



TUGAS AKHIR - RE 184804

**PEMANFAATAN LIMBAH *GYPSUM* DALAM *RECOVERY*
FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PUPUK
MENGUNAKAN REAKTOR *FLUIDIZED BED***

LIFA NURWIJAYANTI
0321154000009

DOSEN PEMBIMBING:
IDAA WARMADEWANTHI, ST., MT., Ph.D.

Departemen Teknik Lingkungan
Fakultas Teknik Sipil Lingkungan dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2019

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”



TUGAS AKHIR - RE 184804

**PEMANFAATAN LIMBAH *GYP SUM* DALAM *RECOVERY*
FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PUPUK
MENGUNAKAN REAKTOR *FLUIDIZED BED***

LIFA NURWIJAYANTI
0321154000009

DOSEN PEMBIMBING
IDAA WARMADEWANTHI, ST., MT., Ph.D

Departemen Teknik Lingkungan
Fakultas Teknik Sipil Lingkungan dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya, 2019

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”



FINAL PROJECT - RE 184804

**UTILIZATION OF GYPSUM WASTE IN RECOVERY
PHOSPHATE FROM WASTEWATER FERTILIZER
INDUSTRY USING FLUIDIZED BED REACTOR**

LIFA NURWIJAYANTI
0321154000009

ADVISOR
IDAA WARMADEWANTHI, ST., MT., Ph.D

Department of Environmental Engineering
Faculty of Civil Environmental and Geo Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya, 2019

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LEMBAR PENGESAHAN

**PEMANFAATAN LIMBAH GYPSUM DALAM RECOVERY
FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PUPUK
MENGUNAKAN REAKTOR FLUIDIZED BED**

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memenuhi Gelar
Sarjana Teknik
Pada
Program Studi S-1 Departemen Teknik Lingkungan
Fakultas Teknik Sipil Lingkungan dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

LIFA NURWIJAYANTI
NRP. 0321154000009

Disetujui oleh Pembimbing Tugas Akhir



IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D

NIP. 19780212 199903 2 001



“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

PEMANFAATAN LIMBAH GYPSUM DALAM RECOVERY FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PUPUK MENGGUNAKAN REAKTOR *FLUIDIZED BED*

Nama : Lifa Nurwijayanti
NRP : 0321154000009
Departemen : Teknik Lingkungan
Dosen Pembimbing : I D A A Warmadewanthi ST., MT., Ph.D

ABSTRAK

Industri pupuk menghasilkan produk samping berupa limbah *gypsum* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yang melimpah sebesar 1.250.000 ton/tahun. Kandungan kalsium dalam limbah *gypsum* sebesar 28,52%. Pemanfaatan kembali limbah *gypsum* yang telah dilakukan oleh Industri pupuk masih menyisakan residu *gypsum* dalam jumlah besar. Industri pupuk juga menghasilkan limbah cair dengan konsentrasi fosfat yang tinggi mencapai 1800 mg/l yang harus disisihkan atau *direcovery* sebelum dibuang ke lingkungan agar tidak terjadi eutrofikasi. Pemanfaatan limbah *gypsum* Industri pupuk telah dilakukan pada penelitian terdahulu untuk *merecovery* fosfat dengan presipitasi kimia. Penelitian lain menyatakan *recovery* fosfat mencapai 76,5% yang dilakukan dengan kristalisasi kalsium fosfat pada *Fluidized bed*. Faktor yang mempengaruhi pembentukan kristal ialah *seed material* dan kecepatan aliran yang masuk ke dalam reaktor. Tujuan dari penelitian ini adalah mengkaji *seed material gypsum* yang efektif, kecepatan aliran yang optimum dan menganalisis morfologi, komposisi serta struktur kristal kalsium fosfat yang terbentuk.

Penelitian ini dilakukan dengan sistem kontinu menggunakan reaktor *Fluidized Bed* tiga kompartemen. Variabel yang digunakan adalah variasi *seed material* dengan *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* Industri pupuk; dan kecepatan aliran influen sebesar $1,70 \times 10^{-3}$ m/s; $2,55 \times 10^{-3}$ m/s dan $3,40 \times 10^{-3}$ m/s. Limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil berfungsi sebagai *seed material* sekaligus sumber kalsium, sedangkan variasi tanpa *seed* menggunakan presipitan CaCl_2 dengan rasio molar $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{PO}_4]$ sebesar 1,67 : 1 pada kondisi pH awal limbah $8,5 \pm 0,2$. Proses

pengolahan air limbah berlangsung bervariasi tiap jenis *seed material*. Waktu operasi *seed material* limbah *gypsum*, *gypsum* komersil dan tanpa *seed* sebesar 130 menit; 130 menit; 170 menit. Pada penelitian ini diamati tekanan pada reaktor, tinggi ekspansi *bed* dan kecepatan aliran. Analisis kuantitatif terhadap efluen meliputi parameter uji yaitu, pH, TSS, COD, Konsentrasi Kalsium, Fosfat, Silika dan Fluor. Morfologi dan komposisi kristal diuji menggunakan *Scanning Electron Microscopy- Energy Diffraction X-Ray* (SEM-EDX) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa limbah *gypsum* dan *gypsum komersil* dapat digunakan sebagai *seed material* dalam *recovery* fosfat dengan *fluidized bed* dengan ukuran 180-200 mesh. Hasil *recovery* fosfat menggunakan limbah *gypsum* sebesar 89% dan *gypsum komersil* sebesar 95% pada kecepatan optimum $3,4 \times 10^{-3}$ m/s. Analisis XRD menunjukkan kristal yang terbentuk pada *seed* limbah *gypsum* dan *gypsum komersil* didominasi oleh *Brushite*, sedangkan tanpa menggunakan *seed* terbentuk *Fluorapatite* dan *Hydroxyapatite*. Berdasarkan hasil analisis SEM menunjukkan morfologi kristal yang terbentuk pada *seed* limbah *gypsum* berbentuk balok dan *seed gypsum komersil* berbentuk prisma yang pipih, sedangkan tanpa penggunaan *seed* memiliki bentuk tidak beraturan.

Kata Kunci: *Fluidized Bed*, Fosfat, *Gypsum*, Industri Pupuk, Kalsium Fosfat

UTILIZATION OF GYPSUM WASTE IN RECOVERY PHOSPHATE FROM WASTE WATER FERTILIZER INDUSTRY USING FLUIDIZED BED REACTOR

Name : Lifa Nurwijayanti
NRP : 0321154000009
Study Programme : Teknik Lingkungan
Supervisor : I D A A Warmadewanthi ST., MT., Ph.D

ABSTRACT

The fertilizer industry produces 1,250,000 tons/year of gypsum waste ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as side-products. The calcium content in gypsum waste was 28,52%. Reuse of gypsum waste has been done by the fertilizer industry, but still leaves large amounts of gypsum residu. The fertilizer industry also produces wastewater with high phosphate concentrations reaching 1800 mg/l, which must be recovered before being discharged into the environment to prevent eutrophication. Utilization of gypsum waste in the fertilizer industry has been done in previous studies to recover phosphate with chemical precipitation. Another study stated that phosphate recovery reached 76.5% by crystallizing calcium phosphate on fluidized bed reactor. Factors that influence the formation of crystals are the seed material and the speed of flow that enters the reactor. The purpose of this study was to determine the effective gypsum as seed material, optimum up-flow velocity and analyze the morphology, composition and structure of the formed calcium phosphate crystals.

This research was conducted with a continuous system using a three compartment fluidized bed reactor. The variable was a variation of seed material with commercial gypsum and gypsum waste in the fertilizer industry; and up-flow velocity were 1.70×10^{-3} m/s; 2.55×10^{-3} m/s and 3.40×10^{-3} m/s. Commercial gypsum and gypsum waste had function as a seed material and a source of calcium, while variations without seed use the precipitating CaCl_2 with a molar ratio $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{PO}_4^-]$ of 1.67: 1 in the initial pH of 8.5 ± 0.2 . The process of wastewater treatment was varies with each type of seed material. Operating time of

seed for gypsum waste material, commercial gypsum and without seed was 130 minutes; 130 minutes; 170 minutes. This study observed the pressure on the reactor, height of bed expansion and up-flow velocity. Quantitative analysis of effluent includes test parameters which were pH, TSS, COD, Concentration of Calcium, Phosphate, Silica and Fluoride. The morphology and composition of the crystals formed would be tested using Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction X-Ray (SEM-EDX) and X-Ray Diffraction (XRD).

The results showed that gypsum waste and commercial gypsum could be used as seed material in phosphate recovery using fluidized bed with the size of 180-200 mesh. The results of phosphate recovery using gypsum waste by 89% and commercial gypsum by 95% at optimum up-flow velocity of 3.40×10^{-3} m/s. XRD analysis showed that crystals formed in commercial gypsum and gypsum waste seeds were dominated by Brushite, whereas without using the seed, Fluorapatite and Hydroxyapatite were formed. Based on the results of SEM analysis, the morphology of the crystals formed in the gypsum waste seed in the form of beams and commercial gypsum seed in the form of flat prisms, while without the use of the seed shape is irregular.

Keyword: *Fluidized Bed, Phosphate, Gypsum, Fertilizer Industry, Calcium Phosphate*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan yang Maha Esa, karena berkat limpahan Rahmat dan Hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir yang berjudul “Pemanfaatan Limbah *Gypsum* Dalam *Recovery* Fosfat Limbah Cair Industri Pupuk Menggunakan Reaktor *Fluidized Bed*”. Atas Arahan dan bimbingan yang telah diberikan hingga sampai pada tahap ini, penulis menyampaikan terimakasih kepada:

1. Ibu IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan, arahan, dan nasihatnya dalam penyelesaian tugas akhir ini.
2. Ibu Bieby Voijant Tangahu, ST., MT., Ph.D., Bapak Arseto Yekti Bagastyo, ST., MT., M.Phil., Ph.D., Bapak Welly Herumurti, ST., M.Sc dan Bapak Dr. Eng. Arie Dipareza Syafei M.EPM selaku dosen pengarah. Terimakasih atas arahan, kritik dan saran yang telah diberikan.
3. Bapak Bagus Eka Saputra, S.T., serta karyawan Departemen Lingkungan dan Kesehatan dan Keselamatan Kerja (K3) PT Petrokimia Gresik. Terimakasih atas bimbingan dan bantuannya selama proses *sampling* limbah cair.
4. Tata Usaha Ruang Baca Teknik Lingkungan, Laboran Departemen Teknik Lingkungan, Teknik Mesin, LPPM dan Teknik Sipil, yang senantiasa membantu proses pengerjaan tugas akhir ini.
5. Bapak dan Ibu, serta keluarga besar penulis, yang selalu mendukung dan mendoakan penulis dalam setiap proses pengerjaan tugas akhir.
6. Febrianda, Adinda, Rudi, Valianto, Dhienna, Tije, Vira, Arum, Cindy, Dian, Rofiqoh, Marisa, Emil, Ino, Dewi dan Nafiqul, yang telah membantu dan memberi semangat selama pelaksanaan penelitian.
7. Teman-teman Teknik Lingkungan Angkatan 2015 yang selalu menemani dan memberikan semangat dalam pengerjaan tugas akhir ini.
8. Semua pihak yang telah membantu kelancaran penyelesaian Tugas Akhir ini.

Penulis menyadari masih banyak kekurangan dalam penyusunan laporan tugas akhir ini. Oleh karena itu, kritik dan saran yang bersifat membangun sangat diharapkan oleh penulis agar penulisan dapat lebih baik lagi. Semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi pembaca.

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	3
1.5 Ruang Lingkup Penelitian	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Limbah Cair PT Petrokimia Gresik	5
2.2 Limbah <i>Gypsum</i> PT Petrokimia Gresik	7
2.3 Teknologi <i>Recovery</i> Fosfat	11
2.4 Kristalisasi Kalsium Fosfat	17
2.5 Parameter <i>Design</i> Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	24
2.6 Faktor yang Mempengaruhi Kristalisasi pada Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	27
2.7 Penelitian Terdahulu	31
BAB 3 METODE PENELITIAN	33
3.1 Kerangka Penelitian	33
3.2 Ide Penelitian	37
3.3 Studi Literatur	38

3.4 Pelaksanaan Penelitian	38
3.4.1 Persiapan Alat dan Bahan	38
3.4.2 Pengambilan Sampel.....	40
3.4.3 Perhitungan Kapasitas Reaktor.....	41
3.4.4 Penelitian Pendahuluan.....	48
3.5 Pelaksanaan Penelitian	50
3.6 Analisis Data dan Pembahasan	52
3.7 Kesimpulan dan Saran	52
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	53
4.1 Penelitian Pendahuluan.....	53
4.1.1 Uji Karakteristik Air Limbah.....	53
4.1.2 Uji Karakteristik <i>Seed Material</i>	54
4.1.3 Penentuan Kecepatan Aliran dan Waktu Operasi	58
4.2 Penelitian Utama	59
4.2.1 Pengaruh <i>Seed Material</i> terhadap Recovery Fosfat .	59
4.2.2 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap <i>Recovery</i> Fosfat.....	63
4.2.3 Pengaruh <i>Seed Material</i> dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Parameter Pendukung.....	68
4.2.4 Operasional Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	73
4.2.5 Karakteristik Kristal yang Terbentuk.....	80
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	91
5.1 Kesimpulan	91
5.2 Saran	91
DAFTAR PUSTAKA.....	93

LAMPIRAN A.....	101
LAMPIRAN B.....	109
LAMPIRAN C.....	121
LAMPIRAN D.....	123
LAMPIRAN E.....	125
LAMPIRAN F.....	131
LAMPIRAN G.....	133
BIODATA PENULIS.....	135

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Proses Pengolahan Air Limbah PT Petrokimia Gresik	6
Gambar 2. 2 Hasil SEM Limbah Gypsum PT Petrokimia Gresik ..	9
Gambar 2. 3 Hasil SEM <i>Gypsum</i> Murni	10
Gambar 2. 4 Siklus Fosfat Organik dan Anorganik	11
Gambar 2. 5 Pengolahan Air Limbah Dalam Penyisihan Fosfat Secara Konvensional.....	12
Gambar 2. 6 Pengolahan Air Limbah Dalam Penyisihan Fosfat dengan Kristalisasi	12
Gambar 2. 7 Spesies Fosfat Anorganik Berdasarkan Nilai pH ..	18
Gambar 2. 8 XRD CaP=Brushite.....	19
Gambar 2. 9 XRD <i>Hydroxyapatite</i> dan <i>Fluorapatite</i>	20
Gambar 2. 10 Hasil Uji SEM-EDX Presipitat Kalsium Fosfat.....	22
Gambar 2. 11 Pengaruh Silika pada Krisal <i>Hydroxyapatite</i>	31
Gambar 2. 12 Hasil SEM <i>Calcium Silica Hydrate</i>	31
Gambar 3.1 Kerangka Penelitian	37
Gambar 3.2 Inlet Poin L.....	41
Gambar 3.3 Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	42
Gambar 4. 1 Kurva Kelarutan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik	54
Gambar 4. 2 Kurva Kelarutan Kalsium dalam Limbah Gypsum. 56	
Gambar 4. 3 Kurva Kelarutan Kalsium dalam <i>Gypsum Komersil</i> 58	
Gambar 4. 4 Pengaruh <i>Seed Material</i> terhadap Konsentrasi Fosfat dan pH pada Kecepatan $1,7 \times 10^{-3}$ m/s.....	60
Gambar 4. 5 Pengaruh <i>Seed Material</i> terhadap Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $2,55 \times 10^{-3}$ m/s.....	61
Gambar 4. 6 Pengaruh <i>Seed Material</i> terhadap Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $3,40 \times 10^{-3}$ m/s.....	61

Gambar 4. 7 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Fosfat Menggunakan <i>Seed</i> Limbah <i>Gypsum</i>	64
Gambar 4. 8 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Fosfat Menggunakan <i>Seed Gypsum</i> Komersil.....	64
Gambar 4. 9 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Fosfat Tanpa Menggunakan <i>Seed</i>	65
Gambar 4. 10 Percobaan <i>Batch</i> dengan Limbah <i>Gypsum</i>	67
Gambar 4. 11 Percobaan <i>Batch</i> dengan <i>Gypsum</i> Komersil	68
Gambar 4. 12 Saringan Bagian Bawah Reaktor Tanpa Penggunaan <i>Seed Material</i> Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s	77
Gambar 4. 13 Hasil SEM Recovery Fosfat pada <i>Seed</i> Limbah <i>Gypsum</i> , (a) Perbesaran 200x; (b) 1000x; (c) 2000x; (d) 5000x.....	81
Gambar 4. 14 Hasil EDX pada <i>Seed</i> Limbah <i>Gypsum</i>	81
Gambar 4. 15 Hasil SEM Recovery Fosfat pada <i>Seed Gypsum</i> Komersil, (a) Perbesaran 500x; (b) 1000x; (c) 2000x; (d) 5000x.....	82
Gambar 4. 16 Hasil EDX pada <i>Seed Gypsum</i> Komersil	83
Gambar 4. 17 Hasil SEM Recovery Fosfat Tanpa Menggunakan <i>Seed</i> , (a) Perbesaran 500x; (b) 1000x; (c) 2000x; (d) 5000x	84
Gambar 4. 18 Hasil EDX pada Tanpa Penggunaan <i>Seed</i>	85
Tabel 4. 16 Persen Berat Kandungan Unsur Tanpa Penggunaan <i>Seed</i>	85
Gambar 4. 19 XRD Limbah <i>Gypsum</i> pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s	86
Gambar 4. 20 XRD <i>Gypsum</i> Komersil pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s	86
Gambar 4. 21 XRD Tanpa <i>Seed</i> pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s	87

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Karakteristik Air Limbah Poin L PT Petrokimia Gresik .7	
Tabel 2. 2 Standar baku mutu internal PT Petrokimia Gresik7	
Tabel 2. 3 Hasil Analisis EDX Persen Berat Kandungan Limbah <i>Gypsum</i> PT Petrokimia Gresik8	
Tabel 2. 4 Perbandingan Teknologi <i>Recovery</i> Fosfat 13	
Tabel 2. 5 Bentuk Senyawa Fosfat dan Karakteristiknya..... 20	
Tabel 3. 1 Parameter Uji dan Metoda Analisis Karakteristik Air Limbah 48	
Tabel 3. 2 Parameter Uji dan Metoda Analisis <i>Seed Material</i> 49	
Tabel 3. 3 Variasi Penelitian..... 50	
Tabel 3. 4 Metode Analisis Kualitatif Kristal Kalsium Fosfat 51	
Tabel 4. 1 Karakteristik Limbah Cair PT Petrokimia Gresik 53	
Tabel 4. 2 Karakteristik Limbah <i>Gypsum</i> PT Petrokimia Gresik 55	
Tabel 4. 3 Karakteristik <i>Gypsum</i> Komersil 57	
Tabel 4. 4 Pengaruh <i>Seed Material</i> terhadap Persentase <i>Recovery</i> Fosfat 62	
Tabel 4. 5 Waktu Induksi Kristalisasi..... 65	
Tabel 4. 6 Pengaruh <i>Seed Material</i> dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Kalsium..... 69	
Tabel 4. 7 Pengaruh <i>Seed Material</i> dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Fluorida..... 70	
Tabel 4. 8 Pengaruh <i>Seed Material</i> dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Silika 71	
Tabel 4. 9 Pengaruh <i>Seed Material</i> dan Kecepatan Aliran terhadap TSS 72	
Tabel 4. 10 Pengaruh <i>Seed Material</i> dan Kecepatan Aliran Terhadap COD 73	
Tabel 4. 11 Pengamatan Debit Aliran dan Tekanan Pada Proses Tanpa <i>Seed</i> dengan Kecepatan $3,40 \times 10^{-3}$ m/s..... 75	

Tabel 4. 12 Produktifitas Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	78
Tabel 4. 13 <i>Mass Balance</i> Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	79
Tabel 4. 14 Persen Berat Kandungan Unsur <i>Seed</i> Limbah <i>Gypsum</i>	81
Tabel 4. 15 Persen Berat Kandungan Unsur <i>Seed</i> Gypsum Komersil.....	83
Tabel 4. 17 Persentase dan Berat Senyawa Penyusun Produk	88
Tabel 4. 18 Hasil Wet Analysis	89

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pabrik Asam Fosfat PT Petrokimia Gresik menghasilkan limbah *gypsum* berupa *phosphogypsum* ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yang dimanfaatkan untuk bahan baku Unit *Cement Retarder*. Senyawa pengotor akan dihilangkan dari limbah *phosphogypsum* menjadi *purified gypsum* yang memiliki komposisi hampir sama dengan *gypsum* komersil ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) namun dengan kandungan kalsium yang kecil sebesar 29,10%. Limbah *gypsum* Unit *Cement Retarder* mencapai 1.250.000 ton/tahun yang dimanfaatkan untuk bahan baku untuk unit ZA II. Limbah *gypsum* yang melimpah tidak dimanfaatkan secara langsung, menyesuaikan dengan kemampuan reaktor yang ada. Limbah yang tidak langsung dimanfaatkan masuk ke dalam *storage* yang mengakibatkan penumpukan berlebih (Fitria, 2011; Nugraha, 2014; Su'udi, 2015).

PT Petrokimia Gresik memproduksi limbah cair dengan kandungan fosfat yang tinggi sebesar 4180,33 mg/l, yang mana sebelum dibuang ke lingkungan harus disisihkan atau *recovery* agar tidak terjadi eutrofikasi (Ikhlas, 2017; Iswarani, 2018; de Bashan dan Bashan, 2004). Metode yang tengah dikembangkan untuk penyisihan maupun *recovery* fosfat adalah memanfaatkan kemampuan fosfat untuk membentuk kristal dengan penambahan reaktan (Hirawasa dan Toya, 1990). Menurut Gunawan *et al.* (2010), fosfat membentuk kristal *hydroxyapatite* (HAP) dengan penambahan kalsium (Ca). HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) adalah fase paling stabil dari presipitat kalsium fosfat dengan syarat aspek-aspek lain seperti kinetika reaksi perlu dipertimbangkan (Warmadewanthi *et al.*, 2012).

Menurut Dewi (2003), teknologi *recovery* fosfat yang telah lama berkembang adalah kristalisasi menggunakan *Fluidized Bed*, dimana larutan yang mengandung fosfat dan kalsium dialirkan dari dasar reaktor, sehingga terjadi fluidisasi dan pencampuran sempurna. Kondisi supersaturasi akan mengakibatkan terjadinya reaksi antara fosfat dengan ion Ca^{2+} menghasilkan kristal kalsium fosfat. Efisiensi *recovery* fosfat menggunakan *Fluidized Bed* mencapai 76,5%. Pembentukan

kalsium fosfat diperlukan *seed material* yang berfungsi sebagai tempat penumbuhan kristal. Kelebihan kristalisasi dengan *Fluidized bed* salah satunya tidak menghasilkan produk samping berupa lumpur (de Bashan dan Bashan, 2004). Faktor-faktor pembentukan kristal pada *Fluidized Bed* dipengaruhi oleh Ph, supersaturasi, rasio molar, *seed material*, beban hidrolis reaktor, kecepatan aliran influen dan ion pengotor (Dorozhkin,2010; Giesen,1999; Tang dan Ma, 2016; Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Teknologi lain dijumpai pada penelitian terdahulu oleh Su'udi (2015) menggunakan proses presipitasi kimia yang memanfaatkan limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik dengan efisiensi *recovery* fosfat mencapai 99%. Rasio molar $[Ca^{2+}] : [PO_4]$ yang digunakan ialah 2 : 1 pada Ph 8 hingga 8,5. Berdasarkan penelitian Dorozhin (2010), *hydroxyapatite* akan terbentuk pada rasio $[Ca^{2+}] : [PO_4]$ sebesar 1,67 : 1 pada pH 9,5-12.

Penelitian terdahulu terkait *recovery* fosfat yang memanfaatkan limbah *gypsum* dilakukan dengan reaktor *batch*, maka perlu dilakukan penelitian lanjutan menggunakan sistem kontinu. Berdasarkan uraian diatas, maka tujuan umum dari penelitian ini mengkaji *seed material* efektif dan kecepatan aliran optimum dalam pembentukan kalsium fosfat serta menganalisis morfologi, struktur dan komposisi kristal kalsium fosfat.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, dapat dirumuskan masalah penelitian ini sebagai berikut:

1. Bagaimana efektifitas *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* sebagai *seed material* dalam *recovery* fosfat menggunakan reaktor *Fluidized Bed*?
2. Berapakah kecepatan aliran optimum dalam *recovery* fosfat menggunakan reaktor *Fluidized Bed*?
3. Bagaimana morfologi, komposisi dan struktur kalsium fosfat yang dihasilkan pada penggunaan *seed material* efektif dan kecepatan optimum menggunakan reaktor *Fluidized Bed*?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah yang diuraikan sebelumnya, maka tujuan yang ingin dicapai dari penelitian ini adalah:

1. Menentukan efektifitas *seed material* dari *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* dalam *recovery* fosfat menggunakan reaktor *Fluidized Bed*.
2. Menentukan kecepatan aliran optimum dalam *recovery* fosfat menggunakan reaktor *Fluidized Bed*.
3. Menentukan morfologi, komposisi dan struktur kalsium fosfat pada penggunaan *seed material* efektif dan kecepatan optimum menggunakan reaktor *Fluidized Bed*.

1.4 Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dari penelitian ini adalah dapat dijadikan rekomendasi untuk PT Petrokimia Gresik tentang pengolahan dan *recovery* fosfat limbah cairnya dengan memanfaatkan limbah *gypsum* membentuk kalsium fosfat.

1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup memiliki tujuan untuk membatasi masalah yang akan dibahas pada penelitian ini. Ruang lingkup yang akan digunakan pada penelitian ini meliputi:

1. Penelitian ini dilakukan pada skala laboratorium dengan menggunakan reaktor *Fluidized bed* dengan tiga kompartemen.
2. Sampel limbah yang diuji bersumber dari limbah cair PT Petrokimia Gresik yang diambil pada dari inlet *Unit Equalizer* (Poin L).
3. Sumber kalsium yang merupakan salah satu variabel penelitian ini antara lain limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik, *gypsum* komersil dan CaCl_2 .
4. *Seed material* yang digunakan berasal dari *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik.
5. Rasio molar $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{PO}_4]$ yang digunakan berdasarkan stoikiometri *hydroxyapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) sebesar 1,67 : 1.
6. pH air limbah yang digunakan ialah $8,5 \pm 0,2$.
7. Variabel yang digunakan terdiri atas:
 - a. *Seed Material*

- b. Kecepatan aliran influen
8. Parameter utama yang diukur dalam penelitian ini adalah karakteristik *seed material*, kecepatan aliran influen, karakteristik influen dan efluen (pH, residu TSS, COD, Konsentrasi Kalsium, Fosfat dan Fluor), kualitas dan kuantitas kalsium fosfat.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Cair PT Petrokimia Gresik

PT Petrokimia Gresik merupakan industri pupuk terbesar di Indonesia yang menghasilkan limbah dalam proses produksinya. Salah satu limbah yang dihasilkan ialah limbah cair. Apabila tidak diinventarisasikan dan dikelola dengan baik dapat menimbulkan dampak lingkungan (Pratama, 2015). Menurut Kusmayanti dan Vebriane (2014), komponen utama limbah cair PT Petrokimia Gresik adalah Nitrogen (N), Fluor (F), Fosfat (P) dan Partikel Padat (*Gypsum*). Unsur P dan N menyebabkan eutrofikasi apabila masuk ke badan air. Eutrofikasi adalah pengkayaan perairan oleh unsur hara, khususnya nitrogen dan fosfor sehingga menakibatkan pertumbuhan tidak terkontrol dari tumbuhan air (Soeprbowati dan Suedy, 2010). Menurut Talahatu (2014), beberapa dampak negatif akibat eutrofikasi antara lain munculnya bau dan rasa, penurunan kadar oksigen terlarut pada malam hari, penetrasi cahaya dalam air berkurang, kematian ikan dan efek keracunan terhadap hewan dan manusia.

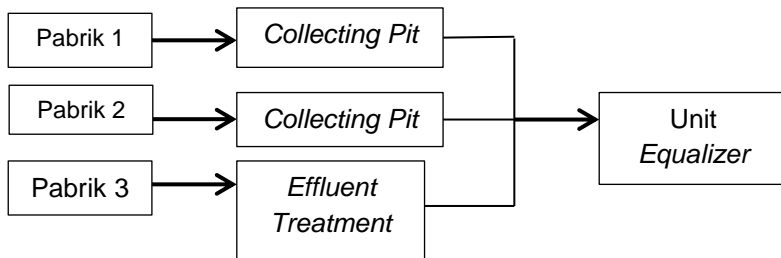
Berdasarkan Ayu dan Suci (2017), PT Petrokimia memiliki tiga Unit Pabrik Produksi. Unit Pabrik I mayoritas kandungan air limbahnya ialah ammonium, sedangkan Unit Pabrik II mayoritas kandungan air limbahnya ialah fosfat dan fluor. Keduanya memiliki unit pengolahan *Collecting Pit* sebagai unit pengumpul limbah cair yang selanjutnya dipompakan menuju unit pabrik untuk digunakan kembali dan Unit *Equalizer* untuk pengolahan lebih lanjut. Unit Pabrik III dengan mayoritas kandungan air limbahnya ialah fosfat dan fluor, memiliki unit pengolahan *Effluent Treatment* yang memiliki pengolahan lebih kompleks. Unit *Effluent Treatment* memiliki 3 tahap pengolahan yaitu *pre-treatment* (penampungan), *primary treatment* dan *secondary treatment* (fisik-kimawi), kemudian seluruh limbah akan dikumpulkan di Unit *Equalizer*. Unit *Equalizer* merupakan unit pengolahan lanjut yang terdiri dari *open ditch*, injeksi kapur, dan bak pengendap (Pratama, 2015). Bagan proses pengolahan air limbah PT Petrokimia Gresik dapat dilihat pada Gambar 2.1.

Berdasarkan Fitria (2011), sumber limbah cair di *Effluent Treatment* berasal dari Pabrik III, yaitu :

1. Air limbah dari unit Alumunium Fluorida (AlF_3) yang mempunyai kandungan PO_4 50 ppm dan Fluor 1625 ppm.
2. Air limbah dari unit Asam Fosfat (H_3PO_4) yang merupakan air dari proses produksi asam fosfat yang berlebih (*overflow*).
3. Air limbah dari unit Cement Retarder (CR) pada proses purifikasi yang mempunyai kandungan PO_4 467 ppm dan Fluor 3523 ppm.

Sedangkan sumber air limbah pada unit *Advanced Treatment*, yaitu:

1. Limbah cair dari pabrik I, yang sebagian berasal dari air boiler karena bahan baku yang digunakan di pabrik I sebagian besar dari gas.
2. Limbah cair dari pabrik II, yang berasal dari proses produksi di pabrik II seperti air dari proses pembuatan SP-36, phonska dan ZK.
3. Limbah cair dari pabrik III, yang berasal dari unit *Effluent Treatment*.



Gambar 2. 1 Proses Pengolahan Air Limbah PT Petrokimia Gresik
Sumber : Ayu dan Suci, 2017

Pengolahan Unit *Equalizer* memiliki titik inlet bernama poin L. Poin L menerima limbah dari Unit Produksi I, II, dan III. Efluen dari Unit *Equalizer* akan berujung pada kolam indikator sebelum dibuang ke laut. Indikator pada kolam ini adalah tumbuhan mangrove, karena mangrove lebih peka terhadap adanya pencemaran air dibandingkan dengan indikator lainnya. Karakteristik air limbah pada poin L dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Karakteristik Air Limbah Poin L PT Petrokimia Gresik

Parameter	Satuan	Nilai
COD	mg/L	670,00
Amonium	mg/L	12282,60
Fosfat	mg/L	4180,33
Fluorida	mg/L	941,97
Kalsium	mg/L	0,068
Magnesium	mg/L	0,12
Silika	mg/L	0,83
Aluminium	mg/L	1,15
Sulfat	mg/L	8858,05
Alkalinitas (HCO ₃ CaCO ₃)	mg/L	5290,00
DO	mg/L	0,00
Ph		8,60

Sumber : Iswarani,2018

Dalam pengolahan limbah cair, PT Petrokimia Gresik memiliki baku mutu internal untuk semua parameter. Baku mutu internal dibuat lebih ketat dari Permen LH No. 5 Tahun 2015 tentang baku mutu air limbah, agar efluen yang dihasilkan memenuhi kedua baku mutu yang ada dan tidak mencemari saat dibuang ke laut (Ayu dan Suci, 2017). Baku mutu internal PT Petrokimia Gresik dapat dilihat pada Tabel 2.2:

Tabel 2. 2 Standar baku mutu internal PT Petrokimia Gresik

Parameter	Beban Pencemar Maksimum (kg/ton Produk)
COD	2,0
TSS	1,5
Minyak dan Lemak	0,1
Amonium Total	2,0
TKN	3,0
Fluor	1,5
Ph	5-9

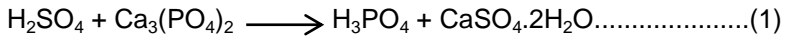
Sumber : Ayu dan Suci,2017

2.2 Limbah *Gypsum* PT Petrokimia Gresik

Menurut Su'udi (2015), *Gypsum* adalah salah satu contoh mineral dengan kadar kalsium yang mendominasi pada mineralnya. *Gypsum* yang paling umum ditemukan adalah jenis hidrat kalsium sulfat dengan rumus kimia CaSO₄.2H₂O. *Gypsum*

adalah salah satu dari beberapa mineral yang teruapkan. Contoh lain dari mineral-mineral tersebut adalah karbonat, borat, nitrat dan sulfat.

Berdasarkan Nugraha (2014), Pabrik Asam Fosfat (100% P₂O₅) dengan kapasitas 171.450 ton/tahun yang digunakan untuk pembuatan pupuk TSP/SP-36 serta produk samping gypsum untuk bahan baku *Unit Cement Retarder* serta pupuk ZA II dan asam Fluosilikat (H₂SiF₆) untuk bahan baku Unit Aluminium Fluorida. Pabrik Asam Fosfat dengan bahan baku batuan *phosphate* (PR) dan asam sulfat menghasilkan *phosphogypsum*, dengan reaksi sebagai berikut:



Menurut Fitria (2011), limbah *gypsum* kemudian masuk ke *Unit Cement Retarder* yang akan dimurnikan. Beberapa pengotor akan dihilangkan dari *phosphogypsum* menjadi *purified gypsum* dengan komposisi yang hampir sama dengan *gypsum* (CaSO₄) yang ada di alam atau *gypsum* komersil. Kandungan *gypsum* tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Hasil Analisis EDX Persen Berat Kandungan Limbah *Gypsum* PT Petrokimia Gresik

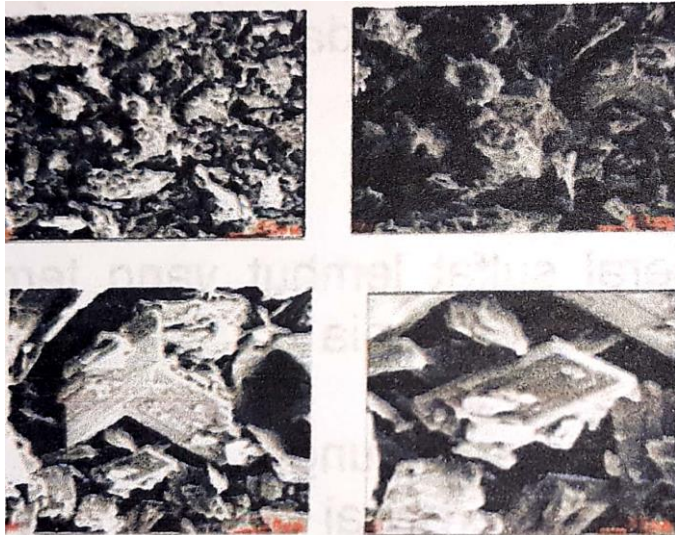
Element	Wt%
C	07,60
O	38,84
Al	00,45
Si	01,07
S	22,93
Ca	29,10

Sumber: Su'udi, 2015

Hasil EDX menerangkan bahwa kandungan kalsium dalam *gypsum* hanya 29,10%. Nilai tersebut termasuk kecil dibandingkan dengan *gypsum* yang dijual dipasaran dikarenakan *gypsum* yang dijual dipasaran telah dipreparasi sedemikian rupa hingga kandungan kalsiumnya meningkat (Su'udi, 2015).

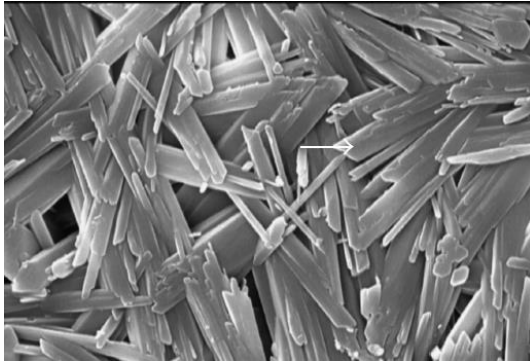
Menurut Su'udi (2015) hasil EDX menunjukkan bahwa limbah *gypsum* dapat digunakan sebagai agen presipitasi karena

mengandung kalsium yang relatif tinggi. Berdasarkan analisis, jumlah konsentrasi kalsium yang harus ditambahkan untuk kristalisasi fosfat, diidentifikasi dengan variasi rasio molar $[Ca^{2+}]$: $[PO_4^{3-}]$ dan variasi pH. Berdasarkan Gambar 2.2 dapat diketahui morfologi limbah *gypsum* berbentuk kubus yang runcing tiap sudutnya. Bagian permukaan kristal rata, namun beberapa terdapat pengotor yang menempel dipermukaan.



Gambar 2. 2 Hasil SEM Limbah Gypsum PT Petrokimia Gresik
Sumber : Su'udi, 2015

Gambar 2.3 merupakan hasil SEM gypsum murni (komersial) dengan perbesaran 4500 kali, yang memiliki bentuk lebih beraturan daripada limbah gypsum. Gypsum murni memiliki bentuk batang pipih memanjang dengan lebar yang lebih kecil dibandingkan dengan limbah gypsum. Permukaan dari kristal rata dan tidak ada pengotor yang menempel (Pouria *et al.*, 2012).



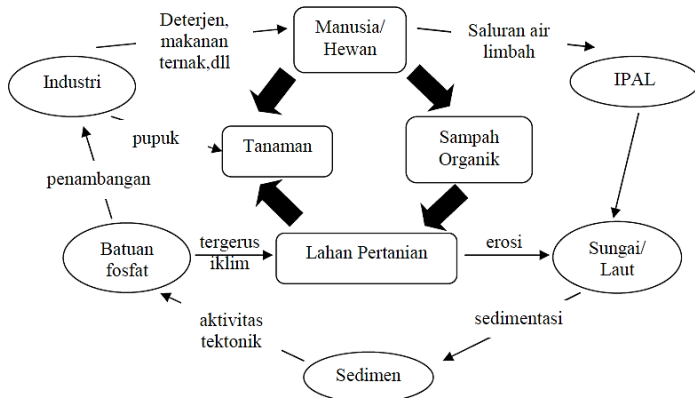
Gambar 2. 3 Hasil SEM *Gypsum* Murni
Sumber: Pouria *et al.*, 2012

Menurut de Luna (2017), pada penelitiannya tentang *recovery* sulfat dan kristalisasi *gypsum* dengan *fluidized bed*, variasi *seed material* yang digunakan adalah *gypsum* sintetis yang dibuat dengan perbandingan konsentrasi $[Ca]:[SO_4]$ yang telah ditentukan, silika dan hasil kristalisasi *gypsum*. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan dalam penyisihan sulfat pada limbah sintetis yang digunakan antara penggunaan *seed* berupa produk kristal *gypsum* sebesar 76% dan penggunaan *gypsum* sintetis sebesar 75%. Selain itu juga tidak ada perbedaan *recovery* sulfat yang signifikan antara *seed* kristal *gypsum* dan pasir silika.

Fu *et al.* (2018) menyatakan pada penelitiannya yang bertujuan bertujuan untuk mengetahui pengaruh ukuran partikel pada transformasi kinetika gas buang desulfurisasi *gypsum* menjadi kalsium sulfat. Penelitian ini menggunakan tiga kelompok *gypsum* dari gas buang desulfurisasi menggunakan ayakan saringan persegi yang berbeda yaitu: 300-380 mesh, 400-425 mesh, <450 mesh. Digunakan pula sampel *gypsum* sintetis yang dikelompokkan menjadi 3 yaitu: 180-200 mesh, 280-300 mesh, <425 mesh. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa kinetika pembentukan kalsium sulfat yang cepat ketika menggunakan sampel *gypsum* dengan ukuran yang lebih kecil sebesar 180-200 mesh. Waktu induksi pendek karena luas permukaan spesifik relatif lebih besar dan lebih banyak pembentukan nukleasi oleh kristal *gypsum* yang lebih kecil.

2.3 Teknologi Recovery Fosfat

Fosfat adalah senyawa yang sangat dibutuhkan dan tidak tergantikan karena memiliki peranan yang sangat penting bagi pertumbuhan tanaman, serta pembentukan DNA dan manusia. Gambar 2.4 menunjukkan siklus fosfat yang terjadi di alam, yaitu dibagi menjadi 2 bagian, siklus fosfat organik dan anorganik. Siklus fosfat organik membutuhkan waktu beberapa minggu hingga satu tahun. Siklus ini mendeskripsikan proses yang terjadi pada rantai makanan yang dimulai dari penyerapan fosfat dari dalam tanah oleh tanaman dan diakhiri dengan penyerapan fosfat kembali ke tanah dari buangan manusia/hewan. Berbeda dengan siklus organik, siklus fosfat anorganik (seperti dari buangan pupuk, deterjen, dll) sangat kompleks dan membutuhkan waktu hingga jutaan tahun.

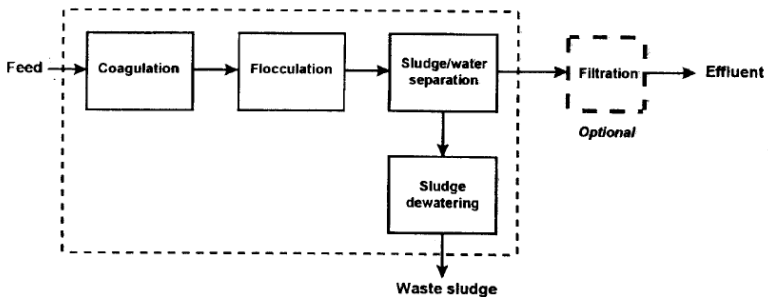


Gambar 2. 4 Siklus Fosfat Organik dan Anorganik

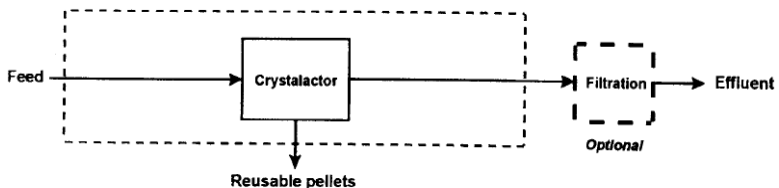
Sumber: Cornel dan Schaum, 2009

Meningkatnya jumlah industri dan penduduk kota mengakibatkan tingginya air limbah yang dihasilkan dengan fosfat yang tinggi. Secara umum, teknik penyisihan fosfat konvensional diterapkan untuk pengolahan air limbah. Proses konvensional ini didasarkan pada presipitasi fosfat dengan kalsium, *iron salt* atau fiksasi dalam lumpur aktif. Kekurangan dari proses ini adalah menghasilkan lumpur dalam jumlah besar (Giesen,1999). Diagram alir pengolahan air limbah secara konvensional dapat dilihat pada Gambar 2.5.

Alternatif penyisihan fosfat dengan *advanced technology* adalah kristalisasi yang proses pembentukannya menggunakan reaktor fluidized bed. Proses ini menghasilkan butir kristal fosfat dengan kemurnian tinggi yang dapat digunakan kembali, salah satunya dapat digunakan sebagai *fertilizer*. Kristalisasi fosfat dapat berupa pembentukan kalsium fosfat, magnesium fosfat, magnesium amonium fosfat (MAP) dan potassium magnesium fosfat (Giesen,1999). Reaktor *Fluidized Bed* mampu *recovery* fosfat melalui pembentukan *Struvite* hingga 80-95% (Koch *et al.*,2009;Ueno dan Fuji,2001). Sedangkan menurut Dewi (2003), reaktor tersebut mampu *recovery* fosfat melalui pembentukan kristalisasi kalsium fosfat hingga 76,5%. Diagram alir pengolahan dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2. 5 Pengolahan Air Limbah Dalam Penyisihan Fosfat Secara Konvensional
Sumber: Giesen, 1999



Gambar 2. 6 Pengolahan Air Limbah Dalam Penyisihan Fosfat dengan Kristalisasi
Sumber: Giesen, 1999

Berikut adalah perbandingan teknologi *recovery* fosfat yang telah dikembangkan.

Tabel 2. 4 Perbandingan Teknologi *Recovery* Fosfat

Teknologi / Metode	Hasil	Keunggulan	Kekurangan	Referensi
1. Presipitasi kimia	Lumpur Kimiawi	<ul style="list-style-type: none"> • Penyisihan fosfat berkisar 70-95%. • Penyisihan dapat dilakukan pada unit pengolahan primer, sekunder atau tersier. • Biaya relatif murah. 	<ul style="list-style-type: none"> • Produksi lumpur cukup besar, memakan biaya yang besar untuk pengolahan dan pengelolaan lumpur. • Adanya potensi peningkatan amonium pada effluen air limbah akibat penambahan koagulan. • Adanya garam logam berpotensi menimbulkan korosif pada unit pengolahan. 	(Ronteltap, 2009)
2. Penyisihan fosfat secara biologis	Lumpur biologis	<ul style="list-style-type: none"> • Lumpur yang dihasilkan lebih 	<ul style="list-style-type: none"> • Perlu penambahan tahap pengolahan 	(Ronteltap, 2009)

Teknologi / Metode	Hasil	Keunggulan	Kekurangan	Referensi
<i>Enhanced Biological Phosphate Removal (EPBR)</i>		<p>sedikit dibandingkan dengan proses presipitasi kimia.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Jika proses EPBR berjalan dengan sukses, air limbah akan bebas dari kandungan fosfat. 	<p>an aerobic untuk memfasilitasi <i>Phosphate Accumulating Organism</i> (PAO).</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pada saat penanganan lumpur, ada kemungkinan fosfat kembali terlepas ke lingkungan. 	
3. Kristalisasi	Kalsium fosfat, <i>Slurry</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Fosfat dapat disisihkan dari air limbah sekaligus dapat digunakan kembali untuk bahan baku industri fosfat ataupun untuk pupuk pertanian • Penyisihan 	<ul style="list-style-type: none"> • Proses presipitasi tergantung pH, temperatur, konsentrasi (perbandingan Mol), kecepatan pengadukan, alkalinitas, dan adanya ion-ion <i>precursor</i> dalam air limbah. 	(Cornel dan Schaum, 2009) (Ronteltap, 2009)

Teknologi / Metode	Hasil	Keunggulan	Kekurangan	Referensi
		an fosfat dapat berkisar antara 80-90%.		
4. Pertukaran Ion	<i>Struvite, Phosphate Slurry</i>	Penyisihan fosfat sangat tinggi, <i>struvite</i> yang dihasilkan mempunyai potensi daur ulang yang tinggi sebagai pupuk.	Memerlukan bahan kimia, teknologinya lebih kompleks.	(Morse <i>et al.</i> , 1998)
5. Adsorpsi	Kalsium fosfat	Berpotensi untuk <i>recovery</i> fosfat. Bahan kimia yang digunakan sedikit.	Persentase penyisihan fosfat tergantung pada kapasitas adsorbansi masing-masing jenis adsorbansi.	(Morse <i>et al.</i> , 1998) (Panasiuk, 2010)
6. Pengomposan anaerobik	<i>Struvite</i>	Berpotensi untuk <i>recovery</i> fosfat, termasuk teknologi sederhana dan mudah diaplikasikan.	Presipitat yang dihasilkan sedikit dan perlu preparasi pada sampah.	(Triyono, 2015)
7. Kristalisasi	<i>Tetracalcium phosphate, Monetite</i>	Berpotensi untuk <i>recovery</i> fosfat, teknologi	Terlalu banyak ion pengganggu sehingga meng-	(Anggrainy, 2015)

Teknologi / Metode	Hasil	Keunggulan	Kekurangan	Referensi
		relatif mudah dan biayanya murah.	aruhi produk Kristal.	
8. Elektrodialisis / Kristalisasi	Kalsium Fosfat	Efisiensi penyisihan fosfat relatif tinggi. Merupakan metode yang ramah lingkungan dan menghasilkan sumber daya yang bernilai dan berkelanjutan.	Membutuhkan biaya operasional dan perawatan relatif lebih mahal.	(Tran <i>et al.</i> , 2014)
9. Presipitasi kimia	<i>Calcium Fluoride</i>	Memungkinkan untuk memisahkan sulfat dalam tahap awal presipitasi, memungkinkan untuk menyishkan hampir semua fluor.	Masih menyisakan asam fosfat sekitar 40%, hanya dapat memisahkan sulfat pada tahap awal.	(Al – Harahsheh <i>et al.</i> , 2014)
10. Presipitasi mikrofiltrasi	HAP, FAP, CaF ₂	Efisiensi <i>removal</i> tinggi terhadap kekeruhan, fosfat dan fluor.	Hanya efektif terhadap pH basa.	(Lu dan Liu, 2010)

Sumber: Su'udi, 2015

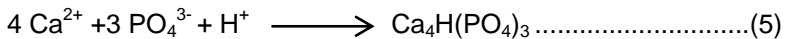
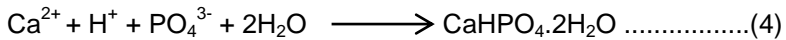
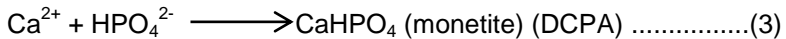
2.4 Kristalisasi Kalsium Fosfat

Fosfat dapat disisihkan dari air limbah sekaligus dapat digunakan kembali untuk bahan baku industri fosfat ataupun untuk pupuk pertanian dengan berbagai metode. Menurut Ikhlas (2017), salah satu upaya *recovery* fosfat dapat dilakukan presipitasi kimia yang terjadi pada tiga tahapan berbeda yaitu: nukleasi, pertumbuhan kristal atau kristalisasi dan flokulasi. Penyisihan fosfat dengan kristalisasi mencapai antara 80%-90% (Cornel dan Shaum, 2009). Proses presipitasi tergantung pH, temperatur, konsentrasi (Perbandingan Mol), kecepatan pengadukan, alkalinitas dan adanya ion-ion *precursor* dalam air limbah (Ronteltap,2009).

Reaksi presipitasi adalah proses penting dalam mengendalikan ketersediaan dan aktivitas fosfat dalam sistem lingkungan (Hu *et.al.*, 2005). Recovery fosfat dicapai dengan presipitasi langsung kalsium fosfat yang dikenal dengan *Hydroxyapatite* (HAP).

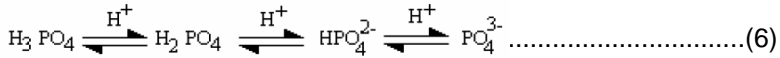


Mineral ini adalah bentuk yang paling stabil dari presipitasi kalsium fosfat berdasarkan pendekatan termodinamika (Jiang dan Graham,1998). Meskipun HAP adalah fase paling stabil dari presipitat kalsium fosfat, aspek-aspek lain seperti kinetika reaksi perlu dipertimbangkan. Berdasarkan Mustovo *et al.*, (2000) presipitat awal yang terbentuk adalah *brushite* ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (DCPD) atau *octacalcium phosphate* ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$) (OCP), yang secara perlahan berubah menjadi HAP. Beberapa reaksi kimia berbeda kalsium dan fosfat adalah

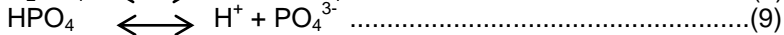


Proses didasarkan pada pengkristalan dari kalsium fosfat dengan pencampuran dari larutan fosfat (limbah) dengan reaktan (ion Ca^{2+}) dalam kondisi basa. Pada kondisi tersebut diperlukan untuk menjadikan arah reaksi bergeser ke kanan pada

kesetimbangan kimia, menjadikan kondisi supersaturasi seperti pada persamaan 6 sampai 9.

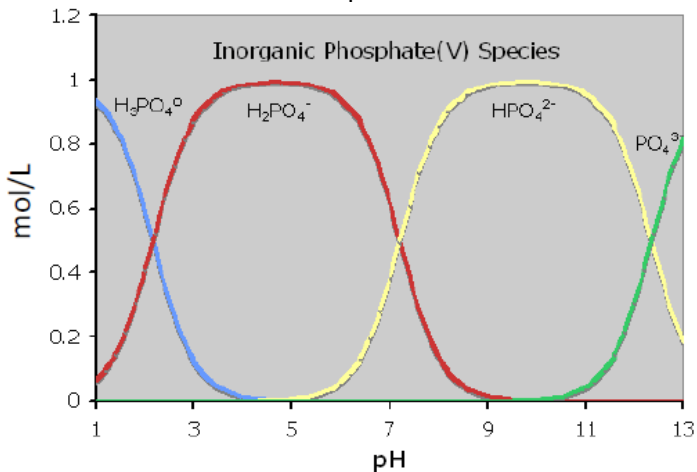


Reaksi kesetimbangannya adalah sebagai berikut:



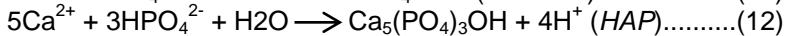
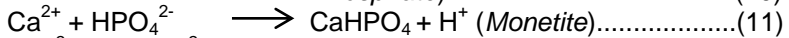
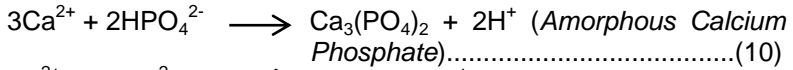
Persamaan bentuk beberapa spesies fosfat seperti di atas, akan membentuk jenis senyawa kalsium fosfat, dengan urutan formasi sebagai berikut: *Dicalcium Phosphate*, *Tricalcium Phosphate*, *Octacalcium Phosphate (OCP)* dan terakhir *Hydroxyapatite (HA)* (Battistoni *et al.*, 2001). Sumber kalsium yang dapat dibubuhkan antara lain kapur (CaO), Ca(OH)₂ dan kalsium klorida (CaCl₂). Untuk mengurangi jumlah lumpur yang dihasilkan, CaCl₂ merupakan pilihan yang lebih baik dari kapur (Huang dan Liu, 1999).

Spesies fosfat anorganik dalam air akan menentukan jenis-jenis presipitat yang akan terbentuk. Gambar 2.7 menunjukkan spesies fosfat berdasarkan nilai pH.

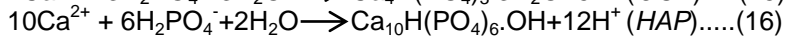
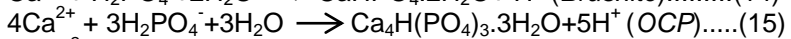
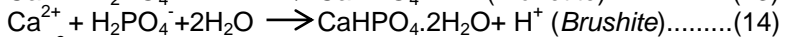


Gambar 2. 7 Spesies Fosfat Anorganik Berdasarkan Nilai pH
Sumber: Nieminen, 2010

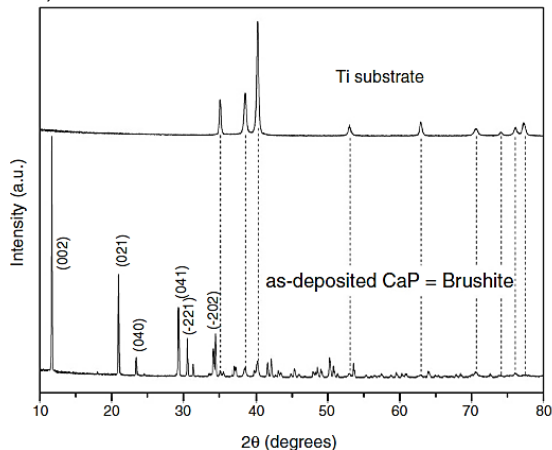
Menurut Anggrainy (2015), ketika ion Ca^{2+} bertemu dengan HPO_4^{2-} maka jenis kristal yang berpotensi terbentuk antara lain:



Disamping HPO_4^{2-} , beberapa spesies fosfat lain yang terbentuk pada pH 6-9 adalah H_2PO_4^- . Ketika jenis spesies ini ada pada air limbah, maka beberapa reaksi presipitasi yang mengikutinya antara lain:



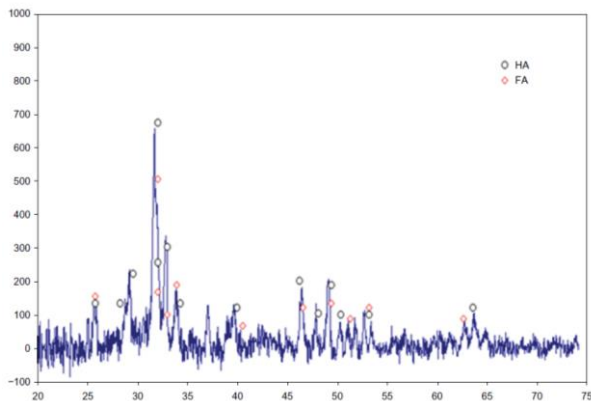
Berdasarkan penelitian Rocha *et al.* (2018) hasil XRD dari *dicalcium phosphate hydrate* atau *Brushite* ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) memiliki *pattern* seperti Gambar 2.8 terdapat *peak* pada 2θ (theta) 12° ; 21° ; 29° .



Gambar 2. 8 XRD CaP=Brushite

Sumber: Rocha *et al.*, 2018

Berbeda dengan *Brushite*, pola XRD kristal *Hydroxyapatite* memiliki *peak* pada kisaran 2θ (theta) 25° - 35° . Gambar 2.9 menyatakan *Fluorapatite* (FA) memiliki sudut pembacaan yang hampir mirip dengan *Hydroxyapatite* (HA), namun pembacaannya pada rentang sudut yang lebih lebar (Biazar, 2011).



Gambar 2. 9 XRD *Hydroxyapatite* dan *Fluorapatite*
Sumber : Biazar, 2011

Kalsium fosfat memiliki beberapa bentuk senyawa yang memiliki sifat tertentu (Dorozhkin,2010). Kalsium fosfat memiliki bentuk kristal seperti gelas yang memiliki sifat dasar yang identik, dapat dilihat pada Gambar 2.10 (Dorozhkina dan Dorozhkin, 2002). Tabel 2.5 memaparkan beberapa bentuk senyawa kalsium fosfat dan senyawanya.

Tabel 2. 5 Bentuk Senyawa Fosfat dan Karakteristiknya

Rasio Molar [Ca/P]	Senyawa	Formula	Log Ksp pada 25°C	Rentang Stabilitas pH dalam Cairan pada 25°C
0,5	<i>Monocalcium Phosphate Monohydrate</i> (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,14	0,0 – 2,0

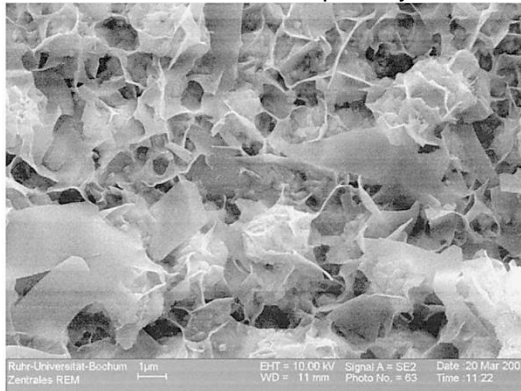
Rasio Molar [Ca/P]	Senyawa	Formula	Log Ksp pada 25 °C	Rentang Stabilitas pH dalam Cairan pada 25 °C
0,5	<i>Monocalcium Phosphate Anhydrous</i> (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1,14	
1,0	<i>Dicalcium Phosphate Dihydrate</i> (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,59	2,0 – 6,0
1,0	<i>Dicalcium Phosphate Anhydrous</i> (DCPA), <i>mineral monetite</i>	CaHPO_4	6,9	
1,33	<i>Octacalcium Phosphate</i>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2 \cdot (\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96,6	5,5 – 7,0
1,5	α - <i>Tricalcium Phosphate</i> (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25,5	
1,5	β - <i>Tricalcium Phosphate</i> (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28,9	
1,0-2,2	<i>Amorphous Calcium Phosphate</i> (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n=3-4,5; 15-20%.H ₂ O	[b]	5-12
1,5-1,67	<i>Calcium-deficient Hydroxyapatite</i> (CDHA) ^e	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ (0<x<1)	~ 85	6.5 – 9.5
1,67	<i>Hydroxyapatite</i> (HA, Hap or OHAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$	116,8	9.5 – 12
1,67	<i>Fluorapatite</i> (FA or Fap)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120	7 – 12
1,67	<i>Oxyapatite</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	~ 69	

Rasio Molar [Ca/P]	Senyawa	Formula	Log Ksp pada 25 °C	Rentang Stabilitas pH dalam Cairan pada 25 °C
	(OA or Oap)			
2,0	<i>Tetracalcium Phosphate</i> (TTCP atau TetCP) <i>mineral hilgenstockite</i>	$Ca_4(PO_4)_2O$	38-44	

Sumber: Dorozhkin, 2010

Keterangan:

- Senyawa ini tidak dapat terendapkan dari larutan
- Tidak dapat diukur secara tepat. Namun, ditemukan nilai berikut: 25.7 ± 0.1 (Ph = 7.4), $29,9 \pm 0.1$ (Ph = 6.00), 32.7 ± 0.1 (Ph = 5.28). Perbandingan batas-batas pemutusan dalam penyangga asam: ACP >> α -TCP >> β -TCP >> CDHA >> HA > FA
- Stabil pada suhu diatas 100° C
- Selalu metastabil
- Terkadang, disebut 'precipitated HA (PHA)'
- Keberadaan dari OA masih dipertanyakan.

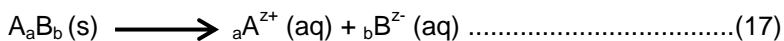


Gambar 2. 10 Hasil Uji SEM-EDX Presipitat Kalsium Fosfat
Sumber: Dorozhkina dan Dorozhkin, 2002

Keuntungan pendekatan kristalisasi *hydroxyapatite* dengan *Fluidized bed* meliputi; tidak adanya pengendapan yang terjadi, peningkatan volume lumpur bisa dihindari, produk dapat dikeringkan dengan mudah, produk dapat berpotensi sebagai pupuk fosfor karena kandungan fosfornya sebanding dengan batuan fosfat. Selain itu mempertimbangkan bahwa *hydroxyapatite* dapat menyediakan kebutuhan fosfat untuk tanaman, dengan kandungan fosfat yang tinggi diharapkan berfungsi sebagai pupuk. Fungsi lainnya yaitu dapat digunakan sebagai bahan baku industri pupuk (de Bashan dan Bashan, 2004; Song *et al.*, 2001).

Bentuk kalsium fosfat lainnya seperti *Dicalcium Phosphate* dapat digunakan sebagai pupuk dan juga bahan tambahan (*additive*) makanan ternak (Sarjianto, 2017). *Tricalcium Phosphate* bersifat tidak larut dalam air, sehingga perlu pengolahan agar menjadi bahan yang bermanfaat bagi tanaman seperti pupuk fosfat (Supriyo, 2010).

Terbentuknya endapan atau kristal jika konsentrasi masing-masing ion dalam larutan melebihi produk kelarutan, yang diwakili oleh Ksp. Persamaan umumnya dapat dilihat pada persamaan 17 dan 18:



$$K_{sp} = [A^{z^+}]^a [B^{z^-}]^b \dots\dots\dots(18)$$

Dimana $[A^{z^+}]$ dan $[B^{z^-}]$ adalah konsentrasi ion dalam larutan z^+ dan z^- adalah ion valensi. Nilai Ksp masing-masing bentuk kalsium fosfat dapat dilihat pada Tabel 2.5. Dalam penelitian de Luna (2017), yang membahas tentang kristalisasi kalsium sulfat diperlukan menentukan kondisi saturasi menghitung indeks saturasi yang dapat disesuaikan dengan tujuan ini yaitu kalsium fosfat. Persamaan saturasi dapat dilihat pada persamaan 19:

$$S = \frac{a_{Ca} \cdot a_{SO_4} \cdot a^2_{H_2O}}{K_{SP}} \approx \frac{c(Ca) \cdot c(SO_4)}{K_{SP}} \dots\dots\dots(19)$$

Keterangan:

S = rasio saturasi

a dan c = konstanta

Ksp = kelarutan produk kalsium sulfat

Kondisi supersaturasi yang rendah akan menghasilkan endapan yang berinti (nukleasi primer). Sementara kondisi supersaturasi yang tinggi menyebabkan nukleasi primer yang mengarah pada pembentukan banyak nukleasi, yang disebut partikel diskrit endapan. Partikel-partikel kecil tersebut tidak agregat dan tidak dapat disimpan dalam reaktor. Oleh karena itu, efluen menjadi keruh dan efisiensi proses lebih rendah.

2.5 Parameter *Design Reaktor Fluidized Bed*

Pada reaktor *fluidized bed* dengan percobaan tanpa *seed*, air limbah yang mengandung fosfat dan larutan CaCl_2 dialirkan dari dasar reaktor, sehingga terjadi fluidisasi dan pencampuran sempurna. Kondisi supersaturasi akan mengakibatkan terjadinya reaksi antara fosfat dengan ion Ca^{2+} menghasilkan kristal kalsium fosfat.

Sewaktu reaksi pembentukan Kristal kalsium fosfat percobaan menggunakan *seed material*, terjadi kontak dengan *seed material* yaitu limbah *gypsum*. *Seed material* berfungsi sebagai tempat penumbuhan kristal. Dengan menggunakan *seed material*, kondisi yang sesuai untuk kristalisasi tak harus supersaturasi, sehingga kemungkinan terjadinya kristalisasi lebih besar. Kristalisasi dapat terjadi dengan *primary nucleation* (pembentukan inti kristal dengan kondisi supersaturasi murni) atau *secondary nucleation* (nukleasi dengan *metastable* atau di bawah supersaturasi). Kemudian terjadilah proses pengkristalan pada permukaan limbah *gypsum* (Hirasawa dan Toya, 1990; Battistoni *et al.*, 2001).

Menurut Sahoo (2012), terdapat beberapa keunggulan dari reaktor *Fluidized Bed* yaitu: pengadukan partikel yang seragam, gradient temperatur yang seragam dan kemampuan untuk mengoperasikan reaktor dalam bentuk kontinu. Dalam proses desain suatu reaktor *Fluidized Bed* terdapat beberapa parameter yang harus diperhatikan, yaitu:

- a. Kecepatan Fluidisasi Minimum (U_{mf})

Berdasarkan Fogler dan Gurmet (2008), fluidisasi akan terjadi ketika kecepatan fluida yang melalui padatan, ialah sama dengan berat gravitasi padatan

dan gaya drag yang dimiliki partikel. Berikut merupakan rumus untuk menghitung kecepatan fluidisasi minimum:

$$U_{mf} = \frac{\psi dp^2}{150\mu} \times \eta \times \frac{\epsilon mf^3}{1-\epsilon mf} \dots\dots\dots(20)$$

Keterangan:

- U_{mf} = Kecepatan fluidisasi minimum (m/s)
- Ψ = Spheresitas / faktor bentuk
- dp = diameter partikel
- μ = Viskositas fluida kinematik (kg.m/s)
- g = Percepatan gravitasi (m/s²)
- ρ_b = Massa jenis bed (kg/m³)
- ρ_f = Massa jenis Fluida (kg/m³)
- ϵmf =Fraksi *void* saat fluidisasi minimum

Sebelum dapat menghitung kecepatan fluidisasi minimum, maka tahap sebelumnya ialah dengan menghitung ϵmf dengan menggunakan rumus berikut:

$$\epsilon mf = 0,586 \times \psi^{-0,72} \times \left(\frac{\mu^2}{\rho_f \times \eta \times dp^3}\right)^{0,029} \times \left(\frac{\rho_f}{\rho_b}\right)^{0,021} \dots\dots\dots(21)$$

$$\eta = g(\rho_b - \rho_f) \dots\dots\dots(22)$$

b. Kecepatan Fluidisasi Maksimum (ut)

Berdasarkan Fogler dan Gurmet (2008), kecepatan fluidisasi maksimum (U_t) terjadi ketika kecepatan fluida terlalu tinggi sehingga partikel akan mengikuti aliran fluida yang kemudian akan terbawa keluar dari *bed*. Titik ketika gaya keatas akan melampaui gaya gravitasi disebut kecepatan fluidisasi maksimum. Berikut merupakan rumus untuk menghitung U_t :

Ketika $Re < 0,4$ $U_t = \eta \times \frac{dp^2}{18\mu} \dots\dots\dots(23)$

Ketika $0,4 < Re < 500$ $U_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \frac{\eta^2}{\rho_f} \times \mu)^{1/3} \times dp \dots\dots\dots(24)$

c. Ekspansi *Bed*

Agar fluidisasi terjadi namun tidak mengakibatkan partikel *seed* terlempar keluar dari *bed*, maka reaktor Fluidized Bed harus dioperasikan dengan kecepatan aliran masuk (U) diantara U_{mf} dan U_t . Ketika tinggi reaktor telah ditentukan, maka massa *seed material* yang digunakan harus menyesuaikan, agar partikel tidak terlempar keluar dari reaktor. Berikut merupakan rumus massa *seed material* maksimum yang dapat digunakan, berdasarkan Fogler dan Gurmet (2008).

$$M = H \times A_c \times (1 - \varepsilon) \times \rho_b \dots\dots\dots(25)$$

Keterangan:

- M = Massa *Seed Material* Maksimum (kg)
- H = Tinggi reaktor (m)
- A_c = Luas penampang aliran (m^2)
- ε = Fraksi *void* saat kecepatan tertentu

Nilai ε bergantung pada kecepatan aliran masuk, berikut merupakan rumus menghitung ε pada nilai tertentu yang disadur dari Richardson dan Zaki (1954).

$$\varepsilon^n = \frac{U}{U_t} \dots\dots\dots(26)$$

Dengan nilai n sebagai berikut:

$$n = 4,65 \quad \text{ketika } Re_t < 0,2 \dots\dots\dots(27)$$

$$n = 4,4 \times Re_t^{-0,03} \quad \text{ketika } 0,2 < Re_t < 1 \dots\dots\dots(28)$$

$$n = 4,4 \times Re_t^{-0,03} \quad \text{ketika } 1 < Re_t < 500 \dots\dots\dots(29)$$

$$n = 2,4 \quad \text{ketika } 500 < Re_t \dots\dots\dots(30)$$

Re ialah bilangan Reynold, sementara huruf kecil t ialah saat kecepatan fluidisasi maksimum. Menurut Rahaman (2009), untuk menghitung Re_t dapat menggunakan rumus berikut:

$$Re_t = \frac{d_p \times \rho_f \times U_t}{\mu} \dots\dots\dots(31)$$

Keterangan:

- n = Konstanta
- U = Kecepatan aliran (m/s)
- U_t = Kecepatan aliran maksimum (m/s)

- Re_t = Bilangan reynold partikel saat kecepatan maksimum

d. Efisiensi Reaktor

Berdasarkan Aldaco (2007), efisiensi reaktor *Fluidized Bed* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.21 berikut:

$$Xr = \frac{Wf\ grains}{Wf\ bottom\ reactor} \dots\dots\dots(32)$$

Keterangan:

- Xr = Efisiensi Reaktor
- $Wf\ grains$ = Debit molar fluor yang menempel pada seed *material* (mol/menit)
- $Wf\ bottom\ reactor$ = Debit molar fluor yang masuk pada reaktor (mol/menit)

Dalam penelitian Aldaco (2007) dilakukan *recovery* fluor dengan menggunakan reaktor *Fluidized Bed* dan *seed material*. Hal tersebut sama dengan yang dilakukan pada penelitian ini, namun perbedaannya ialah zat yang akan *direcovery* ialah kalsium fosfat. Berdasarkan hal tersebut maka konstanta fluor dapat digantikan dengan kalsium fosfat.

2.6 Faktor yang Mempengaruhi Kristalisasi pada Reaktor *Fluidized Bed*

Efisiensi penyisihan fosfat pada reaktor *Fluidized Bed* tergantung pada pertumbuhan Kristal fosfat, sementara pertumbuhan kristal fosfat tergantung pada parameter sebagai berikut :

1. pH

Pertumbuhan inti kristal (nukleasi) didorong oleh supersaturasi. Supersaturasi tergantung pada konsentrasi fosfat terlarut pada influen. Konsentrasi fosfat terlarut dan macam senyawanya dipengaruhi oleh kondisi pH larutan. Pada kondisi pH tertentu, konsentrasi dari *orthophosphate* akan meningkat, dan terjadi kejenuhan

(supersaturasi) yang mendorong pertumbuhan nukleasi tersebut.

Kristalisasi kalsium fosfat sangat berpengaruh pada pH. Pada penelitian Dorozhkin (2010), kalsium fosfat akan berubah struktur senyawanya bergantung pada rasio molar $[Ca]:[PO_4]$ dan pH. *Hydroxyapatite* akan terbentuk pada rasio molar 1,67 : 1, pada pH 9,5-12. Namun dalam penelitian Su'udi (2015) menjelaskan bahwa *Hydroxyapatite* sudah terbentuk saat pH 8 hingga 8,5.

2. Supersaturasi

Tingkat supersaturasi merupakan salah satu faktor penting yang dibutuhkan dalam proses kristalisasi fosfat. Pada pH tetap, tingkat supersaturasi akan mempengaruhi waktu induksi dan tingkat pembentukan nukleus kristal fosfat. Dengan menentukan nilai indeks supersaturasi masing-masing produk kristal fosfat, maka akan dapat diketahui apakah akan terjadi pembentukan presipitat dalam larutan (Anggrainy, 2015).

Menurut Giesen (1999), pada pH tertentu dan reaktan konstan, derajat supersaturasi tergantung pada konsentrasi fosfat pada limbah. Kekuatan mekanik kristal berkurang dengan meningkatnya supersaturasi pada proses kristalisasi. Dalam prakteknya telah diamati bahwa nukleasi terjadi pada konsentrasi fosfat 25-125 mg/l fosfat. Konsentrasi ini diperoleh dalam reaktor dengan pemilihan rasio sirkulasi yang tepat, terlepas dari konsentrasi fosfat dalam air limbah.

3. Rasio Molar

Pembentukan *Hydroxyapatite* terjadi jika adanya kehadiran ion kalsium dan fosfat. Menurut Dorozhkin (2010), kalsium fosfat akan berubah struktur senyawanya bergantung pada rasio molar $[Ca]:[PO_4]$ dan pH. *Hydroxyapatite* akan terbentuk pada rasio molar 1,67 : 1. Dapat dilihat pada Tabel 2.5 bahwa tiap molar rasio dan pH yang berbeda akan terbentuk kalsium fosfat dengan struktur kimia yang berbeda.

4. Seed Material

Berdasarkan Tang dan Ma (2016), penggunaan *seed material* dapat meningkatkan efisiensi *recovery*

fosfat. Teknik *seeding* yang efektif digunakan ialah *one stage seeding*. *One stage seeding* ialah teknik *seeding* dengan 1x pemberian *seed*, langsung dan tidak bertahap. Dalam penelitian Rahaman (2008) pada kristalisasi *Struvite*, *seeding* dianggap dapat meningkatkan kristalisasi dengan menyediakan permukaan yang cukup untuk reaksi. Sehingga luas permukaan *seed* dapat mempengaruhi *recovery* fosfat. Penggunaan *seed material* pada reaktor *Fluidized Bed* dapat menurunkan waktu induksi secara signifikan. Waktu induksi ialah waktu yang dibutuhkan untuk membentuk kristal untuk pertama kali (Bachtiar, 2018 ; Tang dan Ma, 2016).

Penelitian Bachtiar (2018) mengenai kristalisasi *Struvite* menyatakan bahwa pada percobaan tanpa *seed material* menunjukkan penurunan kadar fosfat terjadi secara berkala, dengan waktu induksi yang relatif lama, hal tersebut dikarenakan Kristal *Struvite* akan terbentuk perlahan pada awalnya, untuk membentuk nukleasi Kristal, selanjutnya nukleasi tersebut akan berkembang hingga menjadi Kristal berukuran lebih besar. Pembentukan kristal *Struvite* diawal memberikan luas permukaan reaksi bagi kristal *Struvite* selanjutnya, sehingga *recovery* fosfat secara perlahan akan meningkat, hal ini disebut dengan metode *self seeding* (Zhi et al., 2018).

Berdasarkan Liu (2011), *seed material* dapat menurunkan waktu induksi dan waktu ekuilibrium secara signifikan, dan korelasi diantara konsentrasi reaktan dan waktu kristalisasi selama proses kristalisasi *Struvite*. *Seed material* yang digunakan harus memiliki karakteristik yaitu: inert, tahan terhadap alkalinitas tinggi dan memiliki kemampuan fluidisasi yang baik.

5. Kecepatan Aliran Influen

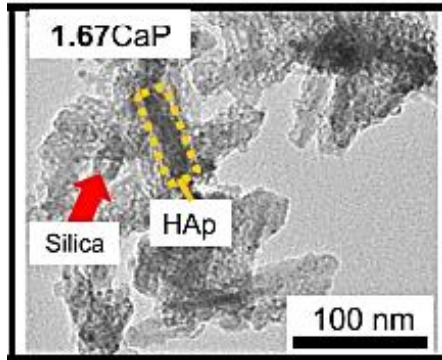
Beban hidrolis reaktor merupakan kecepatan cairan supernatan pada reaktor *fluidized bed*, dimana kecepatan tersebut harus dapat menimbulkan kondisi fluidisasi. Peningkatan beban hidrolis akan menghasilkan nukleasi sekunder. Dalam prakteknya hasil yang baik diperoleh

untuk kristalisasi fosfat dengan beban hidrolis 40-75 m/jam (Giesen,1999).

Menurut Tarrago (2016), kecepatan aliran berpengaruh pada waktu induksi, dimana waktu induksi akan menurun seiring pertambahan kecepatan aliran hingga kecepatan aliran optimum kemudian akan bertambah setelah melampaui kecepatan tersebut. Penurunan waktu induksi juga dapat disebabkan oleh peningkatan energi pengadukan dan turbulensi pada reaktor. Apabila kecepatan aliran terlampaui cepat, maka waktu detensi pada reaktor terlalu singkat, sehingga waktu induksi akan menurun pula (Bhuiyan, 2007).

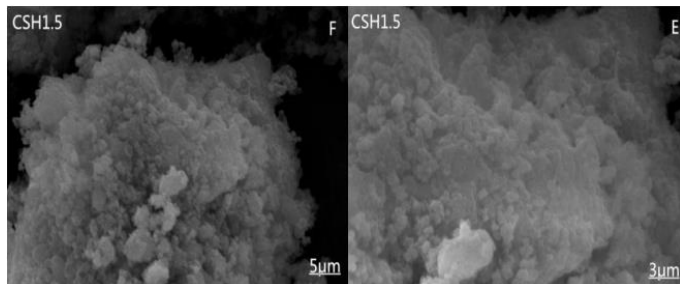
6. Ion Pengotor

Berdasarkan Fitriana dan Warmadewanthi (2016), kehadiran ion fluor pada air limbah dapat menyebabkan penurunan *recovery* amonium dan fosfat, sehingga diperlukan pengolahan pendahuluan untuk menurunkan kadar fluor pada air limbah. Menurut Warmadewanthi dan Liu (2009) pada penelitian presipitasi kalsium fluorida (CaF_2), menyatakan bahwa keberadaan fosfat memiliki efek signifikan pada presipitasi fluorida di bawah pH basa. Fosfat akan bersaing dengan fluorida untuk kalsium di bawah kisaran pH 8-9 dan residu fluorida dalam larutan meningkat secara signifikan pada $\text{pH} > 10$ karena pembentukan $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hu *et al* (2017) juga menyatakan bahwa kandungan ion fluor dalam air limbah dapat berkompetisi dengan ion amonium dan fosfat dalam berikatan dengan magnesium untuk membentuk MgF_2 , sehingga mengurangi kadar magnesium untuk pembentukan kristal *Struvite*. Ion pengotor lainnya ialah silika. Silika merupakan ion pengganggu juga pada pembentukan kristal *Hydroxyapatite* yang dapat mengurangi tingkat kemurnian kristal.



Gambar 2. 11 Pengaruh Silika pada Krisal *Hydroxyapatite*
 Sumber : Yamada *et al.*, 2018

Selain menjadi inhibitor pada kristal *hydroxyapatite*, silika dapat bersaing dengan fosfat untuk berikatan dengan ion Ca^{2+} membentuk *calcium silica hydrate*. Kondisi struktur seperti gel, *calcium silica hydrate* memiliki bentuk *amorphous* seperti membentuk gumpalan tipis pada permukaan kristal lain, dapat dilihat pada Gambar 2.8 (Wang *et al.*, 2019).



Gambar 2. 12 Hasil SEM *Calcium Silica Hydrate*
 Sumber: Wang *et al.*, 2019

2.7 Penelitian Terdahulu

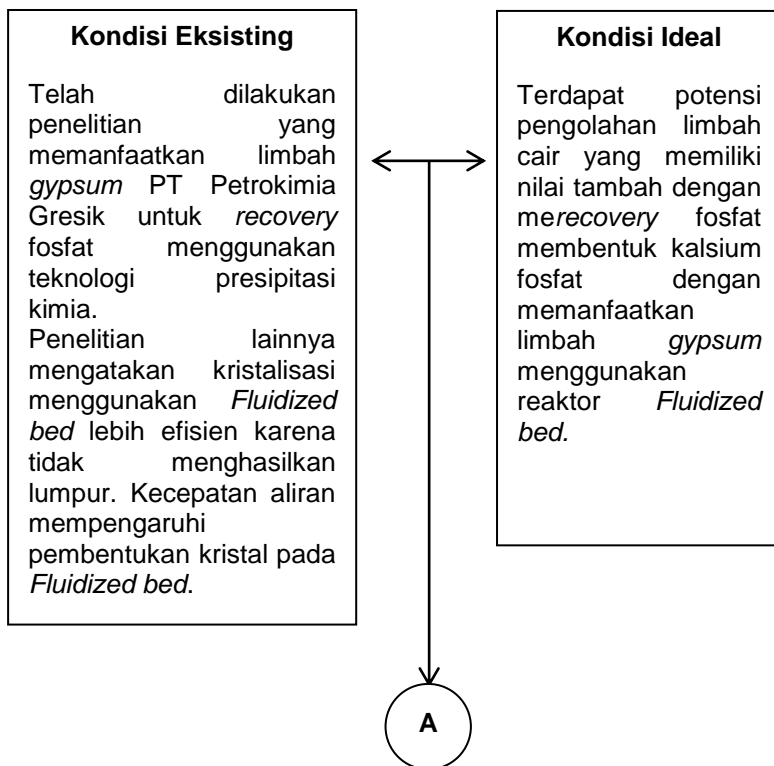
Terdapat beberapa penelitian terkait kristalisasi kalsium fosfat dan penggunaan reaktor *fluidized bed* yang telah dilaksanakan sebelumnya, yaitu:

1. Dewi (2003) dengan judul Penyisihan Fosfat Dengan Kristalisasi Dalam Reaktor Terfluidisasi Menggunakan Pasir Silika. Berdasarkan penelitian ini, proses kristalisasi kalsium terbentuk saat kondisi Ph optimum adalah 10, dengan persentase penyisihan fosfat 76,5%. Perbandingan molar yang memberikan nilai terbesar adalah 19/5 atau 1 : 3,8 dengan persentase penyisihan fosfat sebesar 72,11%.
2. Su'udi (2015) dengan judul Penyisihan Fosfat Dari Limbah Cair PT Petrokimia Gresik dengan Pemanfaatan Limbah Gypsum. Berdasarkan penelitian ini, penyisihan fosfat optimum yaitu pada Ph 8 hingga 8,5. Sedangkan rasio molar yang berperan pada presipitasi, didapatkan persentase penyisihan fosfat terbesar pada perbandingan 2 : 1.
3. Dorozhkin (2010), dengan judul *Amorphous Calcium (Ortho) Phosphates*. Berdasarkan penelitian ini, *Hydroxyapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) akan terbentuk pada rasio [Ca] : [P] sebesar 1,67 : 1 pada Ph 9,5-12.
4. Fu *et al.* (2018), dengan judul *Effect of Particle Size on The Transformation Kinetics of Flue Gas Desulfurization (FGD) Gypsum to α -calcium Sulfate Hemihydrate Under Hydrothermal Conditions*. Ukuran partikel gypsum yang efektif dalam pembentukan kalsium sulfat sebesar 180-200 mesh.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Kerangka Penelitian

Pembuatan kerangka penelitian memiliki tujuan agar penelitian berjalan sesuai dengan rencana dan dapat memenuhi tugas yang telah ditetapkan. Kerangka penelitian tugas akhir ini dapat dilihat pada Gambar 3.1.



A

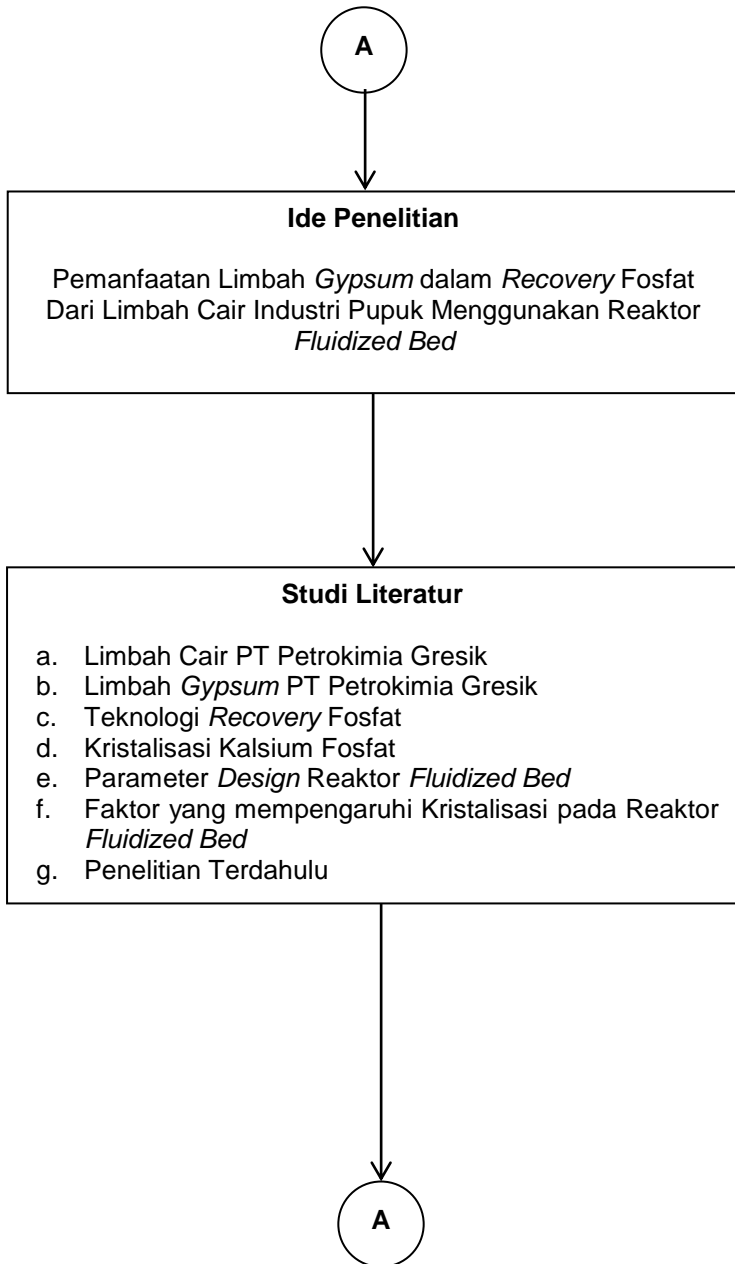
Rumusan Masalah

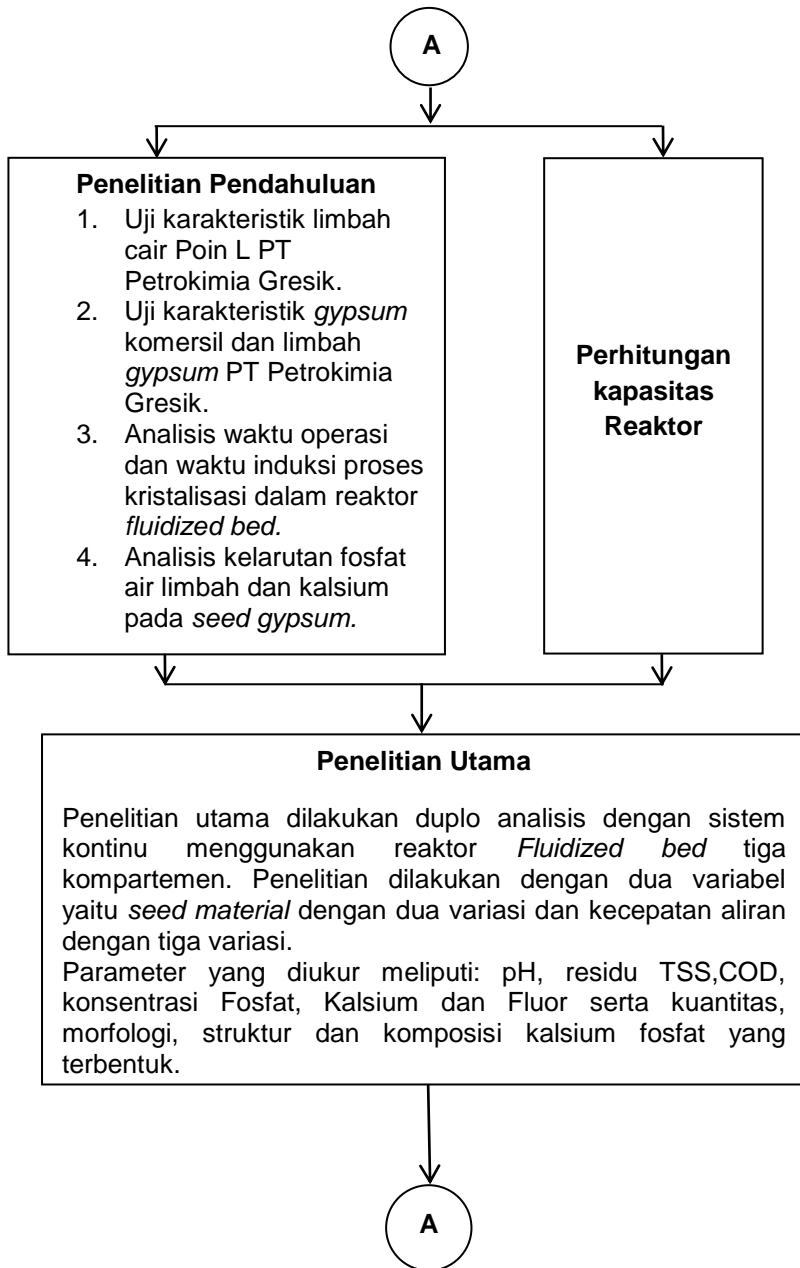
Kondisi optimum dalam pembentukan kalsium fosfat dengan menggunakan reaktor *Fluidized Bed*. Berdasarkan literatur terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi diantaranya *Seed Material* dan Kecepatan Aliran. Maka perlu diteliti macam *seed material* yang efektif serta kecepatan aliran optimum dalam pembentukan kalsium fosfat dengan memanfaatkan limbah *gypsum*.

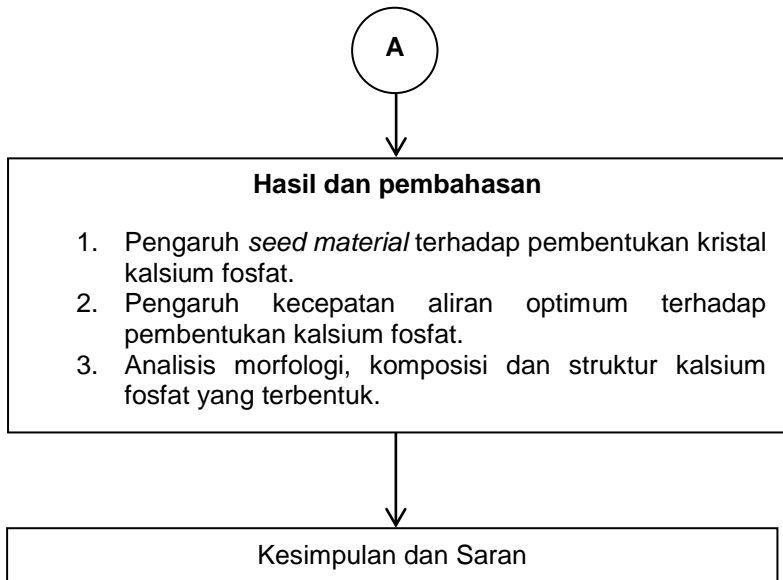
Tujuan Penelitian

1. Menentukan *seed material* efektif dalam pembentukan kalsium fosfat dengan menggunakan reaktor *Fluidized bed*.
2. Menentukan kecepatan optimum dalam pembentukan kalsium dengan menggunakan reaktor *Fluidized bed*.
3. Menentukan morfologi, komposisi dan struktur kalsium fosfat yang terbentuk pada penggunaan *seed material* efektif dan kecepatan optimum dengan menggunakan reaktor *Fluidized Bed*.

A







Gambar 3.1 Kerangka Penelitian

3.2 Ide Penelitian

Menurut Iswarani (2018), konsentrasi fosfat Limbah PT Petrokimia Gresik pada poin L sangat tinggi yaitu 4180,33 mg/L. Hal tersebut berpotensi menjadi penyebab eutrofikasi pada lingkungan perairan, sehingga konsentrasi fosfat yang ada pada air limbah tersebut harus diturunkan. Metode yang tengah dikembangkan dalam penyisihan maupun *recovery fosfat* yaitu dengan kristalisasi.

Pabrik Asam Fosfat PT Petrokimia Gresik menghasilkan limbah *gypsum* yang sangat melimpah sebesar 1.250.000 ton/tahun (Nugraha, 2014). Pemanfaatan limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik telah dilakukan sebelumnya dengan presipitasi kimia membentuk kalsium fosfat, namun metode ini memiliki kekurangan yaitu menghasilkan lumpur yang memerlukan pengolahan lanjutan (Su'udi, 2015). Salah satu teknologi *recovery fosfat* yang tidak menghasilkan residu atau lumpur adalah

kristalisasi dengan *Fluidized bed* (de Bashan dan Bashan, 2004). Menurut Dewi (2003), reaktor tersebut mampu *recovery* fosfat melalui pembentukan kristalisasi kalsium fosfat hingga 76,5%. Kalsium fosfat dapat dimanfaatkan kembali sebagai pupuk ataupun bahan baku pupuk.

3.3 Studi Literatur

Studi literatur bertujuan untuk menambah pemahaman terkait penelitian yang dilakukan dan menentukan variabel tetap yang akan digunakan pada penelitian ini. Studi literatur yang akan digunakan berupa jurnal penelitian, peraturan, *textbook*, disertai, *website*, laporan tugas akhir, laporan kerja praktek serta makalah dan seminar yang berkaitan dengan penelitian ini.

Literatur yang diperlukan ialah limbah cair PT Petrokimia Gresik, limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik, teknologi *recovery* fosfat, kristalisasi kalsium fosfat, parameter *design* reaktor *Fluidized Bed*, faktor yang mempengaruhi kristalisasi pada reaktor *Fluidized Bed* dan penelitian terdahulu.

3.4 Pelaksanaan Penelitian

Pelaksanaan penelitian ini terdiri dari beberapa tahap yang dijelaskan pada sub-bab dibawah ini.

3.4.1 Persiapan Alat dan Bahan

Persiapan alat dan bahan merupakan tahap pertama yang dilakukan. Berikut merupakan alat dan bahan yang digunakan pada penelitian ini.

a. Instrumen

Instrumen utama yang akan digunakan pada penelitian ini ialah sebagai berikut:

1. pH meter, alat ini digunakan untuk mengukur Ph dari limbah cair yang dihasilkan oleh PT Petrokimia Gresik.
2. *Spectroquant Nova 60A*, alat ini digunakan untuk menganalisis kandungan kalsium, fosfat, dan fluor pada air limbah sebelum dan sesudah pengolahan dengan menggunakan *Fluidized Bed*.

3. Neraca Analitik, alat ini digunakan untuk mengukur berat zat analisis dan berat kristal kalsium fosfat yang dihasilkan.
 4. *Furnace, oven, desikator, cawan porselen, cawan petridis dan vacuum pump*, alat ini digunakan untuk mengukur kadar TSS pada air limbah.
 5. *Buret, erlenmeyer COD, kondensor dan beaker glass*, alat ini digunakan untuk analisis COD.
 6. Reaktor *Fluidized Bed*, alat ini digunakan sebagai tempat reaksi utama kristalisasi kalsium fosfat dari air limbah PT Petrokimia Gresik. Pada penelitian ini digunakan *Fluidized bed* dengan tiga kompartemen.
 7. Mikropipet dan makropipet, alat ini digunakan untuk mengambil sampel dengan volume tertentu.
- b. Instrumen dari luar
1. Instrumen yang dibutuhkan dan berasal dari Laboratorium Departemen Teknik Mesin ITS ialah
 - *Scanning Electron Microscopy- Energy Diffraction X-Ray (SEM-EDX)(ZEISS EVO® MA 10)*. Alat ini digunakan untuk mengetahui karakteristik kristal kalsium fosfat melalui pengukuran morfologi, struktur kristal kalsium fosfat.
 - *X-Ray Diffraction (XRD) (Philips Xpert Powder Diffractometer)* digunakan untuk menganalisis karakteristik komposisi kristal yang terbentuk.
 2. Instrumen yang dibutuhkan dan berasal dari Laboratorium Departemen Teknik Sipil ITS ialah
 - Neraca analitik, alat ini digunakan untuk menganalisis berat *seed material* yang akan diuji karakteristiknya.
 - Ayakan, alat ini digunakan untuk menganalisis ukuran partikel *seed material*. Diameter ayakan yang digunakan adalah ukuran 180-200 mesh.
 3. Instrumen yang dibutuhkan dan berasal dari Laboratorium Intertek ialah
 - *LA-960 Lazer Diffraction*, alat ini digunakan untuk analisis *particle size distribution*.
- c. Bahan

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini ialah sebagai berikut:

1. Limbah cair PT Petrokimia Gresik
Limbah cair ini akan digunakan sebagai sumber fosfat dalam proses kristalisasi kalsium fosfat. Limbah cair ini diambil dari poin L PT Petrokimia Gresik.
2. *Seed Material*
Seed Material merupakan salah satu variabel yang digunakan pada penelitian ini. Bahan *seed material* yang akan digunakan ialah *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik yang telah diayak. Ukuran *seed* yang digunakan adalah 180-200 mesh.
3. Kalsium Klorida (CaCl_2)
Kalsium Klorida digunakan sebagai sumber kalsium dalam proses kristalisasi kalsium fosfat.
4. H_2SO_4 dan NaOH 1 N, zat ini digunakan untuk mengatur Ph air limbah sesuai dengan yang ditetapkan.
5. Aquades, yang digunakan sebagai pelarut/blanko dalam analisis karakteristik air limbah.
6. Reagen kit, yang digunakan sebagai reagen untuk analisis fosfat, kalsium dan fluor.
7. Kalsium Dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), kristal perak sulfat (Ag_2SO_4), asam sulfat (H_2SO_4), kristal merkuri sulfat (Hg_2SO_4), fero amonium sulfat dan fenantrolin fero sulfat, zat ini digunakan untuk analisis COD.
8. Kertas saring *whatman*, yang digunakan untuk analisis TSS.

3.4.2 Pengambilan Sampel

Sampel air limbah pada penelitian ini diambil di *Unit Equalizer* (inlet poin L) PT Petrokimia Gresik. Poin L adalah unit pengolahan akhir limbah PT Petrokimia Gresik yang terdiri atas bak ekualisasi dan kolam pengendapan serta diujungnya terdapat pintu air untuk membuang air limbah ke laut. Sampel diambil di inlet poin L. Hal yang melatarbelakangi pengambilan sampel di

inlet poin L adalah karakteristik air limbah di inlet poin L yaitu fosfat yang tinggi, sehingga sesuai untuk dimanfaatkan dalam *recovery* fosfat.

Hal-hal yang perlu diperhatikan dalam pengambilan sampel adalah lokasi, frekuensi, teknik yang digunakan dan pengawetan sampel. Titik pengambilan sampel sudah ditentukan oleh pihak PT Petrokimia Gresik. Sampel diambil menggunakan jerigen. Sampel yang diambil setiap kali pengambilan sampel adalah sebanyak 40 L yang akan dimasukkan dalam jerigen menggunakan teknik *composite sampling*. Teknik *composite sampling* adalah pengambilan campuran beberapa sampel yang diambil pada titik yang sama pada waktu yang berbeda. Berdasarkan Iswarani (2018), sampel akan diambil pada pagi (pukul 8.00), siang (pukul 11.00), dan sore (pukul 14.00) lalu hasilnya akan dikompositkan sehingga didapatkan 120 L sampel komposit. Gambar 3.2 menunjukkan gambar inlet poin L.

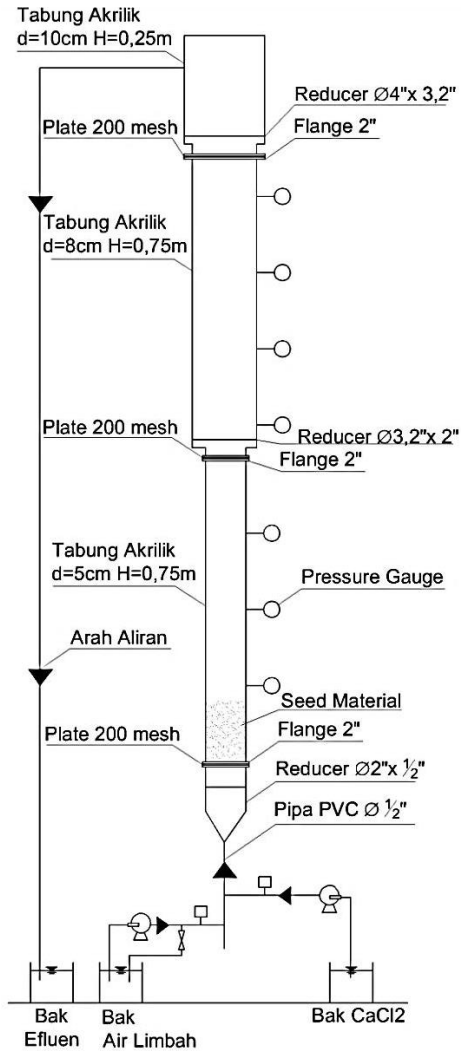


Gambar 3.2 Inlet Poin L
Sumber : Iswarani,2018

3.4.3 Perhitungan Kapasitas Reaktor

Perhitungan ulang reaktor *Fluidized Bed* yang akan dilakukan adalah cara untuk menentukan beban yang akan masuk dalam proses pembentukan kalsium fosfat. Reaktor *Fluidized Bed* yang digunakan adalah reaktor dengan tiga

kompartemen dari penelitian sebelumnya. Skema gambar reaktor dapat dilihat pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Reaktor *Fluidized Bed*

Reaktor *fluidized bed* didesain memiliki dua inlet, yaitu inlet dari bak air limbah dan inlet dari bak CaCl_2 . Kedua inlet tersebut digunakan saat pengoperasian tanpa menggunakan *seed material*, sedangkan pengoperasian menggunakan *seed material* menggunakan satu inlet untuk bak air limbah karena sumber kalsium berasal dari *seed material*. Bak CaCl_2 berisi padatan CaCl_2 yang telah dilarutkan menggunakan air, untuk jumlah kebutuhan CaCl_2 yang dibutuhkan dapat dilihat pada Lampiran A. Mekanisme kerja reaktor ialah air limbah dipompa ke menuju reaktor dengan menggunakan pompa air DC, secara bersamaan larutan CaCl_2 dipompa menuju reaktor. Pompa air DC dilengkapi dengan *flowmeter* untuk mengatur debit yang masuk. Volume air yang dipompakan antara air limbah dan larutan CaCl_2 memiliki perbandingan 1:1, sehingga perlu dipantau debitnya agar debit yang masuk stabil dari kedua inlet.

3.4.3.1 Perhitungan Variabel Kecepatan Aliran (U)

Seed material yang digunakan dalam penelitian ini ialah *gypsum*. Berikut merupakan perhitungan untuk Seed Material yang digunakan:

a. Limbah Gypsum

Diketahui

$$\Psi = 0,63$$

$$\rho_b = 2618 \text{ kg/m}^3$$

$$d_p = 200 \text{ mesh} = 7,4 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$\rho_f = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s (pada suhu } 25^\circ\text{C)}$$

$$g = 9,8 \text{ m/s}^2$$

$$Ac_1 = 0,00196 \text{ m}^2$$

$$Ac_2 = 0,00503 \text{ m}^2$$

$$Ac_3 = 0,00785 \text{ m}^2$$

Perhitungan

1. Menghitung η

$$\eta = g (\rho_b - \rho_f)$$

$$\eta = 9,8 \text{ m/s}^2 (2618 - 1000) \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 15856,4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2$$

2. Menghitung ϵ_{mf}

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \times \psi^{-0,72} \times \left(\frac{\mu^2}{\rho_f \times \eta \times dp^3} \right)^{0,029} \times \left(\frac{\rho_f}{\rho_b} \right)^{0,021}$$

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \times 0,63^{-0,72} \times \left(\frac{(8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s})^2}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 15856,4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{s}^2 \times (7,4 \cdot 10^{-5} \text{ m})^3} \right)^{0,029}$$

$$\times \left(\frac{1000 \text{ kg/m}^3}{2618 \text{ kg/m}^3} \right)^{0,021}$$

$$\varepsilon_{mf} = 0,75$$

3. Menghitung Umf

$$U_{mf} = \frac{\psi dp^2}{150 \mu} \times \eta \times \frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}}$$

$$U_{mf} = \frac{(0,63 \times 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ m})^2}{150 \times 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s}} \times 15856,4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2 \times \frac{0,75^3}{1 - 0,75}$$

$$U_{mf} = 6,4 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

4. Menghitung kecepatan fluidisasi maksimum (Ut) dengan menggunakan $0,4 < N_{re} < 500$

$$U_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \frac{\eta^2}{\rho_f \cdot \mu})^{1/3} \times dp$$

$$U_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \frac{(15856,4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{s}^2)^2}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s}})^{1/3} \times 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$U_t = 0,0127 \text{ m/s}$$

5. Mengecek Nre

$$N_{re} = \frac{dp \times \rho_f \times U_t}{\mu}$$

$$N_{re} = \frac{7,4 \times 10^{-5} \text{ m} \times 1000 \text{ kg/m}^3 \times 0,0127 \text{ m/s}}{8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s}}$$

$$N_{re} = 1,05 \text{ (OK, karena dalam range } 0,4 < N_{re} < 500)$$

b. Gypsum Komersil

Diketahui

$$\Psi = 0,63$$

$$\rho_b = 2591 \text{ kg/m}^3$$

$$dp = 200 \text{ mesh} = 7,4 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$\rho_f = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s (pada suhu } 25^\circ\text{C)}$$

$$\begin{aligned}
 g &= 9,8 \text{ m/s}^2 \\
 A_{c1} &= 0,00196 \text{ m}^2 \\
 A_{c2} &= 0,00503 \text{ m}^2 \\
 A_{c3} &= 0,00785 \text{ m}^2
 \end{aligned}$$

Perhitungan

6. Menghitung η

$$\begin{aligned}
 \eta &= g (\rho b - \rho f) \\
 \eta &= 9,8 \text{ m/s}^2 (2591 - 1000) \text{ kg/m}^3 \\
 \eta &= 15591,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2
 \end{aligned}$$

7. Menghitung ϵ_{mf}

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{mf} &= 0,586 \times \psi^{-0,72} \times \left(\frac{\mu^2}{\rho f \times \eta \times dp^3} \right)^{0,029} \times \left(\frac{\rho f}{\rho b} \right)^{0,021} \\
 \epsilon_{mf} &= 0,586 \times 0,63^{-0,72} \times \left(\frac{(8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m} \cdot \text{s})^2}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 15591,8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{s}^2 \times (7,4 \cdot 10^{-5} \text{ m})^3} \right)^{0,029} \\
 &\quad \times \left(\frac{1000 \text{ kg/m}^3}{2591 \text{ kg/m}^3} \right)^{0,021} \\
 \epsilon_{mf} &= 0,75
 \end{aligned}$$

8. Menghitung U_{mf}

$$\begin{aligned}
 U_{mf} &= \frac{\psi dp^2}{150 \mu} \times \eta \times \frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}} \\
 U_{mf} &= \frac{(0,63 \times 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ m})^2}{150 \times 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m} \cdot \text{s}} \times 15591,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^2 \times \frac{0,75^3}{1 - 0,75} \\
 U_{mf} &= 6,3 \times 10^{-4} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

9. Menghitung kecepatan fluidisasi maksimum (U_t) dengan menggunakan

$$0,4 < N_{re} < 500$$

$$U_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \frac{\eta^2}{\rho f \cdot \mu})^{1/3} \times dp$$

$$U_t = (1,78 \times 10^{-2} \times \frac{(15591,8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{s}^2)^2}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m} \cdot \text{s}})^{1/3} \times 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$U_t = 0,0125 \text{ m/s}$$

10. Mengecek N_{re}

$$N_{re} = \frac{dp \times \rho f \times U_t}{\mu}$$

$$Nre = \frac{7,4 \times 10^{-5} \text{ m} \times 1000 \text{ kg/m}^3 \times 0,0125 \text{ m/s}}{8,91 \times 10^{-4} \text{ kg/m.s}}$$

$Nre = 1,04$ (OK, karena dalam range $0,4 < Nre < 500$)

Berdasarkan perhitungan diatas maka dapat disimpulkan nilai Umf dan Ut dari *seed material gypsum* adalah sebagai berikut

Seed Material	Umf (m/s)	Ut (m/s)
Umf	$6,4 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-4}$
Ut	0,0127	0,0125

Pada penelitian ini digunakan 3 variabel kecepatan aliran (U) yang diambil harus pada rentang nilai Umf dan Ut dari *seed material gypsum*, untuk penjelasan lebih detail dapat dilihat pada sub bab 4.1.3. Maka nilai U yang diambil ialah

$$\text{Variabel 1} = 1,70 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$\text{Variabel 2} = 2,55 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$\text{Variabel 3} = 3,40 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

Berdasarkan nilai variabel kecepatan yang telah ditentukan, maka dapat dihitung debit pompa yang akan digunakan.

11. Menghitung debit masing-masing variabel

$$Q = U \times A_c$$

- $Q_{\text{variabel1}} = 1,70 \times 10^{-3} \text{ m/s} \times 0,00196 \text{ m}^2$

$$Q_{\text{variabel1}} = 3,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$Q_{\text{variabel1}} = 0,2 \text{ lpm}$$

- $Q_{\text{variabel2}} = 2,55 \times 10^{-3} \text{ m/s} \times 0,00196 \text{ m}^2$

$$Q_{\text{variabel2}} = 4,99 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$Q_{\text{variabel2}} = 0,3 \text{ lpm}$$

- $Q_{\text{variabel3}} = 3,40 \times 10^{-3} \times 0,00196 \text{ m}^2$

$$Q_{\text{variabel3}} = 6,66 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$Q_{\text{variabel3}} = 0,4 \text{ lpm}$$

Berdasarkan penelitian pendahuluan diperoleh waktu operasi yang berbeda pada tiga variabel. Berikut total air limbah yang digunakan berdasarkan masing-masing waktu induksinya:

Variabel	Waktu induksi	Volume Air Limbah
Variabel 1	130 menit	26 L
Variabel 2	130 menit	26 L
Variabel 3	170 menit	68 L

12. Menghitung kecepatan aliran masing-masing kompartemen

a. Variabel 1 ; Q = 0,2 lpm

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad Q_{\text{kompartemen1}} = Q_{\text{kompartemen2}} \\
 & \quad U_1 \times A_{C1} = U_2 \times A_{C2} \\
 & 1,70 \times 10^{-3} \text{ m/s} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = U_2 \times 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\
 & \quad U_2 = 6,62 \times 10^{-4} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad Q_{\text{kompartemen2}} = Q_{\text{kompartemen3}} \\
 & \quad U_2 \times A_{C2} = U_3 \times A_{C3} \\
 & 6,62 \times 10^{-4} \text{ m/s} \times 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = U_3 \times 7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\
 & \quad U_3 = 4,24 \times 10^{-4} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

b. Variabel 2 ; Q = 0,3 lpm

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad Q_{\text{kompartemen1}} = Q_{\text{kompartemen2}} \\
 & \quad U_1 \times A_{C1} = U_2 \times A_{C2} \\
 & 2,55 \times 10^{-3} \text{ m/s} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = U_2 \times 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\
 & \quad U_2 = 9,94 \times 10^{-4} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad Q_{\text{kompartemen2}} = Q_{\text{kompartemen3}} \\
 & \quad U_2 \times A_{C2} = U_3 \times A_{C3} \\
 & 9,94 \times 10^{-4} \text{ m/s} \times 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = U_3 \times 7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\
 & \quad U_3 = 6,37 \times 10^{-4} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

c. Variabel 3 ; Q = 0,4 lpm

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad Q_{\text{kompartemen1}} = Q_{\text{kompartemen2}} \\
 & \quad U_1 \times A_{C1} = U_2 \times A_{C2} \\
 & 3,40 \times 10^{-3} \text{ m/s} \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = U_2 \times 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\
 & \quad U_2 = 1,32 \times 10^{-3} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad Q_{\text{kompartemen2}} = Q_{\text{kompartemen3}} \\
 & \quad U_2 \times A_{C2} = U_3 \times A_{C3} \\
 & 1,32 \times 10^{-3} \text{ m/s} \times 5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = U_3 \times 7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \\
 & \quad U_3 = 8,46 \times 10^{-4} \text{ m/s}
 \end{aligned}$$

13. Menghitung volume reaktor

$$V_{\text{reaktor}} = (A_{c1} \times H_1) + (A_{c2} \times H_2) + (A_{c3} \times H_3)$$

$$V_{\text{reaktor}} = (0,00196 \text{ m}^2 \times 0,75 \text{ m}) + (0,00503 \text{ m}^2 \times 0,75 \text{ m}) + (0,00785 \text{ m}^2 \times 0,25 \text{ m})$$

$$V_{\text{reaktor}} = 0,00721 \text{ m}^2$$

$$V_{\text{reaktor}} = 7,21 \text{ L}$$

14. Menghitung waktu detensi air limbah dalam reaktor

$$\bullet \quad Td_{\text{variabel1}} = \frac{7,21 \text{ L}}{0,2 \text{ lpm}} = 36,05 \text{ menit}$$

$$\bullet \quad Td_{\text{variabel2}} = \frac{7,21 \text{ L}}{0,3 \text{ lpm}} = 24,03 \text{ menit}$$

$$\bullet \quad Td_{\text{variabel1}} = \frac{7,21 \text{ L}}{0,4 \text{ lpm}} = 18,03 \text{ menit}$$

3.4.3.2 Perhitungan Kebutuhan *Seed Material*

Sumber kalsium pada pembentukan *hydroxyapatite* berasal dari *seed material* yaitu limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik dan *gypsum* komersil. *Seed material* yang digunakan selama proses menyesuaikan konsentrasi fosfat pada air limbah berdasarkan rasio Ca:P adalah 1,67:1. Berikut perhitungan kebutuhan *Seed Material* dalam proses fluidisasi:

$$\text{Seed material} = \text{Konsentrasi Kalsium (g/L)} \times \text{Volume air limbah (L)} \times \frac{100\%}{\text{Persentase Kadar Kalsium pada seed material}}$$

3.4.4 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan yang dilakukan ialah sebagai berikut:

1. Analisis karakteristik air limbah cair poin L PT Petrokimia Gresik dengan parameter uji dan metode yang dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3. 1 Parameter Uji dan Metoda Analisis Karakteristik Air Limbah

No	Parameter Uji	Metode
1	pH	SNI 06-6989.11-2004
2	Fosfat	Spektrofotometri
3	Kalsium	Titrimetri
4	Amonium	Spektrofotometri

No	Parameter Uji	Metode
5	Fluor	Spektrofotometri
6	TSS	Gravimetri
7	COD	Titrimetri Kalium Dikromat
8	Silika	Spektrofotometri
9	Magnesium	Titrimetri

- Analisis karakteristik *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik sebagai *seed material* pada reaktor *Fluidized bed* dengan parameter uji dan metoda yang dapat dilihat pada Tabel 3.2.

Tabel 3. 2 Parameter Uji dan Metoda Analisis *Seed Material*

No	Parameter Uji	Metode
1	<i>Spesific Gravity</i>	SNI 03-1964-2008
2	Diameter rata-rata	SNI-ASTM-C136-2012
3	Kecepatan Fluidisasi Minimum dan Maksimum	Rahaman, 2008

Uji kecepatan fluidisasi minimum dan maksimum dilakukan dengan menggunakan air PDAM sebagai uji tahap awal. Berdasarkan perhitungan reaktor pada sub bab 3.4.3 diperoleh hasil perhitungan teoritis kecepatan fluidisasi minimum $6,40 \times 10^{-3}$ m/s (0,1 lpm) dan kecepatan fluidisasi maksimum 0,0127 m/s (1,49 lpm), kemudian diuji mulai dari kecepatan terkecil dan diamati kemampuan fluidisasinya.

- Analisis waktu induksi pembentukan kristal kalsium fosfat dan analisis waktu operasi masing-masing variabel sesuai dengan kestabilan penurunan fosfat. Pengambilan sampel tiap 5 menit saat 30 menit pertama dan selanjutnya diambil tiap 10 menit. Uji waktu induksi dan waktu operasi ini menggunakan limbah cair PT Petrokimia Gresik poin L dan limbah *gypsum* dengan kecepatan fluidisasi minimum. Dari hasil uji diperoleh grafik antara konsentrasi fosfat terhadap waktu operasi.
- Analisis kelarutan fosfat air limbah dan kalsium pada *seed gypsum* yang digunakan sebagai variabel. Uji kelarutan fosfat air limbah dilakukan dengan pengondisian pH 4 hingga 9 menggunakan 1 L air limbah yang diaduk dengan

magnetic stirrer selama 30 menit. Sedangkan uji kelarutan kalsium pada *seed gypsum* dilakukan dengan melarutkan 1 gram *gypsum* pada 1 L aquades, lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam dengan pengondisian pH 4 hingga 9 (Nurlaela, 2013). Larutan yang digunakan dalam pengondisian pH ialah NaOH 1 N dan H₂SO₄ 1 N.

3.5 Pelaksanaan Penelitian

Pada tahap ini dilakukan uji coba pengolahan limbah cair Industri Pupuk yang menghasilkan kristal kalsium fosfat menggunakan reaktor *Fluidized Bed* yang telah dibuat pada tahap sebelumnya. Langkah pertama ialah dengan menyesuaikan bahan baku sesuai dengan kondisi optimum yang didapat dari penelitian sebelumnya. Penyesuaian tersebut meliputi Rasio Molar [Ca²⁺]: [PO₄³⁻] sama dengan 1,67:1 dan menggunakan presipitan CaCl₂. Jumlah zat yang ditambahkan diperoleh dari perhitungan molaritas zat. Penyesuaian selanjutnya ialah pH larutan yang harus mencapai 8,5±0,2. Hal ini dapat dilakukan dengan cara penambahan basa kuat NaOH, dosis penambahan NaOH didapatkan dari perhitungan molaritas. Setelah dilakukan perhitungan, tahap selanjutnya ialah tahap uji coba *running* reaktor dengan menggunakan variabel yang telah ditentukan, yaitu *seed material* dengan variasi *gypsum* komersil, limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik dan tanpa menggunakan *seed material* sebagai variabel kontrol; dan kecepatan berdasarkan perhitungan sub bab 3.4.3. Berdasarkan hal tersebut maka variasi yang akan diteliti dapat dilihat pada Tabel 3.3 berikut:

Tabel 3. 3 Variasi Penelitian

	Perlakuan	Seed Material		
		<i>Gypsum komersil</i>	Limbah <i>gypsum</i>	Tanpa <i>seed</i>
Kecepatan <i>Upflow</i> kompartemen 1	1,70 x 10 ⁻³ m/s	AI	AII	AIII
	2,55 x 10 ⁻³ m/s	BI	BII	BIII
	3,40 x 10 ⁻³ m/s	CI	CII	CIII

Berdasarkan Tabel 3.3 maka jumlah sampel yang dibutuhkan sebanyak 9 sampel. Pada penelitian ini dilaksanakan secara duplo analisis. Proses pengolahan air limbah dilaksanakan hingga terjadi *clogging* sesuai hasil penelitian pendahuluan. Pengambilan sampel air efluen sebanyak 50 ml dengan rentang waktu tiap 5 menit selama 30 menit dan selanjutnya tiap 10 menit. Selama jalannya proses pengolahan air limbah, akan dilakukan pengamatan air efluen terhadap pH, tekanan pada *pressure gauge*, kecepatan aliran dan tinggi ekspansi *bed*.

Setelah penelitian dilakukan pada setiap variasi, maka efluen dari reaktor *Fluidized Bed* kemudian diuji karakteristiknya. Parameter uji yang akan dianalisis ialah pH, COD, residu TSS, konsentrasi Fosfat, Kalsium, Silika dan Fluor. Sampel air efluen dengan parameter pencemar fosfat pada tiap variabel *seed material*, diuji karakteristik/kualitas kristal kalsium fosfat yang dihasilkan melalui analisis kuantitatif. Analisis karakteristik kristal yang dilakukan dapat dilihat pada Tabel 3.4.

Tabel 3. 4 Metode Analisis Kualitatif Kristal Kalsium Fosfat

No	Parameter Uji	Metode
1	Morfologi dan Struktur	<i>Scanning Electron Microscopy- Energy Diffraction X-Ray (SEM-EDX)</i>
2	Komposisi	<i>X-Ray Diffraction (XRD).</i>

Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*) digunakan untuk mengamati karakteristik permukaan atau morfologi *seed material* yang terbentuk beserta endapannya. Analisis SEM *seed material* dilakukan perbesaran 500 kali, 1000 kali, 2000 kali dan 5000 kali. Analisis EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) digunakan untuk menganalisis unsur-unsur penyusun *seed material* yang telah tertempel kristal kalsium fosfat. Unsur yang akan dianalisis EDX yaitu Karbon (C), Oksigen (O), Kalsium (Ca), Sulfur (S), Aluminium (Al) dan Silika (Si). Analisis XRD (*X-Ray Powder Diffractions*) untuk mengetahui senyawa penyusun *seed material* yang telah tertempel oleh kristal kalsium fosfat. Semua jenis senyawa kalsium fosfat yang dapat dilihat dari analisis XRD akan dihitung sebagai *recovery* fosfat. Kemurnian produk akan dianalisa menggunakan *wet analysis*. Langkah dari analisis *wet*

analysis, pertama menimbang sampel dengan berat konstan, lalu ditambahkan 2,5 mL HNO₃ 1N dan kemudian diencerkan dengan aquades hingga volume larutan 500 mL. Larutan diaduk menggunakan magnetic stirer selama 60 menit dan dianalisis kandungan fosfat serta kalsium. Kandungan fosfat dianalisis menggunakan metode spektrofotometri, sedangkan kalsium dengan metode titrasi EDTA.

3.6 Analisis Data dan Pembahasan

Pada penelitian ini sub-bab yang dibahas ialah sebagai berikut:

1. Pengaruh *seed material* dari *gypsum* komersil dan limbah *gypsum* dalam *recovery* fosfat.
2. Pengaruh kecepatan aliran terhadap karakteristik air efluen (pH, residu TSS, COD, konsentrasi Fosfat, Kalsium dan Fluor).
3. Analisis karakteristik kristal Kalsium fosfat yang terbentuk: morfologi, struktur dan komposisi kristal. Pembahasan karakteristik kristal merupakan hasil dari analisis SEM-EDX dan XRD.

3.7 Kesimpulan dan Saran

Pada sub-bab kesimpulan dan saran menjawab dari tujuan penelitian yang telah ditentukan sebelumnya. Penarikan kesimpulan penelitian dapat dijadikan acuan dalam pembuatan saran bagi penelitian selanjutnya.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mengetahui karakteristik awal dari bahan utama yang digunakan, antara lain: air limbah inlet point L PT Petrokimia Gresik, *seed material* berupa limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik dan *gypsum* komersil yang digunakan untuk pengolahan pada reaktor *Fluidized Bed* tiga Kompartemen. Hasil dari penelitian pendahuluan dapat dilihat pada sub-bab selanjutnya.

4.1.1 Uji Karakteristik Air Limbah

Air limbah yang digunakan pada penelitian ini berasal dari inlet poin L PT Petrokimia Gresik. Titik poin L merupakan pengolahan Unit *Equalizer* yang merupakan unit pengolahan lanjut yang terdiri dari *open ditch*, injeksi kapur, dan bak pengendap (Pratama, 2015). Poin L menerima limbah dari Unit Produksi I, II, dan III. Efluen dari Unit *Equalizer* akan berujung pada kolam indikator sebelum dibuang ke laut.

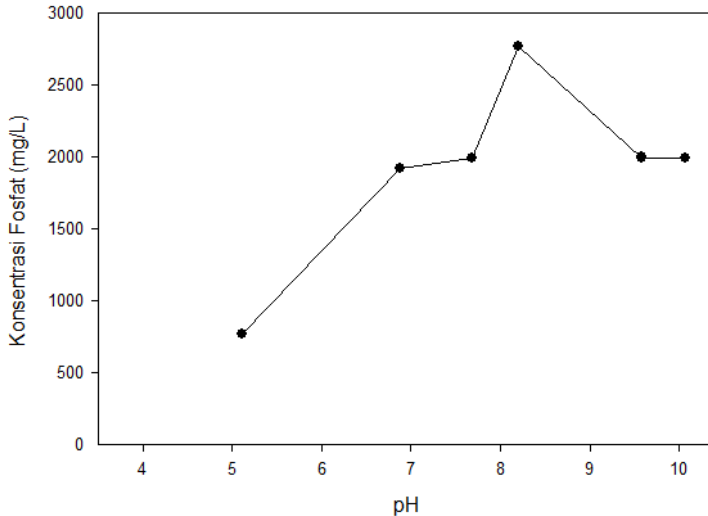
Tabel 4. 1 Karakteristik Limbah Cair PT Petrokimia Gresik

No	Parameter Uji	Satuan	Nilai
1	pH	-	8,63
2	Fosfat	mg/L	1500 - 2700
3	Ammonium	mg/L	1470 - 1710
4	Magnesium	mg/L	312,9
5	Kalsium	mg/L	101,2
6	Fluorida	mg/L	23,8 - 122
7	Silika	mg/L	650 - 910
8	TSS	mg/L	102 - 128
9	COD	mg/L	70,24 - 84,29

Hasil analisis menunjukkan bahwa air limbah memiliki kandungan fosfat yang sangat tinggi. Kandungan fosfat yang tinggi berasal dari Unit Produksi III yang merupakan Pabrik Asam Fosfat. Kandungan fosfat tersebut fluktuatif bergantung pada unit produksi yang bekerja dan bahan baku yang tersedia. Kandungan ion pengotor berupa fluor memiliki konsentrasi yang kecil sebesar 122 mg/L. Menurut Bachtiar (2018), hal tersebut tidak melebihi

batas kandungan maksimum sebesar 600 mg/L, sehingga kemungkinan terjadi pembentukan CaF_2 dalam air limbah kecil.

Potensi *recovery* fosfat dalam air limbah untuk pembentukan *Hydroxyapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) diperlukan pH basa. Berikut kurva kelarutan air limbah PT Petrokimia Gresik pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Kurva Kelarutan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik

Grafik pada Gambar 4.1 menunjukkan senyawa fosfat PO_4^{3-} memiliki kelarutan yang paling besar pada pH optimum yaitu kisaran pH 8,2 – 8,5. Hal tersebut menandakan bahwa peningkatan kekuatan ion pada pH optimum memberikan perbedaan kelarutan fosfat yang cukup besar jika dibandingkan dengan kondisi pH yang lain (Wisudyarningsih,2014).

4.1.2 Uji Karakteristik *Seed Material*

Penelitian ini menggunakan variabel *seed material* berupa limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik dan *gypsum* komersil. sementara variabel kontrol menggunakan Kalsium Klorida (CaCl_2). Karakteristik dari masing-masing variabel *seed material* dapat dilihat pada sub-bab selanjutnya.

4.1.2.1 Karakteristik Limbah *Gypsum* PT Petrokimia Gresik

Limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik yang digunakan dalam penelitian ini merupakan residu dari Unit *Cement Retarder* yang menghasilkan *purified gypsum*. *Gypsum* yang diolah pada Unit *Cement Retarder* berasal dari Pabrik Asam Fosfat yang menghasilkan *phosphogypsum*.

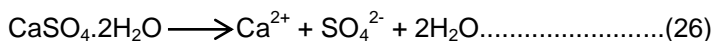
Karakteristik limbah *gypsum* yaitu berwarna coklat dan berbentuk serbuk. Berdasarkan hasil SEM limbah *gypsum* memiliki morfologi berbentuk balok dengan sudut runcing tiap ujungnya yang dapat dilihat pada Gambar 2.2. Bagian permukaan kristal rata, namun beberapa terdapat pengotor yang menempel dipermukaan. Kandungan limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik terdiri dari beberapa unsur antara lain Karbon (C), Silika (Si), Oksigen (O), Sulfur (S) dan Kalsium (Ca) (Su'udi, 2015). Beberapa karakteristik lainnya dimuat dalam Tabel 4.2.

Tabel 4. 2 Karakteristik Limbah *Gypsum* PT Petrokimia Gresik

Karakteristik	Nilai
Kadar Air	20,80 %
Kandungan Kalsium	28,52 %
<i>Specific Gravity</i>	2618 kg/m ³

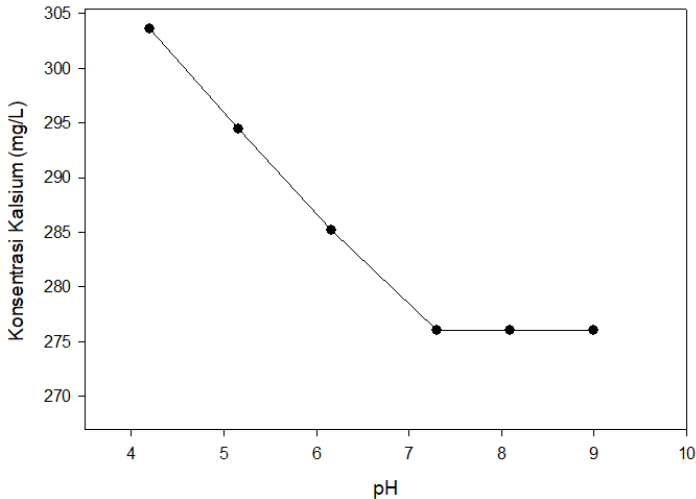
Sumber: Hasil Penelitian, 2019

Penelitian ini menggunakan limbah *gypsum* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sebagai sumber kalsium dengan memanfaatkan tingkat kelarutan kalsium. *Gypsum* dapat larut dengan disosiasi dua fase sederhana; padat dan terlarut. Kelarutan *gypsum* dalam air murni mencapai 2,531 g/L pada suhu 20° (Klimchouk,1996; Lebedev,2014).



Beberapa penelitian telah membuktikan bahwa *gypsum* dapat melepaskan ion Ca^{2+} yang dilakukan dengan pengadukan pada kecepatan 1-3000 rpm (Lebedev, 2014). Hal ini telah dibuktikan pula oleh penelitian Klimchouk (1996) *gypsum* dapat larut dalam air tanah, nilai kelarutannya tiga kali lebih tinggi dari air murni, sehingga air sampel tersebut mengandung ion-ion Na,

K, Ca, Mg, HCO₃, Cl, SO₄ dan NO₃. Grafik kelarutan kalsium pada limbah *gypsum* dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4. 2 Kurva Kelarutan Kalsium dalam Limbah Gypsum

Gambar 4.2 menunjukkan saat pH 4, kekuatan ion mengalami peningkatan sehingga memberikan perbedaan kelarutan kalsium yang cukup besar jika dibandingkan dengan kondisi pH yang lain. Pengondisian pH pada penelitian ini 8,5 dimana kelarutannya lebih rendah dibandingkan pada pH 4 meski mengalami kenaikan kelarutan dari pH 7.

Menurut Dorozhkhin (2010), ikatan ion kalsium dan fosfat pada kondisi basa dapat membentuk *Amorphous Calcium Phosphate* (ACP) yang memiliki komposisi kimia yang dapat terdefinisi dengan baik. *Amorphous Calcium Phosphate* pada kisaran pH 7,4 – 9,25 memiliki aktivitas ion dalam larutan yang konstan. Namun pada larutan dengan pH lebih dari 9,25 tidak tampak memiliki aktivitas ion yang konstan. Selain itu, pada $pH \leq 6,9 \pm 0,2$ ACP akan mengendap dengan rasio molar Ca/P rendah yaitu 1,15:1. Dari uraian diatas menunjukkan bahwa pembentukan *Hydroxyapatite* diperlukan pH yang sesuai dalam

pengoperasian untuk mendapatkan hasil *recovery* fosfat yang maksimal.

Jenis dan konsentrasi ion-ion terlarut sangat berpengaruh terhadap pembentukan jenis kristal kalsium fosfat. Sebagai contoh, apabila di dalam larutan rasio molaritas Ca/Mg lebih dari 1, maka sebagian besar presipitat yang akan terbentuk adalah kalsium fosfat (LeCorre *et al.*, 2005). Sebaliknya, jika rasio molaritas Mg jauh lebih besar dibanding Ca, maka jenis kristal yang banyak terbentuk adalah *struvite* atau magnesium fosfat lainnya.

4.1.2.2 Karakteristik Gypsum Komersil

Variasi *seed material* lainnya ialah *gypsum* komersil sebagai perbandingan dengan limbah *gypsum*. Kandungan dari *gypsum* komersil yaitu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atau calcium sulphate *dihydrate*. Secara fisik karakteristiknya berbentuk serbuk dan berwarna putih. Karakteristik lainnya dapat dilihat pada Tabel 4.3.

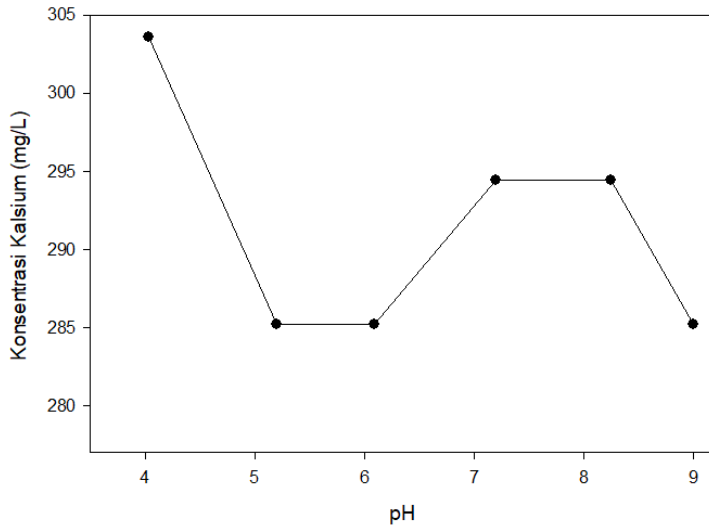
Tabel 4. 3 Karakteristik *Gypsum* Komersil

Karakteristik	Nilai
Kadar Air	5%
Kandungan Kalsium	29,99 %
<i>Specific Gravity</i>	2591 kg/m ³

Sumber: Hasil Penelitian, 2019

Kandungan kalsium dalam *gypsum* komersil lebih tinggi dari limbah *gypsum*. Apabila kelarutan ion Ca^{2+} dan SO_4^{2-} tinggi, maka *gypsum* ini dapat dimanfaatkan sebagai pupuk. Menurut Mentzer (2018), bubuk *gypsum* digunakan dalam pertanian sebagai kondisioner tanah dan pupuk karena memiliki dua nutrisi kalsium dan sulfat yang digunakan oleh tanaman.

Seperti halnya limbah *gypsum*, *seed gypsum* komersil dimanfaatkan kelarutan ion kalsium yang digunakan untuk berikatan dengan ion PO_4^{3-} dalam air limbah. Digunakan perbandingan Ca/P 1,67 dalam percobaan untuk membentuk kristal *Hydroxyapatite* sesuai dengan perhitungan kebutuhan *seed material* pada sub bab 3.4.3.2.



Gambar 4. 3 Kurva Kelarutan Kalsium dalam *Gypsum Komersil*

Gambar 4.3 menunjukkan terjadi penurunan kelarutan kalsium pada pH 5-6 dan mengalami kenaikan pada pH 7-8. Hal ini berbeda dengan kelarutan kalsium pada limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik saat pH 8, sehingga dapat mempengaruhi *removal* fosfat karena pembentukan kristal *Hydroxyapatite* memanfaatkan kalsium yang terlarut untuk berikatan dengan fosfat.

4.1.3 Penentuan Kecepatan Aliran dan Waktu Operasi

Kecepatan aliran dalam reaktor *fluidized bed* tiga kompartemen pada perhitungan pada sub bab 3.4.3.1 diperoleh kecepatan fluidisasi minimum dan maksimum sebesar $6,4 \times 10^{-4}$ m/s dan 0,0127 m/s. Dari kecepatan tersebut diperoleh debit 0,1 lpm dan 1,49 lpm.

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan, saat pengoperasian debit 0,1 lpm tidak terjadi ekspansi pada *seed material*. Hal tersebut menandakan bahwa kecepatan fluidisasi minimum belum tercapai. Jika *seed* tidak dapat terekspansi, fenomena yang akan terjadi yaitu *fix bed*, *seed* akan tetap diam karena aliran belum mencapai kecepatan minimum. Sementara

pada penggunaan debit 1,49 lpm *seed material* banyak yang keluar dari reaktor.

Percobaan debit minimum selanjutnya dilakukan pada nilai 0,2 lpm, saat pengorasan *seed material* dapat terfluidisasi. Hal tersebut menandakan bahwa kecepatan fluidisasi minimum telah tercapai. Debit maksimum diperoleh pada nilai 0,4 lpm, dimana *seed material* dapat terfluidisasi maksimum dan tidak banyak yang keluar dari reaktor. Penentuan debit maksimum tersebut juga telah dibuktikan saat percobaan dengan debit 0,5 lpm, terbukti bahwa *seed material* banyak yang keluar dari reaktor dibandingkan debit 0,4 lpm.

Penelitian pendahuluan lainnya yaitu uji waktu operasi reaktor. Uji waktu operasi dilakukan untuk mengetahui waktu operasi yang dilakukan pada masing-masing variabel dalam penelitian utama. Percobaan waktu operasi dilakukan dengan kecepatan 0,2 lpm pada *seed material* limbah *gypsum*, *gypsum* komersil serta tanpa *seed*. Hasil percobaan tersebut menunjukkan bahwa tiap *seed material* memiliki waktu operasi yang berbeda, yang ditandai dengan terjadinya *clogging* dalam reaktor. Diperoleh waktu operasi *seed material* limbah *gypsum*, *gypsum* komersil dan tanpa *seed* sebesar 130 menit; 130 menit; 170 menit.

4.2 Penelitian Utama

Penelitian utama terdiri dari 2 variabel, yaitu variabel kecepatan aliran dan variabel *seed material*. Kecepatan aliran yang digunakan ialah $1,70 \times 10^{-3}$ m/s, $2,55 \times 10^{-3}$ m/s dan $3,40 \times 10^{-3}$ m/s, sedangkan *seed material* yang digunakan ialah limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik, *gypsum* komersil dan tanpa *seed*.

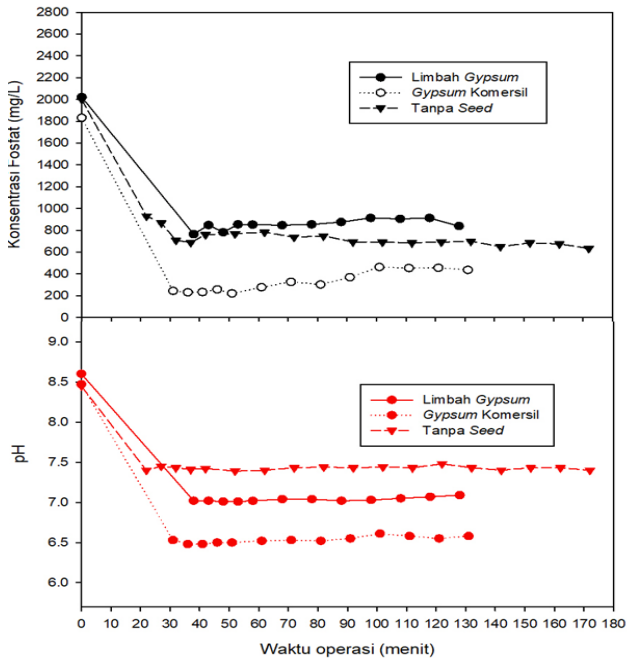
4.2.1 Pengaruh *Seed Material* terhadap Recovery Fosfat

Penggunaan *seed material* pada reaktor *Fluidized Bed* dapat menurunkan waktu induksi secara signifikan. Waktu induksi ialah waktu yang dibutuhkan untuk membentuk kristal untuk pertama kali (Bachtiar, 2018; Tang dan Ma, 2016). Berdasarkan Tang dan Ma (2016), penggunaan *seed material* dapat meningkatkan efisiensi *recovery* fosfat.

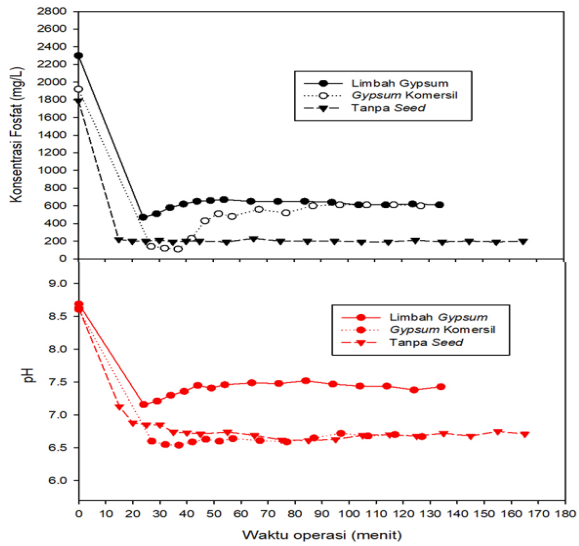
Ukuran *seed material* yang digunakan baik limbah *gypsum* maupun *gypsum* komersil yaitu 180-200 mesh. Saat

pengoperasian *fluidized bed*, *gypsum* dapat terfluidisasi dengan baik yang ditandai dengan sirkulasi *gypsum* yang baik dan beraliran turbulen.

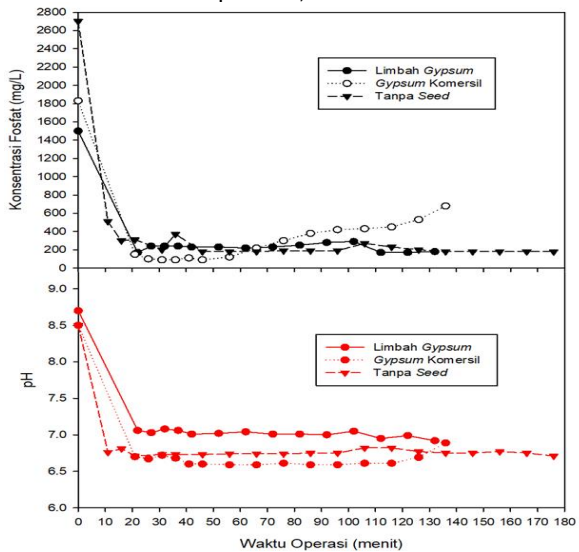
Hasil analisis konsentrasi fosfat pada air limbah dengan kecepatan yang berbeda dapat dilihat pada Gambar 4.4 – 4.6. Berdasarkan grafik pada Gambar 4.4 – 4.6 dapat dilihat bahwa penggunaan *seed material* pada reaktor *fluidized bed* dapat menurunkan waktu induksi secara signifikan. Hal ini sesuai dengan penelitian Ohlinger *et al.* (2000) dan Liu (2011). Sementara pada percobaan tanpa menggunakan *seed material* dapat dilihat pada grafik bahwa penurunan konsentrasi fosfat terjadi secara berkala. Hal tersebut menunjukkan terjadi pembentukan inti kristal, sering disebut nukleasi primer.



Gambar 4. 4 Pengaruh *Seed Material* terhadap Konsentrasi Fosfat dan pH pada Kecepatan $1,7 \times 10^{-3}$ m/s



Gambar 4. 5 Pengaruh *Seed Material* terhadap Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $2,55 \times 10^{-3}$ m/s



Gambar 4. 6 Pengaruh *Seed Material* terhadap Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $3,40 \times 10^{-3}$ m/s

Gambar 4.4 - 4.6 menunjukkan karakteristik awal limbah memiliki perbedaan pada konsentrasi fosfat dengan rentang 1500-2700 mg/l. Hal tersebut dapat terjadi karena air limbah poin L yang diambil memiliki karakteristik yang fluktuatif, sehingga setiap pencampuran air limbah secara *composite* memiliki karakteristik yang berbeda.

Tabel 4. 4 Pengaruh *Seed Material* terhadap Persentase *Recovery* Fosfat

Kecepatan Aliran (m/s)	Jenis <i>Seed Material</i>		
	Limbah <i>Gypsum</i>	<i>Gypsum</i> Komersil	Tanpa <i>Seed</i>
$1,70 \times 10^{-3}$	62 %	87,6%	68 %
$2,55 \times 10^{-3}$	79 %	94 %	89 %
$3,40 \times 10^{-3}$	89 %	95 %	93 %

Hasil *recovery* fosfat pada masing-masing *seed material* pada Tabel 4.4 menunjukkan bahwa limbah *gypsum* PT Petrokimia Gresik dapat digunakan sebagai *seed material* dalam proses kristalisasi menggunakan reaktor *fluidized bed*. Pada kecepatan optimum *gypsum* komersil dapat merecovery 6% lebih tinggi dibandingkan dengan limbah *gypsum*. Hal ini disebabkan oleh kelarutan *gypsum* komersil pada pH 8,5 lebih tinggi dari limbah *gypsum*. Kurva kelarutan pada Gambar 4.2 dan Gambar 4.3 menunjukkan pada pH 8,5 kelarutan limbah *gypsum* mengalami penurunan, sebaliknya *gypsum* komersil mengalami kenaikan kelarutan. Pengoperasian tanpa menggunakan *seed* dapat merecovery fosfat lebih besar 4% dari limbah *gypsum*. Hal ini dapat terjadi karena pengaruh penurunan pH, *seed* limbah *gypsum* cenderung pada pH 7 sedangkan tanpa penggunaan *seed* pada *range* pH $\geq 7,5$ hingga $\leq 6,5$. Perubahan pH tersebut harus dikontrol, karena akan mempengaruhi proses supersaturasi dan efisiensi penyisihan fosfat. Berdasarkan Song *et al.* (2002), peningkatan indeks supersaturasi akan berbanding lurus dengan kenaikan nilai pH. Dengan meningkatnya indeks supersaturasi, maka proses presipitasi akan meningkat pula.

Pengaruh pH sangat berpengaruh pada proses *recovery* fosfat. Dalam proses kristalisasi, selalu diikuti oleh terjadinya penurunan pH akibat terlepasnya ion H^+ (Mekmene *et al.*, 2009). Dalam proses presipitasi fosfat, penurunan pH akan terjadi akibat

keluarnya proton yang semula berasal dari HPO_4^{2-} atau H_2PO_4^- , reaksi pelepasan ion H^+ dapat dilihat pada persamaan 7-9 (Anggrainy, 2014).



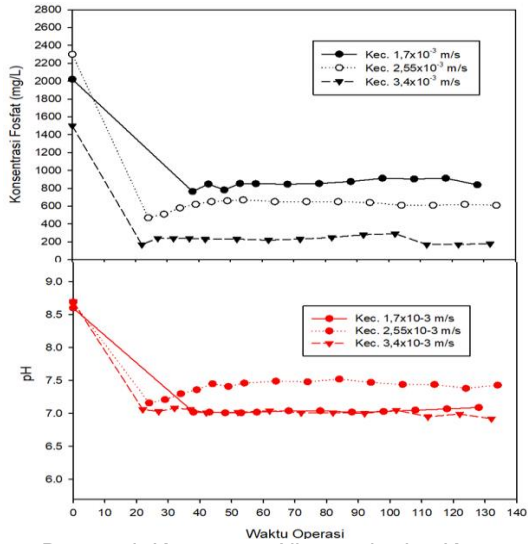
Gambar 4.4 hingga 4.6 menunjukkan penurunan konsentrasi fosfat sebanding dengan penurunan pH, semakin tinggi *removal* fosfat semakin rendah pula pH pada air limbah. Hal ini menandakan semakin banyak ion H^+ yang terlepas. pH akhir proses dengan *seed gypsum* komersil jauh lebih rendah dibandingkan limbah *gypsum* dan tanpa penggunaan *seed*. Kondisi tersebut berbanding lurus dengan *removal* fosfat pada *seed gypsum* komersil yang lebih tinggi dibandingkan lainnya, lebih tinggi 6% dari limbah *gypsum* dan 2% dari tanpa *seed* pada kecepatan optimum.

4.2.2 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Recovery Fosfat

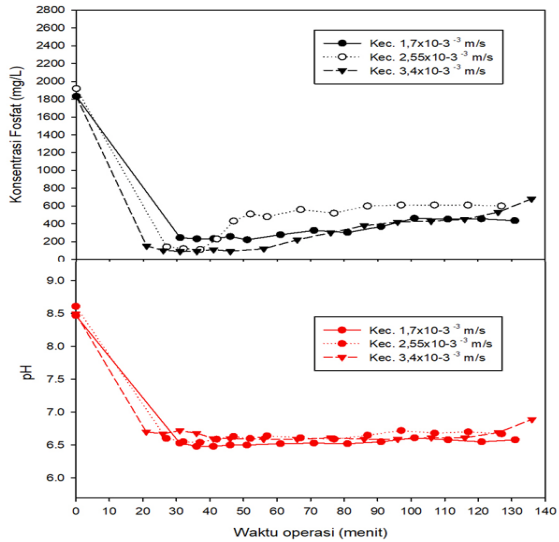
Kecepatan aliran berhubungan dengan waktu induksi. Waktu induksi didefinisikan sebagai waktu yang dibutuhkan mulai dari awal reaksi hingga terjadinya supersaturasi yaitu ketika nilai pH mulai turun dan terbentuknya kristal (Mehta dan Batstone, 2013). Waktu induksi akan dipengaruhi oleh level supersaturasi, kecepatan pengadukan, adanya ion-ion *precursor*, dan lain-lain (Mullin, 2001).

Menurut Myerson (2002), seiring dengan meningkatnya kecepatan aliran, maka proses supersaturasi dan pembentukan nukleus terjadi lebih cepat. Ketika konsentrasi partikel terlarut yang ada di larutan cukup tinggi, maka tingkat supersaturasi yang akan terjadi dalam larutan semakin tinggi pula. Saat level saturasi meningkat, maka akan terbentuk nukleus-nukleus kristal.

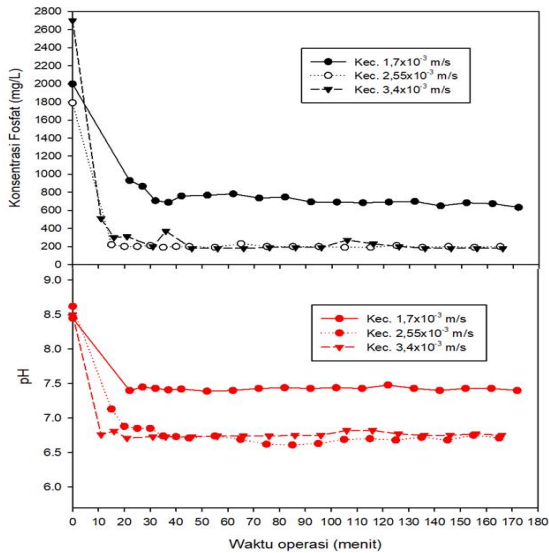
Beckmann (2013) menjelaskan bahwa proses pengadukan akan meningkatkan transfer massa antara target molekul dengan permukaan kristal yang sedang tumbuh dan seiring dengan meningkatnya kecepatan, maka transfer massa yang terjadi akan lebih besar. Perbedaan kecepatan aliran yang dioperasikan berhubungan dengan waktu induksi pembentukan kristal *Hydroxyapatite* yang dapat dilihat pada Gambar 4.7 – 4.9.



Gambar 4. 7 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Fosfat Menggunakan *Seed Limbah Gypsum*



Gambar 4. 8 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Fosfat Menggunakan *Seed Gypsum Komersil*



Gambar 4. 9 Pengaruh Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Fosfat Tanpa Menggunakan Seed

Berdasarkan Gambar 4.7 – 4.9 menunjukkan bahwa waktu induksi pada variasi kecepatan aliran tiap variasi *seed material* berbeda-beda. Waktu induksi *seed material* limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil masih perlu ditinjau ulang dengan percobaan secara *batch*, diduga terjadi reaksi penurunan fosfat secara spontan saat *seed* kontak pertama kali dengan air limbah sebelum keluar dari reaktor. Berdasarkan grafik pada Gambar 4.7 - 4.8 tidak terlihat penurunan konsentrasi fosfat dan pH secara berkala yang menandakan waktu induksi. Waktu induksi variasi tanpa penggunaan *seed material* dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4. 5 Waktu Induksi Kristalisasi

Kecepatan Aliran (m/s)	Waktu Induksi Kristal (menit)
	Tanpa Seed
$1,70 \times 10^{-3}$	37
$2,55 \times 10^{-3}$	35

Kecepatan Aliran (m/s)	Waktu Induksi Kristal (menit)
	Tanpa <i>Seed</i>
$3,40 \times 10^{-3}$	31

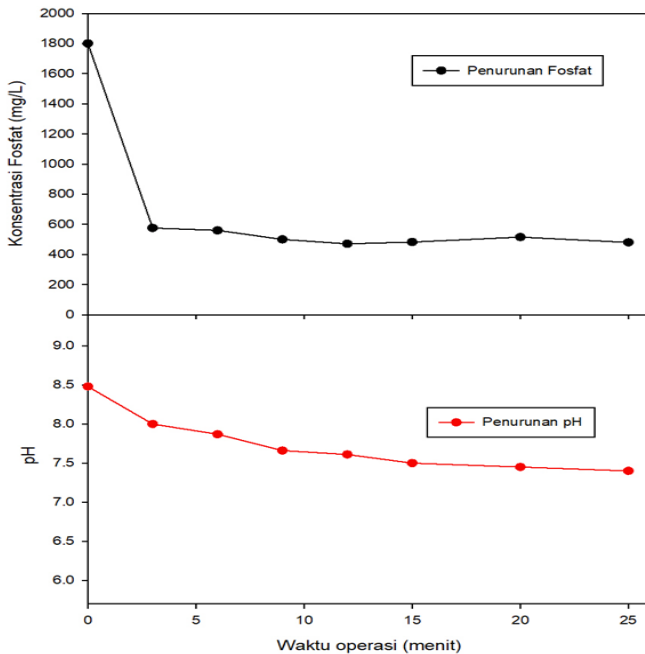
Dari Tabel 4.5 dapat diketahui bahwa waktu induksi pada kecepatan aliran tinggi lebih cepat daripada kecepatan aliran rendah. Menurut Tarrago (2016), berkurangnya waktu induksi saat kecepatan aliran meningkat artinya inti pertama (nukleasi primer) terbentuk lebih cepat, dimana waktu induksi akan menurun seiring pertambahan kecepatan aliran hingga kecepatan aliran optimum. Penurunan waktu induksi juga dapat disebabkan oleh peningkatan energi pengadukan dan turbulensi pada reaktor sehingga proses supersaturasi dan pembentukan nukleus akan terjadi lebih cepat (Bhuiyan, 2008; Myerson, 2002). Dalam perlakuan tanpa menggunakan *seed* material waktu induksi berlangsung cepat pada kecepatan optimum $3,4 \times 10^{-3}$ m/s.

Sesuai dengan Tabel 4.3 menunjukkan bahwa saat kecepatan aliran optimum *recovery* fosfat naik. Dari kecepatan aliran terendah hingga tertinggi *recovery* fosfat naik sebesar 27% pada limbah gypsum dan 7,4% pada gypsum komersil. Kondisi tanpa penggunaan *seed material*, mencapai *recovery* fosfat naik sebesar 28%. Perbedaan rentang persen *recovery* fosfat pada limbah *gypsum* dan *gypsum komersil* dipengaruhi oleh pH. Limbah *gypsum* memiliki rentang pH antara 6,9-7,5 sedangkan *gypsum* komersil pada 6,5-6,8, hal ini yang menyebabkan perbedaan performa keduanya. *Gypsum* komersil memiliki performa lebih baik dibandingkan limbah *gypsum*, selain persen *recovery* fosfat tinggi juga kondisi tekanan didalam reaktor lebih stabil.

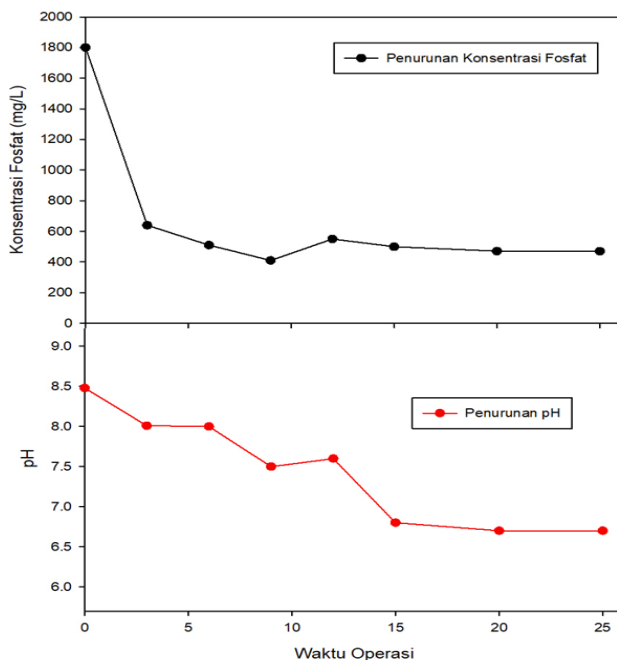
Untuk menentukan waktu induksi limbah *gypsum* dan gypsum komersil dilakukan percobaan secara batch. Selain itu, tujuan dari percobaan ini untuk mengetahui penurunan fosfat pada *range* waktu 0-25 menit yang tidak dapat diambil sampelnya saat percobaan kontinu. Percobaan *batch* dilakukan dengan perbandingan Ca/P sama seperti kontinu 1,67 dengan pH awal $8,5 \pm 0,2$. Pengambilan sampel tiap 3 menit selama 15 menit dan setelahnya tiap 5 menit. Proses pengadukan menggunakan *jar*

test dengan kecepatan 100 rpm (Su'udi, 2015). Hasil penurunan konsentrasi fosfat dapat dilihat pada Gambar 4.10 dan 4.11.

Berdasarkan Gambar 4.10 - 4.11 dapat diketahui waktu induksi *seed* limbah gypsum terjadi pada menit ke 12 sedangkan gypsum komersil pada menit ke 9. Perbedaan waktu induksi ini menandakan bahwa pembentukan inti kristal pada *seed gypsum* komersil lebih cepat dibanding limbah *gypsum*. Ditinjau dari penurunan fosfat juga lebih besar 3% *gypsum* komersil pada uji *batch* yaitu mencapai 77%, sedangkan limbah *gypsum* sebesar 74%. Penurunan pH pada percobaan *batch* dan kontinu antara limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil hampir sama, limbah *gypsum* cenderung pada pH ≤ 7 sedangkan *gypsum* komersil mencapai pH ≥ 7 . Menurut Lim *et al.* (2010) pelepasan ion $3H^+$ seperti Persamaan 27 hingga 29 menyebabkan penurunan pH yang signifikan.



Gambar 4. 10 Percobaan *Batch* dengan Limbah Gypsum



Gambar 4. 11 Percobaan *Batch* dengan *Gypsum* Komersil

4.2.3 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Parameter Pendukung

Variasi *seed material* dan kecepatan memiliki pengaruh terhadap parameter pendukung lainnya yaitu, Kalsium, Fluor, Silika, TSS dan COD. Penjelasan mengenai parameter tersebut dapat dilihat pada sub bab selanjutnya.

4.2.3.1 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap Konsentrasi Kalsium

Pembentukan *Hydroxyapatite* diperlukan perbandingan konsentrasi kalsium dengan fosfat sebesar 1,67:1. Sumber kalsium dalam penelitian ini berasal dari *seed material gypsum* dan CaCl_2 sebagai variabel kontrolnya. Kandungan kalsium pada masing-masing variasi *seed material* dapat dilihat pada sub bab 4.1.2.

Tabel 4. 6 Pengaruh Seed Material dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Kalsium

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	Konsentrasi Kalsium (mg/L)		Removal (mg/L)
			Awal	Akhir	
1	Limbah <i>Gypsum</i>	1,70x10-3	1,42	0,51	64,4%
2		2,55x10-3	1,62	0,32	80,1%
3		3,40x10-3	1,05	0,09	91,3%
4	<i>Gypsum</i> Komersil	1,70x10-3	1,29	0,14	89,3%
5		2,55x10-3	1,35	0,06	95,2%
6		3,40x10-3	1,29	0,05	96,4%
7	Tanpa <i>Seed</i>	1,70x10-3	1,41	0,41	70,5%
8		2,55x10-3	1,26	0,09	92,7%
9		3,40x10-3	1,90	0,09	95,2%

Persen *removal* kalsium lebih tinggi *removal* fosfat. Hal ini dapat terjadi karena kalsium berikatan dengan ion lainnya, seperti Fluor dan Silika membentuk CaF_2 dan Ca_2SiO_4 .



Menurut Warmadewanthi dan Liu (2009) pada penelitian presipitasi kalsium fluorida (CaF_2), menyatakan bahwa fosfat dan fluorida akan berikatan dengan kalsium pada kisaran pH 8-9.

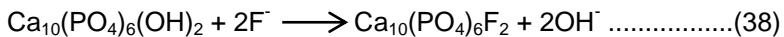
4.2.3.2 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Fluorida

Kehadiran ion fluor dapat mengurangi efisiensi *recovery* fosfat karena dapat berikatan membentuk CaF_2 (Fitriana dan Warmadewanthi, 2016). Menurut Warmadewanthi dan Liu (2009) pada penelitian presipitasi kalsium fluorida (CaF_2), menyatakan bahwa keberadaan fosfat memiliki efek signifikan pada presipitasi fluorida di bawah pH basa. Fosfat dan fluorida akan berikatan dengan kalsium pada kisaran pH 8-9. Pada Tabel 4.4 dapat dilihat penurunan konsentrasi fluor.

Tabel 4. 7 Pengaruh Seed Material dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Fluorida

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	Konsentrasi Fluor (mg/L)		Removal
			Awal	Akhir	
1	Limbah Gypsum	$1,70 \times 10^{-3}$	23,8	Tidak teridentifikasi	100%
2		$2,55 \times 10^{-3}$	32,2	Tidak teridentifikasi	100%
3		$3,40 \times 10^{-3}$	37,8	Tidak teridentifikasi	100%
4	Gypsum Komersil	$1,70 \times 10^{-3}$	105,2	Tidak teridentifikasi	100%
5		$2,55 \times 10^{-3}$	37,8	Tidak teridentifikasi	100%
6		$3,40 \times 10^{-3}$	88,4	Tidak teridentifikasi	100%
7	Tanpa Seed	$1,70 \times 10^{-3}$	68,7	Tidak teridentifikasi	100%
8		$2,55 \times 10^{-3}$	85,6	Tidak teridentifikasi	100%
9		$3,40 \times 10^{-3}$	60,3	Tidak teridentifikasi	100%

Hasil dari analisis diatas menunjukkan bahwa konsentrasi fluor pada air limbah sangat kecil, sehingga pada penggunaan *seed material* maupun tanpa *seed*, ion fluor tidak teridentifikasi pada efluen. Dapat dipastikan bahwa ion fluorida berikatan dengan kalsium membentuk kalsium fluoride (CaF_2) atau *fluorapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). Menurut Dorozhkin (2010), *fluorapatite* dapat terbentuk dalam rentang pH 7-12. Nilai pH yang digunakan dalam penelitian ini masuk dalam range tersebut, sehingga pembentukan *fluorapatite* mungkin terjadi.



Berdasarkan Tabel 4.7 pada rentang kecepatan aliran rendah sampai tinggi, air efluen *fluidized bed* sudah tidak mengandung ion fluor. Kemungkinan besar produk yang dihasilkan tidak murni *hydroxyapatite* ataupun bentuk kalsium fosfat lainnya, melainkan terdapat kalsium fluorida dan *fluoroapatite*.

4.2.3.3 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Silika

Konsentrasi silika pada air limbah PT Petrokimia Gresik cukup tinggi mencapai ± 850 mg/L. Tabel di bawah ini menunjukkan penurunan konsentrasi silika.

Tabel 4. 8 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap Penurunan Konsentrasi Silika

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	Konsentrasi Kalsium (mg/L)		Removal
			Awal	Akhir	
1	Limbah Gypsum	1,70x10 ⁻³	850	440	48,2%
2		2,55x10 ⁻³	830	500	39,8%
3		3,40x10 ⁻³	840	740	11,9%
4	Gypsum Komersil	1,70x10 ⁻³	850	440	48,2%
5		2,55x10 ⁻³	820	530	35,4%
6		3,40x10 ⁻³	800	580	27,5%
7	Tanpa Seed	1,70x10 ⁻³	650	530	18,5%
8		2,55x10 ⁻³	910	800	12,1%
9		3,40x10 ⁻³	850	750	11,8%

Kemampuan *removal* silika pada *seed material* limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil pada kecepatan optimum sama yaitu 48,2%. Sementara tanpa *seed material* lebih rendah 30% dibanding penggunaan *seed material*. *Removal* silika kecil hanya mencapai *range* 40% disebabkan oleh pH larutan, yang merupakan faktor utama pada penurunan konsentrasi silika. Penurunan optimum dapat mampu hingga 95% pada pH 9-10 (Kang, 2018).

Silika berpengaruh terhadap kemurnian kristal *hydroxyapatite* yang dihasilkan, sebab dapat menempel dalam kristal (Yamada *et al.*, 2018). Sebagai contoh dapat dilihat pada Gambar 2.9.

4.2.3.4 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap TSS

Menurut Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013 tentang Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk menunjukkan bahwa baku mutu TSS sebesar 100 mg/L. Berdasarkan karakteristik awal diperoleh kandungan TSS limbah cair PT Petrokimia Gresik tidak memenuhi baku mutu. Berikut hasil konsentrasi TSS setelah pengolahan dengan reaktor *fluidized bed*.

Tabel 4. 9 Pengaruh Seed Material dan Kecepatan Aliran terhadap TSS

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	TSS (mg/L)		Removal
			Awal	Akhir	
1	Limbah Gypsum	1,70x10 ⁻³	126	74	41%
2		2,55x10 ⁻³	120	9	93%
3		3,40x10 ⁻³	132	12	91%
4	Gypsum Komersil	1,70x10 ⁻³	128	24	81%
5		2,55x10 ⁻³	121	73	40%
6		3,40x10 ⁻³	120	30	75%
7	Tanpa Seed	1,70x10 ⁻³	122	88	28%
8		2,55x10 ⁻³	102	71	30%
9		3,40x10 ⁻³	120	80	33%

Hasil analisis pada Tabel 4.9 dapat diketahui tidak ada pengaruh antara kecepatan aliran terhadap TSS. Perbedaan *removal* TSS dapat terlihat antara penggunaan *seed material*. Limbah *gypsum* lebih signifikan penurunannya dibanding *gypsum* komersil, sedangkan tanpa penggunaan *seed removal*nya jauh lebih kecil. Hal ini disebabkan penggunaan reaktan CaCl₂ meningkatkan TSS pada air limbah (Kusuma, 2016). Konsentrasi TSS tanpa penggunaan *seed* cenderung lebih tinggi daripada lainnya meskipun telah memenuhi baku mutu Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013. Untuk menurunkan TSS dapat ditambahkan bak sedimentasi setelah pengolahan menggunakan reaktor *Fluidized Bed*.

4.2.3.5 Pengaruh *Seed Material* dan Kecepatan Aliran terhadap COD

Menurut Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013 tentang Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk menunjukkan bahwa baku mutu COD sebesar 200 mg/L. Berdasarkan karakteristik awal diperoleh kandungan COD limbah cair PT Petrokimia Gresik telah memenuhi baku mutu. Berikut hasil konsentrasi COD setelah pengolahan dengan reaktor *fluidized bed*.

Tabel 4. 10 Pengaruh Seed Material dan Kecepatan Aliran Terhadap COD

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	Konsentrasi COD (mg/L)		Removal
			Awal	Akhir	
1	Limbah Gypsum	$1,70 \times 10^{-3}$	84.29	56.19	33,3%
2		$2,55 \times 10^{-3}$	70.24	56.19	20 %
3		$3,40 \times 10^{-3}$	84.29	70.24	16,7%
4	Gypsum Komersil	$1,70 \times 10^{-3}$	84.29	56.19	33,3%
5		$2,55 \times 10^{-3}$	56.19	42.14	25 %
6		$3,40 \times 10^{-3}$	84.29	70.24	16,7%
7	Tanpa Seed	$1,70 \times 10^{-3}$	56.19	42.14	25 %
8		$2,55 \times 10^{-3}$	56.19	42.14	25 %
9		$3,40 \times 10^{-3}$	70.24	56.19	20 %

Hasil analisis COD menunjukkan bahwa terjadi penurunan removal COD seiring dengan meningkatnya kecepatan aliran. Konsentrasi COD sebelum dan sesudah proses pengolahan telah memenuhi Peraturan Gubernur Jawa Timur No.72 Tahun 2013 tentang Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk.

4.2.4 Operasional Reaktor *Fluidized Bed*

Penelitian ini menggunakan reaktor *Fluidized Bed* tiga kompartemen. Berdasarkan Battistoni *et al.* (1997) menyatakan bahwa efisiensi *removal* fosfat meningkat pada reaktor *fluidized*

bed dengan jumlah kompartemen vertikal reaktor yang lebih banyak.

Besarnya volume reaktor dapat memberikan waktu detensi terjadinya pembentukan kristal lebih lama sehingga menghasilkan jumlah produk yang lebih banyak pula sebanding dengan penurunan konsentrasi fosfat dalam air limbah. Berdasarkan Guadie (2019), efisiensi *recovery* fosfat menggunakan reaktor *Fluidized Bed* dua kompartemen sebesar 40-80%. sedangkan reaktor dengan tiga kompartemen sebesar 60-98%.

Percobaan ini terdapat beberapa parameter operasional yang juga diamati antara lain debit aliran, tekanan pada *pressure gauge* reaktor *fluidized bed*, tinggi ekspansi dan pH. Pengamatan kecepatan aliran bertujuan untuk mengetahui fluktuasi kecepatan aliran air limbah dan larutan CaCl_2 yang harus memiliki perbandingan 1:1 saat masuk dalam reaktor. Pengamatan ekspansi *bed* dan tekanan dalam reaktor bertujuan untuk mengetahui titik jenuh *seed* material.

Hasil pengamatan terhadap debit aliran, tekanan pada *pressure gauge* reaktor *fluidized bed* dan tinggi ekspansi dapat dilihat pada Tabel 4.11 dan Lampiran B. Saat proses berlangsung debit aliran berfluktuasi $\pm 0,02$ lpm atau $\pm 0,001$ m/s, sehingga perubahan yang terjadi tidak terlalu signifikan. Pengamatan tekanan di dalam reaktor berarti bahwa tekanan di dalam tabung ditentukan oleh tinggi reaktor, namun tekanan akan berubah tiap perbedaan volume reaktor atau tiap kompartemennya. Tekanan akan semakin berkurang seiring dengan tingginya peletakan *Pressure Gauge* pada reaktor. Pengurangan tekanan tersebut mengindikasikan bahwa semakin tingginya *headloss* yang terjadi. Kemudian peningkatan tekanan di dalam reaktor seiring berjalannya waktu operasi menunjukkan bahwa menumpuknya kristal yang dihasilkan dari proses kristalisasi (Bachtiar, 2018).

Tabel 4. 11 Pengamatan Debit Aliran dan Tekanan Pada Proses Tanpa Seed dengan Kecepatan $3,40 \times 10^{-3}$ m/s

Sampel	Tekanan (bar)					Debit (lpm)	
	P1	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl ₂
0	-	-	-	-	-	-	
11	0,21	0,17	0,2	0,11	0,05	0,41	0,41
16	0,21	0,17	0,2	0,11	0,09	0,40	0,39
21	0,22	0,17	0,2	0,11	0,09	0,40	0,39
31	0,22	0,17	0,2	0,11	0,09	0,39	0,38
36	0,22	0,17	0,2	0,11	0,09	0,38	0,40
46	0,22	0,17	0,2	0,12	0,09	0,40	0,39
56	0,24	0,18	0,21	0,12	0,1	0,39	0,40
66	0,24	0,18	0,21	0,12	0,1	0,38	0,40
76	0,24	0,18	0,21	0,12	0,1	0,40	0,40
86	0,24	0,18	0,21	0,12	0,1	0,42	0,40
96	0,24	0,18	0,21	0,12	0,1	0,41	0,39
106	0,24	0,18	0,21	0,12	0,1	0,39	0,41
116	0,22	0,18	0,2	0,12	0,09	0,40	0,39
126	0,22	0,16	0,2	0,12	0,09	0,41	0,39

Sampel	Tekanan (bar)					Debit (lpm)	
	P1	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl ₂
136	0.22	0.16	0,2	0,12	0,09	0,40	0,40
146	0.22	0.16	0,2	0,12	0,09	0,41	0,38
156	0.22	0.16	0,2	0,12	0,09	0,41	0,38
166	0.22	0.16	0,2	0,12	0,09	0,40	0,40
176	0.22	0.16	0,2	0,12	0,09	0,41	0,39

Hasil pengamatan *pressure gauge* menunjukkan makin tinggi letak *pressure gauge* makin terlihat penurunan tekanan (Bachtiar, 2018). Hal ini berbeda dengan percobaan yang dilakukan, terlihat penurunan tekanan pada *pressure gauge* nomer 4 kemudian mengalami kenaikan pada nomer 5 karena letaknya tepat pada batas antara kompartemen satu dan dua yang memiliki perbedaan diameter. Pembesaran diameter menghasilkan *headloss* yang tinggi sehingga terjadi penurunan tekanan yang cukup drastis. Tabel pengamatan *pressure gauge* pada variasi lainnya dapat dilihat pada Lampiran B.

Penurunan tekanan seperti contoh Tabel 4.11 menit ke 106 dan ke 116 pada *pressure gauge* 1 (P1) menandakan terjadi *clogging* pada saringan yang menandakan telah dipenuhi kristal kalsium fosfat. Gambar saringan dapat pada Gambar 4.12.



Gambar 4. 12 Saringan Bagian Bawah Reaktor Tanpa Penggunaan *Seed Material* Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s

Gambar 4.12 merupakan hasil produk yang paling tinggi pada proses tanpa *seed* dengan kecepatan optimum $3,4 \times 10^{-3}$ m/s. Produk yang terbentuk pada saringan bawah reaktor terlihat memenuhi seluruh permukaan saringan. Berdasarkan Tabel 4.12 produktifitas reaktor lebih tinggi saat kecepatan minimum dibandingkan saat kecepatan maksimum, dikarenakan saat kecepatan maksimum banyak produk atau *seed* yang keluar dari reaktor. Hal ini dinilai masih efisien sebab selisih produktifitasnya tidak melebihi 5%.

Tabel 4. 12 Produktifitas Reaktor *Fluidized Bed*

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	Berat Seed Awal (g)	Berat Seed Akhir (g)	Penambahan Produk (g)	Hilang di Outlet (g)	Volume air limbah (L)	Produktifitas (g/L)
			a	b	c = b-a	d	e	c/e
1	Limbah Gypsum	$1,70 \times 10^{-3}$	144,13	180,63	36,5	4,1	26	1,4
2		$2,55 \times 10^{-3}$	238,45	281,70	43,25	4,4	39	1,11
3		$3,40 \times 10^{-3}$	212,47	262,87	50,4	9,4	52	0,97
4	Gypsum Komersil	$1,70 \times 10^{-3}$	125,05	157,68	32,62	4,6	26	1,25
5		$2,55 \times 10^{-3}$	194,70	241,20	46,5	9,7	39	1,19
6		$3,40 \times 10^{-3}$	245,99	301,49	55,5	15,1	52	1,07
7	Tanpa Seed	$1,70 \times 10^{-3}$	0	43,80	43,8	4,1	34	1,29
8		$2,55 \times 10^{-3}$	0	77,32	77,32	5,7	51	1,52
9		$3,40 \times 10^{-3}$	0	89,42	89,42	10,7	68	1,32

Tabel 4. 13 *Mass Balance* Reaktor *Fluidized Bed*

No	Seed Material	Kecepatan Aliran (m/s)	Masuk (g/L)		Terecovery (g/L)	Hilang (g/L)		Sisa (g/L)	
			PO ₄ ⁻	Ca ²⁺	Seed Material	Outlet	Unaccounted	PO ₄ ⁻	Ca ²⁺
1	Limbah Gypsum	1,70x10 ⁻³	2,02	1,42	1,40	0,16	0,54	0,84	0,51
2		2,55x10 ⁻³	2,30	1,62	1,11	0,11	1,76	0,61	0,32
3		3,40x10 ⁻³	1,50	1,05	0,97	0,18	1,13	0,18	0,09
4	Gypsum Komersil	1,70x10 ⁻³	1,83	1,29	1,25	0,18	1,33	0,22	0,14
5		2,55x10 ⁻³	1,92	1,35	1,19	0,25	1,66	0,11	0,06
6		3,40x10 ⁻³	1,83	1,29	1,07	0,29	1,62	0,09	0,05
7	Tanpa Seed	1,70x10 ⁻³	2,00	1,41	1,29	0,12	0,95	0,63	0,41
8		2,55x10 ⁻³	1,79	1,26	1,52	0,11	1,13	0,20	0,09
9		3,40x10 ⁻³	2,70	1,90	1,32	0,16	2,85	0,18	0,09

Keterangan:

- Masuk (mg/L) : Massa kandungan fosfat dan kalsium yang masuk pada reaktor
- Sisa (mg/L) : Massa kandungan fosfat dan kalsium yang tersisa pada air efluen
- Terecovery (mg/L) : Massa produk yang menempel pada *seed material*
- Hilang (outlet) (mg/L) : Massa produk yang tidak terecovery (hanyut dalam bak outlet)
- *Unaccounted* (mg/L) : Massa produk yang tidak dapat dihitung

4.2.5 Karakteristik Kristal yang Terbentuk

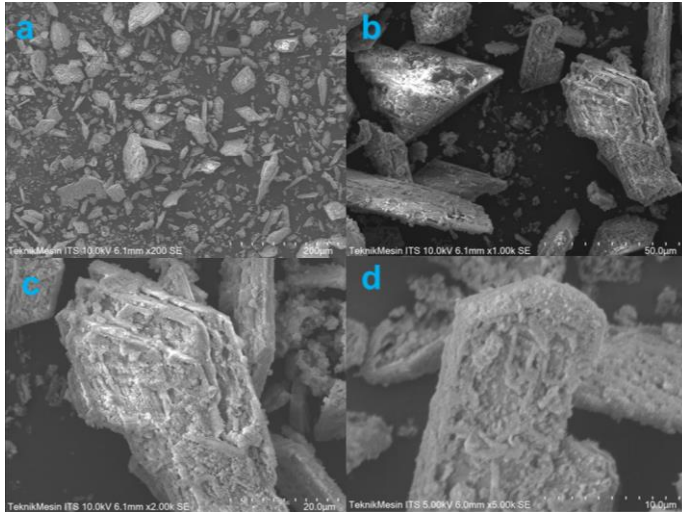
Karakteristik kristal yang terbentuk dan menempel pada *Gypsum* dilakukan dengan tiga metode analisis. Analisis SEM (*Scanning Electron Microscopy*) digunakan untuk mengamati karakteristik permukaan atau morfologi *seed material* yang terbentuk beserta endapannya. Analisis EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) digunakan untuk menganalisis unsur-unsur penyusun *Seed Material* yang telah tertempel *Struvite*. Analisis XRD (*X-Ray Powder Diffractions*) untuk mengetahui senyawa penyusun *Seed Material* yang telah tertempel oleh kristal. Analisis sampel dilakukan pada masing-masing variabel *Seed Material* dengan kecepatan optimum $3,4 \times 10^{-3}$ m/s.

4.2.5.1 Hasil Analisis SEM dan EDX

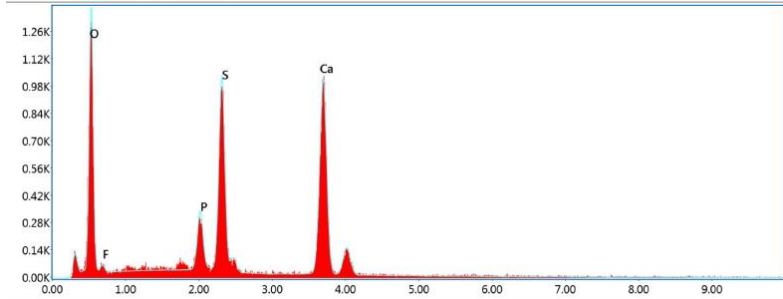
Dilakukan proses *coating* sebelum analisis SEM dan EDX pada Laboratorium Energi LPPM ITS yang bertujuan untuk menambah konduktivitas sampel, sehingga gambar yang dihasilkan lebih jelas. Analisis SEM dan EDX dilakukan pada Laboratorium Karakterisasi Material, Departemen Teknik Mesin ITS.

- a. Hasil Analisis SEM dan EDX Limbah *Gypsum* PT Petrokimia Gresik

Hasil analisis SEM dengan *seed* limbah *gypsum* dapat dilihat pada Gambar 4.13, sedangkan hasil analisis EDX berupa grafik dan komposisi unsur material yang dapat dilihat pada Gambar 4.14 dan Tabel 4.14. Berdasarkan Gambar 4.13 kristal yang dihasilkan dengan *seed* limbah *gypsum* berbentuk balok dengan permukaan tidak rata. Morfologi kristal hampir sama dengan limbah *gypsum* asli berbentuk kubus seperti Gambar 2.2. Terlihat dari perbesaran 2000x dan 5000x, dipermukaan *gypsum* terdapat kristal yang menempel dengan ukuran kecil. Gambar 4.13 (c) menunjukkan morfologi kristal terdiri dari tiga layer, dimana bagian permukaannya ditempeli kristal dengan ukuran kecil yang dapat dipastikan merupakan produk dari *recovery* fosfat.



Gambar 4. 13 Hasil SEM Recovery Fosfat pada Seed Limbah Gypsum, (a) Perbesaran 200x; (b) 1000x; (c) 2000x; (d) 5000x



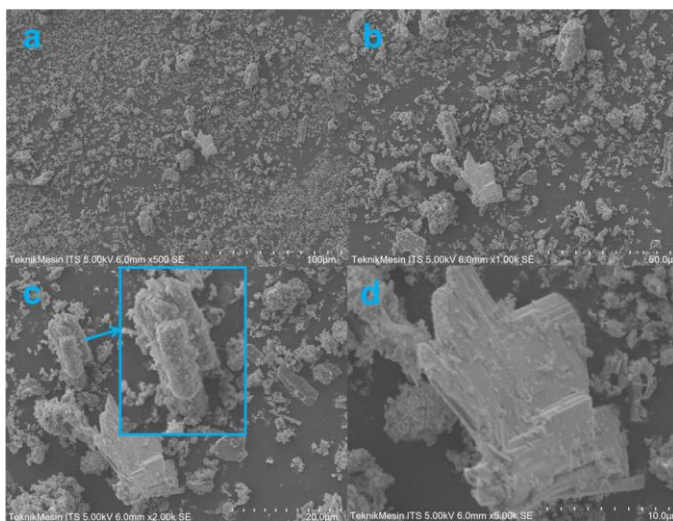
Gambar 4. 14 Hasil EDX pada *Seed Limbah Gypsum*

Tabel 4. 14 Persen Berat Kandungan Unsur *Seed Limbah Gypsum*

Elemen	% Berat
O	47,53
F	1,61
P	4,3
S	15,09
Ca	31,48

Tabel 4.14 menunjukkan bahwa seed material dan kristal yang terbentuk tersusun dari beberapa unsur yaitu Ca, S, O, P dan F. Sehingga dapat diketahui bahwa senyawa yang dihasilkan adalah kalsium fosfat dengan ion pengotor berupa unsur F. Hasil analisis menunjukkan unsur S memiliki %berat cukup tinggi. Hal tersebut dikarenakan seed material yang digunakan mengandung senyawa gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sebagai penyusun utamanya. Pada analisa EDX tidak ada pemisahan antara *seed* material dan produk. Pemisahan *seed* material dan produk akan menyulitkan transportasi dan pemanfaatannya, serta dapat memecah kristal yang dihasilkan karena produk yang terbentuk berupa butiran yang sangat halus (Bachtiar, 2018).

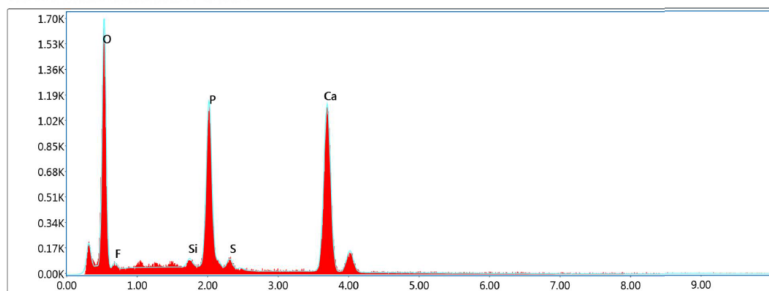
b. Hasil Analisis SEM dan EDX *Gypsum* Komersil



Gambar 4. 15 Hasil SEM Recovery Fosfat pada *Seed Gypsum* Komersil, (a) Perbesaran 500x; (b) 1000x; (c) 2000x; (d) 5000x

Gambar 4.15 dapat terlihat bahwa persebaran ukuran kristal yang dihasilkan tidak merata. Bentuk kristal yang dihasilkan berupa balok dan bentuk prisma yang pipih dengan permukaan yang tidak rata. Morfologi kristal berbeda dengan gypsum murni

yang dapat dilihat pada Gambar 2.3 bahwa permukaannya rata dan tidak ada pengotornya. Permukaan dari kristal terdapat padatan yang menempel, diduga presipitat yang terbentuk dari ion-ion pengotor yang terdapat dalam air limbah.



Gambar 4. 16 Hasil EDX pada *Seed Gypsum Komersil*

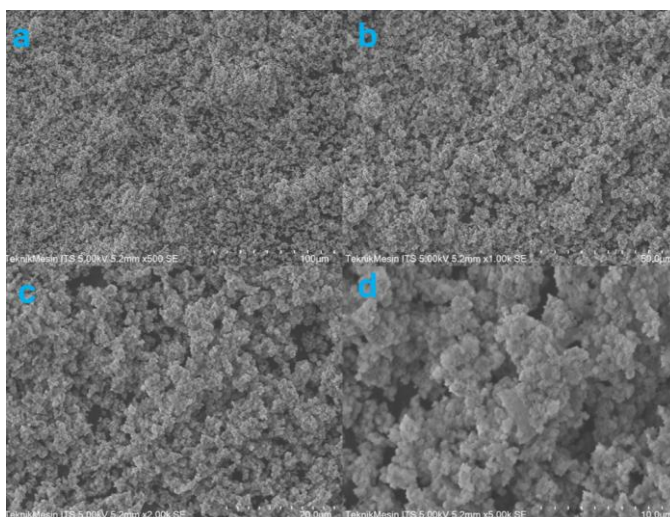
Tabel 4. 15 Persen Berat Kandungan Unsur *Seed Gypsum Komersil*

Elemen	% Berat
O	50,46
F	1,65
Si	0,57
P	14,6
S	1,04
Ca	31,69

Tabel 4.15 menunjukkan unsur penyusun produk pengolahan dengan *seed gypsum* komersil antara lain O, F, Si, P, S, Ca. Unsur F dan Si merupakan ion pengotor yang dapat mengurangi kemurnian kristal kalsium fosfat. Kandungan unsur S pada *seed* ini memiliki perbedaan yang %berat yang signifikan dengan limbah *gypsum*. Hal ini menunjukkan bahwa *seed gypsum* komersil memiliki kelarutan yang tinggi, sehingga pada senyawa $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, unsur S banyak yang terlarut. Kondisi tersebut memiliki kesamaan dengan kelarutan kalsium pada *gypsum* komersil yang lebih tinggi. sesuai dengan kurva kelarutannya pada Gambar 4.3 yang memiliki perbedaan dengan Gambar 4.2. Keuntungan pada proses apabila kelarutannya tinggi yaitu makin banyaknya unsur Ca dari *gypsum* yang terlarut, maka proses *recovery* fosfat optimum karena dapat membentuk presipitat

kalsium fosfat yang lebih banyak. Kekurangannya adalah *gypsum* komersil tidak berfungsi secara optimum sebagai *seed material*. Menurut Tang dan Ma (2016), *seed material* bersifat inert dan berfungsi menyediakan permukaan yang luas untuk menempelnya nukleus kristal. Jika kelarutan dari *gypsum* komersil tinggi, maka dapat mempengaruhi ukuran dari kristal. Hal ini dapat dilihat perbedaan Gambar 4.13 dan 4.16, bahwa ukuran *seed limbah gypsum* lebih besar.

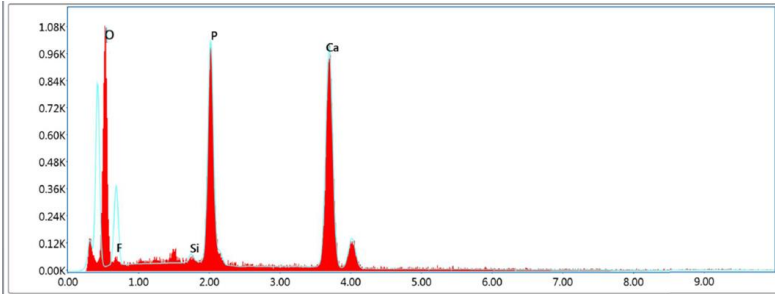
c. Hasil Analisis SEM dan EDX Tanpa *Seed*



Gambar 4. 17 Hasil SEM Recovery Fosfat Tanpa Menggunakan *Seed*,
(a) Perbesaran 500x; (b) 1000x; (c) 2000x; (d) 5000x

Kristal yang dihasilkan tanpa menggunakan *seed material* jauh lebih kecil dibandingkan dengan penggunaan *seed*. Kristal memiliki bentuk yang tidak beraturan. Berdasarkan pengamatan dari Gambar 4.17, inti kristal berbentuk lempengan yang pipih dengan permukaan yang tidak rata. Hal tersebut disebabkan adanya ion pengotor yang berikatan dengan kalsium fosfat seperti silika dan fluor seperti Gambar 2.8. Kemungkinan lainnya adalah kurang lamanya proses sehingga yang menempel pada

permukaan kristal yaitu nukleus-nukleus dengan ukuran kecil, jika diperpanjang prosesnya akan membentuk kristal dengan bentuk yang simetris. Opsi yang dapat dilakukan selain memperpanjang proses ialah dengan melakukan resirkulasi pada proses kristalisasi untuk mendapatkan hasil kristal yang lebih besar.



Gambar 4. 18 Hasil EDX pada Tanpa Penggunaan *Seed*

Tabel 4. 16 Persen Berat Kandungan Unsur Tanpa Penggunaan *Seed*

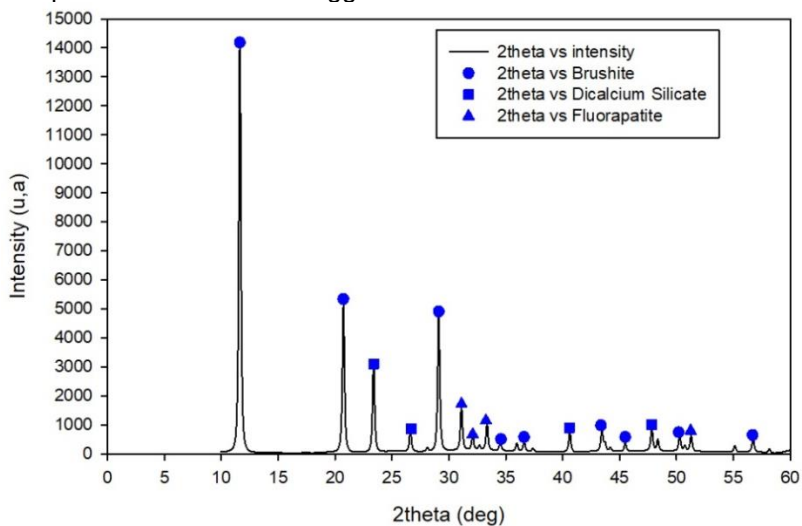
Elemen	% Berat
O	40,49
F	1,42
Si	0,78
P	20,91
Ca	36,4

Berdasarkan Tabel 4.16 unsur penyusun produk tanpa *seed* yaitu O, F, Si, P dan Ca. Dari unsur diatas dapat dipresiksikan jika senyawa yang dapat terbentuk adalah *Hydroxyapatite*, *Fluorapatite*, *Fluorite* dan *Calcium Silica Dihydrate*.

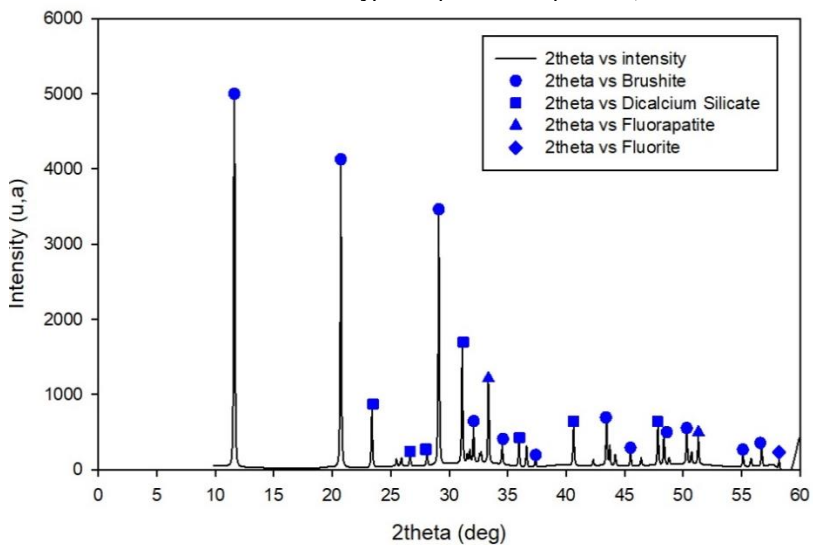
4.2.5.2 Hasil Analisis XRD

Pengujian XRD dilakukan untuk mengetahui komposisi senyawa yang terdapat pada produk yang dihasilkan. Analisis dilakukan pada setiap variasi *seed material* (limbah *gypsum*, *gypsum* komersil dan tanpa *seed*) pada kecepatan optimum $3,4 \times 10^{-3}$ m/s yang dapat dilihat pada Gambar 4.19 – 4.21. Analisis dilakukan di National Taiwan University of Science and Technology (NTUST). Hasil dari XRD didapatkan intensitas dan

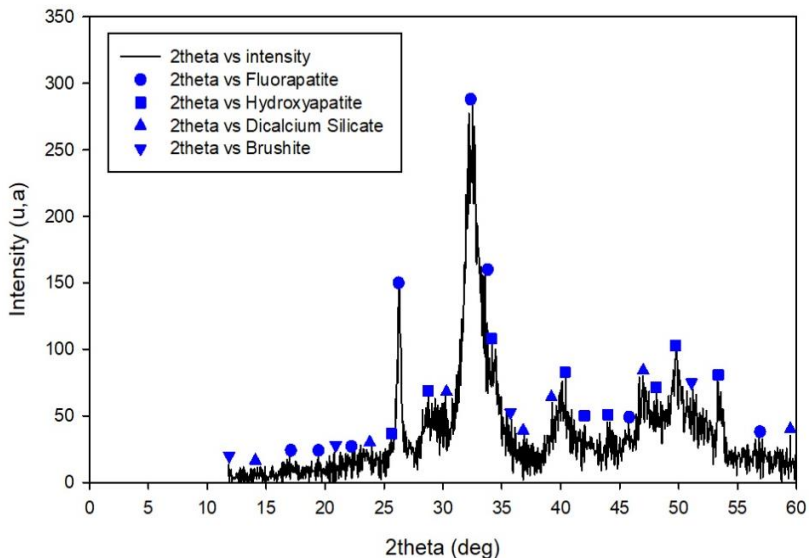
posisi puncak kristal yang terbentuk (Pratama, 2015). Tiga sampel dianalisis XRD menggunakan sudut 0 - 60°.



Gambar 4. 19 XRD Limbah *Gypsum* pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s



Gambar 4. 20 XRD *Gypsum* Komersil pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s



Gambar 4. 21 XRD Tanpa Seed pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s

Hasil dari analisis XRD pada limbah *gypsum* menunjukkan kristal yang terbentuk didominasi oleh *Brushite*, sama halnya dengan kristal pada *gypsum* komersil. Pembacaan XRD pada Gambar 4.19-4.21 memiliki pola yang sama seperti Gambar 2.4, terdapat *peak* yang sama yaitu pada sudut 12° ; 21° ; 29° . Kesamaan sudut dalam pembacaan 2θ (theta) menandakan kemiripan mineral yang terbentuk yaitu *Brushite*.

Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) atau nama lainnya *Dicalcium Phosphate Dihydrate* (DCPD) adalah pupuk mineral kalsium fosfat diperoleh dari pencernaan asam organik. Dengan massa 41,3% P_2O_5 , *brushite* telah terbukti sama efektifnya dengan pupuk fosfat terkemuka lainnya di pasaran (Madison, 2015). Manfaat *brushite* lainnya dapat digunakan sebagai bahan tambahan (*additive*) makanan ternak (Sarjianto, 2017).

Stabilitas dan kelarutan kristal DCPD sangat tergantung pada pH larutan. Ketika kristal DCPD terbentuk, nilai pH dan konsentrasi ion menurun (Toshima, 2014). Oleh karena itu perlu pengontrolan pH dalam pembentukan kristal kalsium fosfat agar

produk yang diharapkan dapat optimum hasilnya, baik produk DCPD ataupun HAP.

Berbeda dengan hasil produk limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil, proses tanpa menggunakan *seed* menghasilkan kristal Fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) dan Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) dengan rasio Ca/P 1:67. Senyawa ini sesuai dengan rasio CaCl_2 yang direaksikan dengan fosfat dalam air limbah. embentukan kedua kristal tersebut pada pH 7,5-9 (HAP) dan pH 7-12 (TCP) (Su'udi, 2015; Dorozhkin, 2010). Gambar 4.18 menunjukkan bahwa kristal yang terbentuk kecil dan cenderung pada bentuk amorf. Salah satu penyebabnya ialah pengaruh ion pengotor dari air limbah berupa fluor dan silika. Pembacaan XRD kristal hydroxyapatite memiliki kesamaan dengan penelitian Biazar (2011) yang menunjukkan bahwa HAP memiliki *peak* pada sudut 34° , 46° dan 49° .

Tabel 4. 17 Persentase dan Berat Senyawa Penyusun Produk

No	Seed Material	Zat	Persentase	Total Produk (g)	Berat Zat (g)
1	Limbah Gypsum	Brushite	55.0%	232,63	127,95
		Dicalcium Silicate	24.5%		56,99
		Fluorapatite	20.5%		47,69
2	Gypsum Komersil	Brushite	66.7%	268.19	178,88
		Dicalcium Silicate	19.7%		52,83
		Fluorapatite	9.2%		24,67
		Fluorite	4.4%		11,80
3	Tanpa Seed	Fluorapatite	38.9%	19.80	7,70
		Hydroxyapatite	29.6%		5,86
		Dicalcium Silicate	17.1%		3,39
		Brushite	14.4%		2,85

Tabel 4.13 menunjukkan hasil produk seed material limbah gypsum dan gypsum komersil didominasi oleh *Brushite*, sedangkan tanpa penggunaan seed didominasi oleh *Fluorapatite*. Senyawa *Fluorapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) dan *Hydroxyapatite*

($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) memiliki rasio Ca/P yang sama yaitu 1,67, yang membedakan adalah gugus terakhirnya. Hal ini membuktikan bahwa ion fluor sangat berpengaruh terhadap kemurnian kristal *Hydroxyapatite*. Berdasarkan fungsinya, Fluorapatite digunakan sebagai bahan baku pembuatan pupuk (Hodge dan Popovici, 1994). Strategi yang dapat dilakukan untuk memperbanyak kandungan *Hydroxyapatite* ialah air limbah melewati proses *pra-treatment* untuk menghilangkan ion pengotor dan memperpanjang proses *Fluidized Bed*.

4.2.5.3 Hasil Wet Analysis

Produk yang terbentuk dari setiap variabel seed material pada kecepatan optimum dianalisis kandungan Ca dan PO_4^{3-} dengan metode *wet analysis*. Analisis ini bertujuan untuk mengetahui kandungan 2 elemen utama pembentukan kristal kalsium fosfat yaitu Ca dan PO_4^{3-} . Hasil analisis dapat dilihat pada Tabel 4.15.

Tabel 4. 18 Hasil Wet Analysis

Perlakuan	Rasio Molar	
	PO_4^{3-}	Ca
Limbah Gypsum	1	1
Gypsum Komersil	1	1,2
Tanpa Seed	1	1,8

Kristal *hydroxyapatite* (HAP) memiliki perbandingan Ca/P 1,67:1 yang merupakan bentuk yang paling stabil dari kristal kalsium fosfat. Dari dua sampel *gypsum* yang memiliki perbandingan Ca/P 1:1 ialah limbah *gypsum*. Berdasarkan strukturnya perbandingan 1:1 merupakan bentuk fosfat dari $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atau yang dikenal dengan *Brushite*.

Recovery fosfat dengan *seed gypsum* komersil memiliki perbandingan Ca/P 1,2:1 sama dengan hasil penelitian Sekar (2009) dengan rasio 1,21:1. Disebutkan rasio Ca/P 1,2:1 masih tergolong mineral *Brushite* yang memiliki fungsi sebagai pupuk dan juga bahan baku industri pupuk.

Rasio Ca/P tanpa *seed* tidak bernilai 1,67 seperti rasio Ca/P pada Fluorapatite maupun Hydroxyapatite, yang merupakan persentase terbesar pada produk. Hal tersebut disebabkan produk yang dihasilkan mengandung senyawa pengotor yang terbentuk selama proses pengolahan. Kandungan kalsium cenderung lebih tinggi, hal ini disebabkan karena kalsium tidak bereaksi sepenuhnya dengan fosfat, melainkan bereaksi pula dengan Silika dan Fluor, terbukti dengan hasil XRD pada Gambar 4.18.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka diperoleh kesimpulan antara lain:

1. Perbedaan kelarutan limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil pada pH 8,5 berpengaruh pada *recovery* fosfat. Hasil *recovery* fosfat menggunakan limbah *gypsum* sebesar 89% dan *gypsum* komersil sebesar 95% pada kecepatan optimum $3,4 \times 10^{-3}$ m/s.
2. Hasil *recovery* fosfat limbah cair industri pupuk dengan penggunaan *seed* material dan tanpa *seed* menunjukkan hasil yang sama, bahwa kecepatan aliran optimum dalam proses kristalisasi menggunakan reaktor *Fluidized Bed* sebesar $3,4 \times 10^{-3}$ m/s.
3. Kristal yang terbentuk pada *seed* limbah *gypsum* dan *gypsum* komersil didominasi oleh *Brushite*, sedangkan tanpa menggunakan *seed material* ialah *Fluorapatite* dan *Hydroxyapatite*. Hasil SEM menunjukkan morfologi kristal yang terbentuk pada *seed* limbah *gypsum* berbentuk balok dan *seed gypsum* komersil berupa prisma yang pipih, sedangkan tanpa penggunaan *seed* berbentuk tidak beraturan.

5.2 Saran

Saran yang diberikan untuk penelitian lanjutan ialah sebagai berikut:

1. Diperlukan pengontrolan pH pada saat proses di dalam reaktor. pH diatur sesuai dengan produk yang diharapkan.
2. Perlunya penelitian lanjutan *recovery* fosfat limbah cair PT Petrokimia dengan reaktor *Fluidized Bed* tanpa menggunakan *seed material* agar didapatkan kristal *Hydroxyapatite* murni. Untuk memperoleh ukuran kristal yang besar, diperlukan proses resirkulasi dalam pengoperasian reaktor *Fluidized Bed*.

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Aldaco, R., Garea, A. dan Irabien, A. (2007). Calcium fluoride Recovery from Fluoride Wastewater in A Fluidized Bed Reactor. *Water Research*, 41, 810-818.
- Al-Harahshes, M., Batiha, M., Kraishan, S. dan Al-Zoubi, H. (2014). Precipitation Treatment of Effluent Acidic Wastewater from Phosphate-Containing Fertilizer Industry : Characterization of Solid and Liquid Products. *Separation and Purification Technology*, 123, 190-199.
- Anggrainy, A.D. (2015). *Penyisihan dan Recovery Fosfat dari Air Limbah Rumah Sakit dengan Proses Kristalisasi*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Ayu, A. P dan Suci, A. C. P. W. (2017). *Evaluasi Pengolahan Limbah Cair pada Unit Equalizer PT.Petrokimia Gresik*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Bachtiar, Y.F.R. (2018). *Studi Kristalisasi Struvite Pada Air Limbah Industri Pupuk Dengan Menggunakan Reaktor Fluidized Bed*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Battistoni, P., De Angelis, A., Pavan, P., Prisciandaro, M. dan Checci, F. (2001). Phosphorus Removal From A Real Anaerobic Supernatant By Struvite Crystallization. *Water Research*, 35 (9), 2167-2178.
- Beckmann, W. (2013). *Crystallization: Basic Concept And Industrial Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany.
- Bhuiyan, M. I. H., Manivis, D.S. dan Kochl, F.A. (2008). *Phosphorus Recovery from Wastewater Through Struvite Formation in Fluidized Bed Reactors: A Sustainable Approach*.
- Biazar, N.M.R.J.E. (2011). Synthesis of Fluoroapatite-Hydroxyapatite Nanoparticles and Toxicity Investigation. *International Journal of Nanomedicine*, 11, 197-201.
- Cornel, P dan Schaum, C. (2009). Phosphorus Recovery from Wastewater Needs, technologies and Cos. *Water Science and Technology*, 59 (6), 1069-1076.

- de Bashan, L.E. dan Bashan, Y. (2004). Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and Its Future Use as Fertilizer. *Water Research*, 38, 4222-4246.
- de Luna, M.D.G., Diana P.M.R., Luzvisminda M..B. dan Ming, C.L. (2017). Removal of Sulfate by Fluidized Bed Crystallization Process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Dewi, D.F. (2002). *Penyisihan Fosfat Dengan Proses Kristalisasi Dalam Reaktor Terfluidisasi Menggunakan Media Pasir Silica*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Dorozhkin, S.V. (2010). Amorphous Calcium (Ortho) Phosphates. *Acta Biomaterialia*, 6, 4457-4475.
- Dorozhkina, E.I. dan Dorozhkin, S.V. (2002). Application of The Turbidity Measurements to Study in Situcrystallization of Calcium Phosphates. *Colloids and Surfaces*, 203, 236-244.
- Fitria, N.N. (2011). *Analisa Outlet Proses Pengolahan Limbah Cair Di Unit Effluent Treatment dan Advanced Treatment Pabrik III PT Petrokimia Gresik*. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Fitriana A. dan Warmadewanthi (2016). Penurunan Kadar Amonium dan Fosfat pada Limbah Cair Industri Pupuk. *Jurnal Teknik ITS*, 5 (2) 2337-3539.
- Fogler, H.S. dan Gurmen, M.N. (2008). *Elements of Chemical Reaction Engineering 4th Edition*. Michigan: University of Michigan.
- Fu, H., Jia, C., Chen, Q., Cao, X. dan Zhang, X. (2018). Effect of Particle Size on The Transformation Kinetics of Flue Gas Desulfurization Gypsum to α -calcium Sulfate Hemihydrate Under Hydrothermal Conditions. *Particuology*, xxx, xxx-xxx.
- Guadie, A., Xia, S., Jiang, W., Zhang, Z., Hermanowich, S.W., Xu, X dan Shen, S. (2014). Enhanced Struvite Recovery From Wastewater Using A Novel Cone-Inserted Fluidized Bed Reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 765-774.
- Giesen, A. (1999). Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal At Low Cost. *Environmental Technology*, 20, 769-775.

- Gunawan, E.K., Warmadewanthi dan Liu, J.C. (2010). Removal of Phosphate and Fluoride from Optoelectric Wastewater by Calcite. *Journal Environmental Technology and Management*, 12(2-4), 308-321.
- Hanani, K.R. dan Muhammad, A.F. (2014). *Studi Pengolahan Limbah Cair Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Hirasawa, I., dan Toya, Y. (1990). Fluidized Bed Process for Phosphate Removal by Calcium Phosphate Crystallization. *American Chemical Society*.
- Hodge, C.A., dan Popovici, N.N. (1994). *Pollution Control in Fertilizer Production*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Huang, C.J. dan Liu, J.C. (1999). Precipitate floatation of Fluoride-Containing Wastewater from A Semiconductor Manufacture. *Water Research*, 33 (16), 3403-3412.
- Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H. dan Lee, Y.D. (2005). Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater by Electrocoagulation-Flotation. *Water Research*, 39(5), 895-901.
- Ikhlas, N. (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*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Iswarani, W.P. (2018). *Recovery Fosfat Dari Limbah Cair Industri Pupuk Menggunakan Teknik Presipitasi dan Penambahan Aerasi*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Jiang, J.Q. dan Graham, N.J.D. (1998). Pre-polymerised inorganic coagulant and phosphorus removal by coagulation – A review. *Water SA*, 24(3), 237-244.
- Klimchouk, A. 1996. The Dissolution and Conversion of Gypsum and Anhydrite. *International Journal Speleol*, 25, 3-4.
- Koch, F.A., Mavinic, S. dan Yonemistu, N. (2009). *Fluidized Bed Wastewater Treatment*. United States Patent US 7622047 B2.
- Kusumayanti, A. dan Vebriane, W. (2014). *Studi Pengelolaan Limbah Cair Unit III PT Petrokimia Gresik*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

- Lebedev, A.L. (2015). Kinetics of Gypsum Dissolution in Water. *Geochemistry International*, 9, 811-824.
- Lim, H.N., Kassim, A., Huang, N.M., Syahida, A., dan Chia, C.H. (2010). High Internal Phase Emulsion Crystals as Reaction Medium for Precipitating Brushite Crystals. *Ceramic International*, 36, 1503-1509.
- Liu, Z. (2011). Seed Crystals Effect on Map Crystallization. *Journal of Chemistry and Biology Technology*, 86, 1394-1398.
- Lu, N.C. dan Liu, J.C. (2010). Removal of Phosphate and Fluoride from Wastewater by A Hybrid Precipitation-Microfiltration Process. *Separation and Purification Technology*, 74, 329-335.
- Mehta, C.M. dan Batstone, D.J. (2013). Nucleation and Growth Kinetics of Struvite Crystallization. *Water Research*, 47, 2890-2900.
- Mekmene, O., Quillard, S., Rouillon, T., Bouler, J.M., Piot, M., dan Gaucheron, F. (2009). Effect of pH and Ca/P Molar Ratio on the Quality and Crystalline Structure of Calcium Phosphates Obtained from Aqueous Solutions. *Diary Science Technology*. 89, 301-316..
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A. dan Lester, J.N. (1998). Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies. *The Science of The Total Environment*, 212 (1), 69-81.
- Mullin, J.W. (2001). *Crystallization*. 4th edition. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Mustovo, E.V., Wentzel, M.C. dan Ekama, G.A. (2000). Integrated Chemical –Physical Processes Modelling Part II – Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants. *Water Research*, 34 (6), 1868-1880.
- Nieminen, J. (2010). *Phosphorus Recovery and Recycling From Municipal Wastewater Sludge*. Master: Department of Civil and Environmental Engineering. Aalto University. Finlandia.
- Nugraha, C. (2014). *Pabrik Ammonium Sulfat II (ZA II) Departemen Produksi III PT Petrokimia Gresik*. Depok: Universitas Indonesia.
- Nurlaela. (2013). *Kelarutan*. Makassar : Universitas Muslim Indonesia.

- Panaisuk, O. (2010). *Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater Using Magnetite*. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology.
- Pratama, R.R.P. (2015). *Recovery Amonium dan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Melalui Proses Presipitasi Menggunakan Magnesium*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Pouria, A., Bandegani, H., Masouleh, M.P., Hesaraki, S., dan Alizadeh, M. (2012). Physicochemical Properties and Cellular Responses of Strontium-Doped *Gypsum Biomaterials*. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2012, 9.
- Rahaman, M.S., Ellis, N. dan Mavinic, D.S. (2008). Effects of Various Process Parameters on Struvite Precipitation Kinetic and Subsequent Determination of rate Constants, 57(5), 647-645.
- Rocha, D.N., Marcelo, H.P.S., Jose, B.C., Rubens, L.S.B.M., Dindo, Q.M., Paulo, G.C., dan Leila, R.C. (2014). Kinetics of Conversion of Brushite Coating to Hydroxyapatite in Alkaline Solution. *Journal to Materials Research and Technology*, 7(4), 479-486.
- Ronteltap, M. (2009). *Phosphorus Recovery from Source-Separated Urine Through The Precipitation of Struvite*. Zurich: PhD Thesis Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Sahoo, S. (2012). *Fluidized Bed Reactor: Design and Application dor Abatement of Fluoride*. Rourkela: Institut Teknologi Nasional Rourkela.
- Sarjianto. (2017). *Pertanian Organik*. Diakses 12 Januari 2019 <http://paktaniindonesia.blogspot.com/2017/01/dcp.html>
- Soeprbowati, T.R. dan Suedy, S.W.A. (2010). *Status Trofik Danau Rawapening dan Solusi Pengelolaannya*. *Jurnal Sains & Matematika*. Semarang: Universitas Diponegoro Semarang.
- Song, Y., Hahn, H.H., dan Hoffmann, E. (2002) The Effect of pH and Ca/P Ratio on the Precipitation of Calcium Phosphate. *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*. IWA Publishing London.

- Supriyo, E. (2010) Peningkatan Kandungan P_2O_5 Pada Pupuk Pospat Alam Dengan Aktivitas Yeast (*Saccaromyces Cereviceae*). *Gema Teknologi*, 16 (1).
- Su'udi, M. (2015). *Penyisihan Fosfat Dari Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Dengan Pemanfaatan Limbah Gypsum*. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Talahatu, A. (2014). *Analisa finansial unit pengolahan limbah cair PT Pupuk Kujang Dengan Mikroalga Chlorella*. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Tang, P. dan Ma, H. (2016). Effects of Solution pH and Seed Material on MAP. *International Journal of Environmental Protection and Policy*, 4(6), 171-177.
- Tarrago, E. (2016). Controlling Struvite Particles' Size Using The Up-Flow Velocity. *Chemical Engineering Journal*, 302, 819-827.
- Tran, A.T.K., Zhang, Y., Corte, D.D., Hannes, J.B., Ye, W. Mondal, Jullok, P., Meesschaert, N., Pinoy, B. dan Bruggen, L. (2014). P-Recovery as Calcium Phosphate from Wastewater Using An Intregated Electrodialysis / Crstallization Process. *Cleaner Production*, 77, 140-151.
- Triyono. (2015). *Studi Pembentukan Struvite Pada Proses Pengomposan Anaerobik*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Ueno, Y. dan Fuji, M. (2001). Three Years Experience of Operating and Selling Recovered Struvite from Full Scale Plant. *Environmental Technology*, 22, 1372-1381.
- Wang, Y., Zhao, Q., Zhou, S., and Wang, S. (2019). Effect of C/S Ratio on Microstructure of Calcium Silicate Hydrates Synthesised By Solution Reaction Method. *Material Science and Engineering*.
- Warmadewanthi dan Liu, J.C. (2009). Selective Separation of Phosphate and fluoride fro Semiconductor Wastewater. *Water Science and Technology*, 59 (10), 2047-2053.
- Warmadewanthi, Citraningrum, H.M. dan Liu, J.C. (2012). *Precipitation of Anions: Chemistry, Prediztion and Environmental Application Chapter 1: Precipitation, Formation, Environmental Impact*. Nova Science Plublishers, Inc.

- Wisudyaningsih, B., Suwaldi dan Nugroho, A.K. (2014). Pengaruh pH dan Kekuatan Ionik terhadap Profil Kelarutan Ofloksasin. *Jurnal Ilmu Kefarmasian Indonesia*, 12(1), 1693-1831,
- Zhi, L.Y., Ye, X. dan Lou, Y. (2018). *Occurrence of Veterinary Antibiotics in Struvite Recovery from Swine Wastewater by Using A Fluidized Bed*, 12 (3).

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN A HASIL ANALISIS FOSFAT

a. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $1,7 \times 10^{-3}$ m/s

Tabel 1. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada *Seed* Limbah *Gypsum*

Waktu	Konsentrasi Fosfat
menit	mg/L
0	2020
38	760
43	850
48	780
53	850
58	850
68	840
78	850
88	870
98	910
108	900
118	910
128	840

Tabel 2. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada *Seed Gypsum* Komersil

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	1920
27	140
32	120

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
37	110
42	230
47	430
52	510
57	480
67	560
77	520
87	600
97	610
107	610
117	610
127	600

Tabel 3. Penurunan Konsentrasi Fosfat Tanpa Seed Material

Waktu (menit)	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	1990
22	930
27	870
32	700
37	690
42	760
52	770
62	780
72	740
82	750

Waktu	Konsentrasi Fosfat
(menit)	mg/L
92	690
102	690
112	680
122	690
132	700
142	650
152	680
162	670
172	630

b. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $2,55 \times 10^{-3}$ m/s

Tabel 4. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada *Seed* Limbah *Gypsum*

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	2300
24	470
29	510
34	580
39	620
44	650
49	660
54	670
64	650
74	650

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
84	650
94	640
104	610
114	610
124	620
134	610

Tabel 5. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada *Seed Gypsum* Komersil

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	1920
27	140
32	120
37	110
42	230
47	430
52	510
57	480
67	560
77	520
87	600
97	610
107	610
117	610
127	600

Tabel 6. Penurunan Konsentrasi Fosfat Tanpa *Seed Material*

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	1790
15	220
20	200
25	200
30	210
35	190
40	200
45	200
55	190
65	230
75	200
85	200
95	200
105	190
115	190
125	210
135	190
145	200
155	190
165	200

c. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s

Tabel 7. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada *Seed Limbah Gypsum*

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	1500
22	170
27	240
32	240
37	240
42	230
52	230
62	220
72	230
82	250
92	280
102	290
112	170
122	170
132	180

Tabel 8. Penurunan Konsentrasi Fosfat pada *Seed Gypsum Komersil*

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	1830
31	240
36	230

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
41	230
46	260
51	220
61	280
71	320
81	300
91	370
101	460
111	450
121	460
131	440

Tabel 9. Penurunan Konsentrasi Fosfat Tanpa Seed Material

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
0	2700
11	510
16	300
21	310
31	200
36	370
46	180
56	180
66	180
76	190
86	190

Waktu	Konsentrasi Fosfat
	mg/L
96	190
106	270
116	230
126	200
136	180
146	180
156	180
166	180
176	180

LAMPIRAN B
PENGAMATAN DEBIT ALIRAN, TEKANAN PADA *PRESSURE GAUGE* DAN TINGGI EKSPANSI

Tabel 10. Pengamatan Debit Aliran, Tekanan dan Tinggi Ekspansi pada *Seed Limbah Gypsum* Kecepatan $1,7 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm) Air Limbah
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	
0	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-
38	36.5	0.21	0.2	0.18	0.15	0.19	0.11	0.05	0.22
43	37.2	0.22	0.2	0.19	0.17	0.19	0.11	0.07	0.2
48	35.2	0.23	0.21	0.19	0.18	0.2	0.11	0.07	0.2
53	38.5	0.23	0.21	0.19	0.18	0.2	0.11	0.07	0.21
58	33	0.23	0.21	0.2	0.18	0.2	0.11	0.07	0.18
68	34.5	0.23	0.21	0.2	0.18	0.2	0.11	0.05	0.2
78	36.2	0.23	0.21	0.2	0.18	0.2	0.11	0.05	0.21
88	36.5	0.23	0.21	0.2	0.18	0.2	0.11	0.05	0.22
98	37.4	0.23	0.21	0.2	0.18	0.19	0.11	0.01	0.21
108	36	0.23	0.21	0.2	0.18	0.19	0.11	0.01	0.2

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm) Air Limbah
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	
118	35.3	0.23	0.21	0.2	0.18	0.19	0.11	0.01	0.19
128	34.5	0.23	0.21	0.2	0.17	0.19	0.11	0.01	0.19

Tabel 11. Pengamatan Debit Aliran, Tekanan dan Tinggi Ekspansi pada *Seed Limbah Gypsum* Kecepatan $2,55 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
0	9,6	-	-	-	-	-	-	-	-
24	75	0,43	0,41	0,38	0,35	0,40	0,31	0,30	0,30
29	75	0,52	0,50	0,48	0,45	0,48	0,40	0,39	0,29
34	75	0,53	0,52	0,49	0,48	0,50	0,45	0,39	0,31
39	75	0,59	0,57	0,55	0,51	0,56	0,49	0,49	0,30
44	75	0,61	0,59	0,58	0,51	0,51	0,48	0,46	0,30
49	75	0,65	0,61	0,60	0,57	0,61	0,50	0,49	0,31
54	75	0,69	0,62	0,61	0,59	0,61	0,51	0,50	0,33
64	75	0,40	0,33	0,32	0,30	0,32	0,23	0,21	0,33

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
74	75	0,40	0,38	0,37	0,32	0,35	0,27	0,22	0,31
84	75	0,50	0,49	0,48	0,45	0,50	0,41	0,40	0,28
94	75	0,51	0,50	0,49	0,45	0,51	0,40	0,38	0,32
104	75	0,59	0,55	0,51	0,49	0,51	0,42	0,40	0,29
114	75	0,59	0,55	0,53	0,51	0,55	0,47	0,45	0,31
124	75	0,60	0,59	0,56	0,58	0,57	0,49	0,48	0,30
134	75	0,61	0,59	0,58	0,53	0,57	0,50	0,50	0,28

Tabel 12. Pengamatan Debit Aliran, Tekanan dan Tinggi Ekspansi pada *Seed Limbah Gypsum* Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Kecepatan (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
0	12	-	-	-	-	-	-	-	-
22	75	0.38	0.34	0.33	0.3	0.33	0.28	0.21	0.39
27	76	0.41	0.39	0.37	0.33	0.39	0.3	0.28	0.4
32	76	0.50	0.48	0.46	0.41	0.47	0.4	0.35	0.41

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Kecepatan (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
37	75	0.57	0.52	0.51	0.48	0.5	0.43	0.4	0.39
42	75	0.60	0.56	0.54	0.5	0.55	0.48	0.46	0.42
52	75	0.63	0.6	0.59	0.55	0.58	0.5	0.59	0.38
62	75	0.70	0.67	0.66	0.6	0.65	0.57	0.55	0.39
72	75	0.72	0.70	0.70	0.64	0.69	0.60	0.59	0.39
82	75	0.78	0.74	0.73	0.7	0.71	0.64	0.61	0.42
92	75	0.83	0.8	0.79	0.73	0.79	0.69	0.68	0.38
102	75	0.88	0.81	0.81	0.79	0.81	0.72	0.7	0.39
112	75	0.92	0.89	0.88	0.83	0.88	0.8	0.77	0.41
122	75	1.00	0.94	0.94	0.9	0.91	0.83	0.8	0.42
132	75	1.00	0.94	0.94	0.91	0.92	0.83	0.8	0.41

Tabel 13. Pengamatan Debit Aliran, Tekanan dan Tinggi Ekspansi pada *Seed Gypsum* Komersil Kecepatan $1,7 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanana (bar)							Kecepatan (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
0	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanana (bar)							Kecepatan (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
31	36	0.21	0.2	0.18	0.15	1.9	0.1	0.05	0.19
36	38.5	0.21	0.2	0.18	0.15	1.9	0.1	0.05	0.2
41	38.5	0.21	0.2	0.18	0.15	1.9	0.1	0.05	0.21
46	38.5	0.22	0.2	0.18	0.15	1.9	0.1	0.05	0.2
51	36	0.22	0.2	0.18	0.15	1.9	0.1	0.05	0.18
61	42	0.22	0.2	0.18	0.15	1.9	0.11	0.05	0.19
71	43.5	0.23	0.2	0.19	0.16	1.9	0.11	0.09	0.19
81	75	0.23	0.2	0.2	0.16	0.2	0.11	0.09	0.19
91	75	0.23	0.21	0.2	0.16	0.2	0.11	0.09	0.2
101	75	0.23	0.21	0.2	0.16	0.2	0.11	0.09	0.23
111	75	0.23	0.21	0.19	0.18	0.2	0.11	0.05	0.19
121	75	0.3	0.25	0.25	0.24	0.23	1.9	0.15	0.2
131	75	0.25	0.25	0.21	0.2	0.2	1.5	0.09	0.19

Tabel 14. Pengamatan Debit Aliran, Tekanan dan Tinggi Ekspansi pada *Seed Gypsum* Komersil Kecepatan $2,55 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
0	10.6	-	-	-	-	-	-	-	-
27	75	0.21	0.2	0.19	0.15	0.19	0.1	0.05	0.29
32	75	0.21	0.2	0.19	0.15	0.19	0.1	0.05	0.3
37	76	0.21	0.2	0.19	0.15	0.19	0.11	0.05	0.31
42	77	0.22	0.2	0.19	0.15	0.2	0.11	0.05	0.3
47	76	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.11	0.05	0.29
52	75	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.12	0.05	0.29
57	75	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.12	0.05	0.31
67	75	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.12	0.05	0.31
77	75	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.12	0.05	0.3
87	75	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.12	0.05	0.3
97	75	0.22	0.21	0.2	0.16	0.19	0.12	0.05	0.31
107	76	0.22	0.2	0.19	0.16	0.19	0.12	0.05	0.3
117	77	0.22	0.21	0.19	0.16	0.19	0.12	0.05	0.31
127	78	0.22	0.21	0.19	0.16	0.19	0.12	0.05	0.31

Tabel 15. Pengamatan Debit Aliran, Tekanan dan Tinggi Ekspansi pada *Seed Gypsum* Komersil Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
0	13.5	-	-	-	-	-	-	-	-
21	75	0.21	0.2	0.18	0.12	0.19	0.11	0.05	0.39
26	75	0.21	0.2	0.18	0.12	0.19	0.11	0.05	0.42
31	75	0.21	0.2	0.18	0.12	0.19	0.11	0.05	0.4
36	75	0.21	0.2	0.18	0.12	0.19	0.11	0.05	0.4
41	75	0.22	0.21	0.19	0.15	0.2	0.11	0.05	0.39
46	75	0.22	0.21	0.19	0.15	0.2	0.12	0.09	0.41
56	75	0.23	0.22	0.2	0.16	0.21	0.12	0.09	0.41
66	75	0.23	0.22	0.2	0.16	0.21	0.12	0.09	0.39
76	75	0.23	0.22	0.2	0.16	0.21	0.12	0.09	0.4
86	75	0.23	0.22	0.2	0.16	0.21	0.12	0.09	0.4
96	76	0.3	0.29	0.27	0.2	0.28	0.19	0.18	0.41
106	76	0.31	0.3	0.29	0.23	0.29	0.2	0.18	0.41
116	77	0.35	0.32	0.31	0.28	0.31	0.21	0.2	0.41
126	76	0.32	0.3	0.3	0.27	0.3	0.21	0.19	0.4

Waktu (menit)	Tinggi Ekspansi	Tekanan (bar)							Debit (lpm)
	cm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah
136	75	0.32	0.31	0.3	0.27	0.3	0.2	0.19	0.41

Tabel 16. Pengamatan Debit Aliran dan Tekanan Tanpa Seed Material Kecepatan $1,7 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tekanan (bar)							Debit (lpm)	
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl2
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	0.21	0.2	0.18	0.13	0.2	0.11	0.05	0.21	0.22
27	0.22	0.2	0.19	0.15	0.2	0.11	0.05	0.2	0.21
32	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.19	0.21
37	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.22
42	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.2	0.2
52	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.21
62	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.2	0.2
72	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.2	0.21
82	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.19	0.2
92	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.19

Waktu (menit)	Tekanan (bar)							Debit (lpm)	
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl2
102	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.23
112	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.2	0.2
122	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.22	0.22
132	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.22	0.22
142	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.18
152	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.22	0.2
162	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.23
172	0.23	0.21	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0.21	0.22

Tabel 17. Pengamatan Debit Aliran dan Tekanan Tanpa Seed Material Kecepatan $2,55 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tekanan (bar)					Debit (lpm)	
	P1	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl2
0	-	-	-	-	-	-	
15	0.2	0.12	0.18	0.1	0.05	0.3	0.3
20	0.2	0.12	0.18	0.11	0.05	0.3	0,29
25	0.2	0.12	0.18	0.11	0.05	0.32	0.31

Waktu (menit)	Tekanan (bar)					Debit (lpm)	
	P1	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl2
30	0.21	0.12	0.18	0.11	0.05	0.3	0.3
35	0.21	0.15	0.19	0.11	0.05	0.3	0.29
40	0.21	0.15	0.19	0.11	0.05	0.31	0.32
45	0.21	0.15	0.19	0.11	0.05	0.31	0.32
55	0.21	0.15	0.2	0.12	0.05	0.29	0.28
65	0.21	0.15	0.2	0.12	0.05	0.3	0.31
75	0.21	0.15	0.2	0.12	0.05	0.32	0.31
85	0.21	0.15	0.19	0.11	0.05	0.31	0.3
95	0.21	0.15	0.19	0.11	0.05	0.3	0.3
105	0.21	0.15	0.19	0.11	0.05	0.3	0.32
115	0.21	0.15	0.2	0.11	0.05	0.31	0.3
125	0.21	0.15	0.2	0.11	0.05	0.29	0.28
135	0.21	0.15	0.2	0.11	0.05	0.3	0.3
145	0.21	0.15	0.2	0.11	0.05	0.32	0.29
155	0.3	0.21	0.27	0.2	0.19	0.3	0.28
165	0.3	0.21	0.27	0.2	0.19	0.3	0.3

Tabel 18. Pengamatan Debit Aliran dan Tekanan Tanpa Seed Material Kecepatan $3,4 \times 10^{-3}$ m/s

Waktu (menit)	Tekanan (bar)							Debit (lpm)	
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl ₂
0	-	-	-	-	-	-	-	-	
11	0.21	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.05	0,41	0,41
16	0.21	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.09	0,40	0,39
21	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.09	0,40	0,39
31	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.09	0,39	0,38
36	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.11	0.09	0,38	0,40
46	0.22	0.2	0.19	0.17	0.2	0.12	0.09	0,40	0,39
56	0.24	0.21	0.19	0.18	0.21	0.12	0.1	0,39	0,40
66	0.24	0.21	0.19	0.18	0.21	0.12	0.1	0,38	0,40
76	0.24	0.21	0.19	0.18	0.21	0.12	0.1	0,40	0,40
86	0.24	0.21	0.19	0.18	0.21	0.12	0.1	0,42	0,40
96	0.24	0.21	0.19	0.18	0.21	0.12	0.1	0,41	0,39
106	0.24	0.21	0.19	0.18	0.21	0.12	0.1	0,39	0,41
116	0.22	0.2	0.19	0.18	0.2	0.12	0.09	0,40	0,39
126	0.22	0.2	0.19	0.16	0.2	0.12	0.09	0,41	0,39

Waktu (menit)	Tekanan (bar)							Debit (lpm)	
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Air Limbah	CaCl2
136	0.22	0.2	0.19	0.16	0.2	0.12	0.09	0,40	0,40
146	0.22	0.2	0.19	0.16	0.2	0.12	0.09	0,41	0,38
156	0.22	0.2	0.19	0.16	0.2	0.12	0.09	0,41	0,38
166	0.22	0.2	0.19	0.16	0.2	0.12	0.09	0,40	0,40
176	0.22	0.2	0.19	0.16	0.2	0.12	0.09	0,41	0,39

LAMPIRAN C
ANALISIS BERAT JENIS *GYP SUM* BERDASARKAN SNI 03-1964-2008

Alat dan Bahan

1. Piknometer
2. Saringan No.4 (4,75 mm) dan No. 10 (200 mm)
3. Pan penadah
4. Timbangan
5. Oven
6. Desikator
7. Bak perendam
8. Termometer
9. Tungku listrik
10. *Gypsum* komersil dan Limbah *gypsum* PT Petrokimia
11. Air suling (Aquadess)

Prosedur Percobaan

1. Keringkan benda uji dalam oven pada temperatur $110^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam, kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang (W_1).
2. Cuci piknometer dengan aquades, kemudian dikeringkan dan selanjutnya ditimbang (W_1 gram).
3. Masukkan benda uji ke dalam piknometer atau botol ukur yang digunakan, kemudian timbang (W_2 gram).
4. Tambahkan aquades ke dalam piknometer yang erisi benda uji sehingga piknometer terisi duapertiganya.
5. Untuk benda uji yang mengandung lempung diamkan benda uji terendam selama 24 jam atau lebih.
6. Panaskan piknometer yang berisi rendaman benda uji dengan hati-hati selama 10 menit atau lebih sehingga udara dalam benda uji keluar seluruhnya. Untuk mempercepat proses pengeluaran udara, piknometer dapat dimiringkan sekali-kali.
7. Pengeluaran udara dapat dilakukan dengan pompa hampa udara, dengan tekanan 13,33 kpa (100 mm Hg).

8. Rendam piknometer dalam bak perendam, sampai temperaturnya tetap. Tambahkan aquades secukupnya sampai penuh. Keringkan bagian luarnya lalu timbang (W_3 gram).
9. Ukur temperatur isi piknometer untuk mendapatkan factor koreksi (K).
10. Bila isi piknometer belum diketahui, isinya ditentukan sebagai berikut:
 - a. Kosongkan dan bersihkan piknometer dengan aquades yang temperaturnya sama.
 - b. Isi piknometer dengan air suling yang temperaturnya sama kemudian keringkan dan timbang (W_4 gram).

$$\text{Berat jenis} = \frac{W_t}{W_t + (W_4 - W_3)}$$

LAMPIRAN D PERHITUNGAN KEBUTUHAN CaCl_2

Konsentrasi Ca^{2+} yang ditambahkan mengacu pada kadar PO_4^- eksisting pada air limbah. Pada penelitian ini rasio molar $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{PO}_4^-]$ sebesar 1,67:1. Apabila kadar PO_4^- pada air limbah sebesar a. Maka Ca^{2+} yang dibutuhkan sebesar:

$$\begin{aligned}\text{Ca}^{2+} &= 1,67 \times [\text{PO}_4^-] \\ &= 1,67 \times (a/\text{Mr PO}_4^-) \\ &= 1,67 \times (a/95 \text{ g/mol}) \\ &= 0,0176a \text{ mol} \\ \text{Ca}^{2+} \text{ (mg/L)} &= 0,0176a \text{ mol} \times \text{Mr Ca} \\ &= 0,0176a \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 0,704a \text{ g/L} \\ &= 704a \text{ mg/L}\end{aligned}$$

Kadar kalsium dalam air limbah sebesar 0 mg/L maka kalsium yang perlu ditambahkan sebanyak 704a mg/L. Air sampel yang digunakan pada penelitian ini sebanyak b Liter. Maka CaCl_2 yang perlu ditambahkan sebanyak:

$$\begin{aligned}\text{Berat CaCl}_2 \text{ yang dibutuhkan} &= \text{Kebutuhan} \times V \times (\text{Mr CaCl}_2 / \text{Mr Ca}) \\ &= 704a \text{ mg/L} \times b \text{ L} \times (111/40) \\ &= (704a \times b \times 2,8) \text{ mg/L}\end{aligned}$$

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN E

ANALISIS pH, TSS, Fluor dan COD

1. Analisis pH

Alat dan Bahan

1. Larutan buffer pH 4,01 (25°C)
2. Larutan buffer pH 6,86 (25°C)
3. Larutan buffer pH 9,18 (25°C)
4. pH meter

Prosedur Percobaan

1. Kalibrasi pH meter dengan menggunakan Larutan buffer dengan pH 4,01; 6,86; dan 9,18. Sesuaikan suhu pengukuran antara suhu pada pH meter dengan suhu sampel pada saat itu.
2. Setelah di kalibrasi, masukkan pH meter kedalam larutan yang akan diukur pHnya, tunggu hingga pH meter menunjukkan angka yang stabil.
3. Setiap penggunaan pH meter pada larutan yang berbeda, hendaknya dicuci terlebih dahulu dengan aquades.

2. Analisis TSS

Alat dan Bahan

1. Furnace dengan suhu 550°C
2. Oven dengan suhu 105°C
3. Cawan Porselen 50 mL
4. Timbangan Analitis
5. Desikator
6. Cawan Petridis
7. Kertas Saring
8. Vacuum Filter

Prosedur Percobaan

1. Cawan porselin dibakar dengan suhu 550 °C selama 1 jam, setelah itu masukkan kedalam oven 105°C
2. Masukkan kertas saring ke oven 105°C selama 1 jam
3. Cawan dan kertas saring diatas didinginkan dalam desikator selama 15 menit
4. Timbang cawan dan kertas saring dengan timbangan analitis (e mg)

5. Letakkan kertas saring yang telah ditimbang pada vacuum filter.
6. Tuangkan 25 mL sampel di atas filter yang telah dipasang pada vacuum filter, volume sampel yang digunakan ini tergantung dari kepekatannya, catat volume sampel (g mL).
7. Saring sampel sampai kering atau airnya habis.
8. Letakkan kertas saring pada cawan petridis dan masukkan ke oven 105°C selama 1 jam.
9. Dinginkan di dalam desikator selama 15 menit.
10. Timbang dengan timbangan analitis (f mg).
11. Hitung jumlah Zat Padat Tersuspensi dengan rumus berikut:

$$\text{Zat Padat Total Tersuspensi (mg/L)} = \frac{(f-e)}{g} \times 1000$$

Keterangan:

e = cawan kosong setelah di furnace 550°C dan dioven 105°C

f = cawan dan residu setelah dioven 105°C

g = volume sampel (mL)

3. Analisis Fluor

Alat dan Bahan

1. Spektrofotometer dan kuvet
2. Neraca analitik
3. *Aquadest*
4. NaF
5. HCl pekat
6. Zirkonil klorida oktahidrat ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)
7. Garam SPADNS atau Natrium 2-(para sulfopenilazo) 1,8-dihidroksi-3,6-naftalen disulfonat
8. Natrium arsenit (NaAsO_2)

Prosedur Percobaan

1. Menyiapkan 2 buah erlenmeyer untuk sampel dan juga untuk blanko.
2. Blanko dibuat dengan cara mengencerkan 10 mL larutan SPADNS dengan aquadest sampai dengan volumenya 100 mL kemudian menambahkan 7 mL HCl pekat yang

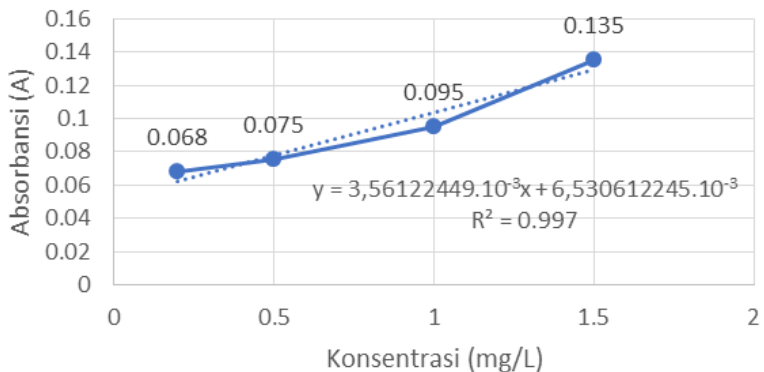
telah diencerkan menjadi 10 mL. Larutan tersebut selanjutnya dihomogenkan dan ditambahkan dengan 5 g NaAsO₂, lalu diencerkan hingga volume 1000 mL.

3. Mengambil 50 mL sampel dan juga 50 mL blanko.
4. Menambahkan 10 mL larutan SPADNS-Asam zirkonil klorida ke dalam sampel dan blanko, lalu dikocok hingga homogen.
5. Membaca konsentrasi sampel pada panjang gelombang 450 nm.

Tabel 19. Kurva Kalibrasi Fluorida

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (A)
0.2	0.068
0.5	0.075
1	0.095
1.5	0.135

Kurva Kalibrasi Fluor



Gambar 1. Kurva Kalibrasi Fluor

4. Analisis COD

Alat dan Bahan

1. Larutan Kalium Dikromat ($K_2Cr_2O_7$)
2. Kristal Perak Sulfat (Ag_2SO_4) dicampur dengan Asam Sulfat (H_2SO_4)
3. Kristal Merkuri Sulfat (Hg_2SO_4)
4. Larutan Standart Fero Amonium Sulfat 0,05 N
5. Larutan Indikator Fenantrolin Fero Sulfat (Feroin)
6. Buret 50 mL 1 buah
7. Erlenmeyer COD 2 buah
8. Alat refluks dan pemanasnya
9. Pipet 10 mL, 5 mL
10. Beker glass 50 mL 1 buah

Prosedur Percobaan

1. Masukkan 0,4 g kristal Hg_2SO_4 ke dalam masing-masing erlenmeyer COD.
2. Tuangkan 20 mL air sampel dan 20 mL air aquadest (sebagai blanko) ke dalam masing masing erlenmeyer COD.
3. Tambahkan 10 mL larutan Kalium Dikromat ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 N.
4. Tambahkan 30 mL larutan campuran H_2SO_4 dan Ag_2SO_4 .
5. Alirkan air pendingin pada kondenser dan pasang erlenmeyer COD.
6. Nyalakan alat pemanas dan refluks larutan tersebut selama 2 jam.
7. Biarkan erlenmeyer dingin dan tambahkan air aquadest melalui kondensor sampai volume 150 mL.
8. Lepaskan erlenmeyer dari kondensor dan tunggu sampai dingin.
9. Tambahkan 3-4 tetes indikator feroin.
10. Titrasi kedua larutan di erlenmeyer tersebut dengan larutan standart FeroAmonium Sulfat 0,05 N hingga warna menjadi merah-coklat.
11. Hitung COD sampel dengan rumus berikut:

$$COD (mg/L O_2) = \frac{(a-b) \times N \times 8000}{vol\ sampel} \times f \times p$$

Dimana :

a = mL FAS tirtrasi blanko

b = mL FAS tirtrasi sampel

N = Normalitas larutan FAS

f = faktor (20/tirtran blanko kedua)

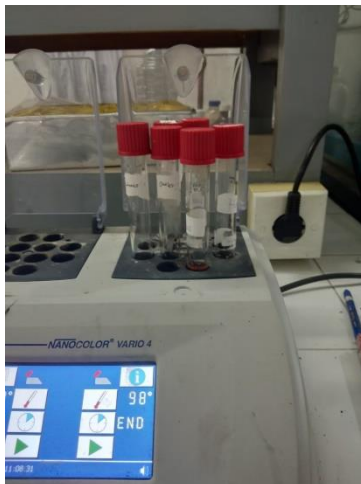
p = pengenceran

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

LAMPIRAN F DOKUMENTASI PENELITIAN



Gambar 2. Proses Recovery Fosfat dengan Reaktor Fluidized Bed



Gambar 3. Proses Analisis COD



Gambar 4. Proses Analisis Berat Jenis *Gypsum*



Gambar 4. Proses Analisis TSS

LAMPIRAN G

PROSEDUR PENGGUNAAN APLIKASI *MATCH!*

Langkah-langkah yang dilakukan pada penggunaan aplikasi *Match!* ialah sebagai berikut:

1. Buka aplikasi *Match!*, tekan ctrl+o untuk membuka file hasil analisis XRD. Pilih file dengan ekstensi .xy dan tekan "OK"
2. Setelah grafik muncul, tekan tombol "*Subtract Background*", "*Strip K-Alpha 2*" dan "*Smooth Raw Data*". Hal ini bertujuan untuk menghilangkan sinyal, background dan memperhalus grafik yang ditampilkan. Setelah grafik rapih, maka *noise* yang ada dapat diminimalisir
3. Ketik nama zat yang akan dianalisis dengan mengetiknya pada kolom search dan klik 2 kali pada zat yang dituju. Setelah zat masuk dalam kolom "*Restrains*" klik "*Run Phase Identification*" pada kolom menu.
4. Ulangi tahap 3 untuk menganalisis semua zat yang terkandung.
5. Untuk mendapatkan data profil sinyal sampel, pilih menu "*Export*" dan "*Profile Data (Calculated)*". Sementara untuk mendapatkan data *peak* klik kolom *peak list* dan klik kanan > *save as*.
6. Plotkan data yang didapat dengan menggunakan aplikasi SigmaPlot.

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Lifa Nurwijayanti. Penulis lahir di Ponorogo, Jawa Timur pada tanggal 1 September 1996. Penulis telah selesai menempuh pendidikan di SD Ma'arif Ponorogo, SMPN 1 Ponorogo, SMAN 2 Ponorogo. Pada tahun 2015, penulis melanjutkan S1 di Departemen Teknik Lingkungan ITS dengan nomor register pokok 03211540000009. Selama berkuliah di ITS penulis aktif mengikuti organisasi di Himpunan Mahasiswa Teknik Lingkungan dan

menjadi Asisten Laboratorium Kimia Lingkungan dan Teknik Analisa Pencemar Lingkungan. Pada tahun 2018, penulis melaksanakan kerja praktik di PT Badak *Natural Gas and Liquefaction*, Bontang Kalimantan Timur dengan topik Penerapan ISO 14001:2015 serta Kesehatan dan Keselamatan Kerja. Penulis telah mengikuti beberapa pelatihan antara lain, *Understanding and Implementing ISO 14001:2015* dan Pelatihan dan Sertifikasi Ahli Muda K3 Konstruksi (SIBIMA KONSTRUKSI) Bagi pembaca yang ingin menyampaikan kritik, saran dan berdiskusi dapat menghubungi penulis melalui email lifanurwijayanti22@gmail.com.