

# KONDISI pH TERHADAP DENITRIFIKASI AIR LIMBAH NITROGEN MENGGUNAKAN REAKTOR BERBAHAN ISIAN BATU BELERANG DAN BATU KAPUR

**Hasanuddin**

Fakultas Teknik Universitas Negeri Gorontalo

**Abstract:** *Most of the agro-industry use of nitrogen compounds on the production process. Consequently, resulting of waste water containing nitrogen compounds is quite high. When the levels exceed the specified threshold, it will result environmental pollution. Therefore, it is necessary the waste water process should meet the standards of environmental quality standards. The purpose of this study is to determine the condition of waste water acidity (pH) of the nitrogen waste water denitrification used a reactor made of sulfur stone and limestone. The research methodology used the process of denitrification. Denitrification of waste water with concentrations of nitrate for about 2000 mg-N / L performed in the bioreactor filled with sulfur and limestone. Data analysis used tables and graphs. The results showed that fairly neutral pH conditions on average 7.12, was due to the limestone that serves as a buffer.*

**Keywords:** *Denitrification, nitrogen compounds, pH, sulfur stone, limestone*

Sumber utama nitrogen adalah nitrogen bebas (N<sub>2</sub>) yang terdapat di atmosfer yang takarannya mencapai 78 persen volume, dan sumber lainnya yang ada di kulit bumi dan perairan. Nitrogen juga terdapat dalam bentuk yang kompleks, tetapi hal ini tidak begitu besar sebab sifatnya yang mudah larut dalam air. Pada umumnya senyawa nitrogen sangat penting bagi kebutuhan makhluk hidup sebagai nutrisi dan *trace* mineral, tetapi apabila berlebihan dapat mencemari lingkungan. Kadar nitrat yang tinggi memberikan efek negatif bagi kesehatan apabila mencemari air tanah yang dikonsumsi oleh manusia. Efek yang akan dialami berupa *methemoglobinemia* yaitu berkurangnya kemampuan daya ikat sel darah merah terhadap oksigen, jika gejala ini terjadi pada bayi akan menyebabkan sindrom bayi biru (*blue baby syndrome*), kanker lambung akibat kekurangan oksigen dalam darah (Sunder dan Bose 2009). Oleh karena itu perlu adanya upaya eliminasi nitrogen sebelum limbah di buang ke lingkungan.

Pengolahan air limbah senyawa nitrogen yang umum dipakai adalah teknologi nitrifikasi dan denitrifikasi. Nitrifikasi adalah proses oksidasi ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) menjadi nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) dengan bantuan mikroorganisme. Denitrifikasi adalah proses reduksi nitrat menjadi gas nitrogen dengan kondisi anoksik. Nitrogen menjadi nitrogen bebas yang sudah tidak berbahaya terhadap lingkungan.

Denitrifikasi secara biologis merupakan proses yang ekonomis, efisien dan layak untuk mereduksi nitrat karena memanfaatkan makhluk hidup dalam mereduksi nitrat sehingga lebih ramah lingkungan (Sunger dan Bose 2009).

Proses denitrifikasi dengan bakteri menggunakan reaktor berbahan isian batu belerang dan batu kapur merupakan salah satu metode yang dapat mereduksi senyawa nitrogen nitrat tanpa penambahan organik dari luar. Pada proses ini, reaksi yang terjadi adalah dengan bantuan mikroorganisme yang tumbuh dan melekat dipermukaan batu belerang dan batu kapur. Kemudian belerang akan bereaksi dengan senyawa nitrat menghasilkan gas nitrogen bebas yang tidak berbahaya terhadap lingkungan. Selanjutnya keuntungan dari belerang tersebut yaitu efisiensi penyisihan nitrat tinggi dan produksi lumpur yang lambat (Lampe dan Zhang, 1999).

Salah satu faktor utama yang dapat mempengaruhi denitrifikasi pada proses pengolahan air limbah nitrat adalah keasaman air limbah (pH). Derajat keasaman atau pH merupakan nilai yang menunjukkan aktivitas ion hidrogen dalam air atau mencerminkan keseimbangan antara asam dan basa. pH pada proses pengolahan air limbah secara biologis sangat berpengaruh terhadap efisiensi pengolahan itu sendiri. Hal ini disebabkan kehidupan bakteri yang berperan dalam proses denitrifikasi seperti pertumbuhan, perkembangbiakan serta aktivitasnya sangat dipengaruhi oleh pH (Nugroho, 2003).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kondisi keasaman air limbah (pH) terhadap denitrifikasi air limbah nitrat menggunakan reaktor berbahan isian batu belerang dan batu kapur.

### **Senyawa Nitrogen**

Nitrogen adalah senyawa yang tersebar secara luas di biosfir. Atmosfir bumi mengandung sekitar 78% gas nitrogen yang inert. Pada sistem perairan senyawa nitrogen dapat berupa nitrogen organik dan anorganik. Nitrogen terdiri atas amonia ( $\text{NH}_3$ ), amonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrit ( $\text{NO}_3^-$ ) dan nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), jumlah secara kuantitas dari nitrogen yang terakumulasi oleh tiap makhluk hidup baik hewan maupun tumbuhan bervariasi 1 sampai 10 persen dari total berat kering (*dry weight*) (Metcalf dan Eddy, 1991).

Menurut Effendi (2003), Nitrogen organik berupa asam amino, protein, dan urea, bentuk-bentuk tersebut mengalami transformasi sebagai bagian dari siklus nitrogen. Senyawa nitrogen organik dapat ditransformasi menjadi nitrogen amonium dan dioksida menjadi nitrogen nitrat dan nitrit dalam sistem biologis.

Nitrogen dalam air limbah yang tidak ditangani biasanya dalam bentuk amonia atau nitrogen organik, baik dalam bentuk terlarut maupun partikel dan mengalami transformasi dalam penanganan air limbah. Transformasi ini mengikuti konversi amonia-nitrogen untuk produk yang dapat dengan mudah di buang dari limbah. Dua mekanisme yang utama dalam pembuangan/penyisihan nitrogen adalah asimilasi dan proses nitrifikasi dan denitrifikasi. Nitrogen dalam air limbah, dalam bentuk nitrogen anaerob dan ammonium nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) merupakan zat penkomsumsi oksigen, sehingga dapat mengganggu kesetimbangan ekosistem karena dapat menyebabkan *eutrofikasi* pada air, dan dapat menghambat hewan-hewan air untuk hidup dan bermetabolisme. Senyawa nitrogen amonia akan menjadi *toxic* atau beracun bagi makhluk hidup jika terdapat dalam bentuk *ammonium hidroksida* dengan pH yang tinggi berkisar antara 9-11 (Metcalf and Eddy, 1991).

### **Bakteri Denitrifikasi**

Denitrifikasi merupakan suatu proses yang secara umum digunakan untuk mengurangi senyawa nitrat dan mengkonversi menjadi nitrit dan pada akhirnya menjadi gas nitrogen. Pada proses denitrifikasi pembentukan nitrit hanya sebagai senyawa antara (*intermediate*) sebelum menjadi gas nitrogen, sehingga jumlah konsentrasi nitrit selalu berubah karena tergantung kecepatan laju pengurangan dari nitrat menjadi nitrit dan dari nitrit menjadi gas nitrogen. Reaksi yang terjadi dalam proses denitrifikasi:



Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) dan nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) adalah ion-ion anorganik alami, yang merupakan bagian dari siklus nitrogen. Secara alami dalam siklus nitrogen, nitrat akan diubah menjadi nitrit selanjutnya nitrit menjadi gas nitrogen, tetapi jika pada suatu lingkungan tertentu kadar nitrat dan nitrit terlalu banyak atau melebihi ambang batas normal maka akan mengganggu siklus nitrogen.

Proses denitrifikasi secara biologis merupakan suatu proses reduksi nitrat dan nitrit menjadi bentuk gas nitrogen sebagai hasil akhir yang dilakukan oleh mikroorganisme dalam kondisi tanpa oksigen terlarut (DO).

Pada proses ini mikroba memanfaatkan ion nitrat dan nitrit sebagai terminal penerima (akseptor) elektron. Bagaimanapun banyak bakteri yang memiliki kemampuan enzimatis untuk mengurangi nitrat menjadi nitrit.

Terdapat dua mekanisme penting dalam mereduksi nitrat secara biologis yaitu *assimilatory nitrate reduction* dan *dissimilatory nitrate reduction* (Bitton 1994). *Assimilatory nitrate reduction* yaitu mekanisme perubahan nitrat menjadi nitrit dan kemudian menjadi amonium oleh mikroba. Pada tahap ini dibutuhkan enzim yang dapat mengubah nitrat menjadi amonia yang kemudian bersatu ke dalam protein dan asam nukleat untuk proses biosintesis makromolekul di dalam sel. Mikroba yang berperan dalam proses ini yaitu *Pseudomonas aeruginosa*. Sedangkan *dissimilatory nitrate reduction* merupakan proses pernafasan anaerobik yang menggunakan nitrat sebagai penerima elektron. Dalam proses ini nitrat direduksi menjadi nitrous oksida dan gas nitrogen. Nitrogen yang bebas selama proses denitrifikasi akan keluar naik dalam bentuk gelembung karena memiliki kelarutan yang rendah di dalam air. Adapun mikroorganisme yang terlibat dalam proses ini yaitu bakteri heterotrof dan autotrof.

Bakteri yang bekerja pada proses denitrifikasi tergolong ke dalam bakteri anaerobik, yaitu bakteri yang tidak memerlukan oksigen dalam aktivitasnya, bahkan dengan keberadaan oksigen dapat menyebabkan kematian pada beberapa spesies (Ramothokang *et al.* 2006). Pemanfaatan bakteri yang dibutuhkan untuk mereduksi nitrat dapat dilakukan dengan pengkondisian lingkungan yang sesuai dengan habitat mikroba denitrifikasi seperti pemberian nutrisi, kondisi pH dan suhu. Bakteri yang berperan dalam proses denitrifikasi berasal dari beberapa kelompok fisiologis dan taksonomi yaitu organotrof, litotrof dan fototrof yang dapat menggunakan beberapa energi seperti kimia organik, kimia anorganik atau cahaya (Bitton, 1994).

## **Cara Penelitian**

### **Bahan dan Alat**

Air limbah senyawa nitrogen yang digunakan diperoleh dari PT. XYZ, lumpur aktif (*sludge*) dari PT. X,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , brucin-n-hidrat asam sulfanilat,  $\text{NaNO}_2$ , NED dihidrokloroda,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Nessler A dan Nessler B dan aquades.

Alat yang digunakan diantaranya bak penampung inlet dan outlet, reaktor denitrifikasi, pompa, blower, gelas ukur, spektrofotometer, pH digital, filter vakum, kertas saring.

## **Rancangan Penelitian**

Penelitian dilakukan dengan skala laboratorium, air limbah sebagai bahan penelitian diambil dari PT. XYZ yang memiliki kandungan ammonium yang tinggi dan telah dilakukan proses nitrifikasi secara *bacth*, untuk mendapatkan konsentrasi nitrat nitrogen yang diinginkan  $\pm 2000$  mg/L. Waktu tinggal hidrolis yang ditentukan (WTH) 2 hari, 3 hari dan 4 hari. Proses denitrifikasi berlangsung secara kontinu dan sampling dilakukan di inlet dan outlet setiap hari, selanjutnya dilakukan analisa sampel untuk mendapatkan hasil data.

## **Metode Analisis**

Analisis data yang diperoleh disajikan menggunakan metode deskriptif dengan tabel, grafik dan narasi yang menggambarkan kondisi seluruh parameter selama penelitian dilaksanakan dan diolah secara konprehensif (Walpole 1995).

## **Tahapan Penelitian**

Penelitian proses denitrifikasi air limbah ini dilakukan dalam beberapa tahap seperti: Aklimatisasi mikroba, pelekatan mikroba pada bioreaktor denitrifikasi, pengambilan sampel air limbah amonia nitrat serta pengujian parameter-parameter yang ditetapkan.

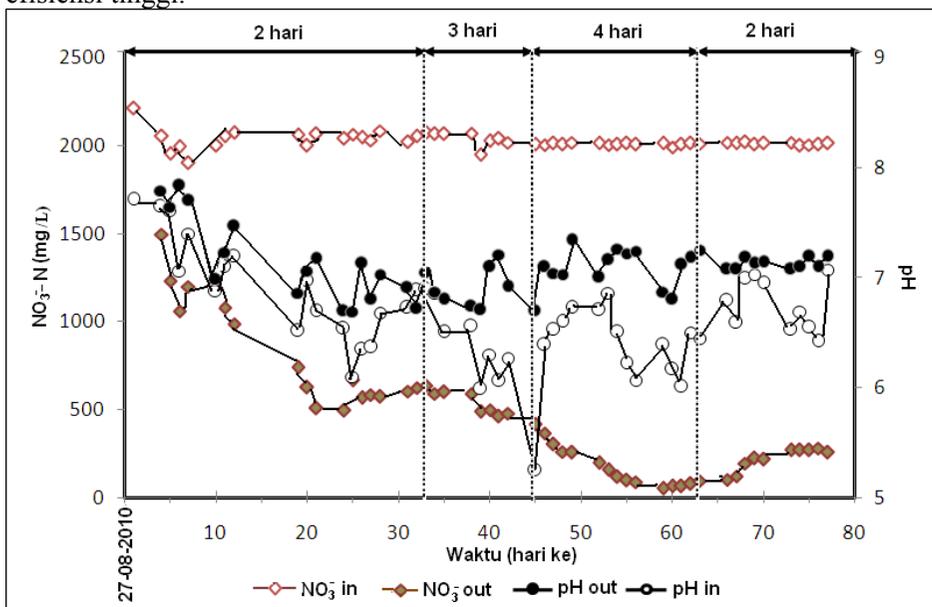
## **Hasil dan Pembahasan**

### **pH dan penyisihan nitrat.**

Pada waktu tinggal hidrolis (WTH) 2 hari nilai pH air limbah senyawa nitrat dengan konsentrasi  $\pm 2000$  mg-N/L di bak inlet yaitu 7,71 dan pH outlet menunjukkan 7,79 dengan penurunan nitrat 1495,40 mg-N/L, dengan terjadinya penurunan nilai pH outlet 6,91 sedangkan senyawa nitrat masih mengalami fluktuasi, walaupun terjadi penurunan konsentrasi nitrat dengan efisiensi 61,79%. Pada WTH 3 hari, dengan pH outlet rata-rata 7,00 dan nitrat rata-rata 553,32 mg-N/L kecenderungan penurunan nitrat di outlet mulai terlihat dengan efisiensi rata-rata 72,92%, selanjutnya WTH 4 hari pH rata-rata 7,07 sedangkan konsentrasi nitrat 56,25 mg-N/L dengan efisiensi 97,20%, saat di kembalikan ke WTH 2 hari, terjadinya kontak air limbah dengan bioreaktor lebih singkat dan untuk membandingkan dengan WTH 2 hari pertama, melihat proses denitrifikasi bakteri autotrof apakah dalam kondisi penyesuaian atau dalam fase perkembangan dalam mendegradasi air limbah nitrat. Pada WTH 2 hari ini, kondisi pH dan

efisiensi nitrat nitrogen dimana terlihat pH outlet rata-rata 7,12 dengan efisiensi nitrat nitrogen yang rata-rata 86,48%, sedangkan pada WTH 2 hari pertama pH outlet rata-rata 6,91 dan efisiensi nitrat nitrogen 61,79%. Dengan kondisi ini, bahwa kestabilan pH yang netral dan penurunan konsentrasi nitrat nitrogen dilakukan oleh proses penguraian bakteri yang sudah beradaptasi dengan polutan yang mempunyai konsentrasi tinggi.

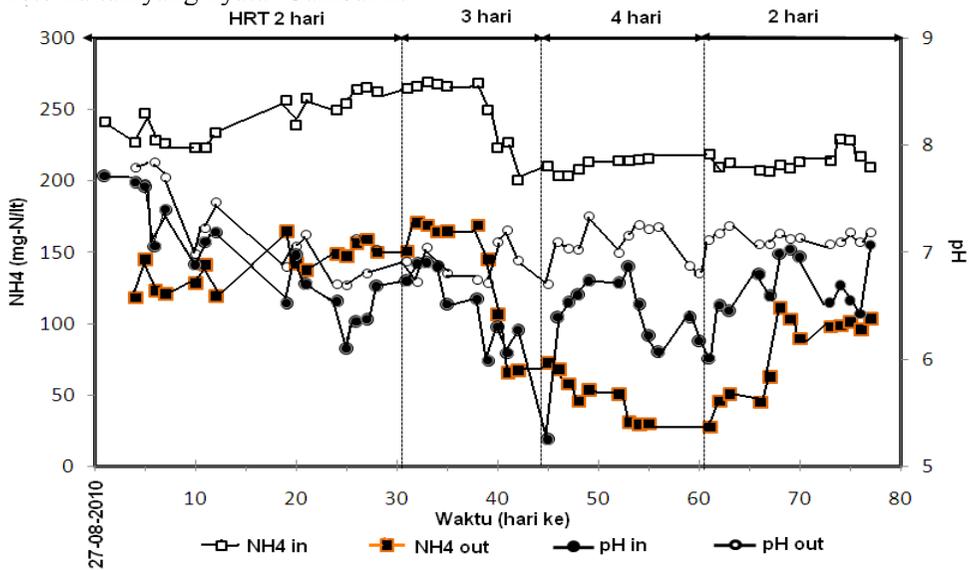
Kida *et al.* 1999, melaporkan proses denitrifikasi paling efektif pada pH antara 7,0 sampai 8,5 dan kerja bakteri yang optimal sekitar 7,0. Lebih lanjut Woon, (2007) mengatakan kondisi yang optimum berada pada kisaran pH 6,5 sampai 7,5. Efisiensi proses denitrifikasi akan menurun jika kondisi pH berada di bawah maupun di atas kisaran tersebut karena kegiatan atau kemampuan bakteri denitrifikasi berkurang. Nugroho (2002), melaporkan bahwa pH 6,5 sampai 8 memungkinkan denitrifikasi menggunakan bakteri autotrop dapat berlangsung cukup bagus. Sedangkan pada penelitian diperoleh rentang (*range*) pH 6,70 sampai dengan 7,25, menunjukkan proses denitrifikasi menggunakan bakteri berjalan dengan baik dalam mendegradasi air limbah senyawa nitrat dengan polutan tinggi. Lambatnya degradasi polutan dalam penelitian ini, bukan disebabkan oleh pH tetapi karena belum cukupnya WTH, sehingga membutuhkan waktu reaksi untuk mencapai efisiensi tinggi.



Gambar 1 Kondisi pH terhadap penyisihan nitrat

**pH dan penyisihan amonium ( $\text{NH}_4^+$ ).**

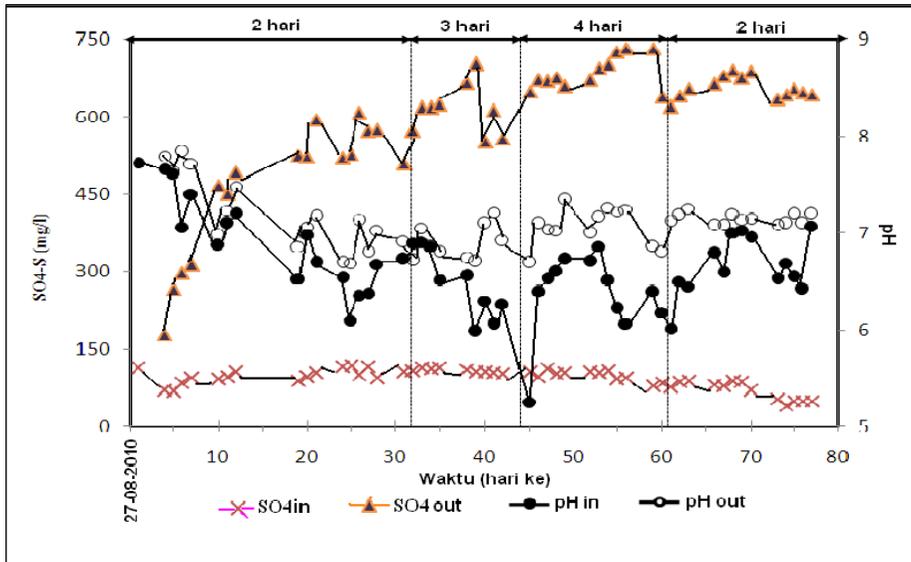
Amonium bersumber dari air limbah hasil proses nitrifikasi. pH dan amonium inlet diawal penelitian yaitu 7,71 dan 241,80 mg-N/L, sedangkan pH dan amonium di outlet 7,79 dan 118,61 mg-N/L terjadi penurunan amonium dan kenaikan pH, kemudian saat terjadi penurunan pH outlet maka kecenderungan amonium naik, sampai pH pada kondisi 7,03 dan amonium 150,14 mg-N/L pada WTH 2 hari, dengan peningkatan WTH 3 hari kondisi pH out yang tidak mengalami fluktuasi signifikan dari pH 6,72 sampai 6,92, sedangkan amonium mengalami penurunan 171,19 mg-N/L sampai 67,49 mg-N/L, saat penambahan WTH 4 hari pH outlet rata-rata 7,07 dan penurunan amonium rata-rata 44,16 mg-N/L, kemudian WTH dikembalikan ke 2 hari, pH rata-rata 7,12 dan amonium rata-rata adalah 103,70 mg-N/L, hal ini menandakan kondisi pH tetap kestabilan netral namun amonium mengalami kenaikan. Ini disebabkan oleh kontak air limbah dengan reaktor denitrifikasi dipersingkat sehingga terjadi perubahan beban. Pengaruh antara pH dengan penurunan dan kenaikan amonium pada proses denitrifikasi yang menggunakan reaktor berbahan isian belerang dan batu kapur tidak ada keterkaitan yang nyata Gambar 2.



Gambar 2 Hubungan konsentrasi pH dan konsentrasi  $\text{NH}_4^+$

**pH dan konsentrasi sulfat ( $\text{SO}_4^{2+}$ ).**

Sulfat merupakan parameter yang terbentuk dalam proses denitrifikasi autotrof dengan adanya belerang (S) sebagai aseptor proton bakteri, dan sebagai tempat melekat dan tumbuhnya bakteri tersebut. Parameter sulfat dapat disajikan pada Gambar 3.

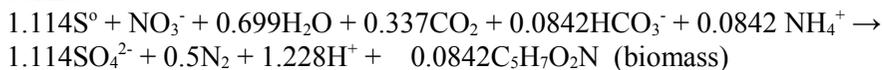


Gambar 3 Kondisi pH dan konsentrasi sulfat

Pada proses denitrifikasi di awal penelitian dengan WTH 2 hari, pH outlet 7,79 dan konsentrasi sulfat di outlet 179,83 mg-N/L, dengan kondisi pH outlet telah mengalami penurunan pH sampai 6,91 sedangkan sulfat terbentuk sampai 508,06 mg-N/L, tetapi secara keseluruhan atau rata-rata sulfat yang terbentuk adalah 463,57 mg-N/L dan pH rata-rata 6,76. Pada WTH di perpanjang 3 hari, pH mengalami kestabilan netral dengan rata-rata 6,90 dan juga konsentrasi sulfat mengalami kenaikan 613,51 mg-N/L, begitupun WTH 4 hari dengan kondisi pH rata-rata 7,09 dan konsentrasi sulfat 689,22 mg-N/L. Saat WTH di kembalikan ke 2 hari dengan pH rata-rata 7,12 dan sulfat 654,84 mg-N/L, Kenaikan sulfat bukan disebabkan oleh

pH, tetapi dari proses denitrifikasi yaitu bakteri autotrof bereaksi dengan belerang menghasilkan sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sedangkan pH secara keseluruhan dalam kondisi kestabilan netral.

Menurut Nugroho (2003), Reaksi denitrifikasi menggunakan bakteri autotroph dengan elektron donor batu belerang dapat dituliskan sebagai berikut:

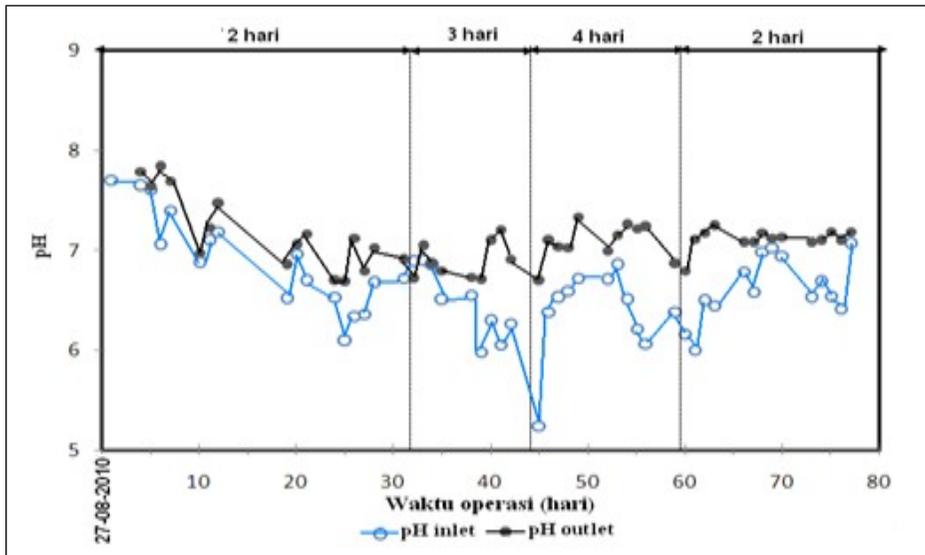


Dari reaksi denitrifikasi tersebut diatas menghasilkan proton  $\text{H}^+$  dan sulfat. Semakin tingginya konsentrasi sulfat maka pH air akan menurun demikian juga sebaliknya, kenyataan yang terjadi dari hasil penelitian, bahwa konsentrasi sulfat yang di outlet apabila tinggi maupun rendah pH air limbah di outlet cenderung stabil netral, ini dikarenakan dalam bioreaktor denitrifikasi adanya suplai *alkalinity* air kapur. Dengan demikian fungsi batu kapur sebagai penyangga (*buffer*) terbukti berjalan dengan baik.

### **Pengaruh Waktu Tinggal Hidrolis (WTH) Terhadap pH.**

pH merupakan suatu parameter yang penting dalam proses denitrifikasi menggunakan bakteri autotrof dengan belerang dan batu kapur, pH harus netral untuk menjaga keberlangsungan proses degradasi polutan. Hasil pengujian pH dengan WTH dua haripada awal penelitian menunjukkan pH outlet yang berfluktuasi disebabkan bakteri masih dalam penyesuaian dengan air limbah nitrat nitrogen dan hari berikutnya pH outlet mengalami penurunan dengan rata-rata 7,19. Setelah WTH diperpanjang menjadi tiga hari dan empat hari, pH outlet rata-rata 6,90 dan 7,18. Saat WTH dikembalikan ke dua hari, pH outlet rata-rata 7,12. Hasil penelitian menunjukkan kondisi pH cukup netral dengan WTH yang berbeda. Pengaruh pH tidak disebabkan oleh WTH dalam proses denitrifikasi tetapi karena adanya batu kapur yang berfungsi dalam pengendalian atau penyangga (*buffer*) pH outlet (Gambar 4).

Herlambang dan Marsidi (2003) mengatakan dalam air buangan (polutan) proses denitrifikasi paling efektif pada pH antara 7,0 dan 8,5 dan optimal 7,0.



Gambar 4 Hubungan WTH terhadap nilai pH

### Simpulan

pH merupakan suatu parameter yang penting dalam proses denitrifikasi menggunakan bakteri autotrof dengan belerang dan batu kapur, pH harus netral untuk menjaga keberlangsungan proses degradasi polutan. Hasil pengujian menunjukkan kondisi pH terhadap proses denitrifikasi air limbah nitrat ditinjau dari beberapa parameter yaitu diawal penelitian menunjukkan pH outlet yang berfluktuasi disebabkan bakteri masih dalam penyesuaian dengan air limbah nitrat nitrogen, tetapi secara keseluruhan menunjukkan bahwa kondisi pH cukup netral rata-rata 7,12, ini disebabkan karena adanya batu kapur yang berfungsi sebagai penyangga (*buffer*).

### DAFTAR PUSTAKA

- Bitton, G. 1994. *Waste Water Microbiology*. Willey – Liss. A John Willey and Sons, Inc. New York
- Effendi 2003. *Telaah Kualitas Air*. Penerbit Kanisius. Jakarta

- Herlambang, A. dan Marsidi. R. 2003. *Proses Denitrifikasi Dengan Sistem Biofilter Untuk Pengolahan Air Limbah yang Mengandung Nitrat*. Jurnal Teknologi Lingkungan. Vol. 4 (1): 46-55.
- Kida. 1999. *Efficient Removal of Organic Matter and NH from Pot Ale by Combination of Methane fermentation and Biological Denitrification and Nitrification Process*. Journal of Process Engineering.
- Lampe, D.G. and T.C. Zhang. 1999. *Evaluation of sulfur based autotrophic denitrification*. Progress report submitted to the water center/environmental programs, university of nebraska-lincoln.
- Metcalf. dan Eddy. Inc. Direvisi oleh Tchobanoglus, G. dan F.L. Burton. 1991, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill, New York.
- Nugroho, R. 2003. *Development of simple denitrification proses with autotrophic bacteria*. [Disertasi]. Oita University Japan.
- Ramothokang, T. R., S. C. Simelane. dan F. Bux. 2006. *Biological Nitrogen and Phosphorus Removal by Filamentous Bacteria in Pure Culture*. Water Institute of South Africa (WISA) Biennial Conference, South Africa.
- Sunger, N. and Bose, P. 2009. *Autotrophic denitrification using hydrogen generated from metallic iron corrosion*. Journal Bioresource Technology 100 (2009) 4077–4082
- Walpole, R. E. 1995. *Pengantar Statistika. Edisi ke 3*. PT Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.
- Woon, B. H. 2007. *Removal of nitrate nitrogen in conventional wastewater treatment plants*. Thesis, Civil Engineering, Universiti Teknologi Malaysia.