
**VARIASI PRODUK PUPUK MAJEMUK DARI LIMBAH GARAM (BITTERN)
DENGAN PENGATUR BASA BERBEDA**

Rahmat Fajar Sidik¹

¹Program Studi Pendidikan IPA, Universitas Trunojoyo Madura

Abstrak: Pupuk majemuk dibuat dari limbah produksi garam yang disebut bittern dengan sumber ligan pengendap ammonia dan asam fosfat. Produksi pupuk tersebut dilakukan dengan mencampurkan bittern sebanyak 145 mL ke dalam gelas kimia ukuran 500 mL (reaktor), sambil diaduk ditambahkan asam fosfat dan amonia dengan perbandingan molar stoikiometris (1:1:1). Dengan tetap dilakukan pengadukan, ditambahkan pengatur basa (kalium hidroksida, natrium hidroksida dan kalsium hidroksida) yang sesuai tetes demi tetes untuk mengatur pH reaksi hingga mencapai pH 9. Setelah itu tetap dilakukan pengadukan selama 1 jam penuh untuk memberikan waktu bagi masing-masing campuran bereaksi secara sempurna. Produk pupuk yang dihasilkan langsung dicuci dengan aquades, kemudian dikering udarakan dibawah cahaya matahari. Untuk mengetahui nilai rendemen, pupuk yang telah kering ditimbang kemudian dianalisa dengan menggunakan XRF (X-Ray Fluoresence). Variasi formula struktur pupuk majemuk yang terbentuk secara berturut-turut adalah $Mg_2(NH_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $KMg(NH_4)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ dan $NaMg(NH_4)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Kata Kunci: bittern, variasi produk, pupuk majemuk

PENDAHULUAN

Jawa Timur merupakan produsen garam utama di Indonesia, pusat produksi berada di 3 kabupaten di Madura, yaitu Sampang, Pamekasan dan Sumenep. Sampang memiliki areal pembuatan garam paling luas dan menjadi produsen garam terbesar diikuti Sumenep dan Pamekasan. Walaupun luas areal tambak garam yang dimiliki bukan yang terbesar, tetapi Kabupaten Pamekasan memiliki angka produksi yang paling tinggi dibandingkan kabupaten yang lain yaitu mencapai 101,54 ton/Ha. Kabupaten-kabupaten lainnya masih berkisar pada produksi dibawah 65 ton/Ha, bahkan produksi PT Garam pun hanya 57,80 ton/Ha. Walaupun demikian nilai produksi ini masih juga jauh dibawah angka produksi negara pengekspor garam seperti Australia yang bisa mencapai 400 ton/Ha (Sedivy 2010).

Luas areal tambak garam di kabupaten Pamekasan mencapai 975 ha yang tersebar di tiga kecamatan yaitu Kecamatan Galis (500,7 ha), Pademawu (353,0 ha) dan sisanya di Kecamatan Tlanakan. Sentra Tambak garam di Kecamatan Pademawu terdapat di desa Bunder, Pademawu Timur, Tanjung, Pegagan, Badduriah dan Padelegan. Produksi garam rakyat disentra-sentra tersebut masih menggunakan teknologi tradisional yang mengandalkan sinar matahari sebagai sumber energi utama. Teknologi panen dan produksinya masih dibedakan sebagai teknologi Maduris dan Portugis.

Produksi garam rakyat dengan bantuan panas sinar matahari, membutuhkan sekitar 3,7 juta ton air laut 3,5 Be untuk menghasilkan 100.000 ton garam dengan hasil samping berupa air laut lepas tua atau bittern mencapai ± 300.000 ton (Soeriawidjaja, 2010). Dalam sejumlah bittern tersebut mengandung garam mineral lain yang bernilai ekonomis tinggi seperti $MgCl_2$, $MgSO_4$, KCl, dan Br_2 . Kabupaten Pamekasan mampu memproduksi garam NaCl sebanyak 99 ribu ton dari luas area 975 Ha, jika disesuaikan dengan pendapat Soeriawidjaja berpotensi mampu memproduksi hasil samping bittern sekitar 297 ribu ton.

Selama ini bittern hanya dimanfaatkan sebagai bahan campuran untuk memperoleh air tua secara instan dengan cara back mixing, istilah petani garam Madura metode cengean. Akan tetapi teknik ini terbukti malah memperburuk mutu produk garam yang diproduksi. Biasanya petambak garam hanya bisa memperoleh hasil garam kategori KW2 atau KW3 (KW = kualitas) dengan kadar NaCl rata-rata di bawah 90% (Muhsoni dkk 2013).

Bittern mengandung mineral-mineral seperti magnesium sulfat ($MgSO_4$), natrium klorida (NaCl), magnesium klorida ($MgCl_2$), dan kalsium klorida (KCl). Penelitian tentang pemanfaatan bittern untuk

bahan produksi pupuk multinutrien phosphate base telah dilakukan oleh Sumada (2007), yang memperoleh pupuk majemuk yang berisi ion fosfat (PO_4), ion magnesium (Mg), ion kalium (K), ion boron (B), dan ion kalsium (Ca).

Pemanfaatan mineral-mineral dalam bittern menjadi pupuk majemuk (multinutrien) sangat menguntungkan karena mengubah limbah produksi garam menjadi bahan yang lebih berharga secara ekonomis. Untuk meningkatkan nilai nutrisi pupuk, maka penggunaan sumber nitrogen dan kalium perlu dilakukan, pupuk majemuk yang demikian bukan hanya phosphate base tetapi juga ammonium base. Hal ini didasarkan kepada kenyataan bahwa tanaman bukan hanya memerlukan nutrisi fosfat tetapi juga membutuhkan amonia (N termasuk hara makro) dan kalium (K termasuk hara mikro).

Dalam penelitian ini akan difokuskan pada pupuk majemuk dari bittern yang dicampurkan dengan pengendap fosfat dan ammonia dengan menggunakan regulator basa berbeda. Basa-basa yang digunakan adalah NaOH, KOH, dan Ca(OH)_2 . Belum ditemukan penelitian yang menerangkan peranan basa yang berbeda terhadap variasi formula produk pupuk yang diperoleh.

METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian adalah seperangkat alat gelas dengan stirrer (stirred batch reactor) seperti pada gambar 1. Peralatan gelas yang digunakan adalah gelas kimia ukuran 500 mL, dilengkapi dengan hotplate berstirrer dengan stirrer bar. pHmeter merk TOA digunakan untuk mengikuti perubahan pH dalam campuran. Termometer juga disiapkan untuk mengikuti perubahan temperatur dalam campuran. Untuk mengukur volume bittern, asam fosfat dan amonia yang digunakan dalam reaksi dengan menggunakan gelas ukur ukuran 100 mL. Setiap bahan yang diambil kemudian langsung dituangkan ke dalam reaktor (gelas kimia ukuran 500 mL). Peralatan lain yang diperlukan adalah seperangkat alat Buret yang terpasang pada statif, untuk menambahkan larutan kalium hidroksida pada reaktor reaksi.



Gambar 1. Stirred Batch Reactor

Bahan utama yang digunakan dalam eksperimen ini adalah bittern, sisa pembuatan garam dengan konsentrasi 30°Be, asam fosfat, ammonia dan kalium hidroksida kualitas pa (Merck) digunakan sebagai sumber ligan pengompleks dan pengatur pH.

Produksi Majemuk dari Bittern

Bittern sebanyak 145 mL dimasukkan ke dalam gelas kimia ukuran 500 mL (reaktor). Sambil diaduk kemudian ditambah dengan asam fosfat dan amonia dengan perbandingan molar stoikiometris (1:1:1). Dengan tetap dilakukan pengadukan, masing-masing yang sesuai (ada 3 jenis basa yaitu kalium hidroksida, natrium hidroksida dan kalsium hidroksida) ditambahkan tetes demi tetes untuk mengatur pH reaksi hingga mencapai pH 9. Setelah itu tetap dilakukan pengadukan selama 1 jam penuh untuk memberikan waktu bagi masing-masing campuran bereaksi secara sempurna.

Penentuan Komposisi

Komposisi bittern ditentukan dengan menggunakan uji XRF di Laboratorium Sentral Malang. pHmeter TOA digunakan untuk memonitor perubahan pH pada proses penetralan campuran saat ditambahkan asam fosfat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi Ion Utama dalam Bittern

Kandungan bittern yang dipakai dalam eksperimen seharusnya untuk diukur terlebih dahulu, dengan alasan kandungan ion Mg didalamnya akan selalu bervariasi konsentrasinya tergantung dari mana dan bagaimana bittern tersebut diolah. Dari hasil uji XRF pada bittern 30°Be diperoleh data pada Tabel 1.

Tabel 1: Kandungan Bittern Dari Pamekasan

Jenis Ion	Na	K	Mg	Ca	SO ₄	Cl
mg/l	42,34	18,35	190,67	2,14	73,15	224,87

Dari tabel dapat diketahui ada sedikit perbedaan konsentrasi dari apa yang telah dilaporkan oleh Sutiyono (2006) maupun Kadarwati (2012). Menurut Kadarwati, analisa yang dilakukan terhadap kandungan unsur yang terdapat dalam limbah garam (bittern) teridentifikasi beberapa zat pengotor ion unsur dan senyawa utama (>100 mg/l) yaitu rerata Klorida (Cl) 267.255,30, rerata Sulfat (SO₄) 108.205,25, rerata Natrium (Na) 18.529,45, rerata Kalium (K) 10.648,77 rerata Magnesium (Mg) 460,66 rerata Kalsium (Ca) 314,59 dan sejumlah unsur minor lainnya (dibawah 100 mg/l).

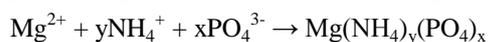
Menurut Sutiyono, bittern yang biasa digunakan untuk produksi pupuk majemuk (multinutrien phosphate base) dari air limbah industri garam memiliki kandungan ion magnesium (Mg) : 36,45 gram/L, kandungan ion kalium (K) : 10,95 gram/L, kandungan ion kalsium (Ca):0,14 gram/L, kandungan ion sulfat (SO₄) : 52,14 gram/L dan berat Jenis: 1,250 gram/ml (Sumarda, 2007). Selain itu, pemanfaatan limbah garam dengan campuran larutan Ca(OH)₂ digunakan sebagai koagulan pada limbah cair industri kertas yang mampu menghasilkan nilai TSS hingga mencapai 94,95%.

Faktor-faktor yang Mempengaruhi Variasi Pupuk Majemuk dari Bittern

Menurut Fattah (2012), ada beberapa faktor yang sangat berpengaruh dalam pembentukan majemuk, antara lain: (1) konsentrasi masing-masing reaktan beserta perbandingan rasio molarnya dari ion-ion (orto-fosfat, amonium dan magnesium dari bittern), (2) Variasi pH reaksi, (3) Temperature proses produksi.

Pengaruh Perbandingan Konsentrasi Reaktan

Dari hasil penelitian awal ini, konsentrasi masing-masing reaktan dibuat tetap rasio molarnya dibuat dengan perbandingan 1:1:1. Hal ini didasarkan pada reaksi awal pembentukan majemuk (struvite), yaitu:



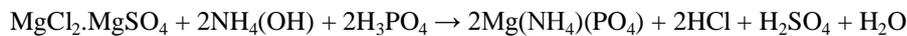
Pada reaksi di atas setiap mol ion magnesium akan bereaksi dengan satu mol ion ammonium (ammonia dalam air) dan satu mol fosfat. Memang masih dimungkinkan untuk mengubah perbandingan ini dengan menggunakan konsentrasi pendonor elektron (ligan) NH₄⁺ dan PO₄³⁻ yang lebih besar. Karena hampir tiap logam pusat (seperti ion Mg) dapat mengkoordinasi beberapa ligan dalam lingkungannya menurut teori senyawa koordinasi, asalkan ukuran ligan-ligan yang akan dikoordinasi tidak terlalu besar (ruah). Jika dilihat pada strukturnya, maka sangat mungkin jika NH₃/NH₄⁺ yang memiliki ukuran lebih kecil dan lebih lincah pergerakannya diikat dalam jumlah yang lebih banyak daripada ligan fosfat. Formula struktur yang mungkin adalah Mg(NH₄)_y(PO₄)_x dengan nilai y>x.

Namun demikian ligan fosfat memiliki elektron lebih banyak, sehingga lebih mudah mendonorkan elektronnya membentuk ikatan koordinatif. Jika hal ini lebih dominan daripada keruahan molekul, maka jumlah ligan fosfat yang terikat akan lebih banyak daripada ligan amina. Formula struktur yang mungkin adalah Mg(NH₄)_y(PO₄)_x dengan nilai y<x.

Efek Variasi pH Reaksi Terhadap Rendemen dan Formula Kimia

Penetralkan pH adalah peubah yang utama dalam proses produksi pupuk majemuk struvite. Efek dari nilai pH akan berakibat pada komposisi dari produk pupuk yang dihasilkan. Adanya perbedaan komposisi Mg, NH₄⁺ dan PO₄³⁻ akan mempengaruhi sifat-sifat pupuk yang dihasilkan, misalkan pada nilai kelarutannya.

pH awal campuran sebelum dilakukan penetralan sangat asam hingga mencapai skala 1 (pH meter), dan dalam keadaan seperti ini akan sangat susah terjadi pengendapan dari campuran bittern, ammonia dan asam fosfat. Reaksi yang terjadi dari secara lengkap adalah sebagai berikut:



Sebenarnya asam fosfat fosfat sebagai reaktan termasuk golongan asam lemah. Akan tetapi nilai pH campuran sangat rendah (asam) akibat adanya reaksi yang menghasilkan asam-asam yang lebih asam sifatnya daripada asam fosfat. Dapat terlihat dari reaksi ini bahwa reaksi memicu timbulnya dua asam mineral yang sangat asam, yaitu HCl dan H₂SO₄. Oleh karena itu reaksi ini mutlak membutuhkan reaksi penetralan menggunakan basa kuat seperti KOH, Ca(OH)₂ dan NaOH.

Penetralkan dilakukan dengan menggunakan larutan KOH 5 M. Penambahan larutan dilakukan tetes demi tetes sambil dilakukan pengadukan, agar dapat tercampur dengan sempurna. Perubahan pH akibat penetralan ini diikuti dengan pHmeter, dan dihentikan ketika pH mencapai skala 9. KOH digunakan dalam reaksi penetralan karena ada harapan unsur K juga dapat masuk menjadi dalam komposisi pupuk majemuk (struvite).

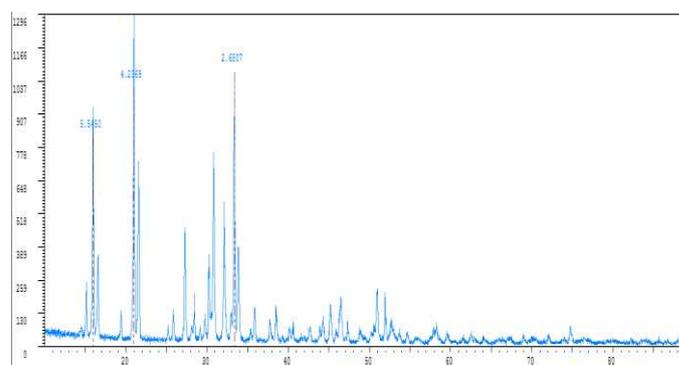
Basa kuat yang digunakan terdiri dari Ca(OH)₂, NaOH dan KOH. Ketiga basa tersebut memiliki sifat kimia yang berbeda. Rendemen dari majemuk yang diperoleh disajikan pada Tabel 2, sedangkan formula kimianya pada Gambar 2, 3, dan 4.

Tabel 2: Nilai Rendemen Pupuk Majemuk dari Bittern

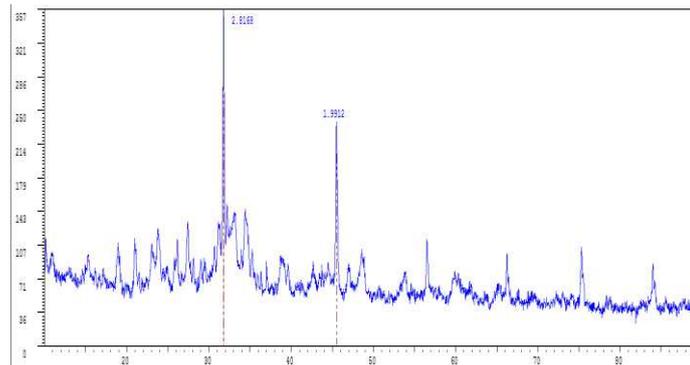
Basa Kuat	Nilai Rendemen (gr)			Waktu reaksi hingga pH 9,5
	1	2	3	
Ca(OH) ₂	470,5	495	493,2	60 menit 10 detik
NaOH	99,7	102,5	102,8	30 menit 5 detik
KOH	250,3	247,5	241,5	55 menit 22 detik

Dari tabel diatas terlihat bahwa nilai rendemen tertinggi dan waktu reaksi yang paling lama diperoleh ketika penambahan basa kuat Ca(OH)₂ diikuti KOH dan NaOH. Hal itu disebabkan karena nilai energi ionisasi Ca(OH)₂ lebih besar daripada KOH dan NaOH. Semakin besar energi ionisasinya maka semakin sukar untuk melepaskan elektronnya sehingga membutuhkan waktu yang relatif lama (Sugiarto 2004).

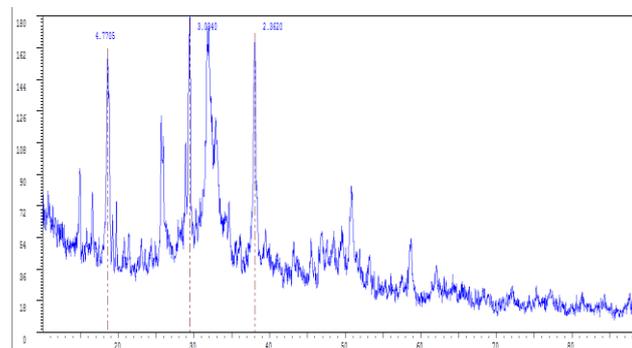
Dari hasil analisa data XRF didapatkan variasi formula mineral pupuk majemuk yang terbentuk secara berturut-turut adalah a). Mg₂(NH₄)₂(PO₄)₂·4H₂O Gambar 2, b). KMg(NH₄)(PO₄)₂·4H₂O Gambar 3 dan c). NaMg(NH₄)(PO₄)₂·4H₂O Gambar 4.



Gambar 2. Komposisi Pupuk Majemuk yang Dibuak dari Bittern Dengan Basa KOH (Formula Mg₂(NH₄)₂(PO₄)₂·4H₂O)



Gambar 3. Komposisi pupuk majemuk yang dibuat dari bittern dengan basa NaOH (Formula $Mg_2(NH_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)



Gambar 4. Komposisi pupuk majemuk yang dibuat dari bittern dengan basa $Ca(OH)_2$ (Formula $Mg_2(NH_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)

Temperature proses produksi

Dalam hal ini temperature proses produksi dilakukan pada suhu ruang. Dengan demikian pengatuhnya kurang berbeda nyata pada hasil penelitian, karena tidak memberikan hasil yang signifikan dalam hal rendemen.

KESIMPULAN

1. Bittern dapat digunakan sebagai bahan untuk membuat pupuk majemuk (struvite) dengan formula struktur $Mg_2(NH_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $KMg(NH_4)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ dan $NaMg(NH_4)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.
2. Formula struktur sangat dipengaruhi oleh jenis basa pengatur pengan dapan pupuk majemuk tersebut, berturut-turut KOH, NaOH dan $Ca(OH)_2$.

Daftar Pustaka

- Adi TR. dkk. 2006. Buku Panduan Pengembangan Usaha Terpadu Garam dan Artemia. Pusat Riset Wilayah Laut dan Sumberdaya Non Hayati Badan Riset Kelautan dan Perikanan Departemen Kelautan dan Perikanan. Jakarta.
- Clarke FW. 1924. The Data of Geochemistry. U.S. Geol. Survey Bull. 770:219.
- Effendy M, Muhsoni FF, Sidik RF, dan Heriyanto A. 2011. Garam Rakyat: Prospek dan Permasalahan. Jakarta. BRKP

-
- Fattah K. 2012. Finding Nutrient-Related Problems in Wastewater Treatment Plants. International Conference on Environmental, Biomedical and Biotechnology IPCBEE vol.41. (2012) IACSIT Press, Singapore
- Hapsari N. 2007. Proses Pemisahan Ion K (Kalium) dan Ca (Kalsium) dalam Bittern dengan Membran Elektrodialisis. Jurusan teknik Kimia, UPN Veteran Jawa Timur. Vol.4 No.1 Okt 2007
- Muhsoni FF, Effendy M, Sidik RF, Haryo T. 2013. Jurnal Ilmu Kelautan. Vol 9. No 2. Prodi Ilmu Kelautan. Universitas Trunojoyo Madura.
- Sedivy VM. 2010. Recent developments in international salt trade. India International Salt Summit, Ahmedabad, Gujarat, 22. - 24.1.2010
- Soemargono dan Mu'tasim Billah, 2007. Pembuatan Kalsium Karbonat dari Bittern dan Gas Karbon Dioksida secara Kontinyu. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, UPN Veteran Jatim. Reaktor, Vol. 11 No.1, Juni 2007, Hal. : 14-21.
- Soeriawidjaja TH. 2010. Produk-Produk Kimia Anorganik Air Laut (Bahan Ajar/Tidak di terbitkan).
- Sumada K. 2007. Produksi Pupuk Multinutrien Phospate Base Dari Air Limbah Industri Garam. Jurusan Teknik Kimia. UPN Veteran Jatim.
- Sumada K dan Pujiastuti C. 2011. Kajian Produksi Pupuk Hijau Cair Dari Tanaman Muntingia C.L dan Helianthus A.L. Jurnal Teknik Kimia. Vol.5, No.2, April 2011.
- Sutiyono, 2006. Pemanfaatan Bittern sebagai Koagulan pada Limbah Cair Industri Kertas. Jurusan Teknik Kimia, UPN Veteran Jatim. Jurnal Tekim, vol.1 no.1 Sept. 2006.
- Wijaya L, 2008. Modifikasi Elektroda Karbon dengan Nanopartikel Emas dan Aplikasinya sebagai sensor Arsen (III). Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia. Depok.

Corresponding authors email address: wakasensei99@yahoo.com
Postal Address:
Jl Raya Telang Kamal PO BOX 2 Kamal Bangkalan
Madura 69162