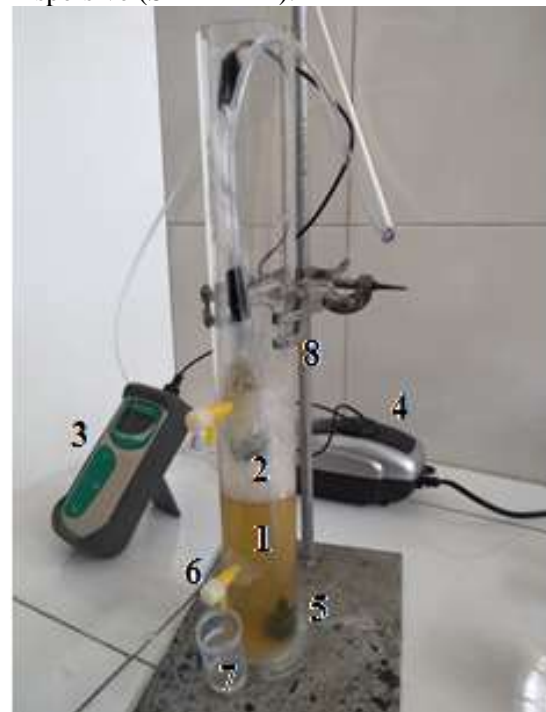
Bahan Kimia

Larutan dalam penelitian ini dilakukan dengan mencampurkan Mg²⁺ ion dan urine manusia. Larutan Mg²⁺ ion berasal dari MgCl₂.6H₂O yang dilarutkan dengan air distilasi. Larutan NaOH disiapkan dengan konsentrasi 1 M untuk mengatur pH larutan. Sampel urine dikumpulkan dan ditampung dalam botol sampel 1 liter.

Methodologi Penelitian

Pelaksanaan penelitian dilakukan dengan menggunakan alat *Batch Aeration Column Crystallizer*

Crystallizer seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Urine yang dikumpulkan dalam botol sampel 1 liter dianalisa ion PO₄³⁻ dan NH₄⁺ ion dengan menggunakan alat Multiparameter Photometer (Hanna HI83300). Larutan Mg²⁺ ion ditambahkan ke dalam urine dengan berbagai variasi perbandingan reaktan PO₄:Mg yaitu 1:1 sampai 1:4,5. Campuran antara larutan ion Mg²⁺ dan urine manusia yang di masukan ke dalam *Batch Aeration Column Crystallizer* adalah 250 ml. Penelitian dilakukan selama 60 menit dengan mengamati konsentrasi ion PO₄³⁻ berbagai varasi waktu dengan menggunakan Multiparameter Photometer (Hanna HI83300). Diakhir waktu tersebut, larutan disaring dengan menggunakan kertas saring membran 0,45 µm. Padatan struvite yang berada dikertas saring dikeringkan pada temperature ruang dan kemudian dianalisa dengan menggunakan Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive (SEM-EDX).



Keterangan:

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1. Tabung | 5. Batu Arotor |
| 2. pH Probe | 6. Kran Sampel |
| 3. pH Digital | 7. Wadah Sampel |
| 4. Aerotor | 8. Statif |

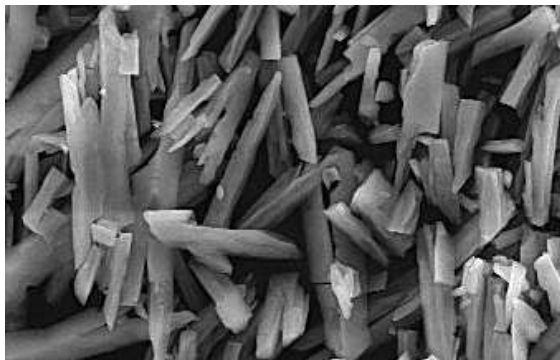
Gambar 1. *Batch Aeration Column Crystallizer*

HASIL DAN PEMBAHASAN

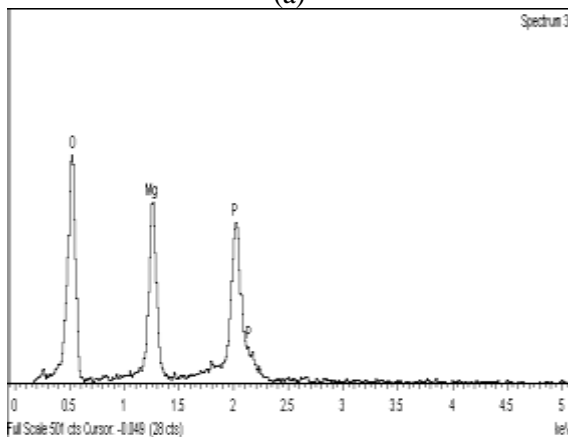
Karakteristik Struvite Kristal dari Urine

Analisa padatan struvite kristal dengan menggunakan Scanning electron microscope (SEM) dan EDS ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil pengamatan yang ditunjukkan pada Gambar 2 adalah struvite kristal. Hasil pengamatan dengan menggunakan SEM (Gambar 2(a)) menunjukkan hasil yang sama dari berbagai penelitian yaitu kristal struvite yang terbentuk berwarna putih dan memiliki bentuk orthorhombic (Dunn et al., 2004; Wang et al., 2005).

Produk struvite kristal pada Gambar 2(b) dianalisis menggunakan EDS menunjukkan bahwa puncak gelombang adalah P, Mg dan O yang merupakan unsur kimia pembentuk struvite kristal.



(a)



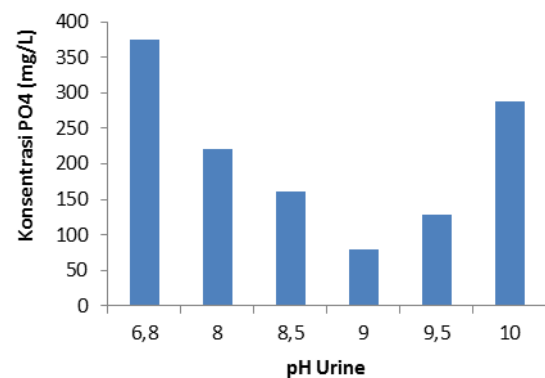
(b)

Gambar 2. Hasil Analisa Struvite Kristal Menggunakan (a) Scanning Electron Microscopy (SEM) dan (b) EDS

Pengaruh pH Urine

Pengaruh pH larutan merupakan faktor penting dalam proses pembentukan struvite kristal. Pengaruh pH terhadap proses pembentukan struvite kristal diamati pada

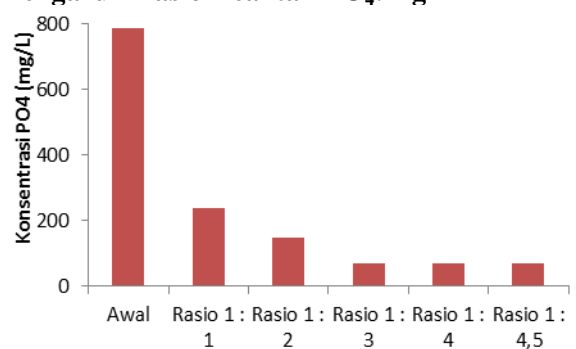
variasi pH 6,8 – 10 pada waktu 60 menit dengan rasio reaktan ion $\text{PO}_4:\text{Mg}$ adalah 1 : 1 dan kecepatan aerasi 3 L/min. Hasil pengamatan pada Gambar 3 menunjukkan penurunan konsentrasi PO_4 di dalam larutan selama dari konsentrasi mula-mula ion PO_4 660 mg/L turun menjadi 80 mg/L pada pH 9 dan kemudian konsentrasi PO_4 meningkat pada pH 9,5 dan 10.



Gambar 3. Pengaruh pH larutan terhadap penurunan konsentrasi PO_4

Dari hasil penelitian variasi pH urine menunjukkan pembentukan struvite kristal terjadi antara 8,5 – 9,5. Hasil yang sama juga dari penelitian yang dilakukan Mijangos, F., et al (2004) menunjukkan bahwa pembentukan struvite kristal dapat terjadi pada rentang pH 8 – 9.

Pengaruh Rasio Reaktan $\text{PO}_4:\text{Mg}$

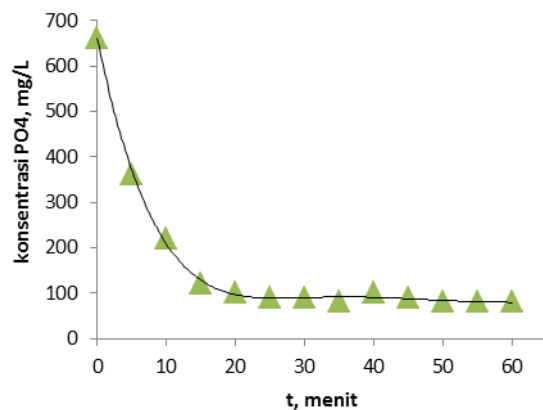


Gambar 4. Pengaruh Rasio Reaktan $\text{PO}_4:\text{Mg}$ terhadap penurunan konsentrasi PO_4

Gambar 4 menunjukkan pengaruh variasi rasio reaktan $\text{PO}_4 : \text{Mg}$ terhadap penurunan konsentrasi PO_4 di dalam larutan pada pH 9, waktu reaksi 60 menit, volume larutan 250 ml dan aerasi 3 L/m. Pada Gambar 4 menunjukkan peningkatan variasi $\text{PO}_4 : \text{Mg}$ dari range 1:1 – 1:3 mengalami penurunan konsentrasi dan

kemudian mencapai kesetimbangan apabila rasio rektan $\text{PO}_4 : \text{Mg}$ ditingkatkan. Hasil penelitian rasio rektan $\text{PO}_4 : \text{Mg}$ 1:3 menghasilkan penurunan konsentrasi PO_4^{3-} yang maksimum dimana laju penurunan dari konsentrasi awal sampel urine dengan kandungan konsentrasi PO_4^{3-} 790 mg/L mencapai 70 mg/L.

Pengaruh Waktu Terhadap Penurunan Konsentrasi PO_4



Gambar 5. Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Penurunan Konsentrasi PO_4

Gambar 5 menunjukkan penurunan konsentrasi PO_4^{3-} di dalam larutan pada pH 9, rasio rektan $\text{PO}_4 : \text{Mg}$ 1:3, waktu reaksi 60 menit, volume larutan 250 ml dan aerasi 3 L/m. Dari hasil penelitian (Gambar 5) bahwa reaksi pembentukan struvite kristal mencapai kesetimbangan pada menit ke 20.

Kinetika Reaksi Pembentukan Struvite Kristal

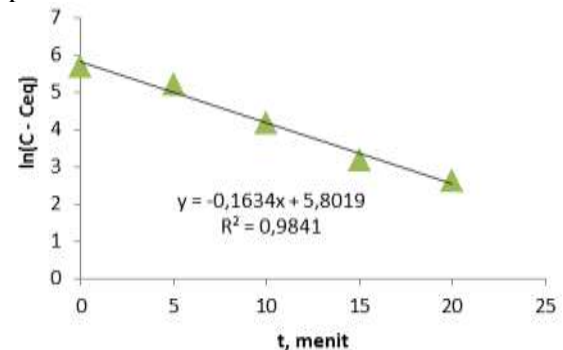
Kinetika pembentukan struvite kristal diamati dengan menggunakan permodelan kinetika orde satu. Persamaan kinetika pembentukan struvite kristal secara umum menggunakan persamaan (2) :

$$-dC / dt = k(C - C_{eq}) \quad (2)$$

dimana k adalah konstanta laju reaksi, C adalah konsentrasi reaktan terhadap waktu t , C_{eq} konsentrasi reaktan pada kesetimbangan dan $-dC / dt$ adalah perubahan laju penyisihan fosfat dari reaktan. Beberapa peneliti sebelumnya menunjukkan bahwa reaksi pembentukan struvite kristal menggunakan permodelan kinetika orde pertama (Nelson et al., 2003, Quintana et al., 2005, Rahman et al., 2008). Persamaan kinetika orde pertama sebagai berikut:

$$\ln(C_t - C_{eq}) = -k \cdot t + \ln(C_0 - C_{eq}) \quad (3)$$

dimana C_t adalah konsentrasi reaktan terhadap waktu t , C_0 adalah konsentrasi mula-mula, t adalah waktu reaksi dan k adalah konstanta orde pertama.



Gambar 6. Kinetika Model Orde Satu.

Hasil *plotting* data eksperimen menggunakan persamaan kinetika model orde satu (Pers (3)) menunjukkan koefisien regresi linier (R^2) = 0,9841 (Gambar 6). Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi pembentukan struvite Kristal dari urine adalah kinetika model orde satu. Dari hasil *plotting* tersebut nilai konstanta laju reaksi (k) untuk kinetika model orde pertama adalah $0,1634 \text{ min}^{-1}$. Nilai k dari penelitian ini lebih rendah dibandingkan penelitian yang dilakukan oleh Nelson, et al., (2003). Nilai k yang dihasilkan oleh Nelson, et al., (2003) dipengaruhi oleh penambahan seed Kristal yang mampu mempercepat pembentukan struvite Kristal.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Reaksi pembentukan struvite kristal dari urine manusia menggunakan *batch aeration column Crystallizer* dengan beberapa variabel pengamatan antara lain variasi pH dan rasio reaktan $\text{PO}_4 : \text{Mg}$. Hasil penelitian terhadap variasi pH menunjukkan hasil yang maksimum pada 9 dengan penurunan konsentrasi PO_4 dari 660 mg/L turun menjadi 80 mg/L. Dan penelitian lebih lanjut dengan menggunakan variasi pada rasio reaktan $\text{PO}_4 : \text{Mg}$ menghasilkan maksimum penurunan konsentrasi PO_4 pada rasio reaktan 1:3 dimana laju penurunan mencapai 70 mg/L dari konsentrasi PO_4^{3-} awal sampel urine 790 mg/L.

Hasil pengamatan kinetika reaksi pembentukan struvite kristal dari urine, konstanta laju reaksi terjadi pada kinetika orde pertama dengan nilai k adalah $0,1634 \text{ min}^{-1}$.

Struvite Kristal dari urine diamati menggunakan SEM dan EDS mengindikasikan produk padatan adalah struvite kristal.

Saran

Perlu dilakukan penelitian dengan menggunakan limbah yang lain yang mengandung PO_4 , NH_4 dan Mg

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini sepenuhnya didanai oleh Kemenristek Dikti dalam Hibah PTUPT tahun 2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, M. I., P. A. SCHNEIDER, and N. Hudson (2005). Thermodynamic and Solution Chemistry of Struvite. *Journal of The Indian Institute Science*, 85, 141 – 149.
- Ariyanto, E., H.M. Ang, and T.K. Sen (2014), "*Impact of various physico-chemical parameters on spontaneous nucleation of struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) formation in a wastewater treatment plant: kinetic and nucleation mechanism*", *Desalination and Water Treatment*, 52(34-36), 6620 – 6631.
- Ariyanto, E., T.K. Sen and H.M. Ang (2014), "*The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation*", *Advanced Powder Technology*, 25(2), 682 – 694.
- Battistoni, P., A. D. Angelis, P. Pavan, M. Prisciandaro and F. Cecchi, F (2001). "Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization". *Water Research*, 35, 2167 - 2178
- Bouropoulos, C., N. Vagenas, P. Klepetsanis, N. Stavropoulos and N. Bouropoulos (2004). "Growth of calcium oxalate monohydrate on uric acid crystals at sustained supersaturation." *Crystal Research and Technology* 39(8): 699 - 704.
- Corre, K. S. L., E. Valsami-Jones, P. Hobbs and S. A. Parsons (2005). "Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity." *Journal of Crystal Growth* 283(3 - 4): 514 - 522.
- Corre, K. S. L., E. Valsami-Jones, P. Hobbs and S. A. Parsons (2007). Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*, 41, 419 – 425.
- Dunn, S., Impey, S., Kimpton, C., Parsons, S.A., Doyle, J., Jefferson, B., 2004. Surface diagnostics for scale analysis. *Water Sci. Technol.* 49(2), 183–190.
- Doyle, J. D., and S. A. Parsons (2002). "Struvite formation, control and recovery". *Water Research*, 36, 3925 – 3940.
- Md. Ali, I. and P. A. Schneider (2005). "Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal." *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 30(2): 95 -111.
- Mijangos, F., M. Kamel, G. Lesmes and D. N. Muraviev (2004). "Synthesis of struvite by ion exchange isothermal supersaturation technique." *Reactive and Functional Polymers* 60: 151 - 161.
- Moussa, S. B., M. M. TLILI, N. BATIS, and M. B. Amor (2011). "Influence of temperature on Struvite precipitation by CO_2 -degassing method". *Crystal Research and Technology*, 46, 255 - 260
- Nelson, N. O., R. L. Mikkelsen and D. L. Hesterberg (2003). "Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant." *Bioresource Technology* 89(3): 229 - 236
- Quintana, M., E. Sanchez, M. F. Colmenarejo, J. Barrera, G. Garcia and R. Borja (2005). "Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production." *Chemical Engineering Journal* 111: 45 - 52.
- Wang, J., Burke, J.G., Zhang, X., Surampalli, R., 2005. Engineered struvite precipitation: Impacts of component-ion molar ratios and pH. *J. Environ. Eng.* 131(10), 1433–1440.