



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II. 1 Teori Umum

II. 1. 1 Urine Manusia

Urine adalah zat-zat yang disekresikan melalui ginjal, zat-zat yang didapat di dalamnya adalah zat-zat makanan yang sudah dicerna, kemudian diserap dan bahkan telah dimetabolisme sel-sel tubuh kemudian dikeluarkan melalui ginjal dan saluran urine. Urine mempunyai zat pengatur tubuh dan mempunyai sifat penolak hama atau penyakit tanaman (Ida, 2018).

Urine atau air seni atau air kencing adalah cairan sisa yang diekskresikan oleh ginjal yang kemudian akan dikeluarkan dari dalam tubuh melalui proses urinasi. Ekskresi urine diperlukan untuk membuang molekul-molekul sisa dalam darah yang disaring oleh ginjal dan urine disaring di dalam ginjal, dibawa melalui ureter menuju kandung kemih, akhirnya dibuang keluar tubuh melalui uretra. Urine terdiri dari air dengan bahan terlarut berupa sisa metabolisme (seperti urea), garam terlarut, dan materi organik. Cairan dan materi pembentuk urine berasal dari darah atau cairan interstisial. Komposisi urine berubah sepanjang proses reabsorpsi ketika molekul yang penting bagi tubuh, misal glukosa, diserap kembali ke dalam tubuh melalui molekul pembawa. Cairan yang tersisa mengandung urea dalam kadar yang tinggi dan berbagai senyawa yang berlebih atau berpotensi racun yang akan dibuang keluar tubuh.

Kemungkinan urine tersebut berasal dari ginjal atau saluran kencing yang terinfeksi, sehingga urine dapat mengandung bakteri. Namun jika urine berasal dari ginjal dan saluran kencing yang sehat, secara medis urine sebenarnya cukup steril dan hampir bau yang dihasilkan berasal dari urea. Sehingga bisa dikatakan bahwa urine itu merupakan zat yang steril. Urea yang dikandung oleh urine dapat menjadi sumber nitrogen yang baik untuk tumbuhan dan dapat digunakan untuk mempercepat pembentukan kompos.

Hasil uji urine menurut Purwo Adi Nugroho.(2008) bahwa secara umum urine berwarna kuning. Urine encer warna kuning pucat (kuning jernih), urine



kental berwarna kuning pekat, dan urine baru/segar berwarna kuning jernih. Urine yang didiamkan agak lama akan berwarna kuning keruh. Berat jenis urine 1,002–1,035. Secara kimiawi kandungan zat dalam urine diantaranya adalah sampah nitrogen (ureum, kreatinin dan asam urat), asam hipurat zat sisa pencernaan sayuran dan buah, badan keton zat sisa metabolisme lemak, ion-ion elektrolit (Na, Cl, K, Amonium, sulfat, Ca dan Mg), hormone, zat toksin (obat, vitamin dan zat kimia asing), zat abnormal (protein, glukosa, sel darah Kristal kapur dsb). Urine normal memiliki kisaran pH antara 5-7 sehingga bisa disebut sedikit asam. Hal ini bergantung pada konsumsi. Urine lebih asam jika banyak mengkonsumsi protein, sebaliknya bagi vegetarian urine akan bersifat basa. Untuk mengukurnya bisa digunakan kertas indikator universal dan mencocokkannya dengan warna standar pH. Jika urine berasal dari ginjal dan saluran kencing yang sehat, secara medis urine sebenarnya cukup steril dan hampir tidak berbau ketika keluar dari tubuh. Hanya saja beberapa saat setelah meninggalkan tubuh, bakteri akan mengkontaminasi urine dan mengubah zat-zat dalam urine dan menghasilkan bau yang khas terutama bau amonia yang dihasilkan dari urea.

Dahulu di Jepang, urine dijual untuk dibuat menjadi pupuk. Di Indonesia penggunaan pupuk dari hasil fermentasi urine manusia ini belum begitu banyak dipergunakan. Disamping faktor pengusahaannya yang belum memadai, masalah tabu dan juga jiji, sering menjadi kendalanya. Berbeda dengan Cina, Zimbabwe, Meksiko, India, Uganda, Jerman dan Swedia, pupuk urine ini merupakan bagian dari program pemanfaatan limbah yang disebut Ecological Sanitation (Ecosan). Hasil penelitian Rofiqoh dan Soedjono (2009) bahwa pemberian urine mempengaruhi pertumbuhan tinggi tanaman padi terutama pada pemberian volume 3000 ml. Semakin besar kandungan N-inorganik dalam urine, semakin baik pertumbuhan tanaman padi.

Di Indonesia pengembangan jenis pupuk ini menjadi satu diantara 101 Inovasi terpilih pada tahun 2009 oleh lembaga intermediasi Business Innovation Center (BIC). Pengembangan pupuk itu sendiri dimulai sekitar tahun 2006 oleh Solaeman Budi Sunarto di Desa Doplang, Karangpandan, Karanganyar, Jawa Tengah. (Wiyono *et al.*, 2015)



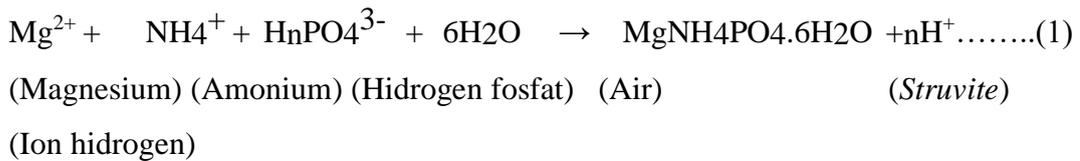
Tabel 2.1 Analisa kandungan zat fosfor dan zat lain dari urine manusia (mg/L)

Parameter	NH ₄ ⁺ -N	PO ₄ ³⁻ P	Mg
Satuan, mg/L	6.600	740	2,7

*Sumber : Ariyanto, E *et al.*, 2014

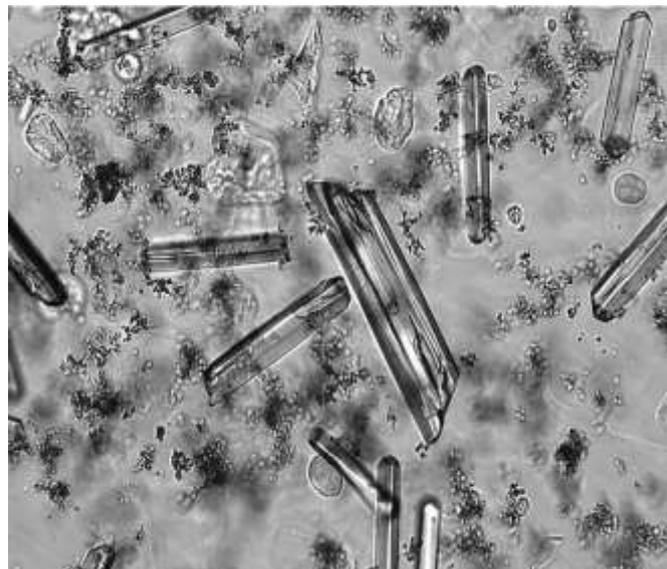
II. 1. 2 Struvite

Struvite adalah sebuah Kristal putih secara kimia dikenal dengan magnesium ammonium fosfat hexahydrate (MgNH₄PO₄.6H₂O). Proses pembentukan *struvite* adalah dengan mereaksikan Mg²⁺, NH₄, dan PO₄³⁻. Reaksi pembentukan kristal *struvite* terjadi apabila konsentrasi magnesium, ammonium, dan fosfat dalam larutan melebihi kelarutan produk yang dihasilkan (Ksp). Menurut persamaan pembentukan *struvite* dapat ditulis dalam persamaan :



Rumus molekul dari *struvite* adalah MgNH₄PO₄.6H₂O (magnesium amonium fosfat heksahidrat).

Struktur mineral dari MgNH₄PO₄.6H₂O (magnesium amonium fosfat heksahidrat) atau *Struvite* dapat dilihat pada Gambar 1





Gambar 1. Mineral MAP (Doyle dan Parsons,2002)

Struvite memiliki sifat seperti berikut:

1. *Struvite* memiliki morfologi kristal ortorombik.
2. *Struvite* merupakan kristal berwarna putih,
3. *Struvite* dapat berbentuk mika seperti plate, akan tetapi bentuknya bisa berupa bulat atau dendrit.
4. *Struvite* larut secara perlahan dalam air netral.
5. Kemampuan *struvite* yang *slow release* dimanfaatkan sebagai pupuk pengganti pupuk urea yang memiliki efek samping terhadap kualitas tanah yang memburuk.

Dalam suatu industri *struvite* sering ditemukan pada pipa yang biasa kita sebut dengan kerak. Pembentukan magnesium ammonium fosfat, kerak pada pipa terindikasi mengandung senyawa magnesium ammonium fosfat. Alat industri yang mudah berkerak adalah boiler atau steam yang mana alat tersebut sering dialiri fluida panas. Kerak pada pipa dapat mengganggu proses berjalannya suatu industri.

Kerak pada pipa dapat menghambat laju aliran udara maupun air didalam pipa. Oleh karena itu kerak pada pipa ini pasti dibuang pada proses industri (Shih, 2016). Didalam tubuh kita juga dapat membentuk *struvite* yang dapat merugikan kita. Dalam tubuh, *struvite* dapat terbentuk secara alami pada proses terbentuknya urine. Bahkan *struvite* yang mengendap pada tubuh kita dapat mengakibatkan suatu penyakit yaitu penyakit batu ginjal. Tetapi ternyata kandungan dalam *struvite* ini dapat berguna sekali bagi tumbuhan hidup. *Struvite* dapat digunakan sebagai pupuk yang dapat membantu menyuburkan tanaman (Hao, 2008).

Teknik yang efektif untuk mengoptimalkan dalam proses berlangsungnya pembentukan kristal *struvite* adalah dengan memilih parameter optimal, misalnya pengaruh suhu atau temperatur, rasio molar, dan pH. *Struvite* yang terbentuk dapat dianalisa dengan XRPD untuk mengetahui komposisi fase mineral. Serta SEM/EDX untuk melihat bentuk morfologi kristal *struvite* dan elemen-elemennya (Edahwati *et al.*, 2016). Proses pembentukan kristal *struvite* dilakukan dengan cara kristalisasi, dimana pada pembentukan kristal *struvite* akan terjadi proses



pembentukan inti kristal dan pertumbuhan kristal. Proses kristalisasi *struvite* ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti temperatur, pH, kelarutan zat, pengadukan, dan zat pengotor yang terdapat di dalam larutan (Liu *et al*, 2019). Aplikasi potensial *struvite* dalam pertanian adalah, sebagai pupuk *slow release* yang bermanfaat bagi pertumbuhan beberapa tanaman yang membutuhkan pupuk dengan kelarutan rendah, dimana pelepasan nutrisi – nutrisi yang terkandung dalam pupuk tersebut dilepaskan secara lambat. Proses pembuatan *struvite* dilakukan dengan metode kristalisasi, dimana pada proses kristalisasi *struvite* terdiri dari tahapan yang dimulai dari nukleasi, kemudian dilanjutkan dengan proses pertumbuhan kristal, yang mungkin dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti pH, kekuatan pencampuran, suhu, dan pengotor dalam larutan. Kristal *struvite* akan terjadi melalui Persamaan diatas. Ketika produk aktivitas ion (IAP) dari Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-} lebih besar dari produk kelarutan yang sesuai (KSP). Dengan demikian, konsentrasi P, endapan, dan pH larutan bersama-sama menentukan jenuh pembentukan *struvite* dan penghapusan P. Banyak pekerjaan telah dilakukan pada dampak pH dan rasio Mg / P pada pemulihan P dan pembentukan *struvite*. Studi optimasi menunjukkan bahwa kisaran pH 8-9 dan Mg / P rasio 1,0-1,5 direkomendasikan untuk pemulihan P dan pembentukan *struvite* (Liu *et al*, 2019).

II. 1. 3 Beberapa Faktor Mempengaruhi Pembentukan Struvite :

1. pH

Pada suatu penelitian pengolahan suatu limbah menjadi *struvite* dibutuhkan pH 9 yang bersifat basa. Oleh karena itu, kami menganggap pH 7 nilai yang cocok pertama sebagai titik awal untuk eksperimen karena pada pH 7 bersifat netral yang kemudian rentang nilai pH selanjutnya adalah 7,8,9,10,11 sebagai pembanding.(Zhang *et al.*, 2012)

2. Suhu

Suhu, merupakan salah satu parameter yang mempengaruhi dalam pembentukan *struvite* kristal. *Struvite* dapat berkembang pada suhu ruangan yaitu pada kisaran suhu 25 -35°C.(Sari, 2016)

3. Rasio molar



Di suhu 30 °C, ketika Mg: NH₄: PO₄ molar Rasio adalah 1: 1: 1 dan pH 9, penghilangan NH₄ tertinggi adalah diperoleh 70,526%. Namun, pada suhu 40°C, ketika Mg²⁺: NH₄⁺: PO₄³⁻ rasio molar adalah 1: 1: 1 dan pH 9, penghilangan NH₃ terendah diperoleh 55,938%. Pada kesetimbangan pH 9 dan di hadapan ion Ca, elemen Mg²⁺, NH₄⁺, dan PO₄³⁻ dapat membentuk ion kompleks, seperti MgOH⁺, MgCl, Mg (NH₃)₂. Sehingga dapat disimpulkan bahwa rasio yang digunakan dalam percobaan ini adalah 1:1:1. (Naka, 2003)

4. Konsentrasi penambahan MAP

Kecepatan dan lamanya pengadukan juga merupakan faktor penting dalam pembentukan struvite. Meskipun pH dan rasio molar tepat, presipitasi dapat berhenti sebelum mencapai kesetimbangan karena buruknya kristalisasi atau terbentuk endapan amorf terlebih dahulu, mengakibatkan peningkatan kelarutan (Wang *et al.*, 2003). Karena konsentrasi magnesium yang rendah di sebagian besar aliran air limbah, penambahan magnesium selalu diperlukan untuk kristalisasi struvite. (Li *et al.*, 2019). Magnesium biasanya ion pembatas dalam pembentukan struvite dalam sistem. Namun sejak itu konsentrasi biasanya sangat rendah, tidak ada peningkatan yang berarti mengembalikan magnesium (dalam centrate) diharapkan selama umur pabrik pengolahan. Di sisi lain, amonium Konsentrasi biasanya jauh lebih tinggi daripada kedua magnesium dan fosfat, tetapi persentase peningkatannya dalam garis kembali adalah rendah. (Fattah, 2012)

II. 1. 4 Teori Nukleasi Struvite

Proses pembentukan kristal *struvite* terjadi dalam dua fase kimia: nukleasi dan *growth crystal*. Memprediksi dua mekanisme ini lumayan kompleks, karena dipengaruhi oleh beberapa faktor-faktor seperti keadaan kristal dari senyawa awal, termodinamika kesetimbangan cair-padatan, fenomena perpindahan massa antara fase padat dan cair (Jones, 2002) dan kinetika reaksi (Ohlinger *et al.*, 1999). Nukleasi berhubungan dengan pembentukan partikel baru. Beberapa mekanisme pembentukan kristal *struvite* tergantung pada tingkat kejenuhannya dalam proses kristalisasi.

Beberapa parameter fisika-kimia juga mempengaruhi mekanisme pembentukan *struvite* seperti pH larutan (Zhang *et al.*, 2012), suhu (Sari, 2016), dan



rasio molar (Naka, 2003). Mg^{2+} , NH_4^+ dan PO_4^{3-} adalah ion-ion yang bereaksi untuk membentuk struvite dan dipengaruhi oleh standar pH tertentu. Karena itu, penting untuk memahami keseimbangan reaksi untuk menghitung konsentrasi ion bebas dan sifat termodinamika lainnya selama kristalisasi. Efek *mixing* terjadi jika laju kinetik reaksi dan kristalisasi lebih cepat atau sama besar dengan laju proses *mixing*, sehingga terjadi persaingan antara *mixing*, reaksi, dan nukleasi. Dalam hal ini kinetika *mixing* menunjukkan efek yang kuat pada jumlah dan ukuran kristal yang terbentuk (Regy *et al.*, 2002). Ion-ion asing (Fe^{2+} , PO_4^{3-} , NO_3^{2-}) ini juga dapat mengendap bersama dalam bentuk hidroksida atau fosfat yang larut dalam air di lingkungan alkali bersama dengan presipitasi *struvite*, hal ini dapat memperburuk komposisi kimiawi *struvite*. Kehadiran ion kalsium dalam proses kristalisasi reaksi *struvite* yang terjadi secara terus-menerus menunjukkan homogenitas yang lebih rendah, dan ukuran kristal yang lebih kecil (Hutnik *et al.*, 2011). Ohlinger *et al.* (1999) mempelajari sifat nukleasi MAP dari perhitungan termodinamika sebelumnya dan menunjukkan persamaan untuk reaksi kesetimbangan. Keadaan supersaturation adalah suatu keadaan di mana konsentrasi zat terlarut lebih besar dari nilai kesetimbangannya. Karena struvite mengandung tiga ion spesifik (Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-}), maka konsentrasi zat terlarutnya dapat disebut dengan ion activity product (IAP). Inti struvite dapat terbentuk Ketika IAP lebih besar dari kelarutan produk (K_{sp}), system mengalami keadaan supersaturated dan struvite akan mengalami nukleasi dan grow, dan mengembalikan sistem ke keseimbangan (Schneider, 2009)

Nukleasi adalah langkah pertama dari proses kristalisasi struvite. Ini terjadi ketika molekul Mg^{2+} , NH_4^+ dan PO_4^{3-} mengalami kontak satu sama lain dalam bentuk gugusan-gugusan dan tumbuh pada pH yang sesuai. Kemudian, mereka bersentuhan satu sama lain dengan cepat untuk membentuk inti kristal yang lebih besar dalam fase baru (Mullin, 1993). Waktu yang dibutuhkan antara pencapaian keadaan lewat jenuh dan permulaan inti Kristal ini disebut waktu induksi.

Regy *et al.* (2002) menyatakan bahwa growth crystal struvite pada umumnya melewati dua proses yaitu proses transfer massa melewati lapisan difusi yang mengelilingi kristal dan diikuti oleh mekanisme integrasi permukaan zat



terlarut ke dalam kristal. Kinetika pertumbuhan struvite bergantung pada kinetika dua proses tersebut. Jadi, jika kinetika transfer massa jauh lebih rendah daripada kinetika integrasi, maka pertumbuhan kristal dikendalikan oleh difusi. Sebaliknya, pertumbuhan kristal struvite akan dikendalikan oleh integrasi permukaan jika transfer zat terlarut jauh lebih cepat daripada integrasi permukaan zat terlarut. Nukleasi struvite dapat diselesaikan dalam satu menit ketika ion yang dibutuhkan hadir dalam konsentrasi molar yang sama (Booker *et al.*, 1999).

II. 1. 5 Pengaruh Ion Kalsium

Dalam pengembangan teknologi budidaya pertanian, peran kalsium (Ca) dan calmodulin (CaM), yaitu protein fungsional dalam sel tumbuhan. Kalsium diduga memiliki peran penting dalam upaya tumbuhan untuk beradaptasi terhadap cekaman lingkungan. Kalsium merupakan komponen lamela tengah dari dinding sel sebagai Ca-pektat yang fungsinya memperkuat jaringan-jaringan tumbuhan. Kalsium juga dapat mempertahankan membran yang membatasi sitoplasma, vakuola, inti sel dan sebagainya dalam lingkungan pH rendah. Akibat dari kekurangan Ca dalam tumbuhan adalah pertumbuhan akar yang sangat terhambat, hingga mengakibatkan akar berubah warna dan mati. (Djukri, 2009)

II.2 Landasan Teori

II. 2. 1 Kristalisasi

Kristalisasi memegang peranan yang sangat penting dalam industri kimia. Hal ini mengingat kurang lebih 70 % dari produk-produk kimia dihasilkan dalam bentuk padatan/kristal. Keuntungan dari menghasilkan produk dalam bentuk padatan antara lain adalah biaya transportasi lebih murah, padatan lebih tahan terhadap kerusakan akibat terjadinya dekomposisi dan bentuk padatan lebih memudahkan dalam pengepakan dan penyimpanannya. Kristalisasi dikategorikan sebagai salah satu proses pemisahan yang efisien. Pada umumnya tujuan dari proses kristalisasi adalah untuk pemisahan dan pemurnian. Adapun sasaran dari proses kristalisasi adalah menghasilkan produk kristal yang mempunyai kualitas seperti yang diinginkan. (Setyopratomo, 2003)

Kristalisasi adalah suatu pembentukan partikel padatan dalam sebuah fasa



homogen. Pada kristalisasi, larutan pekat biasanya didinginkan sampai konsentrasinya menjadi lebih besar dari pelarutnya. Zat terlarut yang sudah tidak larut lagi atau lewat jenuh pada larutannya akan membentuk kristal disekitar zat terlarut murni. Kristalisasi dapat dilihat dalam kehidupan sehari-hari, seperti proses pembekuan air untuk menghasilkan es, pembekuan salju dari uap, pembentukan partikel atau kristal padat dari suatu cairan leleh, dan masih banyak lagi. (Geankoplis, 1978)

II. 2. 2 Mekanisme Kristalisasi

Proses kristalisasi dimulai dengan menambahkan senyawa yang akan dimumikan sampai kelarutan senyawa tersebut berada pada level super jenuh. Pada keadaan ini molekul-molekul senyawa terlarut akan saling menempel, dan tumbuh menjadi kristal-kristal. Mekanisme pembentukan kristal terdiri dari tahap Pembentukan Inti Kristal (Nukleasi):

a. Nukleasi primer atau pembentukan inti,

Pada tahap pembentukan inti dimana kristal-kristal mulai tumbuh namun belum mengendap. Tahap ini membutuhkan keadaan super jenuh dari zat terlarut. Saat larutan didinginkan, pelarut tidak dapat "menahan" semua zat-zat terlarut, akibatnya molekul-molekul yang lepas dari pelarut saling menempel, dan mulai tumbuh menjadi inti kristal. Semakin banyak inti-inti yang bergabung, maka akan semakin cepat pula pertumbuhan kristal tersebut.

b. Nukleasi sekunder.

Pada tahap ini pertumbuhan kristal semakin cepat, yang ditandai dengan saling menempelnya inti-inti menjadi kristal-kristal padat. (Ali, 2005) sehingga kristal sudah mulai mengendap serta dapat terbentuk inti kristal yang bersifat stabil yang mempunyai ketahanan terhadap kecenderungan untuk melarut kembali dan terorientasi pada lattice tertentu.

c. Pertumbuhan Kristal (Crystal Growth)

Tahap berikutnya dalam proses kristalisasi adalah inti bertumbuh menjadi lebih besar dengan penambahan molekul solut dari larutan lewat jenuh. Phenomena ini disebut pertumbuhan kristal (crystal growth). Model pertumbuhan kristal dengan model pertumbuhan dua tahap, yaitu proses difusi, di mana molekul



solut berpindah dari bulk fase liquid ke permukaan solid, diikuti tahap reaksi orde satu, di mana molekul solut menyusun dirinya dalam geometri kristal (crystal lattice). Daya dorong terjadinya kedua tahap ini adalah perbedaan konsentrasi. (Setyoprato,2003). Pada proses pertumbuhan kristal, dimungkinkan adanya pengotor yang dapat mempengaruhi hasil dari kristal yang terbentuk.

Pengotor yang ada pada kristal terdiri dari dua katagori, yaitu pengotor yang ada pada permukaan kristal dan pengotor yang ada di dalam kristal. Pengotor yang ada pada permukaan kristal berasal dari larutan induk yang terbawa pada permukaan kristal pada saat proses pemisahan padatan dari larutan induknya (retention liquid). Pengotor pada permukaan kristal ini dapat dipisahkan hanya dengan pencucian. Cairan yang digunakan untuk mencuci harus mempunyai sifat dapat melarutkan pengotor tetapi tidak melarutkan padatan kristal. Salah satu cairan yang memenuhi sifat diatas adalah larutan jenuh dari bahan kristal yang akan dicuci,namun dapat juga dipakai pelarut pada umumnya yang memenuhi kriteria tersebut. Adapun pengotor yang berada di dalam kristal tidak dapat dihilangkan dengan cara pencucian. Salah satu cara untuk menghilangkan pengotor yang ada di dalam kristal adalah dengan jalan rekristalisasi, yaitu dengan melarutkan kristal tersebut kemudian mengkristalkannya kembali. Salah satu kelebihan proses kristalisasi dibandingkan dengan proses pemisahan yang lain adalah bahwa pengotor hanya bisa terbawa dalam kristal jika terorientasi secara bagus dalam kisi kristal.(Setyoprato, 2003)

II.2. 3 Analisa SEM

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui bentuk morfologi sampel dalam berbagai bidang. Analisis ini juga untuk mengetahui penyatuan butiran pada suhu sintering yang diterapkan. Penyatuan butiran dan ukuran partikel yang besar pada mikrostruktur ini menyebabkan kerapatan pada mikrostruktur, sehingga pori- porinya terlihat mengecil. Pola yang terbentuk menggambarkan struktur dari sampel dan mengetahui adanya butiran-butiran yang telah menyatu.(Istiyati, 2013)



II.3 Hipotesis

Kristalisasi struvite dengan penambahan ion kalsium dari urine manusia dengan pengaruh suhu dan perbandingan molar akan didapatkan penyisihan fosfat yang dapat digunakan sebagai pupuk dan ion kalsium untuk menambah kualitas pupuk struvite.