

APLIKASI ANODA MAGNESIUM PADA PROSES ELEKTRODIALISIS UNTUK RECOVERY NUTRIEN LIMBAH URINE

MAS DEN RUM¹, ANITA DWI ANGGRAIN², ARSETO YEKTI BAGASTYO¹

1. Departemen Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111

2. Pusat Penelitian Infrastruktur dan Lingkungan Berkelanjutan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Email: bagastyo@enviro.its.ac.id

ABSTRAK

Elektrodialisis telah banyak diaplikasikan untuk mengkonsentrasikan ion-ion yang menjadi target untuk mendapatkan produk hasil *recovery* nutrisi dari limbah urine dengan tingkat kemurnian tinggi. Penggunaan magnesium sebagai anoda yang dikorbankan dalam proses elektrodialisis dinilai secara efektif dapat menghasilkan *struvite* tanpa memerlukan tambahan bahan kimia berupa larutan magnesium, maupun larutan asam dan basa untuk reaksi presipitasi. Pada studi ini, efektivitas anoda magnesium untuk proses *recovery* nutrisi dari limbah sintetik urine manusia dengan elektrodialisis diinvestigasi berdasarkan tiga variasi pH awal (8,5; 8,8; 9,0) dan dua variasi kuat arus (300 dan 450 mA). Tujuannya untuk mengevaluasi efisiensi *recovery* amonium dan fosfat, serta mengidentifikasi karakteristik presipitat. Selama eksperimen, penyesuaian pH larutan tetap dilakukan sesuai variasi pH awal (pH 8,5-9) dengan menggunakan larutan NaOH 4% dan H₂SO₄ 1 N. Hasil menunjukkan bahwa *recovery* tertinggi amonium dan fosfat didapatkan pada pH 8,5. Sekitar 42% amonium dan 28% fosfat dapat diambil sebagai produk *recovery* masing-masing pada kuat arus 300 dan 450 mA. Lebih dari 90% brucite, 3% *hydroxyapatite*, dan 3% *struvite* dapat diidentifikasi sebagai produk akhir presipitat.

Kata kunci: anoda magnesium, elektrodialisis, *struvite*, urine

ABSTRACT

Electrodialysis has been largely applied to concentrate the targeted ions to recover a high purity product of nutrient from urine wastewater. The utilization of magnesium sacrificial anode effectively produces struvite without the need of chemical addition comprised of magnesium solution as well as acid and base for the precipitation reaction. In this study, the effectiveness of magnesium anode for electrodiolytic recovery of nutrient from synthetic human urine was investigated based on three initial pHs (8.5; 8.8; 9.0) and two applied currents (300 and 450 mA). The objective is to evaluate the recovery efficiency of ammonium and phosphate, and identify the characteristic of precipitates. During the experiments, pH were controlled to its initial pH variations (i.e., 8.5-9) by adding 4% NaOH and 1 N H₂SO₄. The highest recovery of ammonium and phosphate was achieved at pH 8.5. Approximately 42% of ammonium and 28% of phosphate were recovered at applied current of 300 and 450 mA, respectively. More than 90% of brucite, 3% hydroxyapatite and 3% struvite were identified as the final precipitate products.

Keywords: *electrodialysis, magnesium anode, struvite, urine*

1. PENDAHULUAN

Urine mengandung sejumlah besar nutrisi, diantaranya 70–90% nitrogen, 45–80% fosfor, dan 75–95% kalium (Jönsson dan Vinnerås, 2004). Tergantung pada aktivitas fisik, asupan makanan, dan faktor lingkungan, setiap orang akan memproduksi sekitar 0.8–1.6 L urine per hari (Rose dkk., 2015). Jika kandungan fosfor yang terkandung dalam urine diasumsikan sama, maka pada tahun 2050 diperkirakan ada sebanyak 2,16 juta ton fosfor yang tersedia dari urine di seluruh dunia (Mihelcic dkk., 2011). Jumlah fosfor tersebut sangat banyak dan akan sangat bermanfaat sebagai alternatif sumber fosfor yang jumlahnya semakin terbatas (Mihelcic dkk., 2011). *Recovery* nutrisi dari urine dapat menjaga kelangsungan siklus nitrogen dan fosfor yang ada di alam serta mengurangi terjadinya proses eutrofikasi akibat tingginya beban organik di badan air (Siciliano dkk., 2020; Mihelcic dkk., 2011).

Salah satu cara untuk *recovery* urine adalah dengan produksi padatan *struvite*. *Struvite* adalah pupuk yang lambat lepas (Le Corre dkk., 2009). *Struvite* tidak mudah larut dalam air dan tidak beresiko membakar akar tanaman (Talboys dkk., 2016; Bridger dkk., 1962). Oleh karena itu, penggunaan *struvite* dapat menjaga ketersediaan nutrisi tanaman dalam jangka waktu yang lama (Talboys dkk., 2016). *Struvite* mengandung ion Mg^{2+} , NH_4^+ , and PO_4^{3-} dengan rasio molar yang sama (1:1:1) (Siciliano dkk., 2020). Proses presipitasinya sangat tergantung pada konsentrasi ion Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , pH, kekuatan ion, temperatur, dan adanya ion-ion lain seperti Ca^{2+} , K^+ , dan CO_3^{2-} (Le Corre dkk., 2009). Penambahan ion magnesium seringkali diperlukan untuk meningkatkan konsentrasi magnesium dalam sampel larutan. Jenis atau sumber magnesium yang digunakan sangat mempengaruhi kualitas *struvite* yang dihasilkan dan total biaya yang diperlukan (Siciliano dkk., 2020). Hingga saat ini, beberapa sumber magnesium yang pernah digunakan untuk produksi *struvite*, antara lain $MgCl_2$, $MgSO_4$, MgO , $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, air laut, *bittern*, serta anoda magnesium (Bagastyo dkk., 2020).

Struvite dapat terbentuk pada rentang pH yang cukup lebar (pH 7-11) (Kim dkk., 2017). Lebih dari 85% *struvite* dapat di-*recovery* pada pH 7,5 (Fattah dkk., 2008), dan >90% dapat di-*recovery* pada pH 7,5 pH 10 (Xavier dkk., 2014). Namun demikian, sebagian besar penelitian melaporkan tingginya presipitasi *struvite* pada rentang pH 8-9,5 (Siciliano dkk., 2020; Tansel dkk., 2018; Battistoni, dkk., 2001). Interaksi ion-ion dalam larutan sangat dinamis, sedikit saja perubahan pH atau temperatur akan mengganggu pertumbuhan dan morfologi kristal *struvite* (Tansel dkk., 2018). Selain *struvite*, beberapa kristal lain yang mungkin dapat terbentuk adalah *hydroxyapatite* $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, *brucite* $Mg(OH)_2$, *newberyite* $Mg(PO_3OH).3H_2O$, *bobierite* $Mg_3(PO_4)_2.8H_2O$, dan *cattiite* $Mg_3(PO_4)_2.22H_2O$ (Bagastyo dkk., 2022; Le Corre dkk., 2005). Presipitasi *struvite* dapat dilakukan dengan berbagai macam cara, salah satunya adalah dengan proses elektrodialisis (Siciliano dkk., 2020).

Elektrodialisis adalah proses pemisahan ion secara elektrokimia yang mengandalkan perbedaan potensial listrik sebagai penggerak untuk proses transportasi spesies ion melalui membran (Wenten dkk., 2020; Strathmann, 1986). Proses elektrodialisis dapat mengkonsentrasikan ion fosfat yang dibutuhkan untuk presipitasi *struvite* serta menghilangkan ion-ion pengganggu yang dapat menurunkan kemurnian *struvite* (Bagastyo dkk., 2022). Pada sel elektrodialisis, tiap kompartemen dipisahkan oleh membran penukar ion yang berada diantara dua elektroda (anoda dan katoda) (Bagastyo dkk., 2017). Jenis elektroda yang digunakan untuk proses elektrodialisis bisa bermacam-macam. Beberapa elektroda yang pernah digunakan pada penelitian terdahulu, antara lain: *Boron-Doped Diamond* (BDD), Ti/Pt, Ti/IrO₂, Mg (sebagai anoda) dan *stainless steel* (sebagai katoda) (Bagastyo dkk., 2022; De Paepe dkk., 2018). Penggunaan anoda magnesium pada proses

elektrodialisis mempunyai banyak manfaat, antara lain: proses penanganannya lebih sederhana karena tidak mengandung bahan kimia cair, tidak memerlukan penambahan bahan alkali untuk meningkatkan pH larutan, magnesium mudah terlarut akibat adanya arus listrik eksternal, serta dapat menghasilkan *magnesium-based precipitates* seperti produk *struvite* dengan tingkat kemurnian tinggi (Bagastyo dkk., 2022).

Penelitian terdahulu menunjukkan bahwa proses elektrodialisis dengan anoda magnesium mampu menyisahkan 65-95% fosfat dari air limbah peternakan (Cai dkk., 2020; Lin dkk., 2018). Hal ini menunjukkan bahwa proses elektrodialisis dengan anoda magnesium berpotensi diterapkan untuk dilakukan *recovery* fosfat maupun amonia dari limbah sejenis, sebagai contoh limbah urine manusia, untuk dapat dihasilkan produk akhir berupa padatan *struvite* ataupun padatan lainnya yang sejenis. Selain itu, penggunaan anoda magnesium dapat sebagai alternatif proses penambahan ion magnesium yang membutuhkan proses penanganan dan pengadaan bahan kimia.

Oleh karena itu, pada studi elektrodialisis dengan anoda magnesium ini diterapkan untuk proses *recovery* nutrien (amonium dan fosfat) dari limbah urine dalam bentuk produk padatan, misalnya *struvite*. Tujuannya untuk mengetahui efektifitas anoda magnesium untuk proses elektrodialisis, mengetahui efisiensi *recovery* nutrien berdasarkan variasi pH dan kuat arus, serta mengetahui karakteristik presipitat yang dihasilkan dari proses *recovery*. Dengan adanya penelitian ini diharapkan ada informasi-informasi bermanfaat yang dapat digunakan untuk proses *recovery* nutrien dari limbah urine.

2. METODE

Persiapan Sampel

Limbah sintesis urine manusia disiapkan dengan cara mencampurkan larutan yang mengandung air terdeionisasi, 25 g urea, 0,65 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,65 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,6 g KCl, 2,8 g KH_2PO_4 , 1 g NH_4Cl , dan 1,1 g kreatinin, dengan larutan lain yang mengandung 0,02 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,65 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,6 g NaCl, dan 2,3 g Na_2SO_4 sesuai penelitian Rubio-Rincon dkk. (2014). Semua bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini merupakan *analytical grade* dari Sigma-Aldrich. Karakteristik awal limbah urine setelah proses pencampuran adalah pH $5,25 \pm 0,07$, $\text{NH}_4\text{-N}$ $614,71 \pm 5,41$ mg/L, $\text{PO}_4\text{-P}$ $636,04 \pm 1,86$ mg/L, Mg $71,42 \pm 0,00$ mg/L, Ca $71,42 \pm 0,00$ mg/L. Selanjutnya, limbah urine sintesis disimpan selama 14 hari pada lemari penyimpanan dengan suhu antara $5\text{-}20^\circ\text{C}$ (Shalaby dan El-Rafie, 2015). Karakteristik urine sintesis yang telah terhidrolisis (setelah melalui proses penyimpanan) dapat dilihat pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Karakteristik limbah urine sintesis terhidrolisis

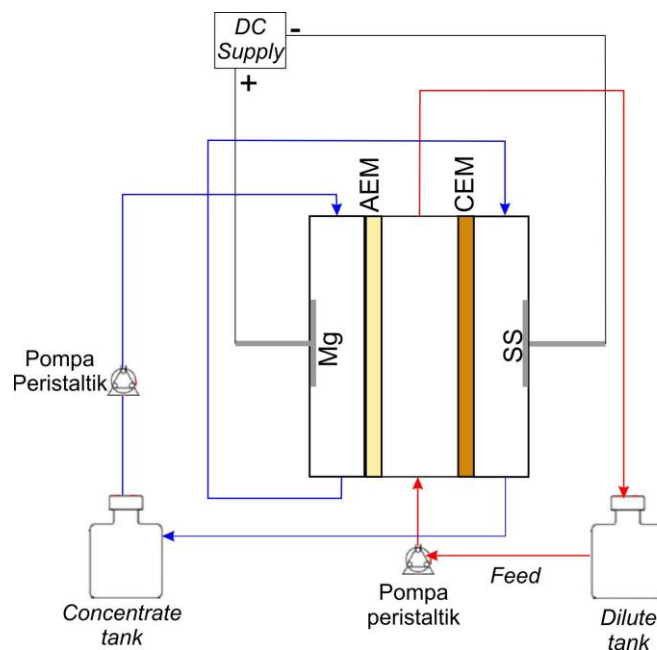
Parameter	Satuan	Konsentrasi
pH	-	6,7 – 9,1
$\text{NH}_4\text{-N}$	mg/L	1.112 – 2.438
$\text{PO}_4\text{-P}$	mg/L	454 – 609
Mg	mg/L	50
Ca	mg/L	21

Proses Elektrodialisis

Eksperimen dilakukan pada reaktor akrilik yang terdiri atas 3 kompartemen. Kompartemen anoda dan katoda (kompartemen konsentrat) mempunyai ukuran sebesar 5 cm x 20 cm x 1 cm, sedangkan kompartemen tengah (kompartemen *feed*) berukuran 5 cm x 20 cm x 2 cm.

Dasar reaktor berbentuk prisma dengan total luas area bawah sebesar 4 cm². Masing-masing kompartemen dipisahkan oleh *cation exchange membrane* (CEM) dan *anion exchange membrane* (AEM) tipe CMI 7000S dan AMI 7001S (*Membrane International, Inc.*). Sebelum eksperimen dilakukan, membran dicelupkan ke dalam larutan NaCl 5% selama 12 jam untuk proses prakondisi. Hal ini sesuai dengan prosedur yang diberikan oleh *supplier* membran, mengingat jenis membran yang digunakan adalah membran kering. Magnesium digunakan sebagai anoda dan *stainless steel* sebagai katoda. Masing-masing elektroda mempunyai dimensi sebesar 5 cm x 4,8 cm (luas area aktif 24 cm²). Selanjutnya, DC *power supply* dengan kapasitas 30 V dihubungkan pada masing-masing elektroda untuk mengalirkan arus listrik selama proses elektrodialisis.

Sebanyak 2 L urine sintesis diresirkulasikan ke dalam reaktor selama 2 jam menggunakan pompa peristaltik dengan debit 20 L/jam. Eksperimen dilakukan menggunakan 2 variasi kuat arus (300 dan 450 mA) dan 3 variasi pH awal (8,5, 8,8 dan 9). Variasi pH tersebut diambil mengingat pH optimal untuk pembentukan *struvite* ada pada pH 8-9,5 (Siciliano dkk., 2020; Battistoni dkk, 2001). Selama proses eksperimen, pH tetap dijaga sesuai variasi awal dengan menggunakan larutan NaOH 4% dan H₂SO₄ 1 N. Diagram alir proses elektrodialisis dapat dilihat pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Diagram alir proses elektrodialisis

Metode Analisis

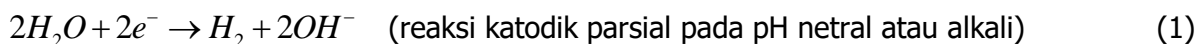
Semua bahan kimia yang digunakan pada eksperimen ini merupakan bahan kimia analis. Analisis parameter dilakukan sesuai dengan metode yang tercantum pada *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Pada setiap eksperimen, sebanyak 30 mL sampel diambil dari kompartemen *feed* dan konsentrasi. Masing-masing sampel segera difilter menggunakan kertas saring 0,45 µm dan presipitat dikeringkan pada suhu 40°C selama 24 jam sesuai prosedur yang dilakukan oleh Cai dkk. (2020). Analisis pH pada filtrat dilakukan menggunakan pH meter (YK-2005 WA, Lutron, Taiwan). Konsentrasi amonium dan fosfat masing-masing dianalisis menggunakan metode Nessler dan klorid timah, kemudian diukur menggunakan spektrofotometer (Genesys 20, USA). Sedangkan konsentrasi Mg²⁺ diukur menggunakan metode titrimetri. Presipitat yang tersaring

selanjutnya dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX, Hitachi Flexsem 1000) untuk mengetahui morfologi dan unsur-unsur pembentuk presipitat. Kemudian, identifikasi dilanjutkan melalui analisis dengan *X-ray diffractometer* (XRD, Philips X'Pert) dan *software Match! 1.10* untuk mengetahui jenis kristal yang terbentuk pada presipitat tersebut.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Efek Aplikasi Anoda Magnesium pada Efisiensi Proses Elektrodialisis

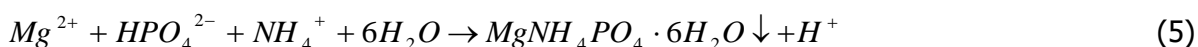
Selama proses elektrodialisis, anoda magnesium akan mudah bereaksi dengan air. Hal ini dikarenakan oleh sifat metal magnesium yang sangat reaktif (Song dan Atrens, 2003). Sesaat setelah anoda magnesium dihubungkan dengan katoda logam, korosi makrogalvanik (berupa pembentukan lapisan putih pada permukaan magnesium) akan segera terjadi (Song dan Atrens, 2003). Mekanisme reaksi elektrokimia pada korosi galvanik magnesium dapat dijabarkan sebagai berikut (Song dan Atrens, 2003; Atrens dkk., 2015):



Korosi magnesium terjadi akibat reaksi elektrokimia parsial seperti yang dijelaskan pada persamaan 1 dan 2, serta reaksi kimia yang dijabarkan pada persamaan 3. Reaksi evolusi hidrogen yang dijelaskan pada persamaan 1 menyeimbangkan reaksi pelarutan magnesium (pada persamaan 2). Terbentuknya ion OH⁻ (seperti pada persamaan 3) dapat meningkatkan pH pada area katoda yang berakibat pada pembentukan lapisan Mg(OH)₂ di bagian permukaan anoda sebagai perlindungan terhadap korosi (persamaan 4) (Song dan Atrens, 2003; Atrens dkk., 2015).

Dengan makin tingginya arus potensial yang diberikan, maka lapisan Mg(OH)₂ yang terbentuk akan semakin banyak hingga menutupi seluruh permukaan anoda (Song dan Atrens, 2003). Pada saat itu, pembentukan hidrogen akan melambat hingga titik puncak potensi lubang (*pitting potential*) tercapai. Ketika arus potensial dinaikkan kembali, maka lapisan Mg(OH)₂ secara perlahan akan luruh. Meningkatnya permukaan anoda yang terbebas dari lapisan Mg(OH)₂ akan meningkatkan kecepatan reaksi anodik dan katodik, dan mempermudah pelepasan ion magnesium dalam larutan (Song dan Atrens, 2003).

Sesuai variasi pH penelitian, spesies fosfat yang paling dominan pada pH 8,5-9 adalah HPO₄²⁻ (Tansel dkk., 2018). Lepasnya ion magnesium dalam larutan akan meningkatkan proses presipitasi *struvite*, dan *recovery* amonium dan fosfat, seperti pada persamaan 5 (Le Corre dkk., 2009; Cai dkk., 2022):

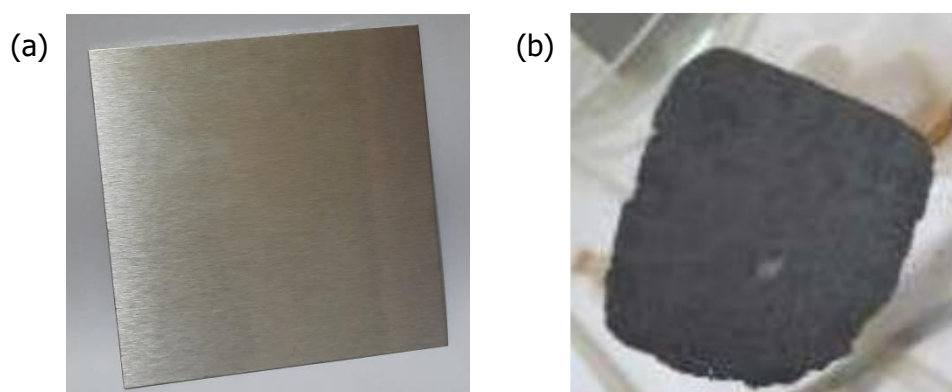


Pada penelitian ini, peningkatan pH yang cukup signifikan terjadi pada 30 menit awal eksperimen. Korosi pada lapisan anoda serta peningkatan densitas arus menandai terlepasnya ion magnesium dalam larutan. Ion magnesium secara perlahan akan teroksidasi

menjadi MgO, lalu berubah menjadi presipitat $Mg(OH)_2$, *struvite*, dan $MgCO_3$ sesuai dengan interaksi ion dalam larutan (Cai dkk., 2022).

Pada kedua kuat arus yang diaplikasikan (300 dan 450 mA), pembentukan lapisan putih pada permukaan anoda semakin terlihat beberapa menit setelah eksperimen dilakukan. Terbentuknya lapisan putih pada permukaan anoda telah dibuktikan pula pada penelitian-penelitian sebelumnya. Hug dan Udert (2013) melaporkan adanya presipitat putih berupa magnesium karbonat dan *struvite* pada permukaan anoda. Presipitat yang hampir sama ditemukan pula pada penelitian Kékedy-Nagy dkk. (2020), Cai dkk. (2020), dan Liao dkk. (2020). Presipitat yang menempel pada anoda lambat laun menebal dan mengakibatkan turunnya densitas arus (Kékedy-Nagy dkk., 2020). Nilai pH menjadi cenderung konstan akibat rendahnya ion magnesium yang terlepas pada larutan, akibatnya *recovery* amonium dan fosfat menjadi terhambat. Lapisan pada permukaan anoda perlahan lepas akibat arus potensial dan adanya ion klorida dalam larutan. Densitas arus kembali naik dengan meningkatnya ion magnesium yang terlepas dalam larutan (Kékedy-Nagy dkk., 2020).

Terjadinya korosi dan pembentukan lapisan $Mg(OH)_2$ pada permukaan anoda magnesium telah dikonfirmasi (**Gambar 2**). Pada akhir eksperimen (seperti terlihat pada **Gambar 2b**), korosi pada anoda magnesium semakin terlihat jelas. Bentuk tepian anoda magnesium menjadi tidak teratur dan tampak ada sebagian permukaan yang luruh/terlepas. Lepasnya sebagian besar logam magnesium ke dalam larutan disebut sebagai *chunk effect* (Atrens dkk., 2015).



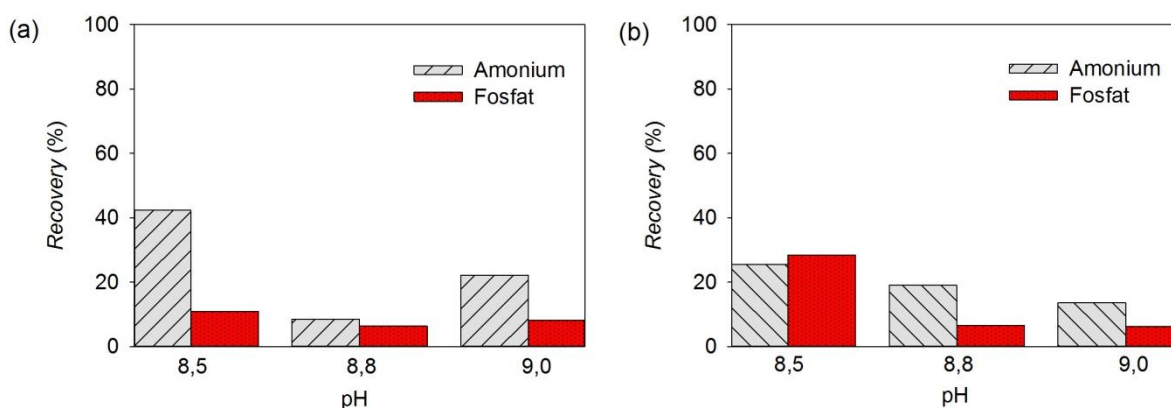
Gambar 2. Anoda Magnesium
(a) sebelum eksperimen, (b) sesudah eksperimen

Recovery Amonium dan Fosfat

Hasil *recovery* amonium dan fosfat dapat dilihat pada **Gambar 3**. *Recovery* nutrisi pada pH 8,5 terlihat lebih besar dibandingkan dengan pH yang lain. *Recovery* amonium terlihat lebih tinggi pada kuat arus 300 mA, yakni sebesar 42,35%. Kecenderungan nilai persentase *recovery* berdasarkan pH terlihat jelas pada kuat arus 450 mA (**Gambar 3b**) dimana semakin tinggi pH, maka *recovery* amonium menurun. Meskipun pada penelitian ini pH larutan dijaga tetap sesuai pH awal, namun selama proses elektrodialisis, kenaikan pH cukup cepat terjadi. Selain itu, adanya gradien pH di area permukaan katoda yang memungkinkan pada kisaran $pH \geq 11$, sehingga amonium perlahan-lahan dapat terkonversi menjadi gas amonia yang akan terlepas dari larutan (Tansel dkk., 2018). Sedangkan pada kuat arus 300 mA (**Gambar 3a**), kecenderungan persentase *recovery* amonium tidak begitu terlihat, dimana pada pH 8,8 persen *recovery* amonium sedikit lebih rendah dibanding pada pH 9. Hal ini kemungkinan adanya gradien pH area katoda yang lebih besar ($pH > 11$) daripada

sampel pada pH awal 9, sehingga lebih sedikit amonium yang tersedia dan dapat *direcovery* pada akhir penelitian. Namun demikian, secara keseluruhan hasil *recovery* amonium terbesar sangat jelas terlihat pada pH awal 8,5.

Di sisi lain, *recovery* fosfat tertinggi (28,48%) didapatkan pada pH 8,5 dan kuat arus 450 mA. Sementara itu, *recovery* nutrien paling rendah untuk amonium terjadi pada pH 8,8 dan kuat arus 300 mA (8,57%), sedangkan untuk fosfat terjadi pada pH 9 dan kuat arus 450 mA (6,25%). Hasil di atas jauh lebih rendah dibandingkan dengan penelitian-penelitian terdahulu, yang menyebutkan *recovery* fosfat dari urine dapat mencapai 84-99% (Tan dkk., 2021; Huang dkk., 2019; Hug dan Udert, 2013), sedangkan *recovery* amonium dapat mencapai 80% (Tan dkk., 2021).



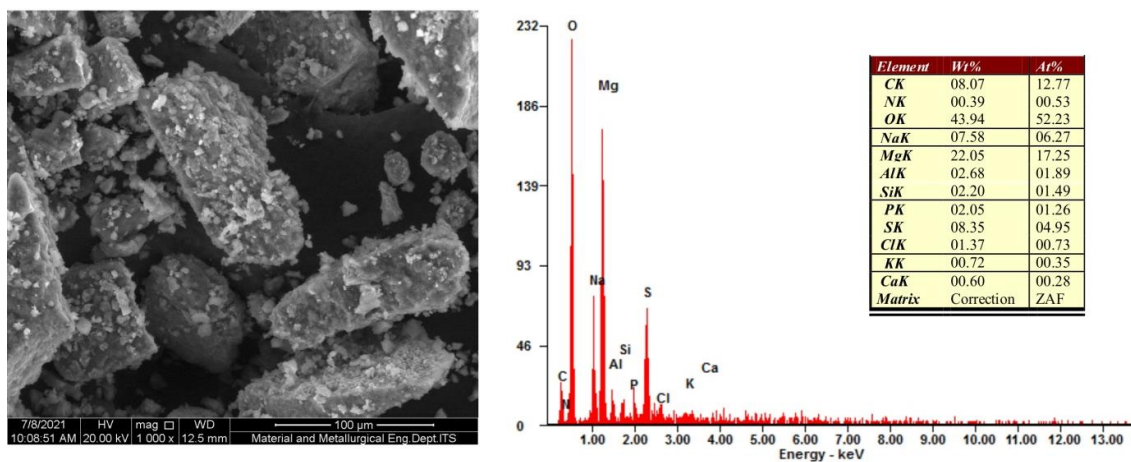
**Gambar 3. Recovery Amonium dan Fosfat
(a) Kuat Arus 300 mA; (b) Kuat Arus 450 mA**

Rendahnya persentase *recovery*, dapat disebabkan oleh naiknya pH akibat pelepasan ion magnesium dalam larutan. Pelepasan ion magnesium yang berlebih pada pH tinggi menyebabkan tingginya pembentukan $Mg(OH)_2$ dan $Mg_3(PO_4)_2$ (Govindan dkk., 2021). Disamping pH, menurunnya densitas arus selama eksperimen dapat mempengaruhi rendahnya persentase *recovery* amonium dan fosfat. Pada eksperimen ini, densitas arus yang diaplikasikan pada awal eksperimen sebesar $12,5 \text{ mA/cm}^2$ (kuat arus 300 mA) dan $18,75 \text{ mA/cm}^2$ (kuat arus 450 mA). Seiring dengan meningkatnya lapisan $Mg(OH)_2$ pada permukaan anoda, densitas arus pada anoda magnesium perlahan turun, ion magnesium akan sulit terlepas dari anoda. Akibatnya, hanya sedikit amonium dan fosfat yang dapat dihilangkan ataupun *direcovery* dari urine (Bagastyo dkk., 2022). Densitas arus akan kembali naik ketika terjadi peluruhan lapisan $Mg(OH)_2$ akibat aliran arus potensial (Kékedy-Nagy dkk., 2020). Lapisan $Mg(OH)_2$ yang luruh akan mengendap sebagai presipitat bersama-sama dengan kristal lain yang terbentuk akibat reaksi kimia antara ion Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , dan ion-ion lain yang terdapat dalam urine. Di sisi lain, lepasnya ion magnesium dari anoda, akan selalu diikuti oleh naiknya pH dan terbentuknya lapisan $Mg(OH)_2$ di permukaan anoda (Song dan Atrens, 2003).

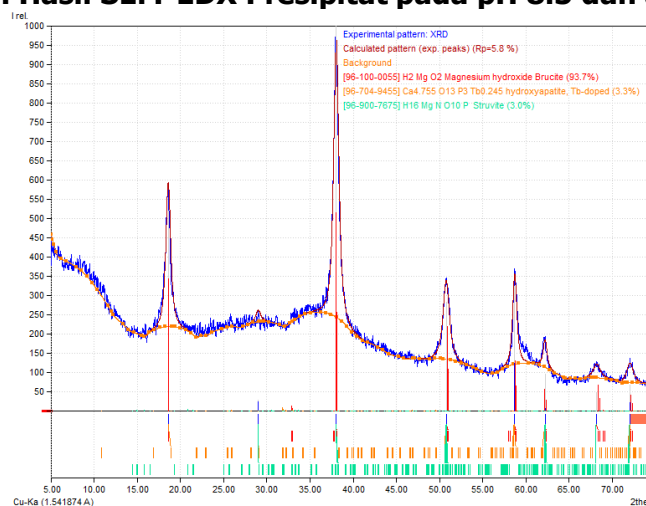
Disamping itu, efisiensi arus (CE) yang terukur pada keseluruhan proses elektrodialisis di kuat arus 300 dan 450 mA mencapai lebih dari 100%. Efisiensi arus yang sangat tinggi tersebut dapat terjadi akibat adanya korosi mikrogalvanik pada anoda magnesium, terlepasnya ion magnesium, dan *chunk effect* (Song dan Atrens, 2003), seperti yang telah dikonfirmasi pada **Gambar 2b**.

Analisis Presipitat

Analisis sampel presipitat dilakukan pada variable penelitian yang memberikan hasil persentase *recovery* fosfat paling tinggi. Dengan semakin tingginya *recovery* fosfat, maka potensi presipitat termasuk *struvite* yang dapat diidentifikasi menjadi semakin besar. Berdasarkan hasil analisa SEM-EDX pada presipitat yang diambil pada pH 8.5 dan arus 450 mA (**Gambar 4**), diketahui bahwa presipitat yang terbentuk memiliki struktur kubus yang tidak beraturan dengan permukaan kasar dan tepian tajam. Bentuk presipitat tersebut mirip dengan partikel *brucite* seperti pada penelitian Kirkes dan Xiong (2018). Hasil identifikasi melalui spectrum EDX menunjukkan tingginya persentase elemen oksigen (52%), magnesium (17%), dan karbon (12%) di dalam presipitat. Identifikasi dengan analisis XRD dan *software Match!* (**Gambar 5**) mengkonfirmasi keberadaan kristal *brucite*, *hydroxyapatite*, dan *struvite* dengan persentase masing-masing sebesar 93,7%, 3,3%, dan 3%.



Gambar 4. Hasil SEM-EDX Presipitat pada pH 8.5 dan arus 450 mA



Gambar 5. Hasil Analisis XRD pada Presipitat

Besarnya persentase kristal *brucite* pada presipitat dapat dimungkinkan sebagai akibat dari adanya *chunk effect* dari logam magnesium dan banyaknya lapisan $Mg(OH)_2$ yang luruh dari permukaan anoda. Banyaknya lapisan $Mg(OH)_2$ yang luruh tidak sebanding dengan jumlah kristal *struvite* yang terbentuk selama penelitian. Hal ini dapat diprediksi pula berdasarkan rendahnya persentase amonium dan fosfat yang dapat diambil sebagai produk *recovery* dari urine. Walaupun demikian, seluruh presipitat masih dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku

pupuk tanaman. *Brucite* memiliki kandungan magnesium yang sangat tinggi. Magnesium sangat dibutuhkan untuk meningkatkan produksi tanaman (Wang dkk., 2020). Tingginya magnesium pada *brucite*, dapat dimanfaatkan untuk menetralisasi kelebihan asam yang terjadi pada proses pembuatan pupuk NPK, agar kekuatan dan ukuran butiran pupuk bisa lebih dioptimalkan (Wang dkk., 2020).

Konsumsi Energi Spesifik

Konsumsi energi spesifik digunakan untuk mengetahui efisiensi proses, perhitungannya dapat dilakukan melalui persamaan berikut (Bagastyo dkk., 2021):

$$E(Wh / g) = \frac{V \cdot I \cdot \Delta t}{m} \tag{6}$$

dimana E adalah energi spesifik, V adalah voltase (v), I adalah kuat arus (A), Δt adalah durasi elektrodialisis (jam), m adalah massa produk *recovery* (g).

Efek kuat arus dan pH terhadap konsumsi energi untuk *recovery* amonium dan fosfat dapat dilihat pada **Tabel 2**. Secara umum dapat terlihat bahwa kuat arus dan pH mempunyai efek yang simultan terhadap konsumsi energi. Makin tinggi kuat arus yang diaplikasikan, secara tidak langsung akan meningkatkan pH operasi dan terbentuknya lapisan Mg(OH)₂ di permukaan anoda. Akibatnya, peluruhan ion magnesium akan terhambat. Demikian pula dengan massa amonium dan fosfat yang dapat diambil sebagai produk *recovery*.

Semakin rendahnya massa yang dapat dijadikan produk *recovery* dari larutan, maka konsumsi energi yang dibutuhkan akan semakin tinggi. Seperti terlihat pada **Tabel 2**, secara umum, massa fosfat yang dapat diambil sebagai produk *recovery* jauh lebih rendah dibanding dengan massa amonium. Akibatnya, energi yang dibutuhkan untuk *recovery* fosfat lebih tinggi 1,5-8 kali lipat dibandingkan untuk *recovery* amonium. Energi paling tinggi untuk *recovery* amonium dan fosfat ada pada pH 8,8 dan kuat arus 300 mA (amonium) dan 450 mA (fosfat). Sementara energi terendah didapat masing-masing pada pH 8,5 saat *recovery* amonium dan fosfat mencapai persentase tertinggi, yaitu 0,25 Wh/g (untuk amonium pada kuat arus 300 mA) dan 1,45 Wh/g (untuk fosfat pada kuat arus 450 mA).

Tabel 2. Konsumsi Energi Spesifik

KuatArus (mA)	pH	Massa produk recovery (g)		Konsumsi energi spesifik (Wh/g)	
		Amonium	Fosfat	Amonium	Fosfat
300	8,5	2,45	0,30	0,25	2,01
	8,8	0,28	0,18	2,72	4,22
	9,0	1,54	0,26	0,47	2,79
450	8,5	0,84	1,06	1,83	1,45
	8,8	0,98	0,19	1,84	9,29
	9,0	1,18	0,19	1,29	8,24

4. KESIMPULAN

Pada penelitian ini diketahui bahwa anoda magnesium dapat digunakan untuk proses elektrodialisis. Dengan sifat magnesium yang sangat reaktif dan mudah terkorosi dalam air, maka akan memudahkan penambahan ion magnesium terlarut di dalam air. Adanya peningkatan arus yang dihubungkan pada elektroda meningkatkan terjadinya reaksi kimia dan terlepasnya ion-ion magnesium yang diperlukan untuk proses presipitasi nutrien dalam urine. Dari penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa *recovery* NH₄-N tertinggi yaitu

sebesar 42,35% diperoleh pada pH 8,5 dan kuat arus 300 mA. Sedangkan *recovery* PO₄-P tertinggi sebesar 28,48% didapatkan pada pH 8,5 dan kuat arus 450 mA. Meskipun pH telah dikontrol sesuai dengan pH optimal pembentukan *struvite* (antara pH 8-9,5), turunnya densitas arus akibat terbentuknya lapisan Mg(OH)₂ di permukaan anoda, secara langsung memberikan pengaruh pada menurunnya jumlah ion magnesium yang terlepas dalam larutan. Akibatnya, *recovery* amonium dan fosfat dalam bentuk presipitat menjadi sangat terhambat. Di sisi lain, meningkatnya lapisan Mg(OH)₂ pada permukaan anoda, lambat laun akan diikuti oleh peluruhan lapisan Mg(OH)₂ dan logam magnesium dalam jumlah besar. Tingginya kandungan magnesium pada presipitat dikonfirmasi ulang berdasarkan hasil analisis SEM-EDX, dimana kandungan aktual elemen magnesium dan oksigen di presipitat masing-masing mencapai 17% dan 52%. Hasil analisis XRD menyatakan hasil yang serupa, dimana sekitar 93% precipitat merupakan kristal *brucite* atau Mg(OH)₂, sedangkan sisanya berupa kristal *hydroxyapatite* dan *struvite*. Hasil analisis pada konsumsi energi spesifik menunjukkan bahwa proses elektrodialisis untuk *recovery* amonium dan fosfat paling efisien ketika dilakukan pada pH 8,5.

DAFTAR PUSTAKA

- American Public Health Association (2005). *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (21st ed.). Washington D.C.: American Public Health Association, American Water Works Associations, Water Environment Federation.
- Atrens, A., Song, G., Liu, M., Shi, Z., Cao, F., & Dargusch, M. S. (2015). Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion, *Advanced Engineering Materials*. 17(4), 400–453.
- Bagastyo, A. B., Anggrainy, A. D., Khoiruddin, K., Ursada R., Warmadewanthi I. D. A. A., & Wenten, I. G. (2022). Electrochemically-Driven Struvite Recovery: Prospect and Challenges for the Application of Magnesium Sacrificial Anode. *Separation and Purification Technology*. 288, 120653.
- Bagastyo, A. B., Sari, P. P. I., & Direstiyani, L. C. (2021). Effect of Chloride Ions on the Simultaneous Electrodialysis and Electrochemical Oxidation of Mature Landfill Leachate. *Environmental Science and Pollution Research*. 28, 63646-63660.
- Bagastyo, A. B., Anggrainy, A. D., Nindita, C. S., & Warmadewanthi (2017). Electrodialytic Removal of Fluoride and Calcium Ions to Recover Phosphate from Fertilizer Industry Wastewater. *Sustainable Environment Research*. 27, 230-237.
- Battistoni, P., De Angelis, A., Pavan, P., Prisciandaro, M., & Cecchi, F. (2001). Phosphorus Removal from A Real Anaerobic Supernatant by Struvite Crystallization. *Water Research*. 35(9). 2167-2178.
- Bridger, G.L., Salutsky, M.L., & Starostka, R.W. (1962). Micronutrient Sources, Metal Ammonium Phosphates as Fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 10, 181–188.
- Cai, Y., Han, Z., Lin, X., Du, J., Lei, Z., Ye, Z., & Zhu, J. (2022). Mechanisms of Releasing Magnesium Ions from A Magnesium Anode in An Electrolysis Reactor with Struvite Precipitation. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*. 10(1), 106661.
- Cai, Y., Han, Z., Lin, X., Duan, Y., Du, J., Ye, Z., & Zhu, J. (2020). Study on Removal of Phosphorus as Struvite from Synthetic Wastewater using A Pilot-Scale Electrodialysis System with Magnesium Anode. *Science of the Total Environment*. 726, 138221.
- De Paepe, J., Lindeboom, R. E. F., Vanoppen, M., De Paepe, K., Demey, D., Coessens, W., Lamaze, B., Verliefe, A. R. D., Clauwaert, P., & Vlaeminck, S. E. (2018). Refinery and Concentration of Nutrients from Urine with Electrodialysis Enabled by Upstream Precipitation and Nitrification. *Water Research*. 144(1), 76-68.

- Fattah, K. P., Mavinic, D. S., Koch F. A., & Jacob, C. (2008). Determining the Feasibility of Phosphorus Recovery as Struvite from Filter Press Centrate in a Secondary Wastewater Treatment Plant. *Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43, 756-764.
- Govindan, K., Im, S-J., Muthuraj, V., & Jang, A. (2021). Electrochemical Recovery of H₂ and Nutrients (N, P) from Synthetic Source Separate Urine Water. *Chemosphere*. 269, 129361.
- Huang, H., Zhang, D., Wang, W., Li., B., Zhao, N., Li. J., & Dai., J. (2019). Alleviating Na⁺ effect on phosphate and potassium recovery from synthetic urine by K-struvite crystallization using different magnesium sources. *Science of the Total Environment*, 655, 211-219.
- Hug, A., & Udert, K. M. (2013). Struvite Precipitation from Urine with Electrochemical Magnesium Dosage. *Water Research*. 47(1), 289–299.
- Jönsson, H. & Vinnerås, B. (2004). Adapting the Nutrient Content of Urine and Faeces in Different Countries using FAO and Swedish Data. *Proceeding 2nd International Symposium "Ecosan - Closing Loop"*, Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ), Eschborn, Germany.
- Kékedy-Nagy, L., Teymouri, A., Herring, A. M., & Greenlee, L. F. (2020). Electrochemical Removal and Recovery of Phosphorus as Struvite in An Acidic Environment using Pure Magnesium vs. the AZ31 Magnesium Alloy as the Anode. *Chemical Engineering Journal*. 380, 122480.
- Kim, D., Min, K. J., Lee., K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2017). Effects of pH, Molar Ratios and Pre-treatment on Phosphorus Recovery Through Struvite Crystalliation from Effluent of Anaerobically Digested Swine Wastewater. *Environmental Engineering Research*. 22(1), 12-18.
- Kirkes, L. & Xiong, Y. (2018). Experimental Determination of Brucite Solubility in NaCl Solutions at Elevated Temperatures. Dalam: Y. Xiong (Penyunt.), *Solution Chemistry*. New York: Nova Science Publisher, Inc.
- Liao, M., Liu, Y., Tian, E., Ma, W., & Liu, H. (2020). Phosphorous Removal and High-Purity Struvite Recovery from Hydrolyzed Urine with Spontaneous Electricity Production in Mg-Air Fuel Cell. *Chemical Engineering Journal*. 391, 123517.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 39, 433-477.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2005). Impact of Calcium on Struvite Crystal Size, Shape and Purity. *Journal of Crystal Growth*, 283 (3-4), 514-522.
- Lin, X., Han, Z., Yu, H., Ye, Z., Zhu, S., & Zhu, J. (2018). Struvite Precipitation from Biogas Digestion Slurry using A Two-Chamber Electrolysis Cell with A Magnesium Anode. *Journal of Cleaner Production*. 174, 1598–1607.
- Mihelcic, J. R., Fry, L. M., & Shaw, R. (2011). Global Potential of Phosphorus Recovery from Human Urine and Feces. *Chemosphere*. 84, 832–839.
- Rose, C., Parker, A., Jefferson, B., & Cartmell, E. (2015). The Characterization of Feces and Urine: A Review of the Literature to Inform Advanced Treatment Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45(17), 1827–1879.
- Rubio-Rincon, F. J., Lopez-Vazquez, C. M., Ronteltap, M., & Bradjanovic, D. (2014). Seawater of Phosphorus Recovery from Urine. *Desalination*. 348, 49-56.
- Shalaby, M. S. & El-Rafie, S. (2015). Struvite Precipitation and Phosphorus Removal from Urine Synthetic Solution: Reaction Kinetic Study. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10(1), 88-97.
- Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G. M., & Molinari, R. (2020). Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater. *Sustainability*. 12(18), 7538.

- Song, G. & Atrens, A. (2003). Understanding magnesium corrosion. A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials*. 5(12), 837–858.
- Strathmann, H. (1986). Electrodialysis. Dalam: P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, M.N. DePinho (Penyunt.), *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. Dordrecht: Springer.
- Talboys, P. J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J. R., Jones, D. L., & Withers, P. J. A. (2016). Struvite: A Slow Release Fertilizer for Sustainable Phosphorus Management?. *Plant and Soil*. 401, 109-123.
- Tan, X., Yu, R., Yang, G., Wei, F., Long, L., Shen, F., Wu, J., & Zhang, Y. (2021). Phosphate Recovery and Simultaneous Nitrogen Removal from Urine by Electrochemically Induced Struvite Precipitation. *Environmental Science and Pollution Research*. 28(5), 5625–5636.
- Tansel, B., Lunn, G., & Monje, O. (2018). Struvite Formation and Decomposition Characteristics for Ammonia and Phosphorus Recovery: A review of Magnesium-Ammonia-Phosphate Interactions. *Chemosphere*. 194, 504–514.
- Wang, Z., Ul Hassan, M., Nadeem, F., Wu, L., Zhang, F., & Li, X. (2020). Magnesium Fertilization Improves Crop Yield in Most Production Systems: A Meta-Analysis. *Frontiers in Plant Science*. 10, 1727.
- Wenten, I. G., Khoiruddin, K., Alkhadra, M. A., Tian, H., & Bazant, M. Z. (2020). Novel Ionic Separation Mechanisms in Electrically Driven Membrane Processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 284, 102269.
- Xavier, L. D., Cammarota, M. C., Yokoyama, L., & Volschan, I. J. (2014). Study of the Recovery of Phosphorus from Struvite Precipitation in Supernatant Line from Anaerobic Digesters of Sludge. *Water Science and Technology*. 14, 751–757.