



Pengolahan Limbah Cair Pabrik Pupuk Urea Menggunakan *Advanced Oxidation Processes*

Urea Plant Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Processes

Darmadi

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Tgk. Syech Abdurrauf No. 7, Darussalam, Banda Aceh, Provinsi Aceh, 23111
E-mail: darmadi.che@unsyiah.net

Abstrak

Limbah cair pabrik pupuk urea terdiri dari urea dan amonium yang masing-masing mempunyai konsentrasi berkisar antara 1500-10000 ppm dan 400-3000 ppm. Konsentrasi urea yang tinggi di dalam badan air dapat menyebabkan *blooming algae* dalam ekosistem tersebut yang dapat mengakibatkan kehidupan biota air lain terserang penyakit. Peristiwa ini terjadi karena kurangnya nutrisi bagi biota air dan sedikitnya sinar matahari yang dapat menembusi permukaan air. Disamping kedua hal tersebut di atas, algae juga dapat memproduksi senyawa beracun bagi biota air dan manusia. Penelitian ini bertujuan untuk mengolah urea menggunakan oksidasi konvensional (H_2O_2) dan *Advanced Oxidation Processes* (kombinasi H_2O_2 - Fe^{2+}) pada pH 5 dengan parameter yang digunakan adalah variasi konsentrasi awal H_2O_2 dan konsentrasi Fe^{2+} . Hasil percobaan menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi urea tertinggi diperoleh pada penggunaan reagen fenton (8000 ppm H_2O_2 dan 500 ppm Fe^{2+}), yaitu dapat menurunkan urea dari konsentrasi awal urea 2566,145 ppm menjadi 0 ppm. Kinetika reaksi dekomposisi urea menjadi amonium dan amonium menjadi nitrit dan nitrat yang diuji mengikuti laju kinetika reaksi orde 1 (satu) terhadap urea dan orde satu terhadap amonium dengan konstanta laju reaksi masing-masing $k_1 = 0,019$ dan $k_2 = 0,022 \text{ min}^{-1}$.

Kata kunci: dekomposisi urea, fenton, hidrogen peroksida, limbah urea, proses oksidasi lanjut

Abstract

Wastewater of urea fertilizer industry consists of urea and ammonium with concentration of 1500-10000 ppm and 400-3000 ppm, respectively. High urea concentration in wastewater can cause blooming algae in ecosystem which may affect the water organism to be deceased. The phenomenon is caused by the lack of food resources and sunlight as the algae blocks the sunlight from entering the water surface. In addition, there is a species of algae that produces toxic which is unbeneficial for other organisms including human. Therefore this research focuses on the effects of using conventional oxidation method and AOP in decreasing urea concentration. Parameters in this research are H_2O_2 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentrations. Urea wastewater treatment is conducted at pH 5. The results show that the highest urea concentration reduction is from 2566.145 ppm to 0 ppm acquired by using fenton reagent (Fe^{2+} 500 ppm/ H_2O_2 8000 ppm). Aside from the reduction of urea concentration, kinetics test of decomposition reaction of urea and ammonium is also established. The kinetics of decomposition urea to ammonia and ammonia to nitrite fits well with the irreversible first order reactions in series with the rate constants of both $k_1 = 0.019$ and $k_2 = 0.022 \text{ min}^{-1}$.

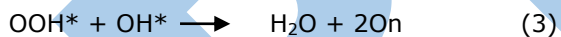
Keywords: advanced oxidation process, fenton, hydrogen peroxide, urea decomposition, urea plant wastewater

1. Pendahuluan

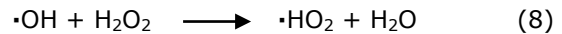
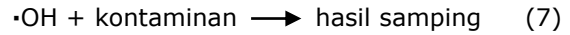
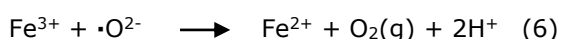
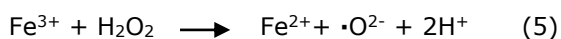
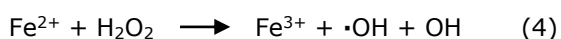
Urea adalah senyawa kimia berbasis nitrogen yang disintesis dari reaksi antara ammonia dengan karbon dioksida pada kisaran temperatur dan tekanan tertentu. Untuk memproduksi setiap ton urea dibutuhkan air sebanyak 12 m^3 dan menghasilkan limbah cair sebesar $2,3 \text{ m}^3$ (Swaminathan dkk., 2005). Limbah cair yang dihasilkan ini mengandung amonium, karbon dioksida dan

urea. Biasanya dalam aliran limbah, kandungan amonium berkisar antara 2–9% berat limbah, karbon dioksida 0,8–6% berat limbah dan urea 0,3–1,5% berat limbah (Van Baal, 1996) dalam Rahimpour dan Mottaghi, 2010). Limbah ini berasal dari sejumlah unit yang terdapat dalam *plant* urea yang dibuang ke tempat penampungan dan pengolahan limbah. Limbah ini membutuhkan pengolahan agar tidak mencemari lingkungan dan dapat digunakan sebagai

reuse fresh water pada *urea plant* (Rahimpour dan Mottaghi, 2010). Keberadaan urea dalam konsentrasi tertentu dapat menyebabkan peningkatan pertumbuhan alga (*blooming algae*) (Hassani dkk., 2012). Selain urea, kandungan ammonia berlebih dalam limbah dapat menyebabkan kematian organisme air. Oleh karena itu, diperlukan pengolahan yang tepat untuk mengurangi dampak negatif yang disebabkan oleh limbah industri khususnya industri pupuk urea. Pengolahan yang selama ini dilakukan oleh PT. Pupuk Iskandar Muda (PIM) berupa netralisasi dan aerasi. Aerasi bertujuan untuk melepaskan sejumlah amonium terlarut ataupun bebas dalam limbah cair ke udara bebas menggunakan *aerator*. Pengolahan limbah cair urea, pada penelitian ini menggunakan metode oksidasi. Oksidasi yang dilakukan adalah metode oksidasi konvensional (menggunakan H_2O_2) dan *Advanced Oxidation Processes* (AOP). Hidrogen peroksida telah banyak digunakan pada pengolahan limbah industri karena penguraian hidrogen peroksida hanya menghasilkan air dan oksigen sehingga lebih ramah lingkungan. Selain itu, kekuatan oksidatornya juga dapat diatur sesuai kebutuhan. Proses pengolahan limbah menggunakan hidrogen peroksida mengikuti mekanisme reaksi sebagai berikut:



Pemakaian hidrogen peroksida (H_2O_2) sebagai pengoksidasi dalam pengolahan air sering ditambahkan $FeSO_4$ atau $FeCl_3$ sebagai katalis. Masing-masing larutan ini disebut reagen fenton dan fenton like. Dalam larutan ini terjadi reaksi antara ion Fe^{2+} dengan hidrogen peroksida (H_2O_2) membentuk ion Fe^{3+} dan radikal hidroksil ($\cdot OH$). Ion Fe^{3+} bereaksi dengan H_2O_2 membentuk ion Fe^{2+} , radikal superoksida ($\cdot O-O\cdot$) dan ion hidrogen (H^+). Radikal superoksida ($\cdot O-O\cdot$) bereaksi dengan ion Fe^{3+} membentuk Fe^{2+} dan oksigen (O_2). Radikal hidroksil ($\cdot OH$) memiliki sebuah elektron tidak berpasangan yang membuatnya sangat reaktif. Reaksi-reaksi tersebut dapat ditulis sebagai berikut (Guedes, 2003):



Penggunaan kedua jenis metode oksidasi ini untuk menurunkan kadar urea yang terkandung di dalam limbah cair PT PIM.

2. Metodologi

2.1. Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah *inlet* kolam penampungan dan pengolahan limbah (KPPL) PT PIM. HCl 0,1 dan 1 N; NaOH 0,1 dan 1 N; H_2O_2 30%; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 500 ppm. Semua bahan kimia yang digunakan diperoleh dari Merck Indonesia. Sedangkan alat yang digunakan adalah *beaker glass*, gelas ukur, *Erlenmeyer*, *magnetic stirrer*, labu ukur, pH Meter *Metrohm*, *stirrer plate*, *jar test*, *spectrophotometer Shimadzu UV-1601*, *cuvet*, oven, *hot plate*, *vacuum filter*, *centrifuge*, dan desikator.

2.2. Prosedur Penelitian

Pada tahap awal penelitian, kandungan urea, amonium, nitrit, nitrat (dalam ppb), dan pH. limbah cair PT. PIM dianalisis. Setelah dilakukan analisis awal, selanjutnya dilakukan pengolahan awal. Pada tahap ini, limbah sebanyak 100 mL dimasukkan ke dalam *beaker glass*, ditetapkan pada pH menggunakan HCl 0,1 dan 1 N dan NaOH 0,1 dan 1 N. Setelah penetapan pH, ditambahkan H_2O_2 5000 ppm ke dalam masing-masing *beaker glass* dan diaduk menggunakan *jar test*. Pendiaman dilakukan selama 2 jam dan dilanjutkan dengan analisis parameter dari sampel setelah pengolahan. Berdasarkan hasil analisis, diperoleh pH optimum H_2O_2 dalam mendegradasi limbah urea. Setelah diperoleh pH optimum, selanjutnya dilakukan pengolahan limbah dengan metode oksidasi pada pH optimum yang diperoleh.

Konsentrasi hidrogen peroksida yang divariasikan adalah 3000, 4000, 5000, 6000, dan 8000 ppm (Kallel dkk., 2009a). Variabel tetap yang digunakan adalah volume limbah 100 mL, kecepatan pengadukan 120 rpm untuk pengadukan cepat selama 2 menit dan 20 rpm untuk pengadukan lambat selama 20 menit, waktu pendiaman 2 jam, dan konsentrasi $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 500 ppm (Kallel dkk., 2009b).

Limbah cair sebanyak 100 ml dimasukkan ke dalam *beaker glass* dan pH limbah ditetapkan pada pH 5 dengan menambahkan

HCl 1 dan 0,1 N. Pada metode AOP ditambahkan Fe^{2+} 500 ppm pada berbagai konsentrasi H_2O_2 sesuai dengan variasi yang telah ditetapkan. Selanjutnya dilakukan pengadukan dengan *jar test* dan pendiaman selama 2 jam (Kallel dkk., 2009). Penyaringan menggunakan kertas saring dan *vacuum filter*. Filtrat yang diperoleh dianalisis kandungan urea, amonium, nitrit dan nitrat.

Laju kinetika reaksi dilakukan hanya menggunakan fenton dengan konsentrasi hydrogen peroksida 8000 ppm dan $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 ppm pada berbagai waktu, yaitu 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, dan 120 menit. Konstanta kecepatan reaksi dari mekanisme reaksi yang dimodelkan diestimasi menggunakan *software Solver* yang tersedia pada program *Microsoft Excel* dengan pendekatan persamaan non-linear. Tingkat kesalahan nilai estimasi pada asumsi reaksi orde satu dan nol menggunakan perhitungan *sum of square of error* (SSE).

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisis dari pengolahan limbah dengan menggunakan metode konvensional ditunjukkan pada Tabel 1, sedangkan pengolahan dengan menggunakan metode AOP dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 1. Pengolahan limbah menggunakan metode oksidasi secara konvensional

Sampel	Konsentrasi			
	NO_3 (ppm)	NO_2 (ppb)	NH_4 (ppm)	Urea (ppm)
Awal	10,20	7,28	472,93	2566,15
3000*	10,60	6,97	549,98	788,17
4000*	10,90	6,37	605,36	557,32
5000*	11,60	5,95	709,24	421,23
6000*	12,80	5,63	798,01	362,20
8000*	13,30	5,32	852,08	215,43

*konsentrasi H_2O_2 (ppm)

Tabel 2. Pengolahan limbah menggunakan metode AOP (Fe^{2+} 500 ppm + H_2O_2)

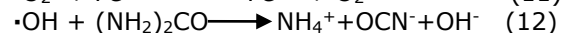
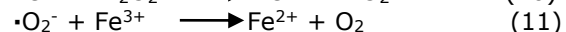
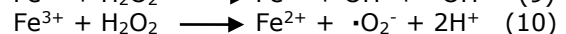
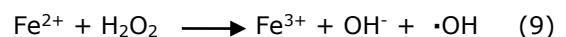
Sampel	Konsentrasi			
	NO_3 (ppm)	NO_2 (ppb)	NH_4 (ppm)	Urea (ppm)
Awal	10,20	7,28	472,93	2566,10
3000*	11,24	7,53	606,42	697,34
4000*	12,32	7,97	720,34	442,72
5000*	13,40	8,36	887,43	209,73
6000*	13,68	6,77	952,57	141,94
8000*	15,02	9,13	1108,20	0,00

*konsentrasi H_2O_2 (ppm)

Hasil analisis yang terdapat pada Tabel 1 dan 2 menunjukkan adanya penurunan konsentrasi urea dan meningkatnya konsentrasi amonium, nitrat, dan nitrit dalam limbah setelah *treatment* baik menggunakan metode konvensional maupun AOP (*reagen fenton*). Peningkatan konsentrasi tersebut disebabkan oleh dekomposisi urea menjadi amonium yang dilanjutkan dengan dekomposisi amonium menjadi nitrit dan nitrat. Disamping itu, dekomposisi urea juga semakin meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi oksidator. Penggunaan oksidator yang berbeda memberikan perubahan terhadap konsentrasi urea.

Kemampuan dekomposisi urea oleh H_2O_2 pada penelitian ini mengikuti teori pendekatan reaksi antara H_2O_2 dengan senyawa asam monokarboksilat, yaitu asam piruvat. Asam piruvat memiliki ikatan rangkap $\text{C}=\text{O}$ yang juga dimiliki oleh urea dan ikatan rangkap ini yang akan diputuskan oleh H_2O_2 dalam bentuk radikal hidroksil yang membentuk asetat (Schone dan Hermann, 2013), demikian juga pada penggunaan reagen fenton yang akan menghasilkan radikal hidroksil untuk mendegradasi urea menjadi senyawa amonium. Berdasarkan hasil yang ditunjukkan pada Tabel 2 dekomposisi urea menggunakan fenton mampu menurunkan konsentrasi urea hingga 0 ppm dari konsentrasi urea sekitar 2600 ppm pada pemakaian konsentrasi fenton H_2O_2 8000 ppm dan Fe^{2+} 500 ppm.

Reaksi dekomposisi urea oleh radikal hidroksil yang dihasilkan reagen fenton dapat dilihat pada reaksi menurut persamaan 1-4 (Chu dkk., 2012; Lucas dan Peres, 2009):

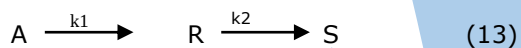


Reaksi Fenton secara konvensional menggunakan hydrogen peroksida yang digabung dengan besi pada kondisi asam. Dari reaksi di atas dapat dilihat bahwa H_2O_2 membentuk radikal hidroksil dengan adanya katalis Fe. Radikal hidroksil yang terbentuk akan bereaksi dengan urea sehingga menghasilkan amonium dan ion sianat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan fenton lebih mampu mendegradasi urea. Hal ini disebabkan radikal hidroksil yang dihasilkan dari masing-masing oksidator fenton dan hydrogen peroksida memiliki bilangan potensial oksidasi 2,8 V dan 1,77 V (Kommineni dkk., 2006). Peningkatan

pembentukan radikal hidroksil akan meningkatkan reaksi dekomposisi urea oleh radikal seperti ditunjukkan oleh reaksi pada persamaan 9-12.

3.1. Kinetika Reaksi

Laju kinetika reaksi dalam penelitian ini diuji dengan menggunakan reaksi seri *irreversible* orde satu terhadap urea dan amonium, orde nol terhadap urea, dan orde satu terhadap amonium. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perubahan senyawa urea dan amonium yang terkandung dalam limbah selama *treatment* dalam range waktu tertentu adalah urea didekomposisi menjadi amonium yang dilanjutkan dengan dekomposisi amonium menjadi NO_2^- dan NO_3^- . Reaksi dekomposisi urea menjadi amonium dan amonium menjadi nitrit-nitrat dimodelkan sebagai reaksi multi, yaitu reaksi seri *irreversible*, di mana reaksinya:



Keterangan:

A = urea

R = amonium

S = nitrit-nitrat

k_1 = konstanta laju reaksi perubahan urea-amonium

k_2 = konstanta laju reaksi perubahan amonium-(nitrit-nitrat)

Pemodelan reaksi dekomposisi pada penelitian ini adalah reaksi seri *irreversible*, reaksi orde nol dan satu terhadap urea yang diperoleh dijadikan dasar kemungkinan untuk penentuan orde reaksi amonium-nitrit. Perhitungan orde reaksi urea dilakukan dengan menggunakan penurunan persamaan berikut (Levenspiel, 1999).

Untuk reaksi orde nol:

$$A - A_0 = -k_1 t \quad (14)$$

Untuk reaksi orde satu:

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (15)$$

di mana

A = konsentrasi zat pada waktu t

A_0 = konsentrasi zat pada waktu $t = 0$

K_1 = konstanta laju reaksi pada masing-masing orde.

Hasil dari estimasi menggunakan *Solver* dari fasilitas *Microsoft Excel* nilai konstanta

kecepatan reaksi dekomposisi urea menjadi amonium diperlihatkan pada Tabel 3.

Pemilihan orde reaksi didasarkan pada nilai SSE dan nilai konstanta reaksi yang diperoleh. Orde reaksi dengan nilai SSE terkecil dan konstanta laju reaksi yang secara teori kinetika reaksi kimia memenuhi syarat dipilih sebagai orde reaksi yang tepat. Berdasarkan hasil pengolahan data yang ditunjukkan pada Tabel 3, untuk degradasi urea menjadi amonium adalah orde satu dengan nilai konstanta laju reaksi $k_1 = 0,062067 \text{ min}^{-1}$ dengan $\text{SSE} = 0,29$.

Tabel 3. Hasil estimasi konstanta kecepatan reaksi dekomposisi urea

Orde reaksi	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	SSE
Orde nol	29,9869	1,42
Orde satu	0,06207	0,29

Dari hasil penurunan secara matematis untuk kinetika reaksi seri *irreversible* pada persamaan (13), diperoleh masing-masing persamaan, yaitu (Levenspiel, 1999).

A-R orde satu dan R-S orde nol;

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \left(1 + \frac{C_{R0}}{C_{A0}}\right) - e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{C_{A0}} t \quad (16)$$

A-R orde satu dan R-S orde satu;

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (17)$$

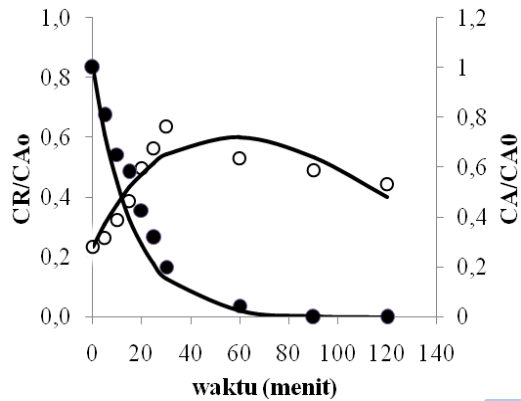
Hasil pengolahan data dengan menggunakan persamaan (6)-(9), plot hasil perhitungan untuk kinetika reaksi dekomposisi urea-ammonium-nitrit mengikuti orde satu-nol dan orde satu-satu dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2 serta Tabel 4.

Tabel 4. Hasil pengolahan data orde reaksi dekomposisi urea-amonium-nitrit

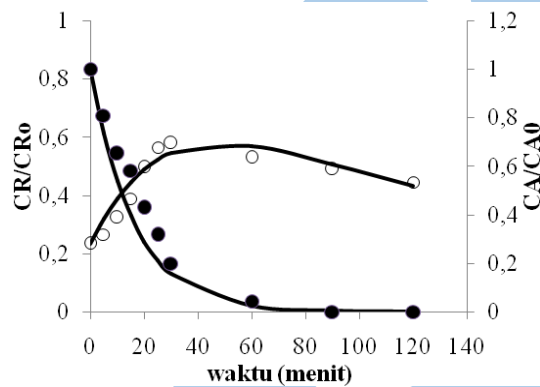
Orde	k estimasi (solver)		SSE
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
Orde satu-nol	0,023	6,935	1,247
Orde satu-satu	0,019	0,022	0,852

Gambar 1 menunjukkan hasil plot antara rasio konsentrasi dan t sebagai fungsi waktu (menit) yang nilai konstanta kecepatan reaksi pada persamaan 13 dan 15 diestimasi secara simultan dengan menggunakan *Solver* untuk reaksi order satu-nol dengan

pendekatan persamaan *non-linear*. Kurva yang diperoleh tidak memberikan hasil yang sangat baik dengan nilai SSE yang ditunjukkan pada Tabel 4. Sedangkan Gambar 2 menunjukkan hasil yang lebih baik dari Gambar 1.



Gambar 1. Kinetika reaksi seri urea amonium orde satu-nol (C_A/C_{A0} = konsentrasi urea, C_R/C_{A0} = konsentrasi amonium) (— estimasi (solver), ○ urea data, ● amoniak data)



Gambar 2. Kinetika reaksi seri urea-amonium orde satu-satu (C_A/C_A = konsentrasi urea, C_R/C_{A0} = konsentrasi amonium) (— estimasi (solver), ● urea data, ○ amoniak data)

Nilai konstanta laju reaksi dekomposisi urea-ammonium (k_1) dan konstanta laju reaksi dekomposisi amonium-nitrit (k_2) dari hasil estimasi masing-masing adalah $0,019 \text{ min}^{-1}$ dan $0,022 \text{ min}^{-1}$.

4. Kesimpulan

Metode oksidasi baik konvensional menggunakan H_2O_2 maupun AOP dengan menggunakan reagen fenton pada pH 5 dapat mendegradasi konsentrasi urea yang terkandung dalam limbah cair industri pupuk. Reagen Fenton mampu menurunkan konsentrasi urea dari 2566,1 ppm menjadi 0

ppm dengan variasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 ppm dan H_2O_2 8000 ppm. Kinetika reaksi degradasi urea-amonium dan amonium-nitrit mengikuti kinetika reaksi seri *irreversible* orde satu-satu. Nilai koefisien laju reaksi k_1 dan k_2 yang diperoleh masing-masing adalah $0,019 \text{ min}^{-1}$ dan $0,022 \text{ min}^{-1}$.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada pimpinan PT. Pupuk Iskandar Muda (PT. PIM) Lhokseumawe yang telah menyediakan fasilitas laboratorium untuk pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Baal van, H. (1996) The environmental impact of a stamcarbon 2000 mtd urea plant. *Proceeding of Eighth Stamcarbon Urea Symposium*, 4-7.
- Chu, L., Wang, J., Dong, J., Liu, H., Sun, X., (2012), Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 86, 409-414.
- Guedes, A.M.F.M. (2003) Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overkinetic analysis, *Water Research*, 37, 3061-3069.
- Hassani, Q., Adiwilaga, E.M., Pratiwi, N. (2012) The relationship between the Harmful Alga Blooms (HABs) phenolmenon with nutrients at shrimp farms and fish cage culture sites in pesawaran district Lampung Bay, *Makara Journal of Science*, 16/3, 183-191.
- Kallel, M., Belaid, C., Mechichi, T., Ksibi, M., Elleuch B. (2009a) Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by fenton oxidation with zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 150, 391-395.
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B. (2009b) Olive mill wastewater degradation by fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 550-554.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York.

- Lucas, M.S., Peres, A.J. (2009) Removal of COD from olive mill wastewater by fenton's reagent: kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1253-1259.
- Pupuk Iskandar Muda (2006) Prosedur Standar Analisa Method.
- Rahimpour, M. R., Mottaghi, H. R. (2010) Enhancement of urea, amonia and carbon dioxide removal from industrial wastewater using a cascade of hydrolyser-Desorber Loops, *Chemical Engineering Journal*, 160, 594-606.
- Schone, L., Hermann, H. (2013) *Kinetic measurement on the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones, and organic acid in aqueous solution*, Leibniz-Institute for Tropospheric (TROPOS), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4503-4514.
- Swaminathan, B., Goshwani, M., Singh, A. K. (2005) Water conservation in Indian fertilizer industry, *IFA Technical Committee Meeting*, Egypt, 11-13 April.

PRK