



Penggunaan Zeolit A Termodifikasi HDTMA sebagai *Slow Release Urea Fertilizer*

Ervan Bagus Haditya[✉], Jumaeri, dan Triastuti Sulistyarningsih

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Desember 2019

Disetujui Pebruari 2020

Dipublikasikan Mei 2020

Keywords:

zeolit A
nitrogen
slow release fertilizer

Abstrak

Penggunaan zeolit A-HDTMA sebagai agen pupuk lepas lambat terhadap ketersediaan nitrogen tanah telah dipelajari. Penelitian diawali dengan sintesis zeolit A menggunakan bahan kaolin dengan metode hidrotermal. Zeolit A hasil sintesis dimodifikasi dengan surfaktan HDTMA dengan konsentrasi 2x KTK. Analisis nitrogen dengan menggunakan metode *Kjeldahl*. Karakterisasi zeolit A dan zeolit A termodifikasi surfaktan ditentukan menggunakan FT-IR, dan XRD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa hasil karakteristik XRD dan FT-IR dari zeolit hasil sintesis sesuai dengan karakteristik zeolit A. Zeolit A termodifikasi menunjukkan karakteristik yang berbeda pada analisis FT-IR pada serapan bilangan gelombang 2852 dan 2920 cm^{-1} , sedangkan hasil karakteristik XRD pada zeolit hasil sintesis menunjukkan fase kristal dengan puncak tertinggi pada $2\theta = 7,20^\circ$, $10,18^\circ$, dan $23,99^\circ$. Kandungan nitrogen tertinggi pada pot yang berisi tanaman jagung dan SRUF sebesar 1,04%, sedangkan pada pot yang berisi tanaman jagung dan urea 0,99 %, dan pot tanpa penambahan pupuk sebesar 0,49%.

Abstract

Research has been studied on the effect of zeolite A-HDTMA as a slow release fertilizer agent on availability of soil nitrogen. The study began with synthesis of zeolite using kaolin by hydrothermal method. Synthesis of zeolite A is modified by HDTMA surfactant with concentration of 2x CEC. Nitrogen analysis using the *Kjeldahl* method. Characterization of zeolite A and modified zeolite A using FT-IR, and XRD. The results showed that the characteristics XRD and FT-IR of the synthetic zeolite according to the characteristics of zeolite A. Zeolite A modification showed different characteristics in FT-IR analysis of wave number absorption 2852 and 2920 cm^{-1} , while result of XRD of synthesis zeolite shows the crystal phase with highest peak at $2\theta = 7.20^\circ$, 10.18° , dan 23.99° . The highest nitrogen content in a pot containing corn plant and slow release fertilizer is 1.04%, where in pot containing corn plant and urea 0.99%, and pot without additions fertilizer is 0.49%.

© 2020 UniversitasNegeri Semarang

✉Alamatkorespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229

E-mail: ervanhaditya@gmail.com

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Zeolit berdasarkan asalnya ada dua jenis yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam memiliki permukaan yang muatan negatif sebagai gugus aktif penukar kation. Zeolit sintesis terbuat dari campuran antara bahan kimia, terutama silika dan alumina. Zeolit alam mempunyai kation penyeimbang yang berupa kation alkali atau alkali tanah misalnya Na^+ , K^+ , atau Ca^{2+} . Kation penyeimbang ini berperan sebagai penyeimbang muatan zeolit yang dapat berfungsi sebagai gugus aktif penukar kation lain misalnya surfaktan kationik (Zhan *et al.*, 2011). Namun, zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, diantaranya mengandung banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik. Keberadaan pengotor-pengotor tersebut dapat mengurangi aktivitas dari zeolit, sehingga zeolit alam dapat diganti dengan zeolit sintesis yang digunakan dalam berbagai aplikasi.

Zeolit sintesis yang sering digunakan salah satunya yaitu Zeolit A. Zeolit A dapat disintesis dari berbagai bahan alam. Menurut Budi *et al.* (2017), zeolit A dapat disintesis dari bahan alam kaolin dengan metode peleburan dan hidrotermal. Selain itu, zeolit A dapat disintesis dari abu layang batubara dengan metode alkali hidrotermal (Jumaeri *et al.*, 2014). Zeolit A dapat juga digunakan dalam berbagai bidang misalnya untuk remediasi lingkungan dengan penukar kation, tetapi tidak bisa digunakan untuk menghilangkan anion dalam larutan dengan penukar anion, sedangkan banyak limbah anion yang terdapat di lingkungan seperti nitrat yang berasal dari aktivitas pertanian.

Modifikasi zeolit A dengan surfaktan hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) dapat menggunakan surfaktan kationik dengan mengubah karakter dari permukaan zeolit. Permukaan zeolit A yang bermuatan negatif dapat dimodifikasi dengan surfaktan kationik agar permukaan zeolit A bermuatan positif dan dapat menyerap nitrat yang ada di dalam tanah (Rahmawati *et al.*, 2018). Modifikasi zeolit A dengan HDTMA juga bertujuan untuk memperlambat pelepasan nitrogen di dalam tanah sehingga nitrogen dapat digunakan secara maksimal oleh pertumbuhan tanaman.

Berdasarkan uraian diatas, penelitian ini bertujuan untuk pengujian terhadap pengaruh penggunaan zeolit A termodifikasi HDTMA sebagai campuran pada pupuk urea sebagai *slow release fertilizer*. *Slow release Fertilizer* (SRF) ini diharapkan mampu mengontrol pelepasan nitrogen dalam tanah sesuai yang dibutuhkan oleh tanama pada waktu dan jumlah yang tepat.

Metode

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi spatula, gelas arlogi, pipet volume, labu ukur, ball pipet, pipet ukur, penggerus porselen, oven pengering dengan suhu otomatis, ayakan 300 *mesh*, *magnetic stirrer*, labu *Kjedahl*, destruktur, erlenmeyer, buret, desikator, neraca analitik, refluks, *furnace*, FT-IR *Perkin Elmer Spectrum 100*, dan XRD *Bruker 6000*. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin, tanah, pupuk urea, hexadecyltrimethylammonium, 2-propanol, NaOH, HCl, H_2SO_4 , dan H_3BO_3 masing-masing dengan grade *pro analyst* buatan *Merck*, tablet *Kjedahl*, aquademin.

Sintesis zeolit A menggunakan metode hidrotermal. Bahan awal sintesis zeolit berupa kaolin. Kaolin sebanyak 300 g diayak menggunakan ayakan 300 *mesh*. Kaolin hasil ayakan dipanaskan menggunakan *furnace* pada temperatur 700°C selama 1 jam. Kaolin yang dipanaskan akan terbentuk metakaolin. Metakaolin ini dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction dan FT-IR (Thungngern *et al.*, 2017). Metakaolin sebanyak 30 g ditambah dengan larutan NaOH (10%;b/v) dengan rasio metakaolin : NaOH = 1g : 5 mL. Campuran dimasukkan ke dalam labu alas bulat dan di refluks pada temperatur 70°C selama 5 jam. Fasa solid sampel yang terbentuk pada labu alas bulat kemudian dicuci dengan aquademin dan dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 120°C selama 5 jam (Darojah *et al.*, 2018). Zeolit A yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan FT-IR dan diuji kapasitas tukar kationnya.

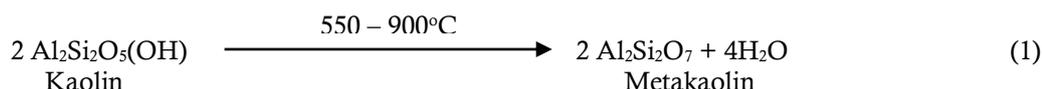
Zeolit A hasil sintesis dimodifikasi dengan surfaktan HDTMA. Sebanyak 250 mL HDTMA 2x KTK ditambahkan ke dalam 10 g zeolit A. Campuran diaduk dengan *shaking incubator* selama 24 jam. Setelah itu, campuran dicuci menggunakan aquademin dan dikeringkan dengan oven pada temperatur 110°C selama 2 jam (Jumaeri *et al.*, 2017). Zeolit A yang telah dimodifikasi dikarakterisasi dengan FT-IR.

Pembuatan pupuk lepas lambat dibuat dengan mencampurkan zeolit A termodifikasi ditambahkan pupuk urea dengan komposisi (urea-zeolit) yaitu 1:1, 2:1, dan 3:2. Kemudian didiamkan selama 1 minggu (Lestari *et al.*, 2017). Komposisi dengan kandungan nitrogen tertinggi, diuji pengaruhnya pada tanaman. Sebanyak 5 kg tanah dimasukkan dalam polybag ditambah dengan SRF sebanyak 5 g dan diratakan. Siapkan juga blanko tanah tanpa penambahan pupuk dan tanah dengan penambahan pupuk urea sebagai parameter pembanding. Polybag ditanami dengan tanaman jagung manis berumur dua minggu. Pada kedalaman $\pm 0,5$ cm, sampel tanah diambil 1 g untuk dianalisis kadar nitrogennya setiap 3 hari sekali ketika didiamkan selama kurang lebih 3 minggu (Lateef *et al.*, 2016; Sriatun, 2009).

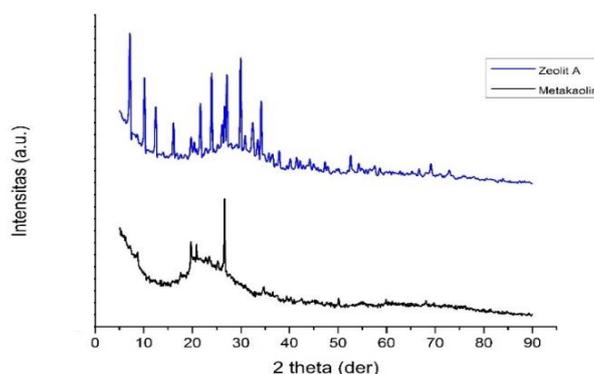
Kandungan nitrogen dianalisis menggunakan metode *Kjedahl*. Sampel kering ditimbang sebanyak 1 g kemudian dimasukkan ke dalam labu *Kjedahl* 250 mL. Ditambahkan tablet *Kjedahl* dan 25 mL H₂SO₄ pekat, kemudian didestruksi pada suhu 320°C selama 4-5 jam atau sampai diperoleh larutan jernih. Kemudian 20 mL larutan sampel dipindah ke dalam labu didih destilator 250 mL, ditambah 100 mL aquades dan dimasukkan sedikit batu didih. Ditambahkan 10 mL larutan NaOH 60% sampai larutan bersifat basa kemudian labu dihubungkan dengan alat destilasi. Destilat yang diperoleh ditampung dengan 5 mL H₃BO₃ 1% dan larutan indikator *Conway* (metil orange + brotimol green). Larutan tersebut didestilasi sampai destilat yang diperoleh sebanyak 150 mL atau sampai tidak bersifat basa. Destilat tersebut lalu dititrasi dengan larutan HCl 0,01 N sampai berubah menjadi warna merah dan dicatat volume titran. Perlakuan yang sama dilakukan untuk masing-masing sampel.

Hasil dan Pembahasan

Kaolin yang masih alami, tidak dapat langsung digunakan dalam proses sintesis zeolit. Kaolin perlu diaktifkan terlebih dahulu agar dapat reaktif. Kaolin ini diaktifkan melalui proses metakaolinisasi. Reaksi dari proses metakaolinisasi kaolin dilihat pada persamaan 1.



Pada Gambar 1. merupakan hasil XRD dari metakaolin dan zeolit hasil sintesis. Metakaolin memiliki puncak dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 19,68; 20,86; \text{ dan } 26,63^\circ$, sehingga dapat disimpulkan bahwa metakaolin memiliki sifat fasa *amorf*. Fasa *amorf* membentuk aluminosilikat *amorf* yang terletak pada difraktogram 2θ antara $15 - 40^\circ$, dimana difraktogram ini merupakan karakteristik dari metakaolin (Ayele *et al.*, 2017). Difraktogram zeolit A hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 1. Hasil analisis menunjukkan puncak dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 7,20; 10,18; 12,48; 21,68; 23,99; 26,64; 27,10; 29,94; 32,54 \text{ dan } 34,18^\circ$.

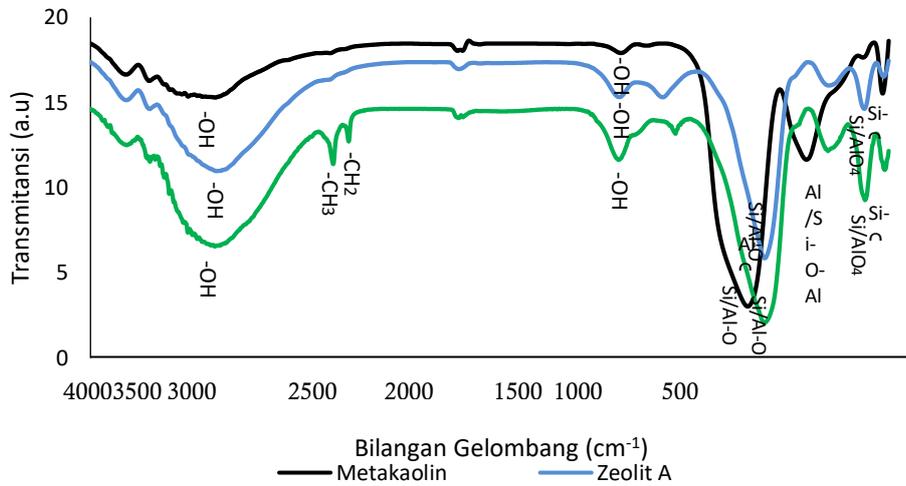


Gambar 1. Difraktogram XRD metakaolin dan zeolit A sintesis

Metakaolin, zeolit hasil sintesis, dan zeolit modifikasi dikarakterisasi dengan FT-IR. Pada Gambar 2. menunjukkan hasil spektra infra merah dari zeolit sintesis berbeda dengan spektra FT-IR metakaolin yang ditandai dengan adanya pergeseran pita serapan dan intensitas pita serapan yang lebih tajam. Secara umum, spektra FT-IR dari zeolit terletak pada pita serapan $1200-400 \text{ cm}^{-1}$ (Jumaeri *et al.*, 2014). Spektra FT-IR pada zeolit A hasil sintesis terdapat pada bilangan gelombang $3443, 1652, 1003, 715, 558, 472 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan yang baru terdapat pada bilangan gelombang 558 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk Al/Si-O-Al/Si. Menurut Loiola *et al.* (2012), pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 557 cm^{-1} menunjukkan vibrasi dari *double four-rings*, dimana vibrasi ini indikasi awal terbentuknya kristalinitas dari zeolit. Pada pita serapan 1003 cm^{-1} , menunjukkan vibrasi internal asimetris dari ikatan Si/Al-O dan bilangan gelombang 715 cm^{-1} menunjukkan vibrasi internal simetris dari ikatan Si/Al-O. Pita serapan bilangan gelombang 472 merupakan vibrasi tekuk dari ikatan T-O (T = Si/Al) yang merupakan karakteristik dari zeolit A (Jumaeri *et al.*, 2014).

Pada Gambar 2. juga dapat dilihat bahwa spektra infra merah dari zeolit A hasil sintesis termodifikasi terdapat pada bilangan gelombang $3434, 2920, 2852, 1650, 1004, 720, 555, 468 \text{ cm}^{-1}$. Hasil spektra zeolit A termodifikasi ini hampir mirip dengan hasil spektra dari zeolit A hasil sintesis. Akan

tetapi, terdapat pita serapan baru pada bilangan gelombang 2920 dan 2852 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ikatan C-H dan C-C dari senyawa surfaktan HDTMA. Menurut Bhardwaj *et al.* (2012), spektra zeolit modifikasi surfaktan mempunyai dua jenis ikatan yaitu ikatan C-H yang asimetris pada bilangan gelombang 2920 cm^{-1} dan ikatan C-H yang simetris pada bilangan gelombang 2850 cm^{-1} .



Gambar 2. Spektra FT-IR metakaolin, zeolit A, dan zeolit A termodifikasi

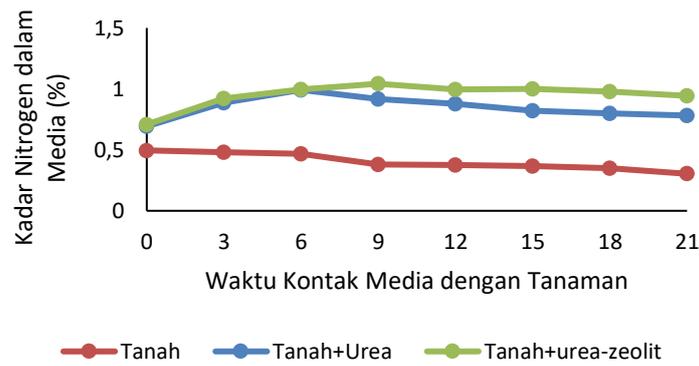
Tabel 1. Hasil kadar nitrogen dari variasi komposisi SRUF

Komposisi SRUF	Massa Sampel (g)	Volume HCl pada Sampel (mL)			Kadar Nitrogen (%)
		I	II	rata-rata	
1 : 1	1,001	6,95	7,00	6,97	0,4964
3 : 2	1,004	8,05	8,10	8,07	0,5744
2 : 1	1,003	7,65	7,60	7,62	0,5390

Pada Tabel 1. dapat dilihat bahwa pada variasi 1:1 mengandung kadar nitrogen sebesar 0,4964%, variasi 2:1 mengandung kadar nitrogen sebesar 0,5390%, sedangkan variasi 3:2 mengandung kadar nitrogen sebesar 0,5744%. Pada ketiga variasi tersebut menunjukkan bahwa hasil kandungan nitrogen relatif sama, selain itu pada komposisi 3:2 menunjukkan kandungan nitrogen yang paling tinggi. Zeolit modifikasi surfaktan ditambahkan ke dalam pupuk agar ion ammonium yang dilepaskan oleh pupuk tidak mudah menguap dan ion nitrat yang berlebih tidak larut dalam air. Zeolit menyerap ion ammonium ke dalam pori-pori zeolit, sedangkan ion nitrat akan diserap oleh zeolit modifikasi pada proses pertukaran anion dan interaksi elektrostatik permukaan zeolit (Bhardwaj *et al.*, 2012).

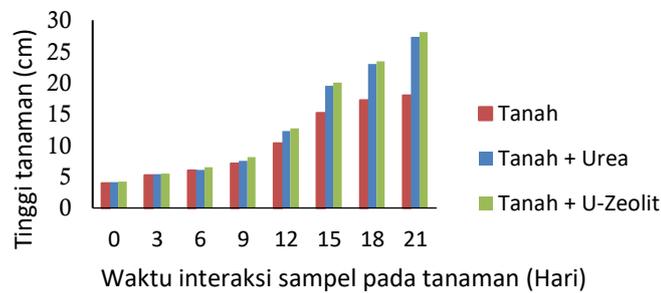
Zeolit A dalam pupuk ini bertujuan untuk menjerap unsur nitrogen dalam tanah maupun pupuk. Zeolit menjerap nitrogen dengan cara mengikat ion nitrat pada permukaan aktif zeolit modifikasi dan menukarnya dengan anion lain yang ada pada zeolit modifikasi tersebut (Omar *et al.*, 2015). Berdasarkan Gambar 3. kandungan nitrogen tertinggi pada pot yang berisi tanah sebesar 0,49%, sedangkan pot yang berisi tanah+urea sebesar 0,99%, dan pot yang berisi tanah+SRUF sebesar 1,04%.

Modifikasi zeolit dengan surfaktan HDMA⁺ dapat menyerap ion nitrat secara maksimal dibandingkan dengan zeolit tanpa modifikasi. Hal ini disebabkan zeolit tanpa modifikasi menyerap ion nitrat hanya pada pori-pori zeolit saja, sedangkan zeolit dengan modifikasi HDTMA⁺ menyerap ion nitrat melalui pori-pori zeolit dan pada permukaan zeolit terjadi interaksi elektrostatik yang dapat mengikat ion nitrat secara maksimal. Modifikasi zeolit dengan HDTMA⁺ ini menjadikan permukaan zeolit terdapat dua lapisan atau bilayer. Menurut Bhardwaj *et al.* (2012), zeolit dengan lapisan monolayer tidak dapat menukar ion negatif seperti ion nitrat. Hal ini disebabkan permukaan luar zeolit ini bermuatan negatif, sehingga tidak terjadi pertukaran anion.

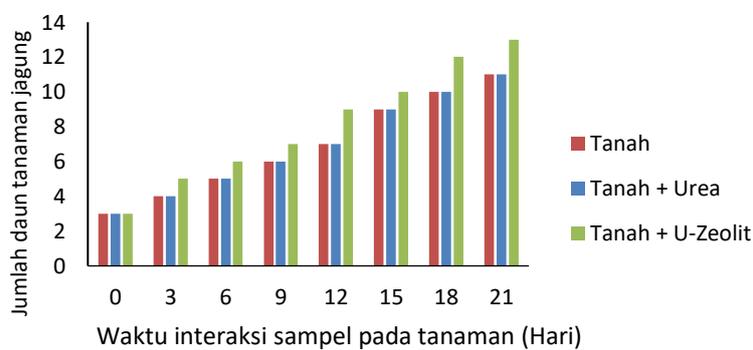


Gambar 3. Kadar nitrogen dalam tanah dari pot yang berisi tanah, tanah+urea, dan tanah+SRUF

Pada ketiga sampel tersebut, pot yang berisi tanah mengalami penurunan kandungan nitrogen yang signifikan dibandingkan dengan pot yang berisi tanah+urea dan pot yang berisi tanah+SRUF. Hal ini disebabkan berkurangnya kadar ammonium yang dibutuhkan oleh tanah dalam proses nitrifikasi. Selain itu, penurunan kandungan nitrogen disebabkan adanya penyerapan nitrogen dalam tanah oleh tanaman jagung dalam masa pertumbuhannya. Penurunan kadar nitrogen juga disebabkan oleh larutnya ion ammonium dan ion nitrat yang berlebih ke dalam air yang ditambahkan saat proses penyiraman tanaman (Omar *et al.*, 2015).



Gambar 4. Hubungan antara tinggi tanaman dengan waktu interaksi sampel pada tanaman



Gambar 5. Hubungan antara jumlah daun dengan waktu interaksi sampel pada tanaman

Berdasarkan Gambar 4 dan Gambar 5, selain pertumbuhan yang optimal, pot yang berisi tanah+SRUF juga mempunyai perkembangan yang optimal juga. Berdasarkan kriteria pertumbuhan tanaman tersebut, pot yang berisi tanah+SRUF mempunyai kriteria pertumbuhan yang baik. Pertumbuhan yang baik ini disebabkan karena kandungan nitrogen dalam pot yang berisi tanah+SRUF sangat mencukupi untuk pertumbuhan tanaman jagung. Zeolit modifikasi surfaktan ditambahkan ke dalam pupuk agar ion ammonium yang dilepaskan oleh pupuk tidak mudah menguap dan ion nitrat yang berlebih tidak larut dalam air

Berdasarkan kriteria pertumbuhan tanaman tersebut, pot yang berisi tanah+SRUF mempunyai kriteria pertumbuhan yang baik. Pertumbuhan yang baik ini disebabkan karena kandungan nitrogen dalam pot yang berisi tanah+SRUF sangat mencukupi untuk pertumbuhan tanaman jagung. Dalam tanah, pupuk akan melepaskan ion ammonium nitrat yang akan mengalami proses nitrifikasi dan menghasilkan ion nitrat yang dapat diserap oleh tanaman (Vilcek *et al.*, 2013).

Simpulan

Berdasarkan hasil karakteristik XRD dan FT-IR menunjukkan bahwa karakteristik zeolit hasil sintesis sesuai dengan karakteristik zeolit A. Zeolit A hasil sintesis yang dimodifikasi dengan HDTMA-Br menunjukkan perbedaan pada hasil FT-IR yaitu pada bilangan gelombang 2920 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan C-H yang asimetris dan bilangan gelombang 2850 cm^{-1} menunjukkan ikatan C-H yang simetris. Ketersediaan nitrogen dalam tanah pada pot yang ditambahkan SRUF mengalami peningkatan pada saat interaksi dengan tanaman jagung pada hari ke-9 dan setelah itu tidak mengalami penurunan yang berarti sampai hari ke-21. Pengaruh penambahan zeolit termodifikasi surfaktan HDTMA dalam SRUF pada tanaman jagung mengalami perubahan pertumbuhan yang signifikan dibandingkan dengan tanaman jagung tanpa penambahan apapun.

Daftar Pustaka

- Ayele, L., Pérez, E., Mayoral, Á., Chebude, Y., & Díaz, I. 2018. Synthesis of Zeolite A Using Raw Kaolin from Ethiopia and Its Application in Removal of Cr(III) from Tannery Wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93 (1): 146–154
- Bhardwaj, D., Monika S., Pankaj S., & Radha T. 2012. Synthesis and Surfactant Modification of Clinoptilolite and Monmorillonite for the Removal of Nitrate and Preparation of Slow Release Fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, 1 (228): 292-300
- Budi, E.S., Suseno, A., & Cahyono, B. 2013. Modifikasi Zeolite Alam dengan Surfaktan Heksadesiltrimetilammonium Klorida sebagai Adsorben ion Nitrat. *Journal of Chemistry*, 1 (1): 108-113
- Darajah, L.I., Jumaeri, & Kusumastuti, E. 2017. Modifikasi Zeolit A dengan Surfaktan HDTMA dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Nitrat. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 6 (2): 1-9
- Firmantri, O., Mahatmanti F., W., & Kusumastuti E. 2017. Sintesis Zeolit Berbahan Dasar Kaolin dengan Metode Hidrotermal. Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia (5), 1-4.
- Jumaeri, Jananti P.D., & Kusumastuti, E. 2014. Sintesis Zeolit A dari Abu Layang Batubara Melalui Modifikasi Proses Hidrotermal. *Engineering and Innovative Materials*, 11 (2): 155-166
- Jumaeri., S.J. Santoso., Sutarno, dan E.S. Kunarti. 2014. Synthesis of Zeolite A from Fly Ash by Alkali Fusion and Hydrothermal. *Advanced Materials Research*, 1043: 198- 203
- Jumaeri, Santosa S.J., & Sutarno. 2017. Adsorption of Congo Red Dye on HDTMA Surfactant-Modified Zeolite A Synthesized from Fly Ash. *Engineering and Innovative Materials* 4(382), 307-311.
- Lateef, A., Rabia, N., Jamil N., Alam, S., Shah, R., Khan, M.N. & Saleem, M. 2016. Synthesis and Characterization of Zeolite Based Nanocomposite: An Environment Friendly Slow Release Fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*, (232): 174-183
- Lestari, W., Susatyo, E.B., & Sulistyaningsih, T. 2017. Pengaruh Penambahan Zeolit pada Pupuk Kompos terhadap Ketersediaan Nitrogen dalam Tanah. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 6 (2): 1-7
- Loiola, A., Sasaki, & Silva, D. 2012. Structural Analysis of Zeolite NaA Synthesized by Cost-effective Hydrothermal Method Using Kaolin and Its Use as Water Softener. *Journal of Colloid and Interface Science*, (367): 34-39
- Omar, L., Ahmed, O.H., & Majid, N.M.A. 2015. Improving Ammonium and Nitrate Release from Urea Using Clinoptilolite Zeolite and Compost Produced from Agricultural Wastes. *The Scientific World Journal*.
- Zhan, Y., Lin, J., & Zhu, Z. 2011. Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Bromide (CPB) Modified Zeolite as Adsorbent. *Journal Hazardous Material*, (186): 1972-1978.