

PENURUNAN SENYAWA FOSFAT DALAM AIR LIMBAH BUATAN DENGAN PROSES ADSORPSI MENGGUNAKAN TANAH HALOISIT

Ali Masduqi *

ABSTRAK

Senyawa fosfat dalam air limbah akan menimbulkan permasalahan bagi lingkungan perairan. Tanah dapat dimanfaatkan untuk pengolahan air limbah dalam rangka mengurangi pencemaran lingkungan. Pemanfaatan tanah untuk pengolahan air limbah diuji dalam penelitian ini. Mineral tanah *haloisit* dari Ngoro, Mojokerto, digunakan untuk mengadsorpsi fosfat dalam air limbah. Percobaan dilakukan secara batch selama 24 jam, untuk optimasi pH tanah dan pemakaian presipitan. Pada percobaan untuk optimasi ini diperoleh bahwa adsorpsi terbesar tercapai pada suasana asam dan dengan penambahan presipitan Fe.

Kata kunci : adsorpsi, mineral tanah haloisit, fosfat, presipitasi.

ABSTRACT

Phosphate compounds in a wastewater cause serious problem in an aquatic environment. Soil can be utilized for reducing phosphate in wastewater. Utilization of soil for wastewater treatment was investigated in this research. The minerals of halloysite from Ngoro, Mojokerto were used to adsorb phosphate in wastewater. The experiments were carried out in batch system for 24 hours to optimize pH of soil and precipitant existence. The adsorption on acid condition with the addition of Fe as precipitant gives the optimum results.

Keywords: adsorption, mineral of halloysite, phosphate, precipitation.

I. PENDAHULUAN

Keberadaan fosfat yang berlebihan di badan air menyebabkan suatu fenomena yang disebut **eutrofikasi** (pengkayaan nutrien). Untuk mencegah kejadian tersebut, air limbah yang akan dibuang harus diolah terlebih dahulu untuk mengurangi kandungan fosfat sampai pada nilai tertentu (baku mutu efluen 2 mg/l). Dalam pengolahan air limbah, fosfat dapat disisihkan dengan proses fisika-kimia maupun biologis. Beberapa studi untuk membuat inovasi dalam menyisihkan senyawa fosfat telah banyak dilakukan.

Penyisihan fosfat secara presipitasi kimiawi dapat dilakukan dalam filter teraerasi secara biologis dengan menambahkan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Clark *et al.*, 1997). Media yang digunakan adalah plastik dengan luas permukaan spesifik

275 m^2/m^3 dan porositas 0,95. Penambahan presipitan pada filter biologis ini tidak mempengaruhi secara signifikan penyisihan BOD, COD, NH_4 , TKN dan SS, tetapi mampu meningkatkan efisiensi penyisihan fosfat dari 35,5 % menjadi 85,3 %. Ratio P : Fe optimum yang didasarkan pada pertimbangan paling efisien dan ekonomis adalah 1 : 1,25.

Penyisihan fosfat dalam *fluidized bed reactor* (FBR) menggunakan pasir kuarsa dapat menghasilkan kristal struvite (MgNH_4PO_4). Penyisihan dengan kristalisasi ini dilakukan dengan aerasi kontinyu dan dapat mencapai efisiensi 80% dalam waktu 120 - 150 menit (Battistoni, *et al.*, 1997).

Pada penelitian Masduqi (2000), dikemukakan bahwa tanah di Ngoro dengan kandungan mineral haloisit mampu mengadsorpsi deterjen anionik dengan efisiensi hingga 70%. Penelitian lain menunjukkan bahwa tanah

* Jurusan Teknik Lingkungan FTSP ITS Surabaya

mampu mengadsorpsi bahan organik *refractory* (Sun dan Boyd, 1993; McGinley *et al.*, 1993; Gao *et al.*, 1998), arsen (III) dan boron (Sakata, 1987), dan fosfat (Sakadevan dan Bavor, 1998).

Dengan tujuan memanfaatkan potensi alam setempat, kiranya perlu dilakukan penelitian tentang adsorpsi mineral tanah haloisit dari Ngoro untuk menyisihkan kandungan fosfat dalam air limbah. Penelitian ini perlu dilakukan dalam rangka optimasi proses adsorpsi secara *batch* untuk mendapatkan hasil penyisihan senyawa fosfat yang terbesar. Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi pengolahan air limbah, yaitu memberikan alternatif jenis pengolahan lain terhadap senyawa fosfat yang selama ini telah banyak digunakan.

2. BAHAN DAN METODA

2.1. Bahan Percobaan

Adsorben

Adsorben yang digunakan dalam percobaan ini adalah tanah lempung yang diperoleh dari Ngoro, Mojokerto, dengan komposisi sebagaimana tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Sifat fisik kimia tanah dari Ngoro (Masduqi, 2000)

Parameter	Satuan	Nilai
Al ₂ O ₃	%	20,87
Fe ₂ O ₃	%	6,82
MnO	%	0,10
C-organik	%	1,72
SiO ₂	%	46,2
CaO	%	0,68
MgO	%	1,00
Na ₂ O	%	0,90
H ₂ O ⁻	%	8,67
Berat jenis	gr/ml	2,48
pH		5,88

Hasil identifikasi dan interpretasi dari gambar intensitas difraksi sinar X (XRD) menunjukkan bahwa komposisi mineral yang utama adalah haloisit 7,2 Å (Al₂Si₂O₅(OH)₄) dan anorthit ((Ca,Na)(Al,Si)₂Si₂O₈). Haloisit termasuk mineral penting pada kelompok kaolin yang

tersusun oleh lapis oktahedral aluminium dan lapis tetrahedral silika. Mineral ini mempunyai kapasitas tukar kation 5 sampai 40 meq/100 gr. Mineral haloisit berbentuk tabung silindris yang mempunyai luas permukaan spesifik 35 sampai 70 m²/gr (Mitchell, 1993).

Perlakuan terhadap Adsorben

Perlakuan terhadap adsorben sebelum adsorpsi terdapat tiga macam, yaitu :

- tanah dipanaskan pada temperatur 105°C selama 24 jam untuk menghilangkan kadar air (disebut Adsorben Netral)
- tanah dipanaskan pada temperatur 105°C selama 24 jam untuk menghilangkan kadar air, kemudian direndam dalam HCl 1 M selama 2 jam untuk menghasilkan tanah yang bersifat asam (disebut Adsorben Asam)
- tanah dipanaskan pada temperatur 105°C selama 24 jam untuk menghilangkan kadar air, kemudian direndam dalam NaOH 1 M selama 2 jam untuk menghasilkan tanah yang bersifat basa (disebut Adsorben Basa)

Larutan Fosfat

Air yang dipergunakan untuk percobaan adsorpsi adalah aquades yang ditambah dengan larutan standar fosfat. Fosfat yang digunakan pada percobaan ini adalah ortofosfat. Pembuatan larutan ortofosfat mengikuti metoda standar dalam pengujian air limbah (APHA, AWWA, WEF, 1995).

2.2. Percobaan Adsorpsi

Variabel Penelitian

Variabel penelitian pada percobaan adsorpsi secara *batch* meliputi:

- Variabel tidak bebas : kadar fosfat yang teradsorpsi
- Variabel bebas :
 - berat tanah (6 variasi: 0; 0,5; 1; 2; 4; 8 gram)
 - perlakuan adsorben (3 variasi : Netral, Asam, Basa)
 - penambahan presipitan (4 variasi : tanpa presipitan, CaO, Al₂O₃, FeO)

Pelaksanaan

Percobaan adsorpsi dilaksanakan secara *batch* dengan variasi tersebut di atas. Sebanyak 6 buah erlenmeyer berisi 50 ml aquades ditambah dengan larutan standar fosfat sehingga konsentrasinya tertentu (20 mg/l). Tanah dengan berat bervariasi dimasukkan ke dalam tiap erlenmeyer. Kemudian dikocok (dengan shaker 100 rpm) selama 24 jam, selanjutnya disentrifugasi pada 5000 rpm selama 10 menit (Sakadevan dan Bavor, 1998). Supernatan yang diperoleh dianalisis kadar fosfatnya. Analisis kadar fosfat juga dilakukan pada air baku sebelum pelaksanaan adsorpsi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi adsorpsi dilakukan dengan percobaan adsorpsi secara *batch* untuk melihat pengaruh pH tanah, berat tanah, dan pengaruh penambahan presipitan terhadap kapasitas adsorpsi.

Data yang diperoleh ini diolah untuk mendapatkan kondisi optimum dari beberapa variasi percobaan yang dilakukan. Pengolahan data dilakukan dengan analisis statistik, yaitu *analysis of variance* (ANOVA) klasifikasi tiga-arah untuk melihat signifikansi pengaruh pH tanah, berat tanah, dan penambahan presipitan. Hasil analisis statistik (Tabel 2) menunjukkan bahwa pH tanah, berat tanah, dan penambahan presipitan pada proses adsorpsi berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi secara sangat signifikan dengan $p < 0,01$.

3.1. Pengaruh pH Tanah

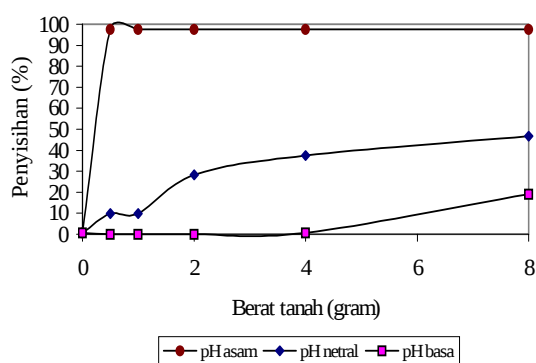
Pada pengujian statistik dengan ANOVA diperoleh bahwa adsorpsi pada pH tanah yang berbeda menghasilkan efisiensi penurunan konsentrasi fosfat dengan perbedaan yang sangat signifikan. Menindaklanjuti hasil ANOVA ini, maka dilakukan uji HSD_{0,05} (*Highly Significance Difference*) untuk membandingkan hasil adsorpsi pada setiap pH tanah yang berbeda, yaitu asam, netral, dan basa. Uji HSD ini menunjukkan bahwa pada pH tanah yang berbeda menghasilkan adsorpsi yang berbeda secara signifikan.

Untuk mencari pH tanah optimum pada proses adsorpsi ini, maka dibandingkan efisiensi adsorpsi pada pH tanah yang bervariasi (Gambar 1 sampai 4). Gambar-gambar tersebut memperlihatkan bahwa adsorpsi tertinggi terjadi pada pH asam dan yang terendah terjadi pada pH basa, baik tanpa penambahan presipitan maupun dengan presipitan Fe, Al dan Ca. Terjadinya perbedaan hasil adsorpsi pada pH yang berbeda ini berkaitan dengan besarnya muatan yang terdapat pada tanah. Pada adsorpsi ini, mineral lempung yang digunakan sebagian besar adalah haloisit yang termasuk dalam kelompok kaolin. Kaolin bermuatan positif apabila pH-nya 4 atau kurang (Schnoor, 1996). Muatan tanah yang positif menghasilkan adsorpsi yang lebih besar dari pada adsorpsi yang dihasilkan oleh tanah yang bermuatan nol atau negatif.

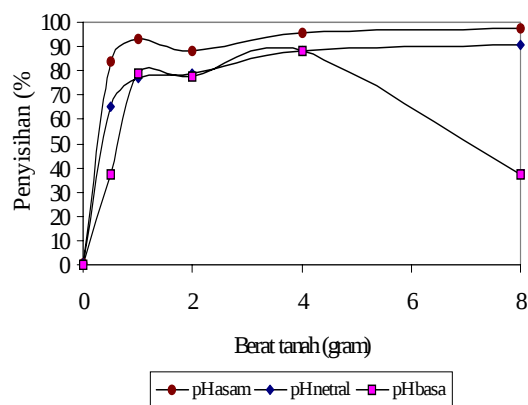
Tabel 2. Ringkasan uji ANOVA tentang pengaruh pH tanah, berat tanah, dan presipitan

SUMBER VARIASI	JUMLAH KUADRAT	DK	TAKSIRAN VARIANSI	F hitung	F tabel		KESIMPULAN
					0,01	0,05	
Pengaruh pH tanah	1870,81	2	935,40	133,40	4,92	3,43	sangat signifikan
Pengaruh berat tanah	1288,17	5	257,63	36,74	3,29	2,35	sangat signifikan
Pengaruh presipitan	357,09	3	119,03	16,97	4,08	2,74	sangat signifikan
Interaksi pH dan berat tanah	551,49	10	55,15	7,86	2,59	1,97	sangat signifikan
Interaksi pH dan presipitan	286,241467	6	47,71	6,80	3,07	2,23	sangat signifikan
Interaksi berat tanah dan presipitan	143,371271	15	9,56	1,36	2,28	1,79	tidak signifikan
Interaksi pH, berat tanah, dan presipitan	210,365479	30	7,01	1,00	1,98	1,62	tidak signifikan
TOTAL	4707,55	71					

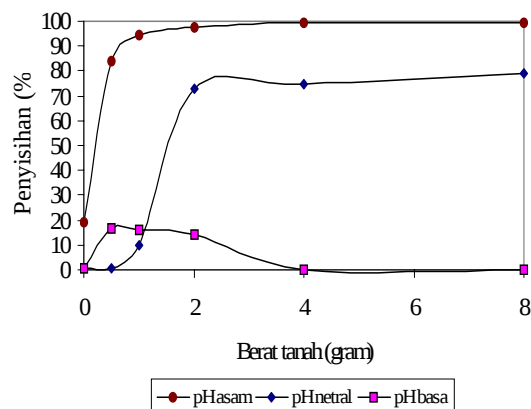
Fosfat yang bermuatan negatif (PO_4^{3-}) memungkinkan terjadinya ikatan dengan tanah lempung yang bermuatan positif (ion H^+). Muatan positif pada tanah ini bersifat tidak permanen atau muatan permukaan yang terjadi karena adanya ion H^+ yang terkoordinasi pada ion inti (ion yang bermuatan negatif permanen). Sebelum proses adsorpsi, ion H^+ di permukaan ini berikatan dengan anion-anion lain. Pada proses adsorpsi ini, anion fosfat akan menggantikan anion-anion lain yang berikatan dengan ion H^+ .



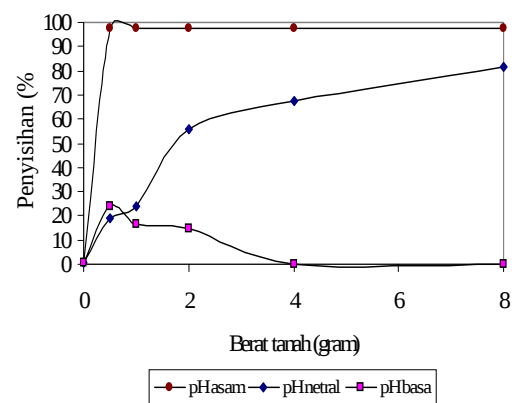
Gambar 1. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH bervariasi, tanpa presipitan, kadar fosfat awal 20 mg/l



Gambar 2. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH bervariasi, dengan presipitan Fe, kadar fosfat awal 20 mg/l



Gambar 3. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH bervariasi, dengan presipitan Al, kadar fosfat awal 20 mg/l



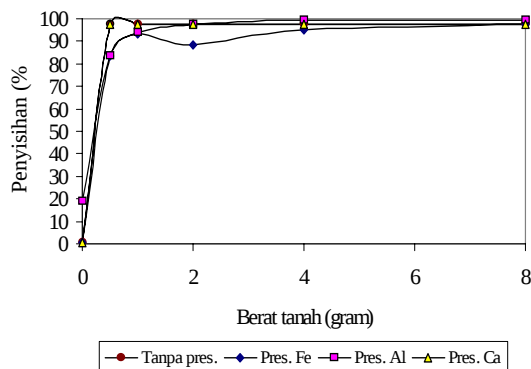
Gambar 4. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH bervariasi, dengan presipitan Ca, kadar fosfat awal 20 mg/l

3.2. Pengaruh Presipitan

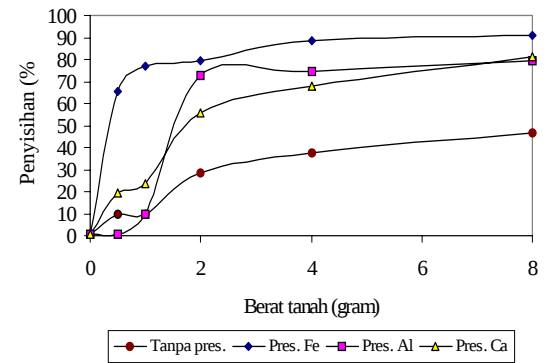
Pengujian adsorpsi dengan dan tanpa presipitan dimaksudkan untuk menunjukkan pengaruh penambahan presipitan pada proses penyisihan fosfat dalam air limbah. Data yang diperoleh diolah menggunakan ANOVA untuk melihat perbedaan yang signifikan antara beberapa penyisihan tanpa presipitan dan dengan presipitan yang berbeda-beda (Fe, Al, dan Ca). Pada pengujian tersebut diperoleh bahwa pengaruh penambahan beberapa macam presipitan menghasilkan penyisihan fosfat yang berbeda dengan sangat signifikan.

Selanjutnya pengujian $HSD_{0,05}$ dimaksudkan untuk membandingkan antara berbagai presipitan. Hasilnya adalah hanya dengan penambahan presipitan Fe yang menghasilkan penyisihan yang berbeda secara signifikan dibandingkan dengan tanpa presipitan. Penambahan Fe juga menghasilkan penyisihan yang berbeda signifikan dibandingkan dengan penyisihan menggunakan penambahan presipitan Ca atau Al.

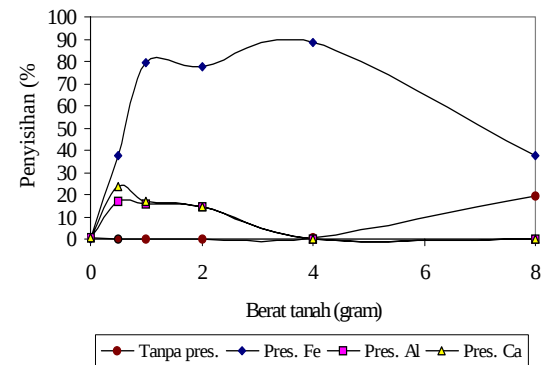
Grafik yang dapat memperlihatkan perbandingan antara adsorpsi fosfat dengan dan tanpa penambahan presipitan dapat dilihat pada Gambar 5 sampai Gambar 7. Pada kondisi asam, pengaruh presipitan kurang terlihat dengan nyata. Pada kondisi yang lain, terlihat bahwa presipitan Fe menghasilkan adsorpsi tertinggi. Dengan penggabungan dua variabel ini (pH dan presipitan), maka disimpulkan bahwa kondisi optimum untuk operasi adsorpsi fosfat menggunakan tanah adalah pada pH tanah asam dengan ditambah presipitan Fe.



Gambar 5. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH asam dan variasi presipitan, kadar fosfat awal 20 mg/l



Gambar 6. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH netral dan variasi presipitan, kadar fosfat awal 20 mg/l



Gambar 7. Penurunan konsentrasi fosfat dengan adsorben tanah pada pH basa dan variasi presipitan, kadar fosfat awal 20 mg/l

3.3. Pengaruh Berat Tanah

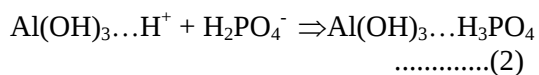
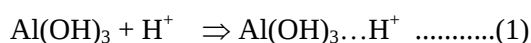
Tanah yang digunakan sebagai adsorben pada penelitian ini diberikan dalam jumlah yang bervariasi. Variasi berat tanah ini dimaksudkan untuk melihat pengaruh penambahan berat tanah terhadap kapasitas adsorpsi dan untuk mencari berat tanah yang diperlukan untuk mencapai kondisi kesetimbangan.

Pengaruh berat tanah dapat dilihat pada Gambar 1 hingga 7 untuk kondisi yang berbeda-beda. Gambar itu menunjukkan bahwa penambahan berat tanah dapat meningkatkan adsorpsi, kecuali untuk kondisi tanah basa. Penambahan berat tanah dapat meningkatkan adsorpsi sampai pada nilai tertentu. Penambahan yang makin besar tidak selalu meningkatkan adsorpsi. Hal ini menunjukkan

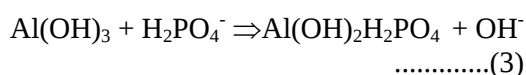
bahwa telah tercapai kondisi setimbang. Berat tanah untuk mencapai kondisi setimbang sekitar 1,5 gram per volume air (50 ml) atau sekitar 30 gram per liter air. Nilai ini dapat digunakan untuk memperkirakan kebutuhan tanah untuk mengadsorpsi fosfat dalam sejumlah volume (atau debit) air limbah.

3.4. Mekanisme Adsorpsi

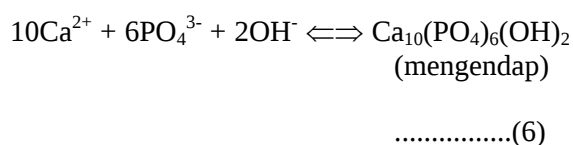
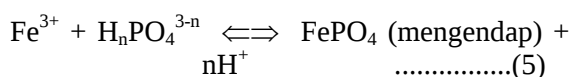
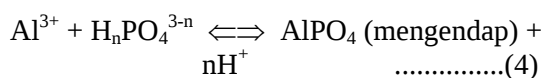
Kondisi optimum untuk proses adsorpsi fosfat menggunakan tanah haloisit dari Ngoro, Mojokerto, adalah adsorpsi pada pH asam dan dengan penambahan presipitan Fe. Seperti disebutkan di atas bahwa pH asam menyebabkan tanah menjadi bermuatan positif. Terbentuknya muatan positif pada tanah haloisit yang bersifat asam karena masuknya ion H^+ pada lapis oktahedral $Al(OH)_3$ dan membentuk ikatan hidrogen. Adanya ikatan hidrogen menyebabkan permukaan partikel tanah menjadi bermuatan positif, sehingga dapat mengikat ion fosfat yang bermuatan negatif. Fenomena ini dapat dituliskan dalam bentuk persamaan reaksi berikut:



Untuk kondisi tanah yang netral atau basa, mekanisme terjadinya adsorpsi adalah melalui pertukaran anion:



Mekanisme meningkatnya penyisihan fosfat akibat penambahan Al, Fe atau Ca adalah proses presipitasi yang dapat dijelaskan melalui persamaan reaksi berikut:



Proses presipitasi ini dapat menambah tingkat penyisihan fosfat karena fosfat menjadi terikat dengan presipitan dan menjadi tidak larut, sementara fosfat yang masih terlarut akan diadsorpsi di permukaan partikel tanah melalui proses ikatan kimia atau pertukaran ion.

4. SIMPULAN

Tanah haloisit dari Ngoro mempunyai kemampuan untuk menyisihkan kandungan fosfat dalam air yang dipengaruhi oleh pH tanah, berat tanah, dan keberadaan presipitan dengan pengaruh yang sangat signifikan pada $p < 0,05$. Hasil optimum yang diperoleh adalah adsorpsi dengan menggunakan adsorben tanah yang diasamkan dan penambahan presipitan Fe.

DAFTAR ACUAN

- APHA, AWWA, WEF, (1995), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th edition, Ed : Andrew D. Eaton, APHA, Washington DC.
- Battistoni, P., G. Fava, P. Pavan, A. Musacco, dan F. Cecchi (1997), *Phosphat Removal in Anaerobic Liquors by Struvite Crystallization without Addition of Chemicals: Preliminary Results*, **Water Research** 31, 2925-2929.
- Clark, T., T. Stephenson, dan P.A. Pearce (1997), *Phosphorus Removal by Chemical Precipitation in a Biological Aerated Filter*, **Water Research** 31, 2557-2563.
- Gao, J.P., J. Maguhn, P. Spitzauer, dan A. Kettrup (1998), *Sorption of Pesticides in the Sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany). II: Competitive Adsorption, Desorption of Aged Residues and Effect of Dissolved Organic Carbon* **Water Research** 32, 2089-2094.

- Masduqi, A. (2000), **Kinetika Adsorpsi Deterjen L A S (Alkilbenzena Sulfonat Linier) pada Tanah Lempung dengan Sistem Batch**, Tesis Magister, Program Studi Teknik Lingkungan, Program Pascasarjana, Institut Teknologi Bandung.
- McGinley, P. M., L.E. Katz, dan W.J. Weber, (1993), *A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 2. Multicomponent Systems and Competitive Effects*, **Environmental Science and Technology** 27, 1524-1531.
- Mitchell, J. K. (1993), **Fundamentals of Soil Behavior**, second edition, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Randall, A.A., L.D. Benefield, dan W.E. Hill (1997), *Induction of Phosphorus in an Enhanced Biological Phosphorus Removal Bacterial Population*, **Water Research** 31, 2869-2877.
- Sakadevan, K. dan H.J. Bavor (1998), *Phosphate Adsorption Characteristics of Soils, Slags and Zeolite to be Used as Substrate in Constructed Wetland Systems*, **Water Research** 32, 393-399.
- Sakata, M. (1987), *Relationship between Adsorption of Arsenic (III) and Boron by Soil and Soil Properties*, **Environmental Science and Technology** 21, 1126-1130.
- Schnoor, J. L. (1996), **Environmental Modeling, Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil**, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York.
- Sun, S. dan S.A. Boyd (1993), *Sorption of Nonionic Organic Compound in Soil-Water Systems Containing Petroleum Sulfonate-Oil Surfactants*, **Environmental Science and Technology** 27, 1340-1346.
- Tan, K. H. (1991), **Dasar-dasar Kimia Tanah**, Penerjemah: Didiek H.G., Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.