

BAB IX

URAIAN TUGAS KHUSUS

IX. 1. Latar Belakang

Asam fosfat dapat diproduksi melalui dua cara yakni Wet process dan Thermal Process. Asam fosfat yang sekarang di produksi di PT. Petrokimia Gresik merupakan Wet Process Phosphoric Acid atau disebut WPA yang diproduksi dengan mereaksikan asam sulfat dan batuan fosfat. Asam fosfat yang diproduksi dengan metode Wet Process mengandung impurities baik terlarut maupun tidak terlarut. Hal tersebut menghasilkan larutan kompleks yang mengandung spesies organik maupun anorganik dalam jumlah besar. Banyaknya impurities yang terkandung dalam WPA dapat menimbulkan limitasi dalam penggunaannya (Ahlem dkk., 2001). Untuk mengurangi limitasi kegunaan produk Asam Fosfat yang ada di PT. Petrokimia Gresik, maka produk asam fosfat yang dihasilkan yang masih memiliki warna hijau kecoklatan keruh hingga hitam ditingkatkan mutunya menjadi asam fosfat tak berwarna agar dapat diaplikasikan ke industri yang lebih luas, seperti halnya industri pangan atau surfaktan.

Sifat tak berwarna itu dimiliki oleh asam fosfat *foodgrade* (Gilmour, 2014). Asam fosfat *foodgrade* tidak berwarna karena kandungan impurities sangat kecil setelah mengalami proses pemurnian atau purifikasi. Banyak teknik purifikasi yang telah dikembangkan untuk memurnikan WPA, seperti kristalisasi, presipitasi ion, *ion exchange*, dan *solvent extraction*. Berdasarkan banyaknya percobaan yang telah dilakukan membuktikan bahwa *solvent extraction* adalah metode yang paling efisien, praktis, ekonomis dan kini juga telah banyak diaplikasikan di dunia industri (Li, Li, Luo, dkk., 2017). Namun, sebelum tahap ekstraksi solven, sangat penting untuk mengkondisikan asam fosfat dengan melakukan tahap *pretreatment*. Kekurangan pada proses *pretreatment* membawa pada kandungan *impurities* yang berlebih pada produk akhir, operasi yang tidak efisien dan mahal, serta resiko konsekuensial pada proses hilir seperti pada produk pupuk atau bahkan lingkungan (Gilmour, 2014). Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui proses

pretreatment purifikasi agar nantinya dapat diaplikasikan dalam ekstraksi pelarut secara optimal.

IX. 2. Kajian Pustaka

IX.2.1. Purifikasi Asam Fosfat

Impurities yang harus dipertimbangkan untuk dihilangkan dalam WPA untuk memperoleh asam fosfat kemurnian tinggi adalah Kalsium, Magnesium, Zinc, Sulfat dan sisa logam lainnya seperti Arsen, Timbal, Kadmium, Vanadium, Merkuri, dan organik (Monser dkk., 1999). Banyak teknik purifikasi yang telah dikembangkan untuk memurnikan WPA, seperti kristalisasi, presipitasi ion, *ion exchange*, dan ekstraksi pelarut. Berdasarkan banyaknya percobaan yang telah dilakukan membuktikan bahwa ekstraksi pelarut adalah metode yang paling efisien, praktis dan ekonomis dan kini juga telah banyak diaplikasikan di dunia industri (Li, Li, Jin, dkk., 2017)

Ekstraksi pelarut, atau cair-cair, adalah teknik standar untuk memisahkan senyawa terlarut antara dua pelarut yang tidak dapat bercampur atau hanya dapat bercampur sebagian, yang mana seringkali adalah air, yang digunakan untuk memurnikan umpan berupa liquid. Ekstraksi pelarut mempunyai banyak kesamaan dengan distilasi sebagai salah satu teknik pemisahan. Dalam distilasi, panas digunakan untuk memfasilitasi pemisahan bahan dengan volatilitas yang berbeda. Sedangkan ekstraksi pelarut memanfaatkan kelarutan yang berbeda dalam pelarut yang dimasukkan (Gilmour, 2014).

IX.2.2. Urgensi Pretreatment Solvent Extraction

Sebelum tahap ekstraksi solvent, sangat penting untuk mengkondisikan asam fosfat dengan melakukan tahap *pretreatment*. Kekurangan pada proses *pretreatment* membawa pada kandungan impurities yang berlebih pada produk akhir, operasi yang tidak efisien dan mahal, serta resiko konsekuensial pada proses hilir seperti pada produk pupuk atau bahkan lingkungan (Gilmour, 2014). Sebelum melakukan teknik purifikasi asam fosfat,

kandungan bahan organik harus dihilangkan terlebih dahulu karena dapat menimbulkan kerugian sebagai berikut (Hanna & Ali, 1992):

1. Efisiensi ekstraksi rendah dan efisiensi pemisahan zat pengotor juga rendah
2. Dalam teknik ekstraksi pelarut, pemisahan antarfase berjalan lambat. Apalagi pemisahan fase liquid-liquid tidak mudah dicapai menggunakan pemisahan konvensional, tetapi membutuhkan peralatan mahal
3. Terkadang, emulsi stabil terbentuk yang menyebabkan pemisahan dua lapisan menjadi tidak mungkin
4. Padatan-padatan bahan organik dapat terbentuk pada antarmuka fase liquid. Hal ini menimbulkan terbentuknya scale yang dapat menghambat operasi sistem dalam jangka panjang

Hal ini sejalan karena apabila asam fosfat yang akan diekstraksi memiliki kandungan materi organik yang tinggi dan tidak diberi pretreatment terlebih dahulu, maka proses ekstraksi liquid-liquid kontinu menjadi sulit untuk diaplikasikan di industri. Semakin tinggi kandungan bahan organik dalam cairan maka dapat menyebabkan terbentuknya emulsi yang membentuk beberapa fasa dalam campuran liquid dan pelarut organik dan menyebabkan semakin sulit tercapainya efek dekantasi untuk memisahkan antarfasanya. Sehingga proses pemisahan nantinya memerlukan energi lebih karena tidak dapat dilakukan pada kondisi standar. Juga nantinya pelarut yang digunakan cepat berwarna cokelat tua yang berarti lebih cepat mencapai kondisi jenuh karena kaya akan kandungan materi organik yang terekstrak sehingga setelah beberapa kali recycle saja, pelarut tidak bisa direcycle kembali. Hal tersebut dapat menyebabkan kebutuhan pelarut organik yang semakin meningkat dan operasi yang tidak efisien. Oleh karena itu sangat diperlukan *pretreatment* sebelum dilakukan ekstraksi pelarut.

Pretreatment bisa dilakukan dengan terlebih dahulu mengkalsinasi bahan baku batuan fosfat pada suhu tinggi. Namun perlakuan ini tidak mengurangi fraksi materi organiknya tetapi hanya menjadikannya tak berwarna sehingga kandungan produk akhirnya masih memiliki kandungan materi

organik berlebih dan tidak cocok serta berbahaya untuk industri pangan. Selain itu, perlakuan kalsinasi bahan baku batuan fosfat ini juga mahal dan membutuhkan energi dalam jumlah yang intensif (Winand, 1982).

Proses *pretreatment* juga dapat dilakukan dengan memberikan perlakuan yang dapat mereduksi kandungan materi yang tidak diharapkan dari produk asam fosfat foodgrade nantinya. Menurut Gilmour., 2014, proses *pretreatment* dalam proses purifikasi asam fosfat dapat meliputi desulfurisasi, *crude* defluorinasi, *crude* dearsinasi, dan *organic reduction*. Namun, dalam penelitian ini proses pretreatment yang dikembangkan adalah berupa desulfurisasi dan *carbon treatment*. Hal ini penting dilakukan karena desulfurisasi bertujuan untuk mengurangi kandungan SO_4 dalam WPA untuk memenuhi standar Asam Fosfat *foodgrade*. Sedangkan *carbon treatment* pada penelitian ini bertujuan untuk dekolorisasi yang mana berarti mengurangi tingkat kepekatan warna WPA. Hal tersebut juga berarti mengurangi kandungan logam berat dan materi organik yang mengakibatkan asam fosfat berwarna hijau hingga cokelat pekat. *Crude* defluorinasi tidak dilakukan dalam percobaan karena WPA yang dihasilkan PT. Petrokimia Gresik sebelumnya telah mengalami defluorinasi dengan mereaksikan silika sehingga residu fluor membentuk produk berupa asam fluosilika.

IX.2.3. Desulfurisasi

Produksi WPA dilakukan dengan mereaksikan batuan fosfat dengan asam sulfat dalam jumlah berlebih. Kelebihan asam sulfat bahan baku inilah yang menjadikan produk WPA masih mengandung *free acid* yang berasal dari asam sulfat yang tidak bereaksi dengan batuan fosfat sehingga menjadikan produk memiliki kandungan *free acid* berupa sulfur. Seringkali faktor purifikasi SO_4 diabaikan, akibatnya tanpa perlakuan alternatif, produk akhir yang dihasilkan memiliki kandungan sulfat yang terlalu tinggi untuk dapat digunakan pada proses hilir sebagai produk turunan atau sebagai produk itu sendiri. Hal ini terbukti dalam penelitian oleh Li dkk, 2017, kandungan SO_4 produk asam fosfat

hasil *solvent extraction* yang dilakukan tanpa pretreatment adalah sebesar 0,18% yang mana hasil ini belum memenuhi syarat kandungan SO_4 untuk asam fosfat *foodgrade* yakni sebesar maksimal 0,15% (JECFA, 1995) atau 0,0078% (Gilmour, 2014). Oleh karena itu desulfurisasi sebagai pretreatment sangat dibutuhkan untuk proses purifikasi WPA.

Cara yang dapat dilakukan untuk menurunkan kadar sulfat dalam WPA adalah dengan melalui prinsip presipitasi dengan penambahan sumber kalsium. Kalsium yang dapat digunakan adalah CaCO_3 , CaO atau *Phosphate Rock*. Masing-masing sumber memiliki keuntungan dan kerugian. Kadar SO_4 hasil tahap desulfurisasi dalam pretreatment dapat ditargetkan pada angka 1% karena telah termasuk rendah dan lebih mudah dikontrol. Pada proses desulfurisasi perlu adanya efek pengadukan untuk memastikan pengadukan yang sempurna, menghindari konsentrasi tidak merata, dan pembentukan kristal gypsum yang baik. Proses pencampuran biasanya terjadi pada suhu 80-90°C.

Penempatan proses desulfurisasi pada skema purifikasi secara keseluruhan harus dipertimbangkan dengan baik. Metode desulfurisasi oleh presipitasi idealnya tidak boleh dilakukan tepat sebelum ekstraksi solvent karena padatan-padatan halus dapat mempengaruhi proses ekstraksi dan pada proses pemisahan dapat meloloskan padatan halus tersebut (Gilmour, 2014). Oleh karena itu pada penelitian ini desulfurisasi dilakukan sebagai langkah awal dan dilanjutkan pada proses *carbon treatment* sebelum langsung dilakukan ekstraksi pelarut.

IX.2.4. Organics

WPA mengandung sejumlah besar suspensi organik yang memberikan warna cokelat gelap pada asam fosfat. Impurities organik yang ada dalam WPA seperti humic acid dan fulvic acid dapat ditemukan dalam bentuk suspensi koloid maupun bentuk terlarut. Impurities dalam bentuk suspensi dapat dikurangi melalui proses filtrasi. Sedangkan pengurangan substansi humic dalam air perlu perlakuan menggunakan activated carbon, resin atau clay. Untuk menghilangkan

suspensi organik dalam asam fosfat dapat dilakukan dengan menggunakan activated carbon (Trabelsi & Tlili, 2017).

Bahan organik yang ada dalam WPA merupakan zat pengotor yang berasal dari bahan mentah fosfat ataupun zat tambahan yang ditambahkan selama proses asidifikasi. Kandungan bahan-bahan organik menyebabkan WPA berwarna cokelat dan kekeruhan warnanya semakin meningkat seiring kandungan bahan organiknya meningkat dan asam menjadi berwarna cokelat tua atau hitam. Sifat bahan organik dalam WPA belum didefinisikan dengan jelas dan deskripsi bahan-bahan ini dalam literatur berkaitan dengan komposisi kotor dalam kaitannya dengan unsur penyusunnya. Klasifikasi pengotor organik dalam asam fosfat sebagai berikut:

1. Bahan berkarbon halus, biasanya berwarna hitam, yang dapat berasal dari bijih fosfat yang hampir tidak larut dalam hidrokarbon cair
2. Asam lemak, yang mungkin dimasukkan selama reaksi dan memiliki rumus umum $R-COOH$ dimana R adalah gugus alkil dengan berat molekul lebih tinggi biasanya memiliki paling sedikit sepuluh atom karbon.
3. Amina, yang mungkin terbentuk selama proses reaksi. Mereka adalah campuran amina yang dihasilkan dari asam lemak dan memiliki rumus umum $R-CH_2-NH_2$
4. Turunan asam lemak, yang mungkin berasal dari penggunaan defoamer selama asidifikasi. Turunan ini memiliki rumus umum $R-C(O)-OR'$, dimana R dan R' memiliki jumlah atom karbon lebih dari sepuluh.

Kandungan bahan organik pada tiap asam berbeda-beda tergantung pada bahan mentah fosfat dan metode pembuatannya (Hanna & Ali, 1992)

IX.2.5. Carbon Treatment

Karbon aktif dalam arti luas mencakup berbagai bahan berbasis karbon amorf yang diproses. Ini sebenarnya bukan bahan amorf tetapi memiliki struktur mikrokristalin. Karbon aktif mempunyai porositas yang sangat berkembang dan luas permukaan antar partikulat yang luas. Karbon aktif secara umum memiliki permukaan internal yang sangat berkembang dan biasanya

dicirikan oleh struktur berpori polidispersi yang terdiri dari pori-pori dengan ukuran dan bentuk berbeda. Selain struktur kristal dan berpori, permukaan karbon aktif juga memiliki struktur kimia. Kapasitas adsorpsi suatu karbon aktif ditentukan oleh struktur fisik atau keroposnya tetapi sangat dipengaruhi oleh struktur kimia permukaan karbon. Pada grafit yang mempunyai struktur kristal yang sangat teratur, kapasitas adsorpsi ditentukan terutama oleh komponen dispersi gaya van der Waals. Namun susunan acak lembaran aromatik pada karbon aktif menyebabkan variasi susunan awan elektron dalam kerangka karbon dan mengakibatkan terciptanya elektron tidak berpasangan dan valensi jenuh tidak sempurna, yang tentunya akan mempengaruhi sifat adsorpsi karbon aktif (Bansal & Goyal, 2005).

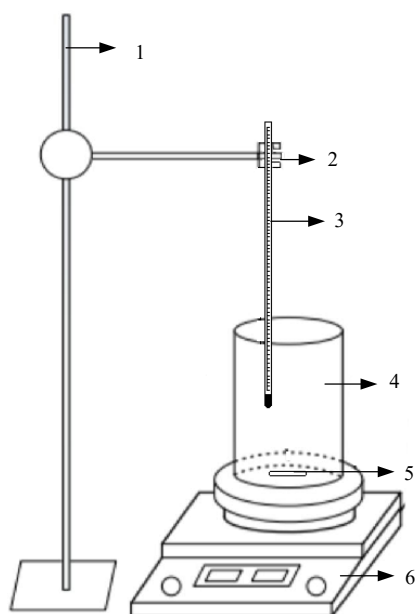
Adsorpsi adalah salah satu teknologi paling tepat yang digunakan dalam bidang pengolahan air untuk menghilangkan kontaminan seperti kation logam dan polusi kiral, berkat kemudahan pengoperasiannya dan kemungkinan untuk menggunakan berbagai macam adsorben. Efisiensi adsorpsi sangat bergantung pada adsorben yang dipilih dan kepraktisan fungsionalisasinya (Samrane & Bouhaouss, 2022). Asam fosfat dalam larutan (1 M) dapat dimurnikan dengan penyaringan melalui karbon aktif, bentonit, dan arang batu zaitun, seperti yang ditunjukkan oleh penelitian (Zermane & Meniai, 2012) yang mana 65 % pengotor dihilangkan. Karbon aktif juga terbukti dapat mengurangi kadar logam berat pada PA seperti telah menunjukkan bahwa selektivitas adsorpsi pada sistem yang berbeda adalah sebagai berikut: $Zn > DBP > Cu > Cd$ (DBP: DiButylPhtalate). Activated carbon dapat digunakan untuk pemurnian yang melibatkan penghilangan pengotor organik dari larutan (Belfadhel dkk., 1995). Sehingga dalam purifikasi WPA, activated carbon dapat digunakan untuk tujuan dekolonisasi karena pengaruh terbesar kekeruhan warna WPA adalah bahan pengotor organik.

IX. 3. Metodologi

IX.3.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah Asam Fosfat (WPA) yang diproduksi PT. Petrokimia Gresik (P_2O_5 54%), Phosphate rock yang berasal dari Mesir (CaO 47%), Kapur Pertanian ($CaCO_3$ 85%), Batu kapur (CaO 80%), dan *Activated carbon* (Haycarb coal based AC).

IX.3.2. Alat



Gambar IX. 1 Rangkaian Alat Reaktor Batch

Keterangan:

1. Statif
2. Klem
3. Termometer
4. Beaker glass
5. Stirrer bar
6. Hotplate stirrer

IX.3.3. Prosedur

1. Preparasi

Preparasi dilakukan untuk mempersiapkan bahan yang akan digunakan. Semua bahan yang berupa padatan yang digunakan untuk desulfurisasi dan dekolorisasi berupa Phosphate Rock, CaCO_3 , CaO , dan *activated carbon* terlebih dahulu dihaluskan dan diayak hingga berukuran 100 mesh

2. Desulfurisasi

Tahap desulfurisasi dilakukan dengan terlebih dahulu memanaskan WPA dalam beaker glass yang disusun di atas hotplate stirrer hingga mencapai suhu 80°C . Lalu, memasukkan presipitator (Phosphate Rock, CaCO_3 , dan CaO) dengan variasi rasio solid/liquid (1;3;5 gr/50 ml) dan diaduk pada kecepatan 250 rpm selama 15 menit. Kemudian, campuran didinginkan untuk menghindari karbonasi sebelum kemudian disaring menggunakan kertas saring whatman No.40

3. Dekolorisasi

Tahap dekolorisasi dilakukan dengan terlebih dahulu memanaskan asam fosfat hasil desulfurisasi ke dalam beaker glass yang disusun di atas hotplate stirrer hingga mencapai suhu 50°C . Lalu, dimasukkan *activated carbon* dengan variasi berat 0,4;0,6;1% w/v dan diaduk dengan kecepatan 250 rpm selama 2 jam. Lalu campuran didinginkan dan didiamkan terlebih dahulu sebelum kemudian disaring menggunakan vacuum flask dan buchner funnel dengan kertas saring whatman No.40

4. Analisa P_2O_5

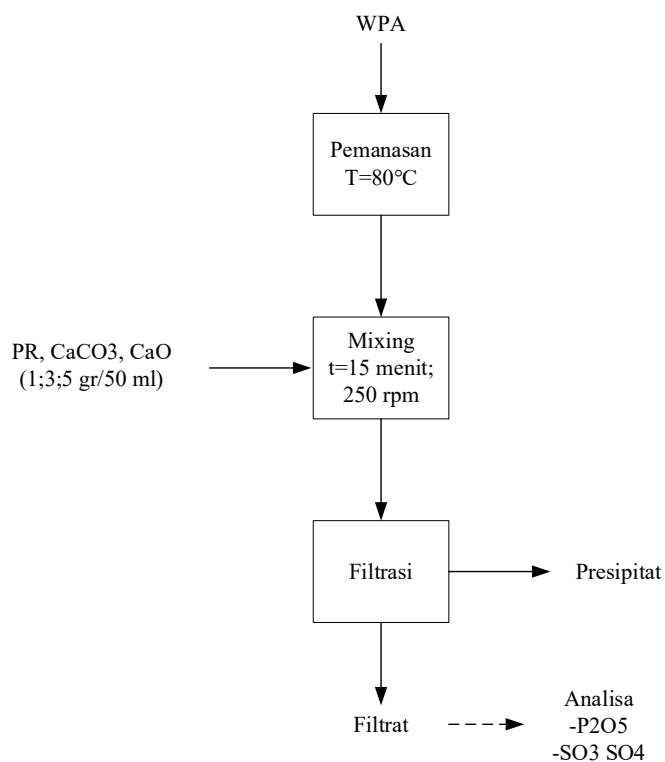
Analisa dilakukan dengan metode spektrofotometri Uv-vis dengan terlebih dahulu melakukan preparasi larutan standar, blanko dan sampel. Larutan standar dibuat dengan menyiapkan larutan standar P_2O_5 sebanyak 25 ml lalu ditambahkan reagen Ammonium Molybdate dan Ammonium Vanadate masing-masing sebanyak 2,5 ml. Kemudian, ditambahkan aquadest hingga 100 ml dan tunggu 10 menit. Preparasi larutan blanko dilakukan dengan mencampurkan reagen Ammonium Molybdate dan Ammonium Vanadate

masing-masing sebanyak 2,5 ml lalu ditambahkan aquadest hingga 100 ml. Preparasi sampel dilakukan dengan terlebih dahulu menimbang sampel sebanyak 0,5 gr lalu ditambahkan larutan HCl 1:1 sebanyak 20 ml dan dididihkan. Setelah 5 menit, dinginkan dan encerkan campuran hingga 500 ml lalu diaduk hingga homogen. Ambil larutan encer sebanyak 5 ml, lalu tambahkan reagen Ammonium Molybdate dan Ammonium Vanadate masing-masing sebanyak 2,5 ml dan tambahkan aquadest hingga 100 ml. Tunggu larutan selama 10 menit agar reaksi terjadi secara sempurna dan amati dengan spektrofotometer dengan panjang gelombang maksimum 440 nm.

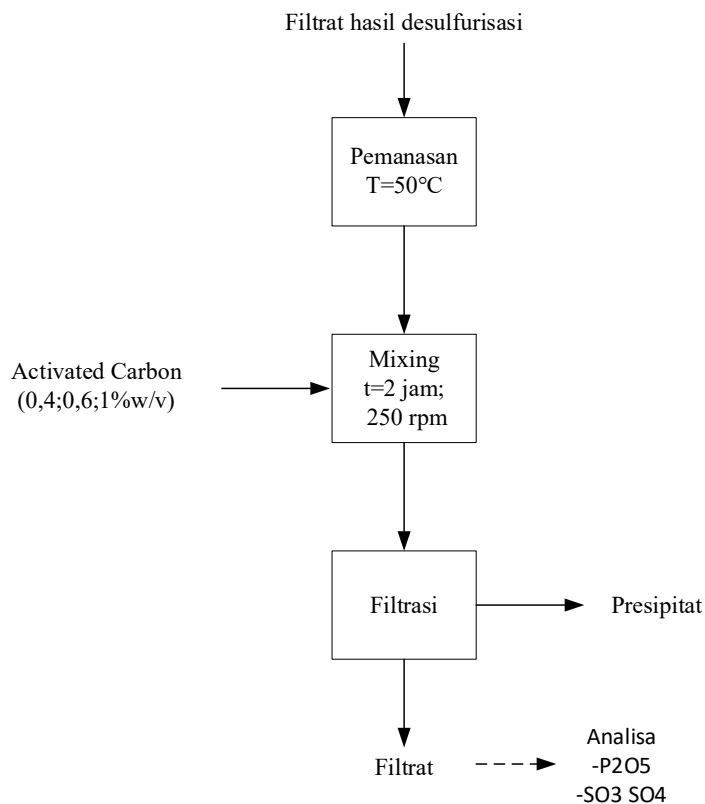
5. Analisa Sulfur

Analisa sulfur dianalisa dalam SO_3 dan SO_4 dilakukan dengan metode spektrofotometri Uv-vis dengan terlebih dahulu melakukan preparasi larutan standar, blanko dan sampel. Larutan standar dibuat dengan menyiapkan larutan standar SO_4 sebanyak 10ml lalu ditambahkan aquadest sebanyak 40ml. Campuran ditambahkan salt acid sebanyak 10 ml dan BaCl_2 sebanyak 0,5 gr. Larutan blanko dibuat dengan menyiapkan aquadest sebanyak 50 ml lalu ditambahkan salt acid sebanyak 10 ml dan BaCl_2 sebanyak 0,5 gr. Preparasi larutan sampel dilakukan dengan menimbang 1 gr sampel di beaker glass dan ditambahkan larutan HCl 1:1 sebanyak 10 ml lalu dipanaskan hingga mendidih. Larutan kemudian didinginkan dan diencerkan dengan aquadest hingga 500 ml. Ambil larutan encer sebanyak 10 ml, lalu tambahkan air sebanyak 40 ml. Tambahkan pula salt acid sebanyak 10 ml pada larutan dan BaCl_2 sebanyak 0,5 gr. Masing-masing larutan kemudian diamati dengan spektrofotometer dengan panjang gelombang maksimum 425 nm.

IX.3.4 Diagram Alir Proses



Gambar IX. 2 Diagram alir proses desulfurisasi



Gambar IX. 3 Diagram alir proses dekolorisasi

IX. 4. Hasil dan Pembahasan

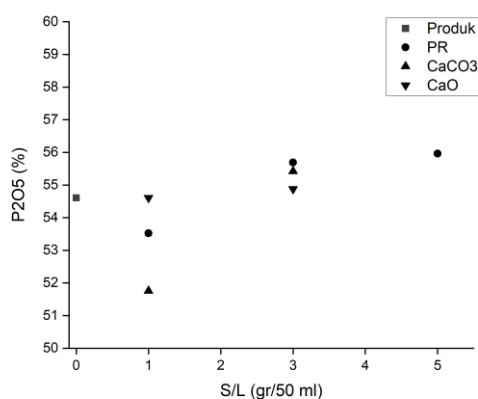
IX.4. 1. Desulfurisasi

Parameter terpenting yang perlu diamati dari proses desulfurisasi adalah *kadar free acid* berupa sulfur dalam asam fosfat. Sulfur yang diamati dalam asam fosfat hasil desulfurisasi adalah berupa sulfit (SO_3) dan sulfat (SO_4).

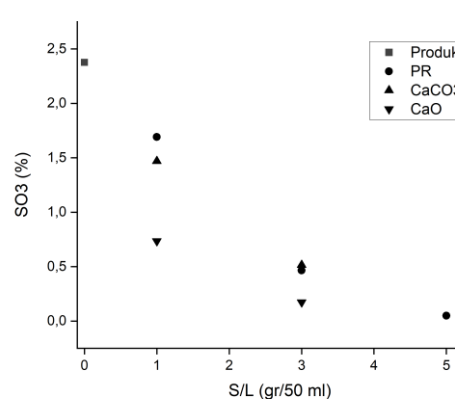
Tabel IX. 1 Kandungan Asam Fosfat Setelah Treatment Desulfurisasi

Sampel	% P_2O_5	% SO_3	% SO_4
WPA	54,6071	2,3775	2,8529
PR	53,5230	1,6912	2,0294
1/50			

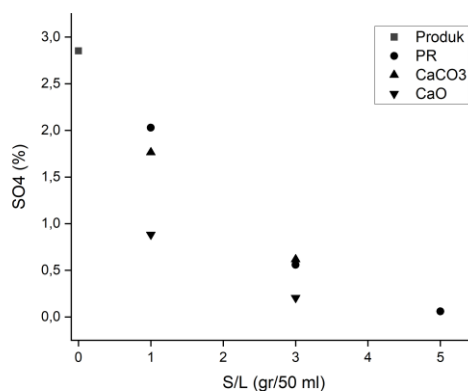
PR	55,6911	0,4657	0,5588
3/50			
PR	55,9621	0,0490	0,0294
5/50			
CaCO₃	51,7615	1,4706	1,7647
1/50			
CaCO₃	55,4201	0,5147	0,6177
3/50			
CaO	54,6071	0,7353	0,8824
1/50			
CaO	54,8781	0,1716	0,2059
3/50			



(a)



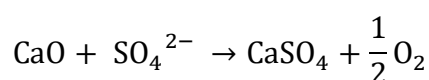
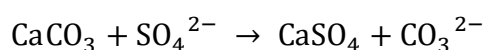
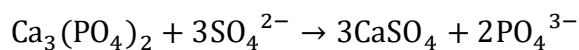
(b)



(c)

Gambar IX. 4 Kandungan hasil desulfurisasi pada S/L (gr/50 ml) (a) P_2O_5 (b) SO_3
(c) SO_4

Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan desulfurisasi dengan penambahan sumber kalsium sebagai presipitator terbukti dapat menurunkan kadar sulfat maupun sulfid dalam WPA. Hal ini dapat terjadi karena kalsium dalam presipitator yang digunakan mampu mengikat *free acid* membentuk garam, sebagaimana ditunjukkan pada reaksi-reaksi berikut:



Reaksi tersebut terjadi antara ion-ion Ca^{2+} dalam presipitator yang berdifusi dari padatan ke fase liquid yang mengandung ion-ion SO_4^{2-} dan saling berikatan membentuk nukleasi kristal menghasilkan kristal kalsium sulfat (Becker, 1983). Tabel 1 menunjukkan penurunan kandungan sulfur terbaik ditunjukkan oleh phosphate rock dengan rasio S/L 5/50 dengan kandungan SO_3 sebesar 0,0245% dan SO_4 sebesar 0,0294%. Angka tersebut bahkan telah memenuhi syarat batas SO_4 dalam asam fosfat *foodgrade* menurut JECFA, 1995 yakni maksimal 0,15% sehingga hasil desulfurisasi phosphate rock dengan S/L yakni 5/50 dinilai telah memenuhi syarat purifikasi SO_4 untuk *foodgrade* yang berarti juga memenuhi untuk dilakukan ekstraksi pelarut

dibandingkan hasil desulfurisasi dengan presipitator lain. Sedangkan untuk hasil desulfurisasi dengan CaCO_3 dan CaO juga menunjukkan penurunan SO_4 yang signifikan. Dimana dari Grafik 1 diperoleh hubungan bahwa semakin tinggi rasio S/L yang direaksikan maka semakin tinggi penurunan SO_4 yang dapat dicapai. Artinya, semakin banyak konsentrasi presipitator yang digunakan, maka semakin banyak ion-ion Ca^{2+} yang dapat mengikat ion-ion SO_4^{2-} bebas membentuk kristal kalsium sulfat, sehingga kadar SO_4 dalam asam fosfat semakin menurun.

Efek purifikasi SO_4 dapat dijelaskan berdasarkan kelarutan $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dalam asam fosfat pekat. Telah diketahui bahwa kandungan P_2O_5 di atas 40%, kalsium sulfat anhidrat (CaSO_4) merupakan fase yang stabil secara termodinamika. Namun, kalsium sulfat hemihidrat (HH), $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, yang menunjukkan tingkat metastabilitas tinggi, biasanya terbentuk terlebih dahulu. HH juga terbentuk dalam presipitasi penelitian ini karena peningkatan konsentrasi P_2O_5 menurunkan kelarutan HH yang metastabil (Kijkowska dkk., 2002). Hal tersebut dibuktikan dengan adanya presipitasi yang membentuk CaSO_4 sehingga menurunkan kadar SO_4 dalam WPA.

Dalam penelitian digunakan rasio berat liquid dan solid bervariasi karena menurut Karshiev dkk., 2021, konsentrasi presipitator untuk desulfurisasi WPA terbaik adalah pada 150% stoikiometri untuk pengikatan H_2SO_4 ke CaSO_4 . Sehingga dengan perhitungan rate presipitator 150% stoikiometri, kebutuhan desulfurisasi untuk 50 ml asam fosfat adalah sebesar 1,32407 gr. Oleh karena itu penelitian ini memvariasikan rasio liquid dan solid pada nilai yang lebih besar dan lebih kecil dari kebutuhan secara stoikiometri untuk diketahui pengaruhnya. Namun, pada penelitian didapati bahwa dengan rasio S/L sebesar 5/50 untuk presipitator CaCO_3 dan CaO , hasil desulfurisasi adalah berupa pasta padat. Hal ini terjadi karena kandungan kalsium pada CaCO_3 dan CaO lebih besar dibandingkan kalsium pada Phosphate Rock sehingga mendorong terbentuknya kalsium berlebih pada campuran dan mengakibatkan pada pengikatan dengan ion fosfat dalam asam fosfat dan

membentuk padatan kalsium fosfat ($\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$). Selain itu, menurut diagram saturasi dan supersaturasi Ca/SO_4 oleh Becker, 1983 pada kandungan SO_4 slurry sebesar 2% (WPA) dengan kalsium 10% (5/50), campuran telah melewati SSL line (*Supersaturation Limit Line*) dan telah memasuki zona nukleasi spontan sehingga reaksi dapat membentuk kristal dengan sangat cepat. Oleh karena itu, hasil desulfurisasi dengan presipitator CaCO_3 dan CaO dengan S/L 5/50 pada penelitian tidak dapat dilanjutkan pada tahap berikutnya.

Hasil desulfurisasi dengan Phosphate Rock dan Kalsium Karbonat pada rasio S/L paling rendah yakni 1/50 menunjukkan penurunan kadar P_2O_5 sebesar 1,084% dan 2,846% secara berturut-turut yang disebabkan oleh presipitasi kalsium dalam presipitator dengan fosfat dan WPA yang membentuk garam Kalsium Fosfat yang ditandai dengan terbentuknya slurry. Peningkatan kadar P_2O_5 dengan presipitator Phosphate Rock rasio S/L 3/50 dan 5/50 disebabkan karena dalam Phosphate Rock juga mengandung P_2O_5 sehingga dari hasil desulfurisasi kadar P_2O_5 tertinggi dihasilkan dari desulfurisasi dengan Phosphate rock dengan rasio S/L 5/50 dengan peningkatan kadar P_2O_5 sebesar 2,48% dari kadar WPA awal. Karena tujuan desulfurisasi adalah untuk menurunkan kadar *free acid* dalam asam fosfat, oleh karena itu dalam penelitian ini hasil desulfurisasi Phosphate Rock 5/50 dengan kadar sulfur terendah dilanjutkan untuk proses berikutnya yaitu dekolorisasi.

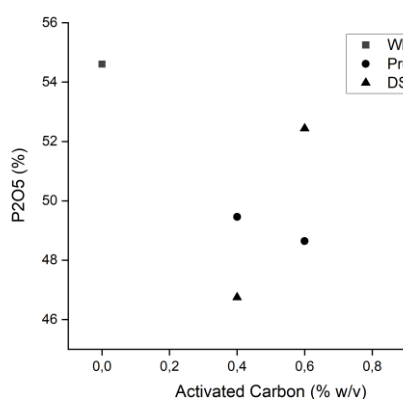
IX.4. 2. Dekolorisasi

Tujuan utama carbon treatment pada penelitian ini adalah untuk dekolorisasi. Penelitian dilakukan dengan membandingkan warna produk WPA awal, produk WPA yang langsung dilakukan dekolorisasi, dan produk WPA yang dilakukan desulfurisasi dan dekolorisasi untuk mencari warna terbaik yang dapat diperoleh dari treatment tersebut. Percobaan dilakukan pada suhu 50°C dengan tujuan menurunkan viskositas WPA. Dimana, turunya viskositas

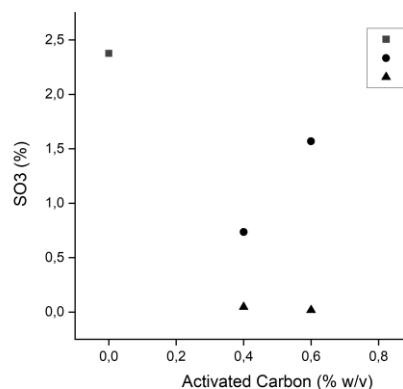
dapat meningkatkan kontak antara larutan dan permukaan adsorben sehingga proses adsorpsi dapat berjalan dengan optimal (Hanna & Ali, 1992).

Tabel IX. 2 Kandungan Asam Fosfat Setelah Treatment Dekolorisasi

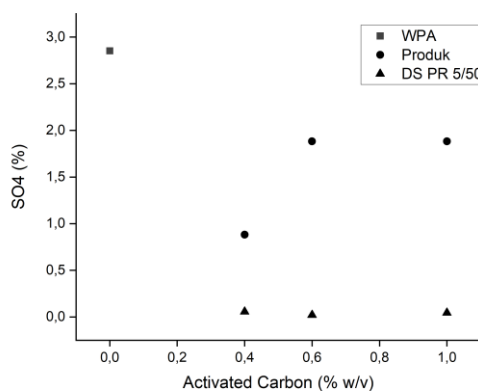
Sampel		%P ₂ O ₅	%SO ₃	%SO ₄
Produk	0,4%	49,4579	0,7353	0,8824
	0,6%	48,6449	1,5686	1,8824
	1%	51,7615	1,5686	1,8824
DS PR 5/50	0,4%	46,7479	0,0466	0,0559
	0,6%	52,4390	0,0172	0,0206
	1%	47,5609	0,0368	0,0441



(a)



(b)



(c)

Gambar IX. 5 Kandungan hasil dekolorisasi pada % w/v Activated Carbon

(a) P_2O_5 (b) SO_3 (c) SO_4

Terlihat jelas bahwa terjadi perubahan warna filtrat asam secara bertahap, dari coklat tua menjadi hijau. Hal tersebut menunjukkan adanya penurunan kandungan bahan organik dalam WPA (Hanna & Ali, 1992). Warna WPA hasil desulfurisasi terlebih dahulu lebih baik daripada WPA produk yang langsung didekolorisasi. Proses perubahan warna karena perubahan kadar bahan organik ini terjadi karena adanya adsorpsi fisika yang terjadi antara karbon organik dan AC. Sebagaimana (Velasco & Ania, 2011) menunjukkan bahwa hasil adsorpsi organik (phenol) pada *Activated Carbon* terjadi secara fisisorpsi yang sangat bergantung pada porositas karbon aktif, terlepas dari keadaan oksidasi permukaan karbon. Dimana, Adsorpsi fisik melibatkan penggunaan gaya van der Waals sebagai gaya tarik menarik antara adsorben dan adsorbat. Sedangkan adsorpsi kimia terjadi pada permukaan yang tidak jenuh secara elektronik, karena permukaan tersebut cenderung membentuk ikatan kimia dengan atom atau molekul yang telah teradsorpsi (Mahmood Aljamali & Obaid Alfatlawi, 2021). Oleh karena itu, penggunaan *activated carbon* untuk menghilangkan warna yang disebabkan oleh kandungan bahan organik pada WPA cocok digunakan sebagaimana AC yang merupakan adsorben hidrofobik yang memiliki afinitas tinggi dengan molekul nonpolar dan karena luas permukaannya yang besar, volume pori yang besar,

dan ketahanan terhadap bahan kimia (Kuroki dkk., 2019). Hal tersebut juga membuktikan bahwa *activated carbon* baik digunakan untuk fisisorpsi yang dibutuhkan untuk mengadsorpsi kandungan organik.

Meskipun terbukti mengubah warna WPA, tetapi metode ini memiliki kekurangan yaitu adanya kehilangan P_2O_5 . Hal tersebut dapat terjadi karena adanya adsorpsi P_2O_5 pada permukaan AC. Adsorpsi yang terjadi antara fosfat dan AC cenderung karena adsorpsi fisika daripada adsorpsi elektrostatis (Boki dkk., 1987.). Tabel 2 menunjukkan kadar P_2O_5 dalam WPA hasil dekolorisasi yang menunjukkan adanya penurunan dari kadar P_2O_5 awal. Untuk berat AC 0,4%w/v dan 0,6%w/v didapatkan kehilangan P_2O_5 sebesar 5,1491% dan 5,9621% hal ini berarti semakin banyak *activated carbon* yang digunakan, maka semakin banyak P_2O_5 yang hilang teradsorpsi. Namun, untuk berat AC 1% penurunan P_2O_5 yang dihasilkan hanya sebesar 2,8455% dari kadar P_2O_5 WPA awal. Sedangkan untuk kadar P_2O_5 dalam WPA hasil desulfurisasi dan dekolorisasi menghasilkan kehilangan yang lebih besar dari kadar awal. Kehilangan P_2O_5 untuk berat AC 0,4;0,6;1%w/v secara berturut-turut adalah 7,8591%;2,168%;7,0461%. Hasil yang fluktuatif ini juga berlaku untuk adsorbat yang lainnya yang akan dibahas nantinya.

Kadar sulfat dari hasil dekolorisasi juga terbukti mengalami penurunan. Hal tersebut terjadi karena adanya interaksi antara adsorben dan ion sulfat yang dapat terjadi melalui fisisorpsi atau adsorpsi kimia. Dimana fisisorpsi yang dapat terjadi adalah hasil interaksi antar molekul sulfat karena efek van der Waals lemah, sedangkan adsorpsi kimia yang dapat terjadi adalah karena ikatan kovalen (Sadeghalvad dkk., 2021). Efisiensi penghilangan sulfat terbukti lebih baik pada WPA dengan treatment desulfurisasi terlebih dahulu daripada dekolorisasi produk secara langsung. Dimana, untuk dekolorisasi WPA produk secara langsung, efisiensi yang didapat untuk berat AC 0,4;0,6;1%w/v secara berturut-turut sebesar 69,0722%;34,0206%;34,0206%. Sedangkan efisiensi penghilangan sulfat untuk WPA yang terlebih dahulu didesulfurisasi dengan Phosphate Rock 5/50 untuk berat AC 0,4;0,6;1%w/v secara berturut-turut

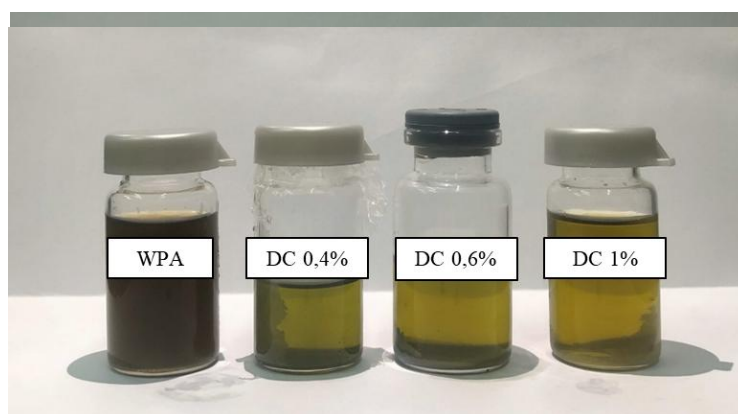
sebesar 98,0412%;99,2784%;98,4536%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa penghilangan sulfat lebih baik dengan *treatment* desulfurisasi terlebih dahulu dan dilanjutkan dekolorisasi dengan AC.

Naik turunnya kadar adsorbat dalam WPA diakibatkan karena adanya kompetisi antar ion dan juga bahan-bahan organik yang mengakibatkan terjadinya koadsorpsi pada larutan multi komponen. Hal tersebut dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor. Untuk kompetisi antar ion-ion logam berat salah satunya dapat dipengaruhi oleh keelektronegatifan logam, dimana semakin tinggi keelektronegatifannya maka semakin tinggi interaksi yang mengakibatkan adsorpsi dapat terjadi. Selain itu, karakteristik ion-ion yang terkandung juga dapat mempengaruhi koefisien kinetika dalam monokomponennya, seperti halnya semakin tinggi berat molekul dan radius ionik ion maka kecepatan adsorpsi yang dapat dicapai semakin tinggi. Sedangkan untuk kompetisi antara organik dan ion-ion logam berat cenderung dipengaruhi oleh pH organik karena berpengaruh terhadap pembentukan ligan yang dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi, sedangkan pH optimal pembentukan ligan tiap organik berbeda-beda ($pH > pK_a$) (Faur-Brasquet dkk., 2002). Oleh karena itu, untuk mengetahui hubungan adsorpsi suatu ion atau organik pada suatu *Activated carbon* lebih mudah dianalisa dalam larutan monokomponen dan diperlukan studi kesetimbangan, isotherm, and kinetika lebih lanjut untuk mempelajari mekanisme adsorpsinya (Sadeghalvad dkk., 2021).

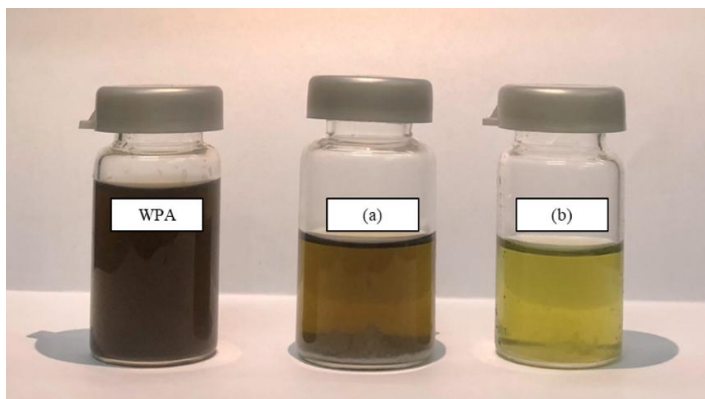
Karena adanya organik yang teradsorb pada permukaan AC, hal tersebut dapat meningkatkan gugus fungsional pada *hard site* AC. Sebagaimana Kuroki, 2018 menjelaskan bahwa dalam konsep Asam/Basa Lewis dalam susunan struktur graphite, *hard site* yang berisi gugus fungsional berada di bagian luar graphite yang dapat berarti dipengaruhi hasil adsorpsi karena pengaruh fisik AC. Sehingga adanya gugus fungsional tersebut dapat memungkinkan terjadinya adsorpsi kimia berupa pertukaran ion dengan logam berat sebagaimana mekanismenya adalah (dengan s adalah AC dan M adalah ion logam, pada larutan yang mengandung organik berupa asam benzoat-metal

ion): $s - C_6H_5COO^- + M^{2+} \rightarrow s - (C_6H_5COO - M)^+$, proses pengikatan tersebut juga berlaku untuk organik dan ion logam lain (Faur-Brasquet dkk., 2002). Oleh karena itu proses dekolorisasi dengan *carbon treatment* ini juga dapat mengakibatkan adanya adsorpsi kimia logam berat yang dalam penelitian ini tidak dianalisa lebih lanjut kandungan logam beratnya.

Secara keseluruhan WPA yang telah dilakukan treatment berupa desulfurisasi dan decolorisasi menunjukkan ciri fisik yang lebih baik dibandingkan produk WPA awal dan produk yang langsung didekolorisasi. Dimana hasil dengan warna terbaik ditunjukkan oleh dekolorisasi dengan PR 5/50 dengan berat AC 1%. Hasil tersebut menunjukkan kadar SO_3 dan SO_4 sebesar 0,03676% dan 0,04412% secara berturut-turut dan kehilangan P_2O_5 sebesar 7%. Penurunan kadar P_2O_5 paling rendah adalah dari hasil dekolorisasi PR 5/50 dengan berat AC 0,6% yakni penurunan sebesar 2,2%, selain itu hasil ini juga memiliki kadar SO_3 dan SO_4 terendah yakni sebesar 0,0176% dan 0,02059% secara berturut-turut. Untuk mengetahui pengaruh penggunaan AC bubuk dalam penelitian ini, digunakan juga AC dalam bentuk granul namun warna yang dihasilkan tidak lebih pudar dari perlakuan AC bubuk (Gambar. 5) meskipun berat AC yang ditambahkan adalah sebesar 2%w/v.



Gambar IX. 7 Hasil Dekolorisasi Produk WPA Langsung



Gambar IX. 8 Hasil Dekolorisasi (a)Produk langsung dengan AC Granul 2% w/v
(b)WPA hasil desulfurisasi PR 5/50 dengan AC Powder 1%