

JURNAL ZEOLIT INDONESIA
Journal of Indonesian Zeolites

Vol. 8 No. 1, Mei, Tahun 2009

ISSN 1411-6723

1. Desulfurisasi Minyak Solar dengan Menggunakan Adsorben Zeolit Alam (**Anda Lusia**) 1
2. Pembuatan Fotokatalis TiO_2 -Zeolit Alam Asal Tasikmalaya untuk Fotodegradasi *Methylene Blue* (**Arfan Sani A., Atiek Rostika N., Diana Rakhmawaty**) 6
3. Kinetika Siklisasi-asetilasi (R)-(+)-Sitronelal dengan Anhidrida Asam Asetat Terkatalis Zn^{2+} -Zeolit Alam (**Edy Cahyono, M. Muchalal, Triyono, Harno Dwi Pranowo**) 15
4. Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Temperatur pada Sintesis Zeolit dari Abu Layang secara Alkali Hidrotermal (**Jumaeri, Sutarno, Eko Sri Kunartidan, Sri Juari Santosa**) 22
5. Teknik Aplikasi Zeolit di Bidang Pertanian sebagai Bahan Pembenh Tanah (**Suwardi**) 33
6. Kapasitas Penukaran Ion Cs dari Zeolit Bayah, Lampung, dan Tasikmalaya (**Noviarty, Dian Anggraini, Arif Nugroho**) 39
7. Aplikasi Zeolit Sebagai Karier Asam Humat Untuk Peningkatan Produksi Tanaman Pangan (**Suwardi, Evi Mutiara Dewi, dan Bagus Ahmad Hermawan**) 44

Diterbitkan Oleh:

IKATAN ZEOLIT INDONESIA (IZI)

Indonesian Zeolite Assosiation (IZA)

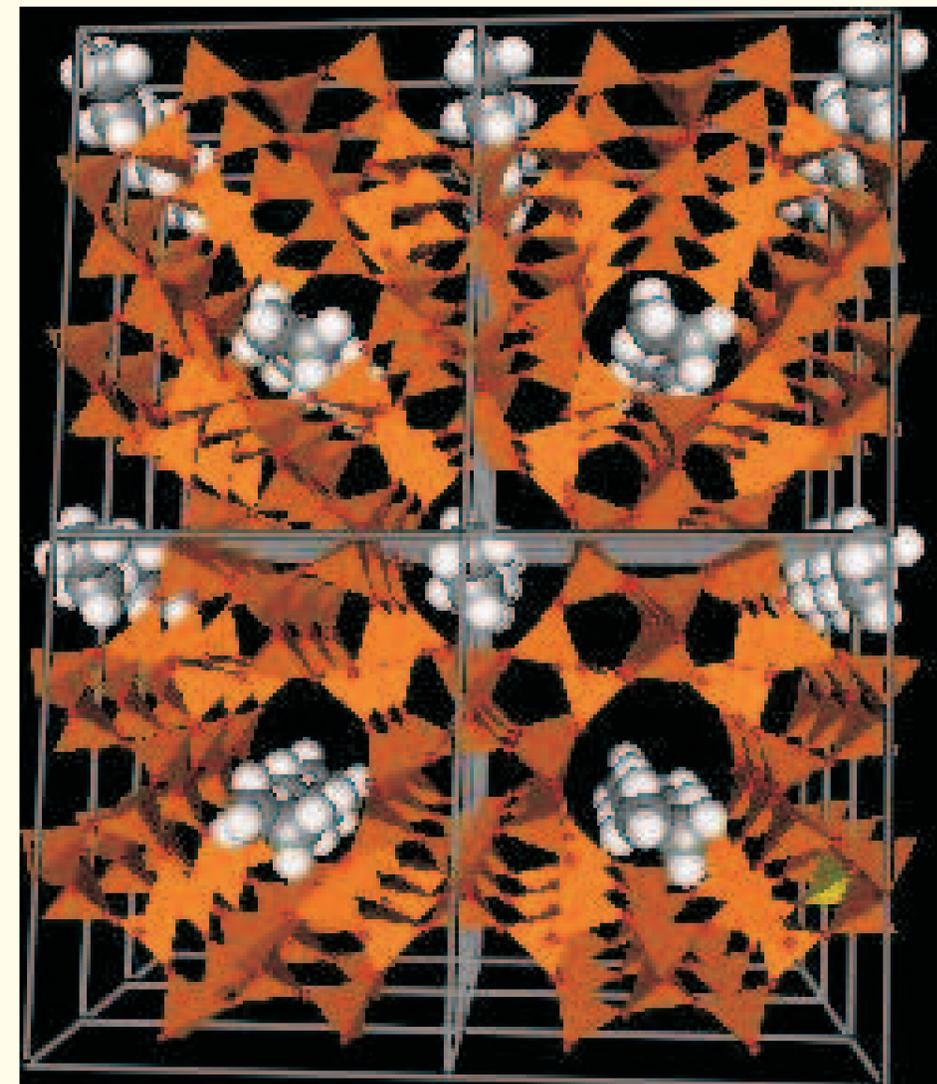
Alamat Redaksi:

Departemen Ilmu Tanah dan Sumberdaya Lahan, Fakultas Pertanian, IPB
Jl. Meranti, Kampus IPB Darmaga, Bogor, Indonesia
Telepon. (0251) 629357, Faksimili: (0251) 629357,
HP: 08129674021 email:
emails: sekretariat_izi@yahoo.com; suwardi_bogor@yahoo.com

JURNAL ZEOLIT INDONESIA
Journal of Indonesian Zeolites

Vol. 8 No. 1, Mei, Tahun 2009

ISSN 1411-6723

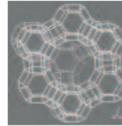


IKATAN ZEOLIT INDONESIA (IZI)
Indonesian Zeolite Assosiation (IZA)



JURNAL ZEOLIT INDONESIA

Journal of Indonesian Zeolites



Vol. 8 No. 1, Mei, Tahun 2009

EDITOR INTERNASIONAL :

Prof. Dr. Alan Dyer DSc. FRCC.
(University of Salford, UK)
Prof. Dr. G.Q. Max Lu

(University of Queensland, Australia)

DEWAN EDITOR :

Dr. Yateman Arryanto
Dr. Siti Amini
Dr. Suwardi
Dr. Supandi Suminta
Ir. Husaini MSc

PELAKSANA EDITOR:

Hesti Nurmayanti
Maesaroh

PIMPINAN REDAKSI/CHIEF EDITOR:

Dr. Suwardi

ALAMAT REDAKSI/ SECRETARIATE ADDRESS :

Suwardi
Departemen Ilmu Tanah dan
Sumberdaya Lahan, Fakultas
Pertanian, IPB
Jl. Meranti, Kampus IPB
Darmaga, Bogor, Indonesia
Telepon. (0251) 629357,
Faksimili: (0251) 629357,
HP: 08129674021 emails:
suwardi_bogor@yahoo.com
sekretariat_izi@yahoo.com

REKENING BANK/ BANK ACCOUNT:

BCA Cabang Bogor 0950698381

J. Zeolit Indonesia diterbitkan oleh IZI (Ikatan Zeolit Indonesia) setahun dua kali setahun pada bulan Maret dan November, dalam versi bahasa Indonesia yang dilengkapi dengan abstrak berbahasa Indonesia dan Inggris (*abstract*) atau semua ditulis dalam versi English.

Naskah yang diterbitkan dalam Jurnal Zeolit Indonesia (JZI) ini mengandung tulisan ilmiah baik berupa tinjauan, gagasan, analisis, ilmu terapan, teknologi proses dan produksi zeolit, zeotipe atau bahan lain yang terkait dengan bahan nanopori.

Pengantar Redaksi

Jurnal yang diterbitkan oleh asosiasi profesi seperti Jurnal Zeolit Indonesia ini memperoleh perhatian khusus dari Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi. Dalam penerbitannya kali ini merupakan hasil dari Seminar Nasional Zeolit Indonesia yang ke-6 dan mencakup makalah zeolit dalam hubungannya dengan bidang pertanian dan industri. Kami mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah memberikan bantuan dana kepada Jurnal Zeolit Indonesia untuk pengembangan jurnal ini. Kami terus berusaha untuk meningkatkan kualitas jurnal dan mendistribusikannya kepada pembaca yang lebih luas. Terima kasih.

Salam,
Redaksi

Editorial

Journals published by professional association such as Indonesian Zeolite Journals obtain a special attention from Directorate General of Higher Education. In this publication is result of The National Seminar Zeolite Indonesia-6th and including zeolite papers and it is relation on Agriculture and Industry. We thank Directorate General of Higher Education for the relief fund for improvement of this journal. We endeavor for improvement of the quality and wider distribution of this journal. Thank you.

Best regards,
Editors

Catatan Untuk Penulis:

Kontribusi naskah dapat disampaikan kepada Pimpinan Redaksi JZI, disertai lampiran surat pernyataan penulis dan pembantu penulis (jika ada) tentang keabsahan dan persetujuan bahwa isi tulisan tersebut benar-benar merupakan hasil temuan sendiri dan belum pernah dipublikasikan. Naskah yang tidak memenuhi persyaratan yang telah ditentukan Staf Editor, tidak akan dikembalikan. Komunikasi antar Penulis dengan Editor dapat diadakan secara langsung demikian pula komunikasi antara pembaca dengan penulis. Isi dan kebenaran dari makalah di luar tanggung jawab redaksi.

Tata Cara Penulisan Naskah

Naskah yang akan dimuat dalam Jurnal Zeolit Indonesia harus bersifat asli, belum pernah dipublikasikan atau diterbitkan dalam media cetak lain. Naskah ditulis secara ilmiah dan sistematika sesuai dengan panduan berikut:

Judul, Abstrak dengan kata kunci (bahasa Indonesia dan Bahasa Inggris), **Isi teks** terdiri dari sub judul **Pendahuluan, Bahan dan Metoda eksperimen, Hasil dan bahasan, Kesimpulan, Ucapan Terimakasih** (kalau ada), dan **Daftar Acuan Pustaka**, dan atau Daftar Pustaka (Bibliografi) yang terkait, ditulis dengan huruf kapital Arial 10 tebal.

Format:

Naskah diketik menggunakan *Microsoft Word* atau *pdf.format* dan dicetak pada kertas HVS ukuran A4, dengan batasan sebagai berikut: Margin atas dan margin kiri masing-masing 3,2 cm, margin kanan dan bawah masing-masing 2,6 cm. Jumlah halaman **maksimum 25** halaman termasuk gambar dan tabel.

- Judul** ditulis singkat dan informatif (huruf kapital, tebal, huruf Arial ukuran 12, di posisi tengah).
- Nama penulis** (huruf normal, Arial ukuran 10, di posisi tengah), dengan catatan kaki **Alamat Penulis** yang ditulis di baris terakhir halaman tersebut. **Unit kerja penulis** ditulis di bawah penulis dengan jarak 1 spasi.
- Abstrak** (sebagai judul: ditulis dengan huruf Arial kapital 10, tebal, di tengah. Isi abstrak ditulis dengan huruf Arial 9). **Isi abstrak** ditulis dalam bahasa Indonesia dan bahasa Inggris. Semua tulisan berbahasa Inggris menggunakan huruf *miring* termasuk judul makalah dalam bahasa Inggris ditulis dengan huruf miring kapital, Arial 9 tebal. Abstrak terdiri dari satu paragraf tunggal dengan jarak baris 2 spasi.
- Kata kunci** dan **key words** ditulis di bawah abstrak masing-masing, dengan huruf dan ukuran sama seperti isi abstrak.
- Isi teks** ditulis dengan huruf Arial 10 dengan spasi 2 dan dibagi 2 kolom dengan jarak antar kolom 1 cm. Antar sub-judul dengan baris pertama alinea atau antar alinea diberi jarak spasi-2 menggunakan format **justify**.
- Gambar dan Tabel** ditulis menggunakan perangkat lunak yang kompatibel dengan *Microsoft Word*, dicetak dengan huruf **jelas** berkualitas tinggi, dan pada lembar terpisah.
- Daftar Acuan **Pustaka** ditulis berdasarkan nomor urut di dalam isi teks dengan angka dalam kurung [] dan sesuai dengan nomor daftar acuannya. Cara penulisan pustaka meliputi: Nama semua penulis, Tahun, Judul tulisan, Nama buku atau majalah, Volume, Nomor, dan Nomor halaman.
- Makalah yang diterima harus dilengkapi dengan disket file dokumennya, dan diserahkan kepada pimpinan redaksi.

Instructions for Authors

Journal of Indonesian Zeolites is the journal providing communication among users, potential users and person otherwise interested in topics such as zeolites and zeotypes microporous and nanoporous materials including reviews, articles, reports characterizations, analyses, modification and synthesizing process technology, its products and their usage, development of materials applications.

Manuscript should contain the original reviews, experimental results or ideas written in English or Indonesian systematically, and it has not been published in any other publications. It contains of **Title, Abstract** with appropriate key words and **Full Text** which cover sub-titles of **Introduction, Experimental methods, Result and Discussion, Conclusion, Acknowledgment** (if it's necessary), **References**, and related **Bibliography**, which are respectively written using bold capital Arial 10 font.

Format:

The manuscript should be written on A4 paper size using the Microsoft Word or pdf format, with the top and left margin of 3.2 cm, and the right and bottom margin of 2.6 cm. The maximum total pages are not exceeded from 25 pages include figures and tables.

- Title**, use a brief and informative (Capital Arial-12 **bold** font, and center).
- Authorship**, provide full names of authors and the name of institutions where the work is completed. Use the footnote for the addresses of all authors on the last line of the first full page.
- Abstract** as a title is written in Arial 10 capital bold and centre. The contents of abstract is written in normal font Arial 9, containing of a paragraph using a double spaced line.
- Key words** written using the same fonts as in Abstract.
- Full Text** is written using Arial 10 font and double spacing line with **justify** align with two column format, with column space of 1 cm. Between sub-title and the first line of the paragraph or between paragraphs should use a double spacing line.
- Figures and Tables** should be done using the Microsoft Word compatible software, and printed with clearly high quality printing on separated sheets.
- Reference** to other work should be numbered consequently and indicated by superscript number in the text corresponding to that in the reference list. It covers The name of all authors, Title, Name of Book or Journal/ Publication, Volume and Number Year (in the bracket) and numbers of pages of publication.
- The accepted manuscript should be completed with document file and submitted to the Chief Editor.

DESULFURISASI MINYAK SOLAR DENGAN MENGGUNAKAN ADSORBEN ZEOLIT ALAM

Anda Lusia

Pusat Penelitian dan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (Lemigas)

ABSTRAK

Cara yang umum telah dilakukan untuk pengurangan sulfur dalam bahan bakar yaitu dengan teknik desulfurisasi konvensional hydrodesulfurisation (HDS) yang membutuhkan investasi tinggi untuk mereduksi sulfur yang terikat sebagai organosulfur aromatik. Teknologi alternatif pengurangan sulfur dengan menggunakan adsorben zeolit cukup menjanjikan dikarenakan kondisi operasi yang ambien dan teknologinya yang sederhana. Percobaan penurunan sulfur dilakukan secara batch dengan suhu sekitar 25°C dan waktu kontak sekitar 2 jam dengan pengocokan dengan *strirer* magnetik berkecepatan 100 RPM dan penambahan sejumlah bobot zeolit ke dalam 100 mL solar. Pemakaian zeolit alam lampung dan malang pada percobaan pengurangan sulfur dalam solar yang ditambahkan sebanyak 1 g menunjukkan kapasitas sorpsi (q) zeolit malang (0,58—0,60) lebih besar daripada zeolit lampung (0,12) yang sejalan dengan penurunan sulfur (η) zeolit malang (7,17%) lebih besar daripada zeolit lampung (1,48%). Perlakuan penambahan logam Ni ke dalam zeolit meningkatkan kapasitas adsorpsi pada penurunan sulfur dalam solar. Peningkatan kapasitas sorpsi tertinggi pada penambahan sebanyak 0.5 g Ni-zeolit Malang yaitu sebesar 1.72.

Kata Kunci : Desulfurisasi, Sulfur, Zeolit Alam dari Malang dan Lampung

ABSTRACT

THE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL USING NATURAL ZEOLITE ADSORBENT. Common way has been done to reduce sulfur in fuels is by conventional techniques of hydro desulphurization (HDS), which needs high investment to reduce sulfur bounded as aromatic organosulphur. The alternative technologies of sulfur reduction is using a zeolite adsorbent are promising due to ambient operating condition and simple technology. The experiment of sulfur reduction conducted by batch with temperatures around 25°C and contact time around 2 hours with stirring magnetic stirrer speed 100 RPM and addition some of weight zeolites into 100 mL of diesel fuels. Application of natural zeolite Lampung and Malang in experiment of sulfur reduction at diesel fuel with addition 1 g showed that sorption capacity (q) of zeolite Malang (0,58-0,60) larger than Zeolite Lampung (7,17) which is equally to sulfur reduction (η) of zeolite Malang (i.e. 7,17) in which larger than that of zeolite lampung (i.e. 1,48%). The desulphurization treatment using Ni metal ion addition into zeolite shown the increasing of sorption capacity of Ni-Zeolite toward the decreasing of sulphur in diesel fuels. The highest improvement capacity of sorption occurred on zeolite Malang with addition 0.5 g Ni-zeolite that is 1.72.

Keywords: desulfurization, sulfur, Natural Zeolite from Malang and Lampung

PENDAHULUAN

Keberadaan komponen sulfur dalam bahan bakar merupakan masalah lingkungan yang cukup serius, dimana pembakaran bahan bakar yang mengandung komponen sulfur akan menghasilkan gas SO₂. Komponen sulfur dalam bahan bakar juga merupakan racun bagi katalis yang digunakan pada kendaraan bermotor [2,6,9].

Kecenderungan kualitas bahan bakar solar di dunia Internasional bergerak kearah *low sulfur diesel fuel* atau bahkan penghapusan sama sekali kandungan sulfur dalam minyak Solar. Kandungan maksimum sulfur yang

ditetapkan dalam spesifikasi minyak solar Indonesia ialah 0,35 % m/m (3500 ppm) hal ini masih jauh sekali dari yang ditetapkan oleh World Wide Fuel Charter (WWFC) kategori II; 0.03% m/m (300ppm) dan kategori III; 0.003 %m/m (30 ppm).

Teknik *hydrodesulfurisation* (HDS) sangat efektif untuk menghilangkan tiol, sulfida, dan disulfida^[1], akan tetapi kurang efektif untuk mereduksi sulfur yang terikat sebagai organosulfur aromatik, seperti tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen, dan turunannya. Selain itu, teknik ini cukup sulit dan membutuhkan investasi teknologi yang cukup tinggi yaitu membutuhkan reaktor katalitik

yang dioperasikan pada kondisi tekanan dan temperatur tinggi^[9].

Beberapa penelitian terkait pengurangan sulfur telah dilakukan dalam BBM baik menggunakan *carbon aerogel*^[7], zeolit sintetis tanpa modifikasi^[5], dan yang dimodifikasi logam Cu, Ag^[4,8,9], alumina nano kristalin yang diimpregnasi dengan logam^[2], serat carbon aktif^[6], ekstraksi dengan solvent dan clay, serta dengan membran^[3], akan tetapi penggunaan zeolit alam sebagai adsorben masih belum dilakukan dimana zeolit alam ini banyak terdapat di Indonesia seperti di Lampung dan Malang.

Paper ini ditulis untuk melaporkan hasil penelitian kami yang menggunakan zeolit alam yang dimodifikasi dengan penambahan logam Ni dalam desulfurisasi bahan bakar minyak dalam hal ini adalah solar pada kondisi ambien.

METODE PENELITIAN

Persiapan Sampel

Zeolit alam yang ada dihaluskan dengan ukuran 275 mesh kemudian yang lolos saringan dilakukan pencucian dengan air sambil diaduk, kemudian disaring dengan kertas saring dengan bantuan pompa vakum. Zeolit yang telah disaring dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110 °C.

Selain dibersihkan dengan air, zeolit juga dibersihkan dengan melarutkan zeolit ke dalam larutan asam klorida (HCl) 0.5 N, sambil diaduk dengan magnetic stirrer selama 1 jam dan dibiarkan mengendap dan kemudian disaring dengan kertas saring. Hasil saringan berupa zeolit, dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110 °C.

Bahan Bakar

Sampel solar yang digunakan didapat dari Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) Seskoal, Cipulir, Jakarta. Total sulfur dalam solar dilaporkan 810 ppm.

Karakterisasi Adsorben

Pola X-Ray Difraksi (XRD) untuk adsorben zeolit dilakukan pada 2θ dengan rentang 3-80° menggunakan alat merek PANalytical tipe PW 3040/60. Penentuan luas permukaan dan volume pori dari sampel diukur secara

adsorpsi fisik N₂ cair dengan menggunakan alat INOVA 1200.

Test Adsorpsi

Pengujian adsorpsi dilakukan pada kondisi ambien dengan sistem batch dan disertai dengan pengadukan. Sebanyak 0.5, 1.0 dan 1.5 gram zeolit dimasukkan ke dalam masing-masing erlenmeyer yang berisi 100 mL solar. Kemudian campuran tersebut diaduk menggunakan magnetik stirrer dengan kecepatan putaran 100 RPM selama 2 jam. Setelah pengadukan campuran tersebut disaring dan filtratnya dilakukan pengujian kandungan sulfur dengan menggunakan metode *Sulfur Lamp*, ASTM D 1266-Mod.

Kapasitas adsorpsi (q) dan pengurangan sulfur (η , %), dihitung dengan menggunakan persamaan berikut :

$$q = \frac{V \times (C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \left[\frac{C_o - C_e}{C_o} \right] \times 100 \quad (2)$$

dimana V adalah volume dari larutan, C_o adalah konsentrasi awal larutan, C_e adalah konsentrasi larutan setelah perlakuan, dan m adalah berat adsorben dalam gram.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi struktur, komposisi, dan karakterisasi zeolit

Jenis struktur kristal zeolit alam lampung (ZAL) dan malang (ZAM) diidentifikasi dengan menggunakan XRD secara kualitatif. Analisa *scanning* sinar X dilakukan pada sudut 2θ antara 5° sampai 60°. Identifikasi zeolit didasarkan pada kemiripan pola difraksi dengan metode Hanawalt. Difraktogram yang diperoleh dibandingkan dengan difraktogram standar. Difraktogram XRD akan memberikan data d , 2θ, dan intensitas.

Pemurnian zeolit dengan aktivitas asam, pertukaran ion dan pemanasan tidak merusak struktur zeolit. Hal ini terlihat dengan membandingkan besarnya sudut kristal (2θ) dan jarak antar kisi (d) yang diperoleh dari difraktogram XRD, yang terlihat tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara harga-harga tersebut.

Nilai d untuk ZAL menunjukkan adanya klinoptilolit, sedangkan dari difraktogram ZAL perlakuan Ni (ZALNi) diperoleh 3 *peak* terkuat pertama dan ketiga termasuk klinoptilolit, sedangkan *peak* kedua diindikasikan adanya NiO yang terikat dengan matriks zeolit setelah pertukaran ion. Hal ini dapat dibandingkan dengan *peak* standar NiO. Sementara ZAM sedikit mengandung klinoptilolit, cukup banyak mengandung material lain yaitu quartz dan plagioclase, sedangkan ZAM perlakuan Ni (ZAMNi) juga mengindikasikan adanya NiO yang terikat dengan matriks zeolit setelah pertukaran ion.

Analisa luas permukaan dilakukan dengan metode BET untuk zeolit ZAL dan ZAM dengan data seperti pada Tabel 1.

Tabel 1 menunjukkan bahwa luas permukaan ZAL lebih besar dari pada ZALNi, serta lebih besar dari pada ZAM dan ZAMNi. Sementara total pori menunjukkan kecenderungan sebaliknya, yaitu ZAM lebih besar dari pada ZAMNi, ZAL dan ZALNi.

Uji Adsorpsi

Uji adsorpsi ini dilakukan secara batch dengan suhu sekitar 25°C dan waktu kontak sekitar 2 jam dengan pengocokan dengan stirrer magnetik berkecepatan 100 RPM.

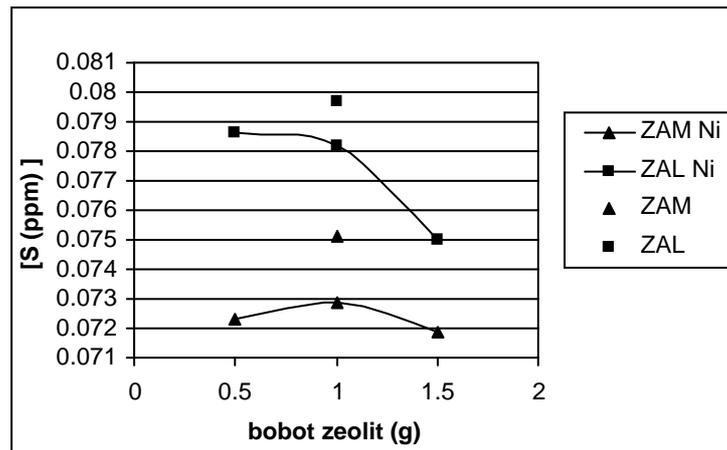
Hasil yang didapat seperti terlihat dalam Gambar 1.

Gambar 1 memperlihatkan adanya penurunan kandungan sulfur dalam solar setelah mengalami adsorpsi dengan zeolit. Konsentrasi sulfur dalam solar awal adalah sebesar 0.0810 ppm. ZAM menunjukkan tingkat penurunan yang lebih jauh daripada ZAL yaitu sampai konsentrasi sulfur dalam solar sebesar 0.0751 ppm dengan ZAM dan 0.0797 ppm dengan ZAL. Karakterisasi zeolit menunjukkan ZAM memiliki total pori yang lebih tinggi daripada ZAL, hal ini dapat mempengaruhi kemampuan daya adsorb ZAM tersebut sementara luas permukaan lebih besar pada ZAL akan mempengaruhi kemampuan kerja zeolit sebagai katalis.

Perlakuan dengan penambahan ion aktif berupa Ni pada zeolit juga dapat meningkatkan daya serap sulfur sehingga dapat dipisahkan dari solar. Penurunan ini terlihat pada Gambar 1, kemampuan adsorpsi sulfur semakin meningkat yang ditunjukkan dengan *trend* kurva yang menurun dibandingkan dengan zeolit tanpa perlakuan, baik pada ZAL maupun pada ZAM. Dengan penambahan bobot zeolit yang sama, kadar sulfur dalam solar dengan ZAMNi turun menjadi 0.0729 ppm S dan dengan ZALNi turun menjadi 0.0782 ppm S.

Tabel 1. Data Luas Permukaan dan Total Pori

Zeolit	Luas Permukaan (m ² /g)	Total Pori (radius <948.6 Å) (cc/g)
ZAL	48.64	1.173 .10 ⁻¹
ZALNi	46.08	1.179 .10 ⁻¹
ZAM	7.63	2.773 .10 ⁻¹
ZAMNi	5.17	2.172 .10 ⁻¹



Gambar 1. Konsentrasi Sulfur dalam Solar setelah Perlakuan dengan Zeolit

Dengan memasukkan data penyerapan ke persamaan 1 dan 2 maka diperoleh nilai q dan η seperti yang tercantum dalam Tabel 2 berikut. Berdasarkan data di atas, ZAM memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan ZAL, yaitu 0.58 untuk ZAM dan 0.12 untuk ZAL. Hal ini sejalan dengan pengurangan sulfur yang lebih besar pada ZAM (7.17 %) sementara ZAL hanya 1.48 %. Kapasitas adsorpsi tertinggi terjadi pada adsorpsi sulfur dengan ZAMNi yang ditambahkan hanya sebanyak 0.5 g, yaitu dengan nilai q sebesar 1.72. Hal ini terjadi karena pori-pori zeolit pada komposisi ini dapat mengadsorb sulfur di dalam solar lebih efektif dibandingkan dengan penambahan komposisi zeolit yang lebih banyak. Gejala ini juga ditunjukkan pada ZALNi, dengan komposisi yang lebih kecil kapasitas adsorpsi sulfur semakin besar.

Tabel 2. Nilai Kapasitas Adsorpsi (q) dan Pengurangan Sulfur (η , %)

	CE	q	η
ZAL 1	0.0797	0.12	1.48
ZAL Ni 0.5	0.0786	0.46	2.84
ZAL Ni 1	0.0782	0.27	3.34
ZAL Ni 1.5	0.0750	0.39	7.29
ZAM 1	0.0751	0.58	7.17
ZAM Ni 0.5	0.0723	1.72	10.63
ZAM Ni 1	0.0729	0.80	9.89
ZAM Ni 1.5	0.0719	0.60	11.12

Hubungan antara kapasitas adsorpsi dan pengurangan sulfur menunjukkan semakin tinggi bobot zeolit kapasitas adsorpsi agak menurun, akan tetapi pengurangan sulfur meningkat.

Laju pengurangan sulfur agak berbeda antara ZALNi dan ZAMNi. Pada ZALNi, penambahan komposisi zeolit sebanyak 2 kali (dari 0.5 g menjadi 1 g) meningkatkan laju penurunan sulfur 1.5 kalinya, yaitu dari 2.84 % menjadi 3.34 %. Dan penambahan komposisi ZALNi sebanyak 3 kali (0.5 g menjadi 1.5 g) meningkatkan laju penurunan sulfur hingga 2.5 kalinya, yaitu dari 2.84 % menjadi 7.29 %. Sementara pada ZAMNi, penambahan bobot zeolit ke dalam sistem batch tidak meningkatkan laju penurunan sulfur di dalam solar secara signifikan seperti halnya pada ZALNi, karena dengan penambahan bobot ZAMNi 0.5 g ke dalam sistem batch telah memiliki kapasitas adsorpsi yang cukup besar.

KESIMPULAN

Pemakaian zeolit alam lampung dan zeolit malang pada percobaan pengurangan sulfur dalam solar yang ditambahkan sebanyak 1 g menunjukkan kapasitas adsorpsi (q) zeolit malang sebesar 0,58 dengan ratio penurunan S (η) sebesar 7,17%. Nilai itu (7,17) lebih besar daripada nilai penurunan S oleh zeolit lampung (yaitu 1,48%). Perlakuan penambahan logam Ni ke dalam zeolit meningkatkan kapasitas adsorpsi pada penurunan sulfur dalam solar.

DAFTAR PUSTAKA

1. Babich IV. Moulijn. 2003. "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: a review". Fuel 82. p.607-631.

2. Jeevanandam P. Kabunde KJ. Tetzler SH. 2005. "Adsorption of Thiophenes out of Hydrocarbons Using Metal Impregnated Nanocrystalline Aluminium Oxide". *Microporous and Mesoporous Materials* 79. p.101-110.
3. M.Lesemann; Lloyd S. White and D.L.Farmer.. 2002. "Sulfur Reduction of Gasoline With Novel Membrane Technology". Unpublished Paper.
4. Maldonado AJH. Yang RT. 2003. "Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π Complexation with Cu(I) – Y and AG – Y Zeolites". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. p. 123-129.
5. Salem ABSH. 1994. "Naphta Desulfurization by Adsorption". *Ind. Eng. Chem. Res.* 33. p. 336-340.
6. Sano. Y. *et al.* 2005. "Two-step Adsorption Process for Deep Desulfurization of Diesel Fuel". *Fuel* 84. p. 903-910.
7. Shaker H. and Can. E..2003. "Removal of Benzothiophene from Model Diesel by Adsorption on Carbon Aerogel for Fuel Cell Applications". *Ind. Eng. Chem. Res* 42. p. 6933-6937.
8. Velu S. Ma X. Song C. 2003. "Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Juel over Zeolite-based Adsorbents". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. p. 5293-5304.
9. Yang RT. Maldonado AJH. Yang FH. 2003. "Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions". *Science.* P.79-81.

PEMBUATAN FOTOKATALIS TiO_2 -ZEOLIT ALAM ASAL TASIKMALAYA UNTUK FOTODEGRADASI METHYLENE BLUE

Arfan Sani A*, Atiek Rostika N, Diana Rakhmawaty**

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Padjadjaran, Bandung, Indonesia

e-mail: * arfan_kimia_unpad@yahoo.com

** diana.rahmawati@unpad.ac.id

ABSTRAK

Fotokatalisis merupakan suatu proses terjadinya reaksi suatu materi terhadap materi lainnya yang dibantu oleh energi dari penyinaran sinar ultraviolet dan katalis padat. Penelitian yang dilakukan yaitu membuat katalis berdasarkan variasi konsentrasi yang berasal dari zeolit alam asal Cikalong Tasikmalaya yang ditambahkan dengan TiO_2 . Uji aktivitas fotokatalis dilakukan terhadap methylene blue. Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh fotokatalis yang baru yaitu zeolit alam yang dimodifikasi dengan TiO_2 yang diharapkan mempunyai kereaktifan yang tinggi sehingga dapat dimanfaatkan dalam pengolahan limbah cair. Tahapan yang dilakukan yaitu aktivasi zeolit alam, kemudian pembuatan fotokatalis dari TiO_2 dan zeolit alam, lalu pengeringan di oven dan kalsinasi pada 500°C . Pada difraktogram TiO_2 -zeolit (20%) terdapat puncak TiO_2 yaitu di sekitar daerah 2θ sebesar $25,3^\circ$, hal ini menandakan bahwa TiO_2 telah terpilarkan di sekitar zeolit alam. TiO_2 -zeolit (20%) setelah dianalisis dengan SEM menunjukkan bahwa logam aktif TiO_2 sudah terpilarkan di sekitar permukaan zeolit. Analisis absorpsi gas (GSA) dengan metode BET menunjukkan kenaikan luas permukaan yaitu $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$ untuk zeolit dan $19,4 \text{ m}^2/\text{g}$ untuk TiO_2 -zeolit (20%). Pendegradasian terbaik methylene blue ditunjukkan oleh TiO_2 -zeolit (20%) dengan nilai 82,5 % setelah diiradiasi dengan ultraviolet selama 80 menit dan diukur dengan spektrofotometer uv-tampak.

Kata kunci: Zeolit alam, TiO_2 , fotokatalis, fotodegradasi, methylene blue

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC PRODUCTION OF TiO_2 -NATURAL ZEOLITE FROM TASIKMALAYA FOR PHOTODEGRADATION OF METHYLENE BLUE. Photocatalyst is reaction process of one materials to another materials which aided by energy from ultraviolet radiation and solid catalyst. The study conducted by making a catalyst based on variation concentrates from natural zeolite Cikalong-Tasikmalaya with addition of TiO_2 . The test of photocatalytic activity was conducted on methylene blue. The purpose this study to obtain a new photocatalytic is modified of natural zeolite with TiO_2 which expected had a high reactivity so able to used on waste fluid processing. The step was conducted were activated natural zeolite, than making of photocatalytic from TiO_2 and natural zeolite, and the last is drying on the oven and calcination at 500°C . In the diffraction pattern of TiO_2 -zeolit (20%) there was a peak of TiO_2 around of 2θ about $25,3^\circ$, it is indicated that TiO_2 was surroundings on natural zeolite. TiO_2 -zeolit (20%) which was analyzed with SEM showed that active metal of TiO_2 has been surroundings on surface of zeolite. Analysis of gas absorption (GSA) with BET methods showed an increase wide of $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$ for zeolite and $19,4 \text{ m}^2/\text{g}$ for TiO_2 -zeolit (20%). Best degradation of methylene blue was indicated by TiO_2 -zeolit (20%) with the value of 82,5% after the radiation with ultraviolet for 80 minutes and measured by visible UV spectrophotometer.

Keywords: natural zeolite, TiO_2 , photocatalyst, photodegradation, methylene blue

PENDAHULUAN

Dewasa ini, pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh zat pewarna telah memprihatinkan sehingga diperlukan penanganan yang serius untuk mengatasi masalah tersebut. Upaya penanganan secara konvensional seperti secara adsorpsi menggunakan karbon aktif atau zeolit telah banyak dilakukan, namun hasilnya sering kurang efektif (Sumerta, dkk, 2002). Beberapa metode modern seperti metode biodegradasi, klorinasi, dan ozonisasi telah

dikembangkan (Gunlazuardi, 2000). Metode ini, memang memberikan hasil yang cukup memuaskan tetapi membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal sehingga kurang efektif diterapkan di Indonesia. Di antara metode modern penanggulangan limbah cair, metode fotodegradasi merupakan metode yang relatif murah serta mudah untuk diterapkan (Hofmann *et al*, 1995). Fotodegradasi yang akan dilakukan menggunakan suatu fotokatalis TiO_2 -Zeolit alam dengan pemberian ultraviolet pada sampel uji.

Keberadaan zeolit alam di Indonesia amat melimpah, hanya saja pemanfaatan yang dilakukan terhadap mineral ini belum maksimal hanya sebatas sifatnya sebagai adsorben dan penukar ion. Penelitian yang dilakukan berupaya untuk memanfaatkan sifat lain yang terdapat pada zeolit alam yaitu sifatnya sebagai katalis. Fotokatalis TiO_2 -zeolit alam yang dibuat berusaha memanfaatkan sifat adsorben dan katalis pada zeolit alam dan sifat fotokatalis pada semikonduktor TiO_2 sehingga dapat digunakan dalam pengolahan limbah cair nantinya.

Penelitian yang dikerjakan yaitu pembuatan fotokatalis TiO_2 yang dimodifikasi pada material pendukung (*support*) dalam hal ini adalah zeolit alam asal Tasikmalaya. Fotokatalis yang dibuat akan dibandingkan reaktivitas fotokatalisisnya dengan TiO_2 standar (P-25, Degussa). Setelah dibuat fotokatalis TiO_2 yang *disupport* pada zeolit alam dengan variasi berat TiO_2 , maka akan diuji reaktivitas fotokatalisisnya dengan reaksi degradasi untuk mengurangi zat warna yang ada pada limbah cair. Dari sekian banyak bahan pencemar yang ada, maka dalam penelitian ini digunakan zat warna *methylene blue* yang mudah dan murah didapat. Senyawa ini juga merupakan zat warna yang cukup berbahaya (Sumerta, dkk., 2002).

TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit

Indonesia merupakan negara dengan sumber daya alam mineral yang melimpah, dimana salah satunya adalah zeolit. Namun sayangnya mineral zeolit tersebut belum dimanfaatkan secara optimal. Nama zeolit berasal dari dua kata dalam bahasa Yunani, yaitu *zeo* (mendidih) dan *lithos* (batu). Nama ini menggambarkan perilaku mineral yang dengan cepat melepaskan air bila dipanaskan sehingga kelihatan seolah-olah mendidih, seperti pengamatan Cronstedt, ahli mineral Swedia, terhadap mineral *stilbite* yang ditemukannya pada tahun 1756 (Barrer, 1982).

Selama 200 tahun setelah penemuannya oleh Cronstedt, zeolit hanya merupakan batuan yang disimpan di museum-museum, tanpa banyak dilakukan penelitian untuk menyingkap keajaibannya, walaupun sekitar 50 jenis dari zeolit telah diketahui (Toth, 1987). Di Indonesia sendiri zeolit sudah lama

ditemukan tetapi kegunaannya belum dikenal secara rinci. Baru pada tahun 1960 zeolit mulai diperhatikan dan dimanfaatkan oleh para ahli ke arah pemakaian yang ekonomis (Darsoprayitno, 1990).

Zeolit adalah kristal aluminosilikat terhidratasi dari logam alkali dan alkali tanah dengan struktur kristal tiga dimensi. Karakterisasi lainnya adalah kemampuannya untuk menangkap dan menghilangkan air secara bolak-balik dan untuk menukarkan beberapa unsur tertentu tanpa merubah strukturnya secara nyata (Mumpton, 1999).

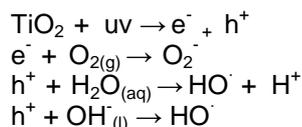
Dalam bidang industri, zeolit dimanfaatkan sebagai penukar ion, bahan pengisi dalam detergen, katalis industri pertanian dan peternakan, dan adsorben. Dalam bidang teknologi pengolahan lingkungan, zeolit telah dikenal luas sebagai bahan adsorben yang handal (Corrent et al., 1999). Selain dikenal sebagai negara kaya sumber alam, Indonesia juga dikenal dengan perindustrian tekstilnya. Industri tekstil Indonesia termasuk penyumbang devisa yang penting selain pariwisata dan minyak bumi, namun kemajuan dalam bidang industri ini tidak diiringi dengan kesadaran yang memadai dalam pengelolaan lingkungan sebagai dampak kemajuan industri tersebut. Industri tekstil merupakan kontributor penting dalam pencemaran lingkungan, khususnya lingkungan perairan karena limbah yang dihasilkan walaupun limbah yang keluar umumnya tidak lagi berwarna namun masih tetap berbahaya untuk lingkungan (Fatimah, dkk., 2006).

Fotokatalis

Fotokatalisis adalah proses terjadinya reaksi suatu materi terhadap materi lainnya yang dibantu oleh energi dari penyinaran ultraviolet dan katalis padat (Setyawan, 2003). Fotokatalisis pertama kali ditemukan oleh Renz pada tahun 1921, yaitu pada permukaan semikonduktor metal-oksida. Popularitas fotokatalis ini meningkat sejak dipublikasikan oleh Akira Fujishima di majalah Nature pada tahun 1972. Ia melaporkan pemecahan air menjadi oksigen dan hidrogen menggunakan kristal tunggal TiO_2 dengan input sinar uv berenergi rendah.

Ketika TiO_2 terkena cahaya ($\lambda < 385$ nm) akan menghasilkan elektron (e^-) dan lubang positif (h^+), yang dapat menginisiasi reaksi kimia di permukaannya. Elektron kemudian berinteraksi dengan oksigen menghasilkan

O^{2-} sementara h^+ berinteraksi dengan air menghasilkan radikal hidroksil.



Daya oksidasi kuat spesi kimia tersebut terbukti dapat menghancurkan polutan dan mikroorganisme. Penelitian menggunakan fotokatalisis ini melalui beberapa tahap yaitu preparasi, tahap pengaktivasian zeolit, karakterisasi, dan fotokatalisis.

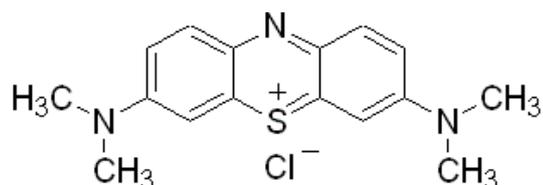
Fotodegradasi

Limbah zat warna yang dihasilkan dari industri tekstil umumnya merupakan senyawa organik *non-biodegradable*, yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan terutama lingkungan perairan. Jenis bahan pewarna yang digunakan di dalam industri tekstil dewasa ini sangat beraneka ragam, dan biasanya tidak terdiri atas satu jenis zat warna, oleh karena itu penanganan limbah tekstil menjadi sangat rumit dan memerlukan beberapa langkah sampai limbah tersebut benar-benar aman untuk dilepas ke lingkungan perairan. Saat ini, berbagai teknik atau metode penanggulangan limbah tekstil telah dikembangkan, diantaranya adalah metode adsorpsi. Namun metode ini ternyata kurang begitu efektif karena zat warna tekstil yang diadsorpsi tersebut masih terakumulasi di dalam adsorben yang pada suatu saat nanti akan menimbulkan persoalan baru. Sebagai alternatif, dikembangkan metode fotodegradasi dengan menggunakan bahan fotokatalis dan iradiasi ultraviolet yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi celah fotokatalis tersebut. Dengan metode fotodegradasi ini, zat warna akan diurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan lebih aman untuk lingkungan (Corrent et al., 1999)

Dalam penelitian ini akan dipaparkan penggunaan metode fotodegradasi untuk mendegradasi zat warna *methylene blue* dengan menggunakan bahan baku zeolit alam dan TiO_2 . Zat warna ini dipilih karena dipandang mewakili zat warna industri tekstil. Fotodegradasi terkatalisis TiO_2 dengan metode dispersi padat-padat (DPP) sebenarnya telah banyak dilakukan, dan menunjukkan hasil yang cukup efektif, namun metode DPP memiliki kelemahan, yaitu TiO_2 kurang terikat kuat pada matriks. TiO_2 -zeolit yang terbentuk akan digunakan untuk

mendegradasi zat warna *Methylene Blue* secara fotokatalisis dengan bantuan ultraviolet.

Methylene Blue merupakan senyawa aromatik heterosiklik dengan rumus molekul $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Senyawa ini memiliki banyak kegunaan baik dalam bidang kimia atau biologi. Pada suhu ruangan, senyawa ini berada dalam bentuk padatan yaitu serbuk hijau gelap dan apabila dilarutkan di dalam pelarut air maka akan menghasilkan larutan berwarna biru (Anonymous, 2009).



Gambar 1. Struktur zat *methylene blue* (Anonymous, 2009)

METODE PENELITIAN

Penyiapan Bahan Baku

Pada penelitian ini digunakan metode eksperimen di laboratorium yang meliputi tahapan pembuatan sampel fotokatalis dan analisis fotokatalis yang sudah terbentuk. Selanjutnya sampel fotokatalis yang terbentuk dilakukan pengujian aktivitas fotokatalitiknya dengan melakukan reaksi fotodegradasi zat warna.

Aktivasi Zeolit Alam Cikalong dengan Asam Klorida

Ditimbang sampel zeolit asal Cikalong 100 g lalu digerus dan diayak menggunakan pengayak 300 *mesh* setelah itu dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL dan ditambahkan larutan asam klorida (HCl) 1 M sebanyak 200 mL. Campuran tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 180 menit, kemudian dibilas dengan *aquadest* hingga pH netral setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu $250^{\circ}C$ selama 180 menit. Proses pengaktivasian dilakukan secara berulang-ulang sebanyak tiga kali prosedur. Hasil yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan (*X-Ray Diffraction* (XRD), GSA dengan metode BET, dan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Pembuatan Fotokatalis TiO₂-Zeolit

Fotokatalis TiO₂-zeolit dibuat dengan pilarisasi titan dioksida terhadap zeolit Cikalong dengan variasi konsentrasi yaitu 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, dan 50% (b/b) dengan jumlah total masing-masing fotokatalis TiO₂-zeolit sebesar 2 gram. Prosedur yang dilakukan yaitu dengan cara mencampurkan zeolit Cikalong yang telah diaktivasi dengan titan dioksida (TiO₂) asal Degussa dan etanol absolut (C₂H₅OH p.a). Perbandingan etanol absolut (C₂H₅OH p.a) yang digunakan yaitu 1:1 dengan jumlah titan dioksida (TiO₂). Setelah itu, campuran ketiga bahan tersebut diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama ± 5 jam. Fotokatalis yang terbentuk dipisahkan dengan penyaring kertas *Whatman* 41. TiO₂-zeolit yang dibuat dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama ± 5 jam untuk membersihkan pori-pori dari parikel TiO₂ yang tidak terikat dengan baik pada permukaan zeolit. Setelah kering kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama ± 5 jam.

Pembuatan Sampel Uji *Methylene Blue* 0,0001 M

Hal pertama yang dilakukan yaitu membuat larutan stok *methylene blue* 0,001 M, yaitu dengan mencampurkan 0,0319 g padatan *methylene blue* dengan *aquadest* hingga 100 mL pada labu ukur 100 mL. Selanjutnya untuk membuat larutan uji *methylene blue* 0,0001 M dilakukan dengan cara pengenceran menggunakan gelas kimia. Sebanyak 10 mL *methylene blue* 0,001 M dipipet dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL lalu ditambahkan *aquades* hingga 100 mL.

Uji Aktivitas Fotokatalis Menggunakan *Methylene Blue* 0,0001 M

Fotodegradasi zat warna dilakukan dengan mengambil 25 mL *methylene blue* 0,0001 M kemudian ditambahkan 25 mg fotokatalis, dan diiradiasi oleh lampu ultraviolet selama ± 80 menit, setelah fotokatalisis telah selesai filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer uv-tampak. Uji aktivitas fotokatalis dilakukan terhadap semua konsentrasi dari fotokatalis TiO₂-zeolit yang dibentuk dan sebagai pembanding, prosedur yang sama dilakukan terhadap zeolit Cikalong saja dan TiO₂ saja.

Analisis Sampel

Karakterisasi Zeolit Cikalong

Pada penelitian ini telah didapatkan data fisika ataupun kimia dari zeolit asal Cikalong. Data-data tersebut didapatkan dari Pusat Sumber Daya Geologi yang dilakukan oleh kelompok kerja mineral Herry Rodiana Eddy pada tahun 2007.

Analisis Luas permukaan, SEM, dan XRD

Pada penelitian ini sampel yang diuji hanya zeolit Cikalong teraktivasi dan fotokatalis TiO₂-zeolit yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik terbaik. Analisis sampel dilakukan di Laboratorium OIK, FMIPA, Unpad, dan P3GL, Djunjunan, Bandung.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Zeolit Cikalong asal Tasikmalaya merupakan zeolit yang pada umumnya mengandung 52% mordenit (Na₈(Al₈Si₄₀O₉₆).24H₂O) dan 27% klipnoptilotit ((Na₄K₄)(Al₈Si₄₀O₉₆).24H₂O) (Suardi & Dyah, 1995).

Berdasarkan data yang terdapat di Pusat Sumber Daya Geologi pada tahun 2007 diketahui bahwa keterdapatannya sumber daya zeolit Cikalong sekitar 2.766.160 ton. Pada Tabel 1 dikemukakan komposisi kimia dari zeolit Cikalong yang dipublikasikan oleh tim kerja mineral di Pusat Sumber Daya Geologi.

Preparasi Bahan Baku

Sampel zeolit Cikalong dihaluskan dan diayak hingga 325 *mesh*.

Tabel 1. Komposisi kimia zeolit asal Cikalong

Komposisi kimia zeolit Cikalong	Persentase / %
SiO ₂	67,18 – 69,77
Al ₂ O ₃	10,93 – 11,69
MgO	0,40 – 1,02
Na ₂ O	1,36 – 2,68
K ₂ O	1,05 – 1,86
CaO	2,10 – 3,21
Fe ₂ O ₃	0,96 – 1,46
H ₂ O	4,17 – 5,77
Hilang Dibakar	10,02 – 13,86

Aktivasi Zeolit Alam Asal Cikalong

Pada penelitian ini metode pengaktifan dilakukan dengan cara kimia yaitu menggunakan asam klorida 1 M. Penggunaan asam klorida 1 M ini diharapkan dapat mengeluarkan senyawa organik yang menutupi pori-pori zeolit (Setyawan, 2002).

Fotokatalis TiO₂-Zeolit

Dalam penelitian ini dibuat 8 variasi konsentrasi fotokatalis TiO₂-Zeolit yaitu 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, dan 50%. Fotokatalis TiO₂-zeolit dibuat dengan menggunakan metode dispersi padat-padat. Penggunaan TiO₂ jenis anatase dilakukan karena kristal TiO₂ dalam bentuk anatase mempunyai stabilitas lebih baik daripada kristal TiO₂ jenis lainnya baik terhadap asam maupun terhadap suhu. Pelarut etanol p.a digunakan sebagai perantara agar kristal TiO₂ dapat masuk ke dalam internal pori dari zeolit disamping itu etanol p.a juga berguna untuk menyerap pengotor-pengotor polar seperti air yang mungkin masih terkandung di dalam zeolit ataupun TiO₂.

Analisis Sampel

Analisis Luas Permukaan Spesifik dengan Metode BET

Modifikasi zeolit alam menjadi zeolit alam terpilarisasi logam aktif TiO₂ akan

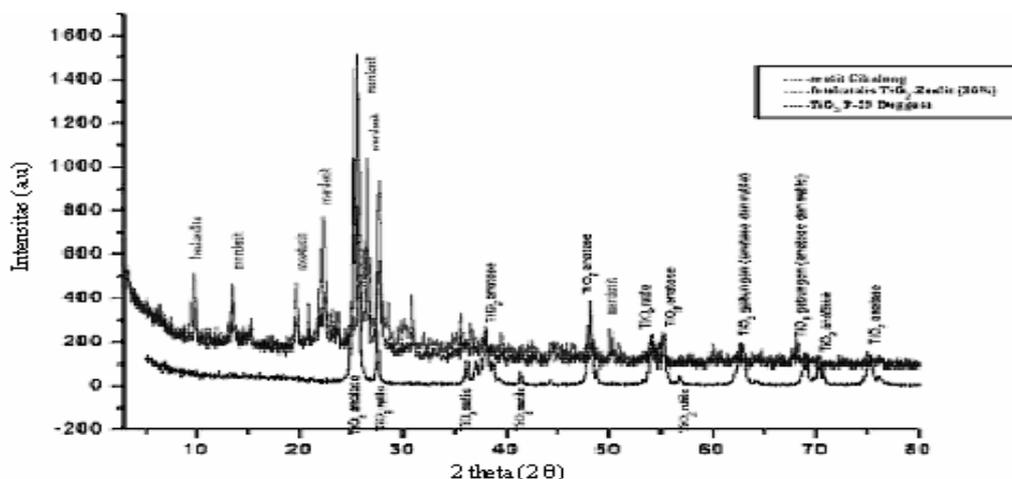
meningkatkan luas permukaan spesifik dari katalis. Pada penelitian ini peningkatan luas permukaan spesifik terjadi sebesar 281,3%. Itu artinya telah terjadi peningkatan luas permukaan hingga hampir 3 kali lipat dari luas permukaan awal (zeolit). Peningkatan ini lebih disebabkan karena terjadinya pembukaan pori zeolit alam.

Analisis Sampel dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Zeolit Cikalong yang dikarakterisasi menunjukkan sebagian besar merupakan jenis mordenit hal ini berkesinambungan dengan apa yang diungkapkan oleh Suwardi dan Dyah. Pada pola difraksi zeolit Cikalong terdapat puncak pada $2\theta = 22,3^\circ$ dan $2\theta = 25,6^\circ$ yang merupakan daerah karakterisasi mineral mordenit alam dengan intensitas yang cukup berarti. Dugaan ini didukung oleh analisis yang dilakukan oleh program *X'Pert High Score*.

Tabel 2. Perbandingan luas permukaan spesifik zeolit teraktivasi dan fotokatalis TiO₂-zeolit (20%)

Jenis sampel	Luas permukaan spesifik (m ² /g)
zeolit alam teraktivasi	7,035
TiO ₂ -zeolit (20%)	19,788



Gambar 2. Pola difraksi dari zeolit Cikalong, fotokatalis TiO₂-zeolit (20%), dan standar TiO₂ P-25 Degussa

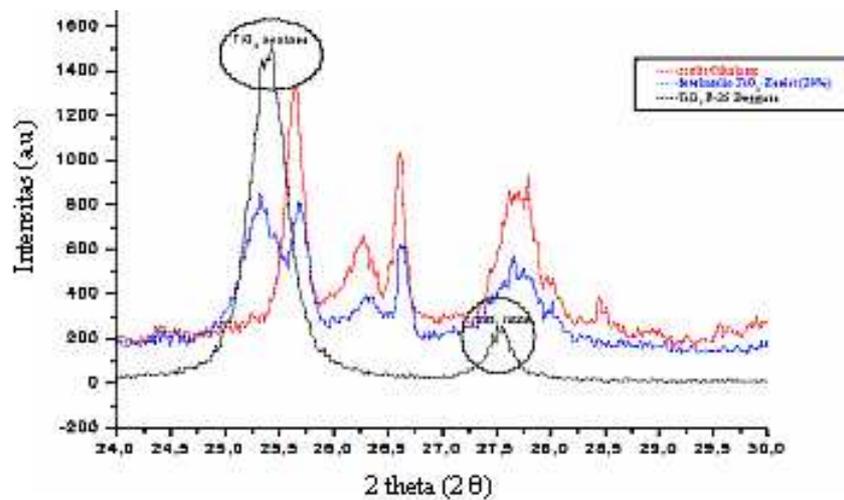
Untuk memperjelas masuknya kristal TiO_2 ke dalam zeolit pada fotokatalis maka kita persempit skalanya dengan menggunakan program *Origin 6.0*. Berdasarkan Gambar 2 terdapat puncak baru pada fotokatalis TiO_2 -zeolit (20%) yaitu puncak yang menunjukkan 2θ khas kristal TiO_2 jenis anatase.

Analisis sampel dengan Scanning Electron Microscope (SEM)

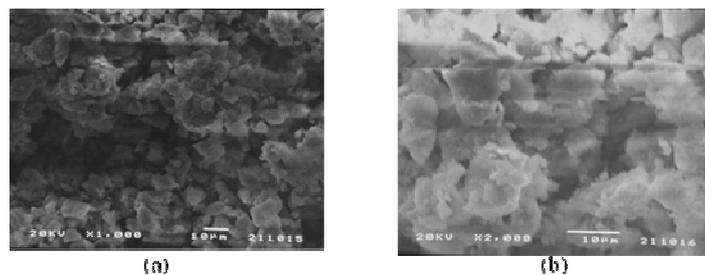
Pada penelitian ini sampel yang dikarakterisasi hanya sampel zeolit Cikalong

teraktivasi dan fotokatalis yang menunjukkan aktivitas terbaik dalam mendegradasi *methylene blue* yaitu fotokatalis TiO_2 -zeolit (20%).

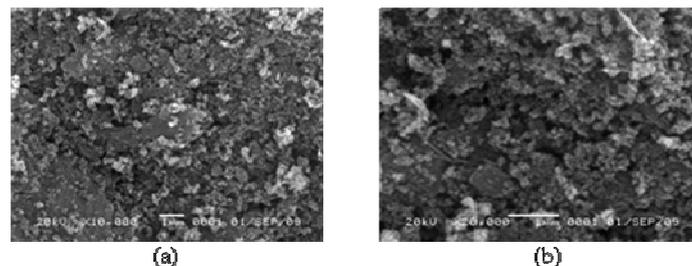
Gambar 4 menunjukkan morfologi dari zeolit Cikalong sedangkan Gambar 5 merupakan morfologi dari fotokatalis TiO_2 -zeolit (20%). Berdasarkan data tersebut diketahui bahwa logam TiO_2 sudah terdistribusi di daerah eksternal zeolit.



Gambar 3. Pola difraksi dari zeolit Cikalong, fotokatalis TiO_2 -zeolit (20%), dan standar TiO_2 P-25 Degussa setelah dipersempit skala pada $2\theta = 24^\circ$ - 30°



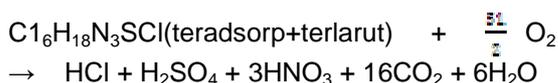
Gambar 4. Morfologi permukaan sampel zeolit Cikalong (a) pembesaran 1000 kali, (b) pembesaran 2000 kali



Gambar 5. Morfologi permukaan sampel fotokatalis TiO_2 -zeolit (20%). (a) pembesaran 10000 kali, (b) pembesaran 20000 kali

Fotodegradasi Methylene Blue Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Zeolit

Hasil pengamatan menunjukkan bahwa secara umum semakin lama waktu penyinaran, maka pengurangan jumlah *methylene blue* semakin besar. Telah dilaporkan bahwa degradasi senyawa organik mengikuti reaksi orde satu. Reaksi degradasi *methylene blue* ditampilkan sebagai berikut :



(Nogueira and Jardim, 1993)

Berdasarkan Tabel 3 diketahui bahwa zeolit Cikalong teraktivasi memiliki kemampuan mengadsorpsi cukup baik hingga 82,3%, ini menandakan bahwa zeolit Cikalong dapat berperan sebagai adsorben. Untuk mengetahui pengaruh adsorpsi yang terjadi pada *methylene blue*, maka dilakukan percobaan yang sama dengan percobaan fotokatalisis hanya tanpa diberi sinar uv, perlakuan dilakukan di tempat gelap dan labu

kuarsa yang digunakan ditutup oleh plastik hitam.

Berdasarkan data pada Tabel 4.4 didapatkan penurunan jumlah *methylene blue* yang teradsorpsi oleh fotokatalis, itu artinya semakin tinggi konsentrasi kristal TiO₂ yang digunakan maka semakin rendah adsorpsi yang terjadi oleh fotokatalis..

Setelah dilakukan pengurangan terhadap pengaruh adsorpsi, persentase pendegradasian *methylene blue* terbesar terjadi pada fotokatalis TiO₂-zeolit (20 %) dengan pendegradasian *methylene blue* sebesar 82,5 % nilai ini lebih kecil daripada yang dilakukan oleh Noguera dan Jardim yang mana pendegradasian *methylene blue* sebesar 99,9% (termasuk pengaruh adsorpsi dari fotokatalis) dan juga penelitian yang dilakukan oleh Is Fatimah dan Karna Wijaya hingga sebesar 98,6 % (termasuk pengaruh adsorpsi oleh fotokatalis). Perbedaan ini dapat disebabkan oleh perbedaan metode pilarisasi logam aktif TiO₂ dan pengaktifasian zeolit.

Tabel 3. Ringkasan fotodegradasi *methylene blue* terhadap variasi konsentrasi Fotokatalis (masih terdapat pengaruh adsorpsi)

Konsentrasi fotokatalis TiO ₂ -Zeolit	Persentase <i>methylene blue</i> yang berkurang / %
0,0 % (zeolit Cikalong saja)	82,3
0,5 %	68,3
1,0 %	70,1
2,0 %	73,3
5,0 %	85,1
10,0 %	91,1
20,0 %	94,7
50,0 %	67,6
100,0 % (kristal TiO ₂ saja)	9,5

Tabel 4. Ringkasan adsorpsi *methylene blue* terhadap variasi konsentrasi fotokatalis

Konsentrasi fotokatalis TiO ₂ -Zeolit	Persentase <i>methylene blue</i> teradsorpsi / %
0,0 % (zeolit Cikalong saja)	81,9
0,5 %	71,3
1,0 %	65,3
2,0 %	29,6
5,0 %	28,5
10,0 %	23,6
20,0 %	12,2
50,0 %	2,0
100,0 % (Kristal TiO ₂ saja)	0,1

Tabel 5. Persentase fotodegradasi *methylene blue* oleh fotokatalis TiO₂-zeolit setelah dihilangkan pengaruh adsorpsi dari zeolit dan TiO₂

Konsentrasi fotokatalis (%)	Persentase <i>methylene blue</i> terdegradasi (%)		Persentase sebenarnya <i>methylene blue</i> terdegradasi oleh fotokatalis (%)
	Proses fotokatalisis	Proses adsorpsi	
TiO ₂ -Zeolit (0,5)	68,3	71,3	-2,9
TiO ₂ -Zeolit (1%)	70,1	65,3	4,8
TiO ₂ -Zeolit (2%)	73,3	29,6	43,6
TiO ₂ -Zeolit (5%)	85,1	28,5	56,6
TiO ₂ -Zeolit (10%)	91,1	23,6	67,4
TiO ₂ -Zeolit (20%)	94,7	12,2	82,5
TiO ₂ -Zeolit (50%)	67,6	2,0	65,6
TiO ₂ (100%)	9,5	0,1	9,4

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa:

1. Fotokatalis TiO₂-zeolit Cikalong dengan variasi konsentrasi 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, dan 50% dapat disintesis menggunakan metode padat-padat dengan etanol p.a sebagai pelarut untuk membantu pendispersian TiO₂ ke dalam zeolit Cikalong.
2. Uji aktivitas fotokatalis TiO₂-zeolit terhadap *methylene blue* 0,0001 M menunjukkan bahwa konsentrasi terbaik fotokatalis untuk mendegradasi *methylene blue* 0,0001 M adalah pada konsentrasi 20% dengan jumlah pendegradasian hingga 82,5%.
3. Hasil karakterisasi fotokatalis TiO₂-zeolit Cikalong (20 %) dengan menggunakan XRD, BET, dan SEM menunjukkan bahwa TiO₂ telah masuk ke dalam bagian eksternal maupun internal dari zeolit Cikalong.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sumerta, I Kadek., Wijaya, Karna., & Tahir, Iqmal. 2002. Fotodegradasi Metilen Biru Menggunakan Katalis TiO₂-Montmorilonit dan Sinar UV. Seminar Nasional Pendidikan Kimia. Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta.
2. Gunlazuardi, J. 2000. Fotoelektrokatalis untuk Detoksifikasi Air, Prosiding, Seminar Nasional Elektrokimia, 1-21.
3. Hofmann, M.R., Seot, C.W., & Bahnemann, D.W. 1995. Chem Rev.69-96.
4. Barrer, R.M. 1982. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press Inc. London.
5. Toth, J. 1987. Zeolite Mineral Of The Future. Your Bussiness Bright To Europe.Hungary.
6. Darsoprayitno, S. 1990. Sebaran Endapan Zeolit dan Kegunaannya. Kumpulan Makalah Seminar Zeo Agroindustri "Potensi Zeolit Dalam Agroindustri". Kerjasama PPSKI, HKTI dan Universitas Padjadjaran. Bandung.
7. Mumpton, F.A. 1999. La roca magica: Uses Of Natural Zeolites In Agriculture And Industry. Natl. Acad. USA. Sci. 96, 3463-3470.
8. Corrent, S., Cosa, G., Scaiano, J.C., Galletero, M.S., Alvaro, M., Garcia, H., 1999.Chem. Mater. 13, 715-722.
9. Fatimah, Is., Sugiharto, Eko., Wijaya, Karna., Tahir, Iqmal., & Kamalia. 2006. Titan Dioksida Terdispersi pada Zeolit Alam (TiO₂/zeolit) dan Aplikasinya untuk Fotodegradasi Congo Red, Indo. J. Chem., 2006, 6 (1), 38 – 42.
10. Setyawan D. 2003. Aktivitas Katalis Cr/Zeolit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton dalam Jurnal Ilmu Dasar Vol. 4 No. 2. FMIPA UNEJ, Jember.
11. K, Honda ., A, Fujishima. 1972. Nature 238, 37; 1971. Bull. Chem. Soc. Jpn. 44.

12. Anonymous. 2009. Methylene Blue. http://en.wikipedia.org/wiki/methylene_blue.
13. Setyawan D. 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis dalam Jurnal Ilmu Dasar Vol. 3 No. 2, FMIPA UNEJ, Jember.
14. Suwardi & Tjahyandari S, Dyah. 1995. The Effect of Aeolite Application on Cation Exchange Capacity (CEC) of Soils and Production of Tomatoes.
15. Nogueira, R.F.P. & Jardim, W.F. 1993. Photodegradation of Methylene Blue Using Solar Light and Semiconductor (TiO_2), J. Chem. Ed., 70, 10, 861-862.

KINETIKA SIKLISASI–ASETILASI (R)-(+)-SITRONELAL DENGAN ANHIDRIDA ASAM ASETAT TERKATALIS Zn^{2+} – ZEOLIT ALAM

Edy Cahyono¹⁾, M. Muchalal²⁾, Triyono²⁾, Harno Dwi Pranowo²⁾

¹⁾ Jurusan Kimia, Universitas Negeri Semarang, Semarang, Mahasiswa Program S3 Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada

²⁾ Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
Email: edkim_unnes@yahoo.co.id

ABSTRAK

Kinetika reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalisis Zn^{2+} -zeolit alam (Zn^{2+} -Za) dikaji dengan model mekanisme Langmuir-Hinshelwood. (R)-(+)-Sitronelal diisolasi dari minyak sereh dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dan dianalisis rasio enantiomernya dengan GC kolom kiral β -DEX 225. Preparasi katalis Zn^{2+} -Za dilakukan melalui aktivasi asam terhadap zeolit alam Malang 100 mesh menggunakan HF 1% dan HCl 6 M, kemudian direndam dengan NH_4Cl 0,1 M. Kalsinasi dilakukan pada 450°C selama 1 jam dengan aliran gas N_2 hingga diperoleh H-Zeolit alam (H-Za). Pertukaran kation H-Za dengan $ZnCl_2$ 0,1 M dilakukan untuk memperoleh katalis Zn^{2+} -Zeolit alam (Zn^{2+} -Za). Reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal menggunakan katalis Zn^{2+} -Za dilakukan dengan variasi perbandingan molar (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat yaitu 0,25; 0,5; 1,0; 1,25; 1,5. Selama reaksi berlangsung, ke dalam sistem diambil sampel sebanyak masing-masing 1 mL pada durasi reaksi 10; 20; 30; 60; 120; 180 menit. Produk reaksi diekstrak dengan n-heksana. Elusidasi struktur dilakukan dengan GC-MS, spektrofotometer FTIR, dan spektrometer ¹H-NMR. Hasil penelitian menunjukkan semakin besar perbandingan molar (R)-(+)-sitronelal terhadap anhidrida asam asetat kuantitas pulegil asetat total mengalami penurunan. Siklisasi-asetilasi terkatalis Zn^{2+} -Za pada durasi 30 menit dan 80°C memiliki k sebesar 30,964 – 47,619 mmol (menit.gram katalis)-1 dan KSIT/KAA sebesar 7,09.

Kata kunci : Siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal, Zn^{2+} - zeolit alam, kinetika

ABSTRACT

THE KINETIC OF CYCLIZATION-ACETYLATION (R)-(+)-CITRONELLAL WITH ANHYDRIDE ACETIC ACID WHICH CATALYZED OF Zn^{2+} -NATURAL ZEOLITE. Reaction kinetic of acetylation-cyclization (R)-(+)-citronellal with acetic acid anhydride which catalyzed Zn^{2+} -zeolite (Zn^{2+} -Za) was analyzed by Langmuir-Hinshelwood Models. (R)-(+)-citronellal isolated from lemongrass oil with fractionation distillation reduced pressure and analyzed anantiomer ratio with GC chiral column β - DEX 225. Catalyst preparation of Zn^{2+} -Za conducted by acid activation on natural zeolite Malang 100 mesh using 1% HF and 6 M HCl, then soaked on 0,1 M NH_4Cl . Calcination was done at 450°C during 1 hour with N_2 flow to achieved H-natural zeolite (H-Za). Cation exchange H-Za with 0,1 M $ZnCl_2$ conducted to obtain Zn^{2+} -natural zeolit (Zn^{2+} -Za). Reactions of Cyclization-acetylation (R)-(+)- citronellal using a catalyst of Zn^{2+} -Za was done by varying molar ratio of (R)-(+)- citronellal with acetic acid anhydride, namely 0.25, 0.5, 1.0; 1, 25; 1.5. During the reaction, into system, samples were taken each 1 mL of reaction with duration 10, 20, 30, 60, 120, 180 minutes. Reaction product was extracted with n-hexana. Structure elucidation was done by GC-MS, FTIR spectrophotometer, and ¹H-NMR spectrometer. The result showed a greater molar ratio (R)-(+)-citronellal against quantity of acetic acid anhydride acetic, pulegil total was decline. Acetylation-cyclization catalyzed with Zn^{2+} -Za on duration of 30 minutes and 80°C has k of 30.964 to 47.619 mmol (minute.gram catalyst)-1 and KSIT/KAA of 7.09.

Keywords: acetylation-cyclization (R)-(+)-citronellal, Zn^{2+} -natural zeolite, the kinetics

PENDAHULUAN

Siklisasi sitronelal merupakan proses penting dalam industri untuk memperoleh produk derivat sitronelal yang berguna seperti mentol, isopulegil asetat, hidroksi sitronelal, dan asetal sitronelal. Peranan katalis diperlukan untuk mendapatkan produk dengan aktivitas dan stereoselektifitas tinggi. Asam Lewis $ZnBr_2$, $AlCl_3$, BF_3 , dan $SbCl_3$

banyak digunakan dalam reaksi siklisasi sitronelal [1]. Katalis tersebut menghasilkan (-)-isopulegol mencapai 92% dan selektivitas terhadap (-)-isopulegol 94%. Penggunaan katalis homogen ini tidak ramah lingkungan, sehingga banyak dikembangkan katalis heterogen yang memiliki lebih banyak kelebihan. Kelebihan itu antara lain kemudahan katalis heterogen untuk dipisahkan dan digunakan kembali, dapat

menurunkan biaya produksi, dan proses penggunaannya yang ramah lingkungan.

Beberapa katalis heterogen telah digunakan untuk meningkatkan stereoselektivitas sintesis isopulegol dari sitronelal [2], melakukan siklisasi sitronelal dengan zirconium hidroksida dan zirconia fosfat. Dalam penelitian lain [3] menyatakan katalis heterogen yang baik untuk siklisasi sitronelal memiliki keasaman Lewis kuat dan keasaman Brönsted lemah. Keasaman Lewis pada katalis heterogen diperoleh dari ion logam, sedangkan keasaman Brönsted diperoleh dari muatan parsial positif pada permukaan gugus OH. Ravasio [4] mengatakan bahwa stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol berhubungan dengan situs asam Lewis. Al^{3+} - Al_2O_3 memiliki situs asam Lewis yang lebih kuat daripada Ti^{4+} - SiO_2 - TiO_2 dan Zr^{4+} - SiO_2 - TiO_2 menunjukkan stereoselektivitas lebih tinggi. Tetapi dikatakan bahwa katalis yang memiliki situs aktif Zn^{2+} merupakan katalis yang paling aktif dalam siklisasi (+)-sitronelal. Arvela [5] melakukan siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol menggunakan berbagai katalis berdasarkan parameter konsentrasi situs asam Brönsted dan situs asam Lewis serta porositas dari masing-masing katalis. Setelah dilakukan siklisasi selama 3 jam dihasilkan bahwa konversi (+)-sitronelal mengikuti urutan sebagai berikut: H-Beta-11 \geq H-MCM-41 > H-ZSM-5 > SiO_2 . Tateiwa [6] melakukan reaksi intermolekular ena-karbonil antara α -metilstirena dengan paraformaldehida untuk menghasilkan homoalilik alkohol dengan menggunakan berbagai katalis asam Lewis teremban pada montmorillonit. Didapatkan bahwa efisiensi Mn+-montmorillonit sebagai katalis ditinjau berdasarkan produk hasil yang terbentuk mengikuti urutan Zr^{4+} -Mont, Fe^{3+} -Mont, Al^{3+} -Mont > Ce^{3+} -Mont, Zn^{2+} -Mont >> H^+ -Mont, Na^+ -Mont.

Isopulegil asetat adalah senyawa fragrans dan perisa yang dapat disintesis melalui satu tahap yaitu siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat atau dua tahap yang meliputi reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol dan asetilasi isopulegol menjadi isopulegil asetat. Katalisis asam dalam esterifikasi asam karboksilat dan asilasi Friedel-Crafts sangat penting untuk sintesis dan preparasi senyawa antara dalam industri fragrans dan farmasi [7]. Asam kuat seperti H_2SO_4 , HF, katalis asam Lewis teremban seperti $AlCl_3/SiO_2$ dan BF_3/SiO_2 telah biasa digunakan. Tetapi, penggunaan asam yang korosif berhubungan dengan sejumlah

masalah lingkungan [8,9] diantaranya adalah pengolahan limbah berbahaya dan beracun. Cahyono [10-13] telah meneliti penggunaan katalis asam Lewis ($ZnCl_2$ dan $FeCl_3$) dan zeolit alam termodifikasi (H-Za, Zn^{2+} -Za, dan Fe^{3+} -Za) untuk reaksi siklisasi asetilasi (R)-(+)-sitronelal dari minyak sereh. Produk utama reaksi ini adalah campuran isopulegil asetat (IPA) dan neoisopulegil asetat (NIPA) Diketahui Zn^{2+} -Za memiliki aktifitas dan selektivitas cukup tinggi. Untuk menjelaskan mekanisme katalitik reaksi siklisasi asetilasi sitronelal dengan katalis Zn^{2+} -Za diperlukan kajian kinetika dengan pereaksi cair pada permukaan katalis padat.

Derouane [14] menyatakan pengaruh konsentrasi pada zeolit telah dipelajari sejak akhir 1970 Rabo dan Poustma, dan sifat zeolit sebagai pelarut padat juga dipelajari lebih mendalam oleh Rabo dan Gadja pada tahun 1980. Menurut Derouane [13] model mekanisme Langmuir-Hinshelwood dapat digunakan untuk mengkuantifikasi kinetika reaksi baik reaktan maupun produk yang bersaing memperebutkan situs aktif pada volume intrakristalin, disarankan pendekatan kinetika menggunakan model ini untuk menggambarkan reaksi organik terkatalisis zeolit pada fasa cair. Laju awal, konstanta laju dan konstanta adsorpsi relatif produk maupun reaktan dibawah keadaan dinamik. Tulisan ini membahas kajian kinetika transformasi satu tahap (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zn^{2+} -Za.

Analog dengan persamaan laju reaksi yang diusulkan oleh Deraoune [14] maka laju reaksi siklisasi-asetilasi didefinisikan jumlah molar total produk reaksi yang terbentuk permenit dan pergram katalis yang dirumuskan sebagai berikut:

$$R = \frac{kK_{SIT}K_{AA}[SIT][AA]}{(1+K_{SIT}[SIT]+K_{AA}[AA]+K_p[P])^2}$$

[SIT], [AA] dan [P] berturut turut adalah konsentrasi sitronelal, konsentrasi anhidrida asam asetat, dan konsentrasi produk dalam reaksi siklisasi-asetilasi. k adalah konstanta laju reaksi dan K_{SIT} , K_{AA} , dan K_p berturut-turut merupakan konstanta adsorpsi dari sitronelal, anhidrida asam asetat, dan produk. Dengan persamaan tersebut dicari harga laju reaksi (R) tetapan laju (k) dan perbandingan tetapan adsorpsi sitronelal dan anhidrida asam asetat (K_{SIT}/K_{AA}).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: minyak sereh, zeolit alam Malang, $ZnCl_2$ (E-Merck), HF (E-Merck), HCl (E-Merck), NH_4Cl (E-Merck), anhidrida asam asetat (E-Merck), *n*-heksana (E-Merck), piridin (E-Merck), $AgNO_3$ (E-Merck), natrium sulfat anhidrat, dan gas N_2 .

Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: seperangkat alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, kolom gelas kalsinasi (desain Muchalal), pompa vakum (desain Muchalal), vacuum rotavapor Buchii, seperangkat alat refluks, kromatografi gas (GC) Hewlett Packard 5890 Series II, kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) Shimadzu QP 5000, spektrometer IR Shimadzu FTIR 8201 PC, spektrometer 1H NMR JNM PMX 50 NMR, dan alat-alat gelas. Untuk analisis enantiomer sitronelal digunakan kolom kiral β -DEX 225 (Supelco).

Isolasi (R)-(+)-sitronelal

Sitronelal diisolasi dari 250 mL minyak sereh dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan (5 cmHg). Redistilasi fraksi 2 dilakukan untuk meningkatkan kadar sitronelal. Kolom kiral GC β -DEX 225 (Supelco) digunakan untuk menentukan rasio enantiomer sitronelal. Identifikasi struktur sitronelal dilakukan dengan GC-MS, IR, and 1H NMR.

Preparasi katalis Zn^{2+} -Za

Katalis Zn^{2+} -Za dibuat melalui aktivasi asam terhadap zeolit alam Malang dengan HF 1% dan HCl 6M, diikuti pertukaran ion dengan NH_4Cl 3M dan kalsinasi pada 450 °C selama

1 jam dengan aliran gas N_2 . Hasil perlakuan ini disebut H-Za. H-Za dimodifikasi menjadi Zn^{2+} -Za melalui pertukaran kation dengan $ZnCl_2$ 0,1 M.

Reaksi Siklisasi-Asetilasi (R)-(+)-Sitronelal dengan Anhidrida Asam Asetat Terkatalis Zn^{2+} -Za

Reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dilakukan dengan merefluks 7,1 mL (R)-(+)-sitronelal, 7,0 mL anhidrida asam asetat dan 1 gram katalis dalam labu alas bulat dengan pengadukan pada 80 °C. Selama reaksi berlangsung diambil sampel masing-masing sebanyak 1 mL pada menit ke 30; 60; 120; 180 kemudian ditambahkan 9 mL campuran *n*-heksana-air (1:2) dan dipisahkan dengan *centrifuge*. Fraksi organik diuapkan pelarutnya dan dianalisis dengan GC. Analisis struktur produk reaksi dilakukan dengan GC-MS, FTIR, dan 1H-NMR.

Analisis Kinetika Reaksi

Untuk memperoleh data kinetika, dilakukan reaksi dengan variasi rasio molar sitronelal/anhidrida asam asetat (SIT/AA) dengan rancangan pada Tabel 1.

Laju reaksi (*R*) didefinisikan sebagai jumlah produk (mmol) baik isopulegil asetat (IPA) dan neoisopulegil asetat (NIPA) yang dihasilkan per menit dan per gram katalis. Kemudian dibuat grafik $\{1/R \times [SIT]/[AA]\}$ vs $[SIT]/[AA]$ pada waktu reaksi *t* yang sama. Persamaan kuadrat yang dihasilkan dan harus memenuhi persamaan $2(ac)1/2 / b = 1$. Dalam penentuan konstanta laju reaksi digunakan persamaan $k = 2/b$ atau $k = (ac) - 1/2$. Sedangkan dalam penentuan nilai perbandingan konstanta adsorpsi kesetimbangan sitronelal dengan anhidrida asam asetat digunakan persamaan $KSIT/KAA = 2a / b$.

Tabel 1. Parameter eksperimen reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zn^{2+} -Za

Parameter eksperimen	A1	A2	A3	A4	A5
[SIT]/[AA]	0,25	0,5	1	1,25	1,5
Sitronelal (mmol)	22,82	28,40	38,40	47,52	57,12
Sitronelal (g)	2,957	5,914	5,814	7,318	8,797
Anhidrida asam asetat (mmol)	76,17	76,17	38,08	38,08	38,08
Anhidrida asam asetat (g)	7,776	7,776	3,888	3,888	3,888
Katalis Zn^{2+} -zeolit (g)	1	1	1	1	1

HASIL DAN PEMBAHASAN

Distilasi fraksinasi 250 mL minyak sereh diperoleh 18,0 mL fraksi I (80-110 °C) dan 99,5 mL fraksi II (110-120 °C). Redistilasi fraksi II diperoleh 68,0 mL distilat dengan kadar sitronelal 97,30%. Analisis struktur sitronelal dengan spektrofotometer FTIR menunjukkan spektrum dengan ν_{\max} : 1724,2 (s, C=O aldehida), 2870,08 dan 2715,77 (w, C-H aldehida), 2924,09 (s, C-H sp^3), 1643,35 (w, C=C), 1450,47 (m, -CH₂-), 1381,03 (m, -CH₃) cm^{-1} . Spektrum ¹H-NMR sitronelal menunjukkan kelompok puncak A (δ =9,75 ppm, t, 1H, proton aldehida), puncak B (δ =5,08 ppm, t, 1H, proton C=C olefin), puncak C (δ =2,36 ppm, t, 1H, H α), puncak D (δ =1,88-2,30 ppm, m, 2H, -CH₂- terikat pada C=C olefin), puncak E (δ =1,68 ppm, s, 6H, proton isopropilidena =C(CH₃)₂), puncak F (δ =1,32 ppm, m, 1H, proton C kiral), dan puncak G (δ =1,06 ppm, d, proton -CH₃). Hasil analisis GC dengan kolom kiral β -DEX 225 menunjukkan sitronelal hasil isolasi mengandung enantiomer (*R*)-(+)-sitronelal 88,21% ee.

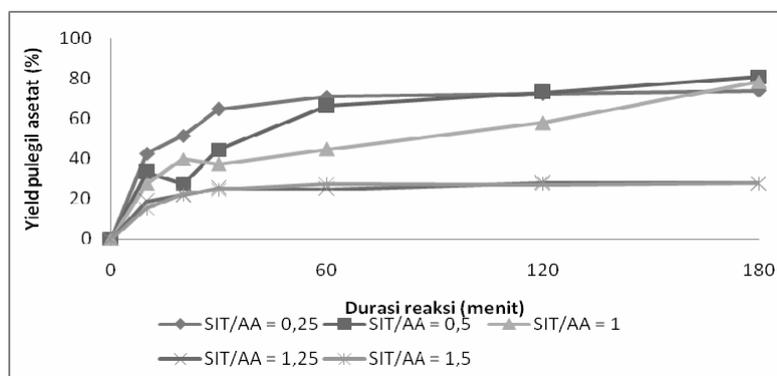
Hasil siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalisis Zn²⁺-Za disajikan pada Tabel 2.

Peningkatan rasio molar SIT/AA menunjukkan penurunan konversi (*R*)-(+)-sitronelal dan *yield* IPA dan NIPA total (Gambar 1). Stereoselektifitas relatif tetap oleh perubahan rasio molar SIT/AA. Anhidrida asam asetat dengan katalis membentuk ion asetil, berkurangnya anhidrida asam asetat (rasio SIT/AA meningkat) menurunkan konsentrasi ion asetil sehingga laju reaksi berkurang (Gambar 2).

Perhitungan konstanta laju reaksi dan perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada permukaan katalis Zn²⁺-Za digunakan persamaan mengikuti Langmuir-Hinshelwood. Untuk itu berlaku asumsi: 1) situs aktif pada permukaan katalis seragam dan memiliki tingkat energi yang sama, 2) maksimum hanya satu molekul reaktan yang dapat teradsorpsi pada situs aktif, 3) molekul-molekul reaktan yang teradsorpsi berkompetisi untuk mendapatkan situs aktif, dan 4) reaksi antara (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terjadi setelah kedua reaktan tersebut teradsorpsi pada permukaan katalis.

Tabel 2. Konversi, *yield* IPA dan NIPA total, dan stereoselektivitas reaksi siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada berbagai perbandingan molar SIT/AA dikatalisis Zn²⁺-Za

Perbandingan molar SIT/AA	Konversi 3 jam (%)	Yield IPA dan NIPA total (%)	Stereoselektivitas terhadap IPA (%)
0,25	99,2	66,4	72,0
0,50	99,2	72,4	72,5
1,00	98,9	70,4	72,5
1,25	85,3	25,2	71,5
1,50	82,6	25,0	72,1



Gambar 1. Hubungan *Yield* IPA-NIPA total (%) terhadap durasi reaksi sebagai fungsi dari perbandingan molar SIT/AA pada reaksi siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal menggunakan katalis Zn²⁺-Za

Berdasar data laju reaksi yang diperoleh didapatkan persamaan kuadrat dengan membuat grafik $(1/R) ([SIT]/[AA])$ vs $[SIT]/[AA]$. Persamaan kuadrat yang diperoleh disajikan pada Tabel 3.

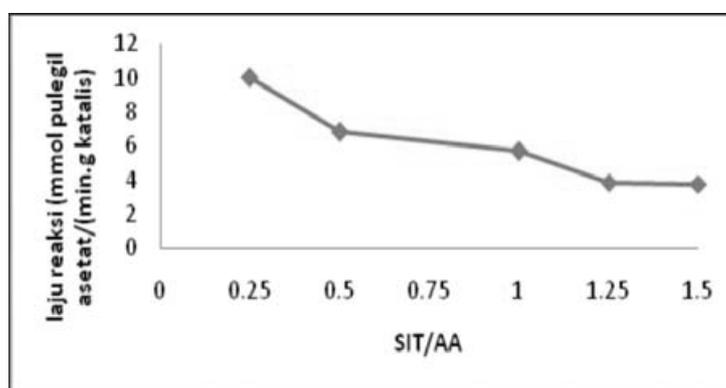
Persamaan kuadrat pada Tabel 3 dapat dipergunakan dalam penentuan konstanta laju reaksi ($k_{SIT/AA}$) dan perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi ($K_{SIT/KAA}$, jika memenuhi persyaratan $2(a.c)1/2/b$ sama atau mendekati 1. Berdasar syarat tersebut, dipilih data laju dengan persamaan kuadrat pada durasi reaksi 30 menit (nilai $2(a.c)1/2/b = 1,54$). Konstanta laju ditentukan menggunakan rumus $k_{SIT/AA} = (2/b)$ atau $k_{SIT/AA} = (a.c)-1/2$. Nilai $k_{SIT/AA} = (2/b)$ adalah $47,619 \text{ mmol (menit. gram katalis)}^{-1}$, sedangkan nilai $k_{SIT/AA} = (a.c)-1/2$ adalah $30,964 \text{ mmol (menit. gram katalis)}^{-1}$. Nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi $K_{SIT/KAA} = (2a/b)$ adalah 7,09.

Berdasarkan perhitungan diketahui bahwa konstanta laju reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zn^{2+} -Za pada waktu reaksi 30 menit dan temperatur reaksi 80 oC adalah $30,964 - 47,619 \text{ mmol (menit. gram}$

katalis)-1. Nilai $K_{SIT/KAA}$ adalah 7,09 menunjukkan bahwa adsorpsi (R)-(+)-sitronelal pada katalis Zn^{2+} -Za lebih kuat daripada adsorpsi anhidrida asam asetat. Adanya gugus karbonil dan ikatan rangkap C=C pada molekul citronelal diduga menjadi salah satu faktor kuatnya adsorpsi substrat pada permukaan katalis.

Perbedaan kuat adsorpsi tidak hanya ditentukan oleh polaritas pereaksi, tetapi juga ukuran pori dan polaritas katalis. Peningkatan fraksi citronelal pada permukaan katalis menghalangi adsorpsi anhidrida asam asetat, pada jumlah yang berlebihan bahkan dapat menutup pori.

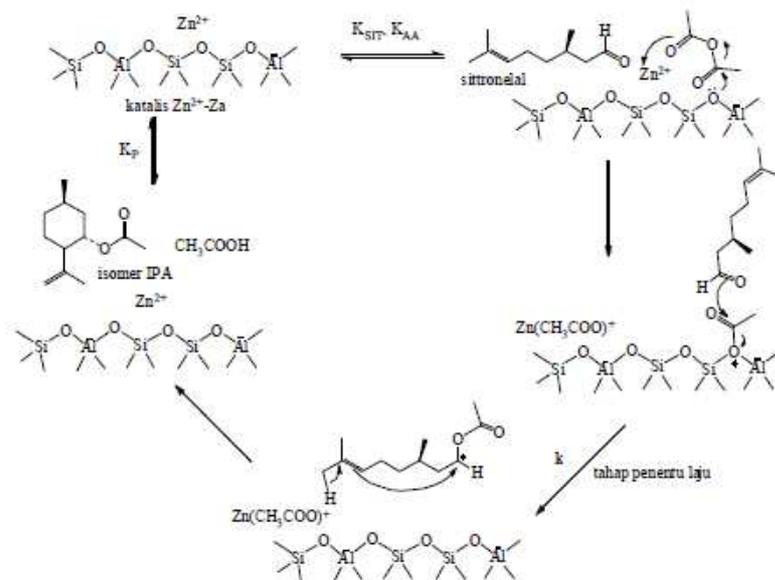
Analog dengan mekanisme yang diusulkan oleh Deraoune pada reaksi astilasi anisol^[14], tahap penentu laju adalah pembentukan kompleks asetil-sitronelal. Menurut Freese dan Smith^[15,16] kation asil dihasilkan dari pereaksi pengasilasi dengan zeolit diusulkan menjadi spesies kritis yang bereaksi dengan substrat teradsorp, sehingga reaksi substrat dengan kompleks asil-zeolit menjadi tahap penentu laju. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa semakin besar jumlah ion asetil yang bereaksi dengan (R)-(+)-sitronelal (SIT/AA



Gambar 2. Laju reaksi (mmol IPA dan NIPA Total (min. g katalis)-1) Vs Perbandingan molar (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zn^{2+} -Za

Tabel 3. Hasil analisis $(1/R) ([SIT]/[AA])$ vs $[SIT]/[AA]$ tiap durasi waktu reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zn^{2+} -Za

No.	Durasi reaksi (menit)	Persamaan kuadrat	$2(a.c)1/2/b$
1	10	$y = 0,126x^2 - 0,065x + 0,025$	-1,73
2	20	$y = 0,124x^2 - 0,001x + 0,024$	-109,11
3	30	$y = 0,149x^2 + 0,042x + 0,007$	1,54
4	60	$y = 0,292x^2 + 0,074x - 0,002$	-
5	120	$y = 0,943x^2 - 0,520x + 0,168$	-1,53
6	180	$y = 1,637x^2 - 1,200x + 0,351$	-1,26



Gambar 3. Usulan mekanisme siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalis Zn^{2+} -Za

makin kecil), maka produk reaksi meningkat. Reaksi terkatalis zeolit pada fasa cair tidak hanya tergantung pada rasio reaktan, tetapi juga ukuran pori dan polaritas zeolit. Karena katalis yang digunakan sama, maka usulan mekanisme siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalisis Zn^{2+} -Za disajikan pada Gambar 3.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah:

1. Produk utama siklisasi-asetilasi satu tahap (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalis Zn^{2+} -Za adalah IPA dan NIPA.
2. Analisis kinetika siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalis Zn^{2+} -Za dengan model mekanisme Langmuir-Hinshelwood diperoleh nilai konstanta laju $k = 47,619$ mmol (menit. gram katalis) $^{-1}$, nilai $k_{SIT}/AA = 30,964$ mmol (menit. gram katalis) $^{-1}$, dan nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi $K_{SIT}/K_{AA} = 7,09$.
3. Kuat adsorpsi sitronelal lebih kuat dari anhidrida asam asetat pada permukaan katalis, jumlah berlebihan sitronelal akan menghambat laju siklisasi-asetilasi sitronelal.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada LPPM UGM atas pendanaan Hibah untuk Mahasiswa Program Doktor tahun 2009, dan Ass. Prof. Chuah Gaik Khuan atas kesempatan untuk menggunakan GC kolom kiral di Catalysis Laboratory NUS-Singapura, dan Sagita Fapril Widiarto atas kerjasamanya dalam eksperimen di Laboratorium Kimia Organik UGM.

DAFTAR PUSTAKA

1. Andrade, C. K. Z., Vercillo, O. E., Rodrigues, O. E., and Silveira, D. P., 2004, J.Braz. Chem. Soc., 15, 6: 813-817
2. Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S, and Harrison, L.J., 2001, J. Catal., 200, 352-359.
3. Chuah, G., K., Nie, Y., and Jaenicke, S., 2006, Chem. Commun., 790-792
4. Ravasio, N., Antenori, M., Babudri, F., Gargano, M., 1997, Stud. Surf. Sci. Catal. 108, 625
5. Arvela, M, Narendra, K., Ville, N., Rainer, S., Tapio, S, Yu, MD, 2004, J. Catal. 225: 155-169.

6. Tateiwa, J., Kimura, A., Takasuka, M., and Uemura, A., 1997, *J.Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 2169-2174
7. Alvaro, M., Corma, A, Das, D., Fornés, F., and García, H., 2005, *J. Catal* 231: 48–55.
8. R.A. Sheldon, 1997, *Chem. Ind.*,12.
9. R.A. Sheldon, H. Van Bekkum, 2000. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley–VCH, Weinheim.
10. Cahyono, Edy, 2004. *Mekanisme Reaksi Siklisasi Aromatisasi Sitronelal dari Minyak Sereh dengan Katalis Asam Lewis dalam Anhidrida Asetat*, Laporan Penelitian Dasar. Dikti. LEMLIT–UNNES Semarang.
11. Cahyono, Edy, Muchalal; Triyono; Pranowo, Harno Dwi, 2009, *Analysis of the Enantiomers Ratio of Citronellal Using Enantioselective Gas Chromatography*, *Proceedings of International Conferences on Chemical Sciences 2009 (ICCS'09)*, Chemistry Department-Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
12. Cahyono, Edy; Muchalal; Triyono; Pranowo, Harno Dwi, 2009, *Cyclisation-acetylation of R(+)-Citronellal by Modified Natural Zeolite Catalysts*, *Proceeding of International Seminar ICORAFSS II*, UTM, Johor Bahru.
13. Cahyono, Edy; Kadarwati, Sri, 2007. *The Selectivity of Lewis Acid in the Cyclisation-Acetylation of Citronellal*, *Proceedings of International Conferences on Chemical Sciences 2007 (ICCS'07)*, Chemistry Department-Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
14. Derouane, E. G., Crehan, G., Dillon, C. J., Bethell, H., He, H., and Derouane-And Hamid, S. B., 2000, *Zeolite Catalyst as Solid Solvent in Fine Chemical Synthesis*, *Journal of Catalyst.*, 410
15. Freese, U., Heinrich F., , dan Roessner, F., 1999, *Catal Today* 49, 237.
16. Smith, K., Zenhua, Z., dan Hodgson, P.K.G., 1998, *J. Mol. Cat. A* 134, 121.

PENGARUH KONSENTRASI NaOH DAN TEMPERATUR PADA SINTESIS ZEOLIT DARI ABU LAYANG SECARA ALKALI HIDROTERMAL

Jumaeri¹, Sutarno², Eko Sri Kunarti², dan Sri Juari Santosa²

¹) Mahasiswa S3 Program Studi Ilmu Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

²) Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

Email: jumaeri_unnes@yahoo.com

ABSTRAK

Sintesis zeolit dari abu layang batubara PLTU Tanjung Jati Japara telah dilakukan dengan alkali hidrotermal. Preparasi dilakukan pada abu layang yang telah direfluks dengan HCl 1M dan tanpa refluks. Larutan NaOH dengan konsentrasi tertentu (2, 3, dan 4 M) dicampur dengan abu layang batu bara dengan rasio 10 ml larutan tiap 1 gram abu layang ke dalam tabung Teflon 100 ml dalam suatu *autoclave stainless-steel*. *Autoclave* kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 120-160^oC. Zeolit sintesis yang dihasilkan selanjutnya diuji secara kualitatif dengan menggunakan Spektroskopi Inframerah, Difraksi Sinar-X dan SEM. Hasil penelitian menunjukkan konsentrasi NaOH, temperatur dan waktu proses alkali hidrotermal abu layang batubara berpengaruh terhadap karakteristik produk zeolit yang dihasilkan. Temperatur yang cukup untuk proses hidrotermal yang optimal ada pada rentangan 140 –160^oC. Kenaikan temperatur menyebabkan kristalinitas produk zeolit yang dihasilkan meningkat. Produk sintesis hidrotermal dari abu layang adalah berupa senyawa silika-alumina, yang merupakan campuran dari beberapa kristal seperti zeolit P, zeolit Y, sodalit, mullit dan quartz.

Kata Kunci : *synthesis zeolite, fly ash,alkali hidrotermal*

ABSTRACT

THE EFFECT OF NaOH CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON ZEOLITE SYNTHETIS FROM FLY ASH BY HIDROTHERMAL ALKALI. *Zeolite synthesis from coal fly ash PLTU Tanjung Jati Japara was conducted by hydrothermal alkali. Preparation was done on fly-ash that has been refluxed with 1M of HCl and without refluxed. NaOH with certain concentration (2, 3, and 4M) was mixed with coal fly-ash by ratio 10 ml each 1 gram of fly ash into Teflon tube 100 ml at autoclave stainless-steel. Then, autoclave was heated on the oven at temperature of 120-160^oC. Synthetic zeolite ouput was qualitative tested by using infrared spectroscopy, X-Ray diffraction, and SEM. The result showed that NaOH concentration, temperature, and hydrothermal alkali period of coal fly ash was affecting characterization of zeolite ouput. The temperature which use for optimally hydrothermal processes exist on range 140 –160^oC. The increase of temperature causes improving crystallization of zeolite products. Hydrothermal synthetic product from fly ash is alumina-silica compound which are a mixture of some crystals such as P zeolite, Y zeolite, sodalite, mullite, and quartz.*

Keywords: *zeolite synthesis, fly ash, hydrothermal alkali*

PENDAHULUAN

Pembangkit listrik dengan bahan bakar batubara akan menghasilkan limbah padat yang berupa abu layang dalam jumlah yang cukup besar, kira-kira mencapai 7,87% dari batubara yang digunakan (Herry,1993). Menipisnya cadangan minyak bumi dan krisis BBM, penggunaan batubara sebagai sumber energi di berbagai industri semakin meningkat.

Konsumsi batubara domestik tahun 2005 diproyeksikan mencapai 45,5 juta ton dan rata-rata meningkat sebesar 9% per tahun. Pembakaran batubara sebanyak itu akan menghasilkan 3,58 juta ton limbah abu

layang. Jumlah abu layang yang dihasilkan terus meningkat sejalan dengan laju konsumsi batubara. Oleh karena itu, Departemen Perindustrian bersama Kementerian Negara Lingkungan Hidup memandang perlu adanya program terpadu penanganan dan pemanfaatan limbah batubaradalam rangka meningkatkan daya saing industri (Anonim, 1997).

Penggunaan batubara sebagai sumber energi akan menghasilkan limbah abu layang yang cukup besar jumlahnya. Produksi abu layang dunia mencapai hampir 500 juta metrik ton setiap harinya, dengan laju daur-ulang global hanya 15 % (Belardi dkk, 1998). Selama tahun 2001 industri pembangkit listrik di

Amerika Serikat menghasilkan 71,2 juta ton abu layang batubara, kira-kira 25,1 juta ton yang telah digunakan, sedangkan sisanya dibuang di permukaan tanah (EPA, 1988) India menghasilkan 90 juta ton abu layang setiap tahunnya (Keka *et al*, 2004), sedangkan Jepang menghasilkan abu layang lebih dari 10 juta ton dalam tahun 2000, dan kira-kira baru 50% yang sudah digunakan (Fukui *et al*, 2006). Akumulasi limbah ini bila tidak dimanfaatkan maka akan memerlukan tempat luas untuk menampungnya dan menimbulkan masalah lingkungan. Karena kandungan SiO_2 dan Al_2O_3 yang tinggi yaitu 60-70 % dan 16-20 %, maka pemanfaatan kembali abu layang batubara merupakan isu yang penting dalam pengolahan limbah. Melalui proses alkali hidrotermal, abu layang batubara dapat diubah menjadi zeolit (Keka *et al*, 2004, Querol, *et al*, 2001). Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh konsentrasi NaOH dan temperatur proses pada sintesis zeolit dari abu layang batubara.

TINJAUAN PUSTAKA

Abu Layang Batubara

Abu layang merupakan salah satu hasil samping pembakaran batubara, terutama tersusun atas oksida-oksida dari senyawa anorganik. Banyak dan karakteristik abu yang dihasilkan sangat ditentukan oleh jenis batubara dan sistem pembakaran yang digunakan. Abu batubara merupakan materi sisa yang ada setelah semua materi yang dapat bakar (*flameable*) pada batubara telah habis terbakar (Hessley, dkk., 1986). Oleh karena itu, abu batubara merupakan campuran yang kompleks sebagai hasil perubahan kimia komponen batubara yang berlangsung selama pembakaran. Berdasarkan ukuran partikel, abu batubara dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu abu layang (*fly ash*) dan abu dasar (*bottom ash*).

Abu layang adalah residu halus yang dihasilkan dari pembakaran batubara gilingan (*grounded*) atau serbuk (*powdered*) yang dipindahkan dari tungku pembakaran melalui boiler oleh aliran gas buang. Serbuk halus ini tidak dapat terbakar, mempunyai distribusi ukuran partikel 1-100 μm dan relatif homogen (Maulbetch dan Murakka, 1983). Bila tidak dilewatkan presipitator elektrostatis abu ini akan beterbangan di udara karena ukuran partikelnya relatif kecil. Abu layang mempunyai warna abu-abu terang dan

jumlahnya kira-kira 85 % dari total abu yang dihasilkan. Sifat-sifat fisik lainnya dari abu layang diantaranya berupa serbuk halus yang ringan, titik leleh di atas 1400°C , massa jenis $2.05 - 2.8 \text{ g/cm}^3$, dan tidak larut dalam air. Ukuran partikel abu layang biasanya kurang dari 250 μm . Kira-kira 20% - 40 % dari partikel abu layang berdiameter kurang dari 7 μm , sehingga berpotensi untuk masuk ke dalam sistem pernapasan. Partikel abu layang dibawah pengamatan *Scanning Electron Microscopy*, tampak berbentuk bola *spheric* (bulat, menyerupai bola) dan ini memungkinkan untuk dicampur dengan semen.

Komposisi kimia abu layang atau abu dasar erat kaitannya dengan komponen mineral yang ada dalam batubara dan proses pembakaran yang berlangsung selama pengabuan. Sesuai dengan konstituen batubara, abu layang tersusun terutama dari senyawa silikat (SiO_2), alumina (Al_2O_3) oksida besi dan kalsium serta senyawa Mg, Na, Ti, K dalam jumlah yang lebih kecil. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan utama abu layang adalah SiO_2 dan Al_2O_3 . Persamaan komposisi kimia abu layang dan batuan-batuan vulkanik mendorong kelompok-kelompok peneliti mencoba membuat zeolit dari abu layang.

Sintesis Zeolit Secara Alkali Hidrotermal

Mineral zeolit adalah material silikat kristal dengan struktur yang sangat teratur dan porositas tinggi. Rumus umum zeolit adalah $\text{M}_{x/n}(\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2)_{(x+y)} \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (M : kation logam dengan muatan n). Zeolit merupakan material yang penting untuk katalis, penukar ion, adsorben dan aplikasi saringan molekuler (*molecular sieve*). Kebanyakan zeolit dibuat melalui sintesis hidrotermal. Kondisi sintesis tergantung pada komposisi material yang diinginkan, ukuran partikel, morfologi dan sebagainya (Schubert dan Husing, 2000). Proses sintesis adalah sensitif terhadap sejumlah variabel seperti temperatur, pH, sumber silika dan alumina, jenis kation alkali dan waktu reaksi maupun surfaktan.

Zeolit dapat disintesis dari larutan silika dan alumina yang mengandung alkali hidroksida atau basa-basa organik untuk mencapai pH yang tinggi. Suatu gel silika alumina akan terbentuk melalui reaksi kondensasi. Jika kandungan silika dari zeolit adalah rendah, produk seringkali dapat dikristalkan pada temperatur $70^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$, sedangkan jika zeolit kaya silika, sebagian besar produk

hidrotermal adalah gel. Dalam kasus ini, gel selanjutnya ditempatkan dalam *autoclave* selama beberapa hari. Produk zeolit dengan struktur tertentu akan terbentuk pada temperatur antara 100°C - 350°C. Variabel yang menentukan tipe produk meliputi komposisi larutan awal, pH, temperatur, kondisi *aging* serta laju pengadukan dan pencampuran. Sungguhpun demikian, sintesis zeolit terjadi sebagian besar melalui pendekatan *trial and error* dari variabel-variabel tersebut (Schubert dan Husing, 2000).

Secara umum proses sintesis zeolit melibatkan penambahan material yang bersifat basa pada *slurry* abu layang pada temperatur yang agak tinggi. Kebanyakan sintesis hidrotermal dilakukan pada temperatur moderat dan tekanan uap rendah sesuai dengan tekanan uap larutan. Bila proses ini dilakukan dengan larutan alkali dikenal sebagai proses alkali hidrotermal. Dalam proses ini, suatu larutan atau lumpur umpan, biasanya terdiri dari oksida, hidroksida atau garam dari logam yang bersangkutan, dimasukkan dalam *autoclave*.

Kapasitas air murni sebagai pelarut pada temperatur yang tinggi seringkali tidak mampu untuk melarutkan zat dalam proses pengkristalan, oleh karena itu perlu ditambahkan *mineralizer*. *Mineralizer* adalah suatu senyawa yang ditambahkan pada larutan yang encer untuk mempercepat proses kristalisasi dengan cara meningkatkan kemampuan melarutnya, sehingga yang biasanya tidak dapat larut dalam air dengan ditambahkan *mineralizer* dapat menjadi larut. *Mineralizer* yang khas adalah suatu hidroksida dari logam alkali, khususnya untuk amfoter dan oksida asam. *Mineralizer* yang digunakan untuk SiO₂ adalah NaOH, KOH, Na₂CO₃ atau NaF, yang reaksinya adalah sebagai berikut:



Penggunaan NaOH dalam campuran reaksi bertindak sebagai aktivator selama peleburan untuk membentuk garam silikat dan aluminat yang larut dalam air, yang selanjutnya berperan dalam pembentukan zeolit selama proses hidrotermal (Keka, 2004). Kation Na⁺ juga berperan penting dalam zeolitisasi. Ion Na⁺ dikenal menstabilkan unit-unit pembentuk *framework* zeolit dan biasanya diperlukan untuk pembentukan zeolit di bawah kondisi hidrotermal. Makin tinggi kandungan natrium hidroksida dalam campuran reaksi, makin

tinggi produksi natrium silikat yang larut dalam air. Bertambahnya pembentukan natrium silikat akan meningkatkan produk material zeolit yang dihasilkan pada tahap-tahap selanjutnya. Adanya alkali dalam campuran leburan, bereaksi dengan silika dan alumina yang ada dalam abu layang dan membentuk garam-garam silikat dan aluminat.

Hasil penelitian sintesis zeolit dari abu layang menunjukkan bahwa makin tinggi konsentrasi larutan NaOH, produk zeolit yang diperoleh akan semakin besar (Fukui *et al*, 2006). Kristalisasi material zeolit terjadi melalui reaksi nukleasi dan pertumbuhan kristal. Nukleasi tergantung pada alkalinitas. Dengan demikian kristalinitas produk yang diperoleh tergantung pada alkalinitas campuran reaksi yang digunakan dan kondisi proses yang dilangsungkan. Kondisi-kondisi yang mempengaruhi produk zeolit dalam proses hidrotermal antara lain temperatur, waktu reaksi serta kondisi *aging*. Zhao *et al*, 1997, menyatakan bahwa *aging* memegang peranan penting dalam pencapaian aluminosilikat secara hidrotermal untuk pembentukan zeolit.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Abu layang batubara digunakan sebagai sumber SiO₂ dan Al₂O₃. Sampel abu layang yang digunakan diperoleh dari hasil pembakaran batubara PLTU Tanjung Jati Jepara. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: NaOH, HCl, dan aquades. Adapun alat-alat yang digunakan meliputi: seperangkat alat-alat gelas, *autoclave stainless-steel* 100 ml, oven pemanas merk Memmert, mufler furnace 1100°C, Termoline, shaker mekanik, pH meter Hanna Instruments, timbangan listrik merk Ohaus Explorer, sentrifuge, Seperangkat alat Spektrofotometer Inframerah merk Perkin Elmer, Difraksi Sinar X merk Shimadzu - XRD 600, SEM JEOL JSM 6063 LA, XRF Advant 'XP 502 Merk Thermo ARL dan alat-alat yang lainnya.

Preparasi Sampel Abu Layang

Sebelum digunakan untuk sintesis, abu layang dicuci terlebih dahulu dengan aquades, dikeringkan dan diayak 100 mesh. Abu layang PLTU Tanjung Jati, karena masih banyak mengandung karbon yang tidak

terbakar, diperlakukan kalsinasi dalam mufler furnace pada 600°C selama 2 jam. Kandungan oksida pada abu layang ditentukan dengan menggunakan metode X-Ray Fluorescence, dengan menggunakan XRF Tipe ARL Advant'XP 502 Merk Thermo ARL. Sampel abu layang ini selanjutnya direfkuks dengan larutan HCl 1 M untuk meningkatkan aktivitasnya pada pembentukan zeolit.

Sintesis dan Karakterisasi Zeolit

Sintesis zeolit dilakukan tanpa peleburan abu layang terlebih dahulu. Larutan NaOH dengan konsentrasi tertentu (2, 3, dan 4 M) dicampur dengan abu layang batu bara, dengan rasio 10 ml larutan tiap 1 gram abu layang, ke dalam tabung Teflon dalam suatu autoclave stainless-steel. Autoclave kemudian dipanaskan pada berbagai temperature 140°C dan 160°C) dan waktu reaksi tertentu. Setelah waktu inkubasi, autoclave didinginkan dan fase padatan disaring dari fase cair. Produk padatan dicuci dengan aquades, dikeringkan di udara pada 40°C selama satu hari. Karakterisasi struktur zeolit dilakukan dengan menggunakan Spektroskopi Inframerah, Difraksi Sinar-X, dan SEM. Data kandungan oksida dianalisis secara deskriptif dengan memperhatikan hasil analisis XRF. Spektra IR dianalisis dengan memperhatikan puncak serapan yang diperoleh. Difraktogram dari XRD dicocokkan melalui data JCPDS atau membandingkan dengan defraktogram serupa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Sampel Abu Layang

Sampel abu layang yang diambil dari PLTU Tanjung Jati berwarna abu-abu kehitaman. Hal ini menunjukkan bahwa masih ada karbon dalam komponen abu layang yang belum terbakar. Oleh karena itu perlu dikalsinasi terlebih dahulu pada 600°C, sehingga semua karbon terbakar. Hasil penelitian analisis XRF kandungan oksida sampel abu layang batubara dari ketiga PLTU Tanjung Jati tercantum pada tabel 1.

Berdasarkan hasil penelitian pada tabel 1 tampak bahwa kandungan utama abu layang PLTU Tanjung Jati adalah SiO₂ dan Al₂O₃ dan Fe₂O₃ yang masing-masing adalah 42,27; 22,33; dan 12,45. Hal ini sejalan dengan keadaan fisik abu layang berwarna coklat setelah proses kalsinasi.

Tabel 1. Komposisi oksida sampel abu layang batubara

No	Komponen	(% berat)
1.	SiO ₂	42,27
2.	Al ₂ O ₃	22,33
3.	CaO	7,60
4.	MgO	3,41
5.	Fe ₂ O ₃	12,45
6.	MnO	0,0855
7.	Na ₂ O	2,04
8.	K ₂ O	2,05
9.	CuO	0,0098
10.	As ₂ O ₃	0,0038
11.	P ₂ O ₅	0,294
12.	SO ₃	1,21
13.	LOI	0,04

Pengaruh Konsentrasi NaOH

Spektroskopi Inframerah (IR). Spektra IR diperoleh dengan menggunakan metode pelet KBr pada bilangan gelombang 4000 – 350 cm⁻¹. Spektra inframerah untuk zeolit sintesis dengan variasi konsentrasi, temperatur 140°C dan waktu reaksi 8 jam tercantum pada gambar 1.

Berdasarkan gambar 1 tampak bahwa pita serapan abu layang muncul pada 3425,58 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ikatan O-H. Gugus Si-O dalam abu layang diperlihatkan oleh munculnya spektra pada bilangan gelombang 1033,85, 771,53, cm⁻¹, berupa vibrasi rentangan Si-O-Si dan 470,63 vibrasi tekuk Si-O. Pembukaan pori ditunjukkan oleh daerah serapan 385,76 cm⁻¹. Hasil sintesis melalui proses alkali hidrotermal menggunakan larutan NaOH 2, 3 dan 4 M selama 8 jam menunjukkan adanya pergeseran pita serapan yaitu pada 1080,14, 1002,98, 779,24 dan munculnya puncak baru 501,49 yang merupakan serapan rentangan asimetri TO₄.

Hasil spektra ini kemudian dibandingkan dengan interpretasi spektra IR senyawa silika alumina yang dikemukakan Keka (2004) pada tabel 2.

Munculnya spektra pada sekitar 3448 cm⁻¹ dan 1651 cm⁻¹, yang menunjukkan vibrasi rentang dan vibrasi tekuk molekul air dalam zeolit, merupakan bukti terbentuknya zeolit melalui proses alkali hidrotermal. Hal ini sejalan yang diperoleh Vucinic, *et al* (2003). Pita serapan karakteristik yang menunjukkan adanya zeolit ditandai dengan linkage internal dan eksternal tetrahedral yang teramati pada daerah 400 - 1200 cm⁻¹ (Mimura, *et al* 2001).

Untuk konsentrasi NaOH 3 M (1c), puncak-puncak serapan utama muncul pada 3448,72; 1651,07; 979,84 dan 586,36 cm^{-1} . Puncak serapan yang hampir sama, juga muncul pada zeolit hasil yang menggunakan NaOH 4M (1d), yaitu pada 3448,72; 1643,35; 987,55; 663,51; 563,21; 424,34; dan 378,05.

Spektra yang dihasilkan (gambar 1 dan 2) merupakan hasil overlap vibrasi dari fase abu layang dan kristal baru yang terbentuk. Secara umum spektra IR dapat dibagi menjadi dua kelompok vibrasi, yaitu (i) vibrasi *internal framework* TO_4 , yang intense terhadap vibrasi struktural dan (ii) vibrasi yang berhubungan dengan linkage eksternal unit TO_4 . Untuk material zeolit pita yang paling intense terjadi pada daerah 860 – 1230 cm^{-1} dan 420 – 500 cm^{-1} (Keka dkk,2004). Pita absorbans antara bilangan gelombang 980 – 1320 cm^{-1} , menyatakan adanya atom Al tersubstitusi dalam bentuk tetrahedral dari framework silika. Pada 440 cm^{-1} merupakan mode bending Si(Al)-O dan 380 – 403 merupakan pembukaan pori (Mimura, 2001).

Dari gambar 1 tampak terjadi pergeseran dan pembentukan pita serapan baru dibandingkan dengan abu layang asal. Hal ini menunjukkan terjadinya material baru hasil hidrotermal, namun demikian intensitas spektra tidak begitu tajam. Kenaikan konsentrasi NaOH dari 2M sampai 4M dengan waktu reaksi 8 jam belum menunjukkan perubahan pita serapan yang berarti. Namun demikian pada waktu reaksi yang lebih lama, yaitu 12 dan 24 jam, temperatur 140 $^{\circ}$ C pita serapan zeolit produk menunjukkan puncak-puncak yang lebih tajam (gambar 2).

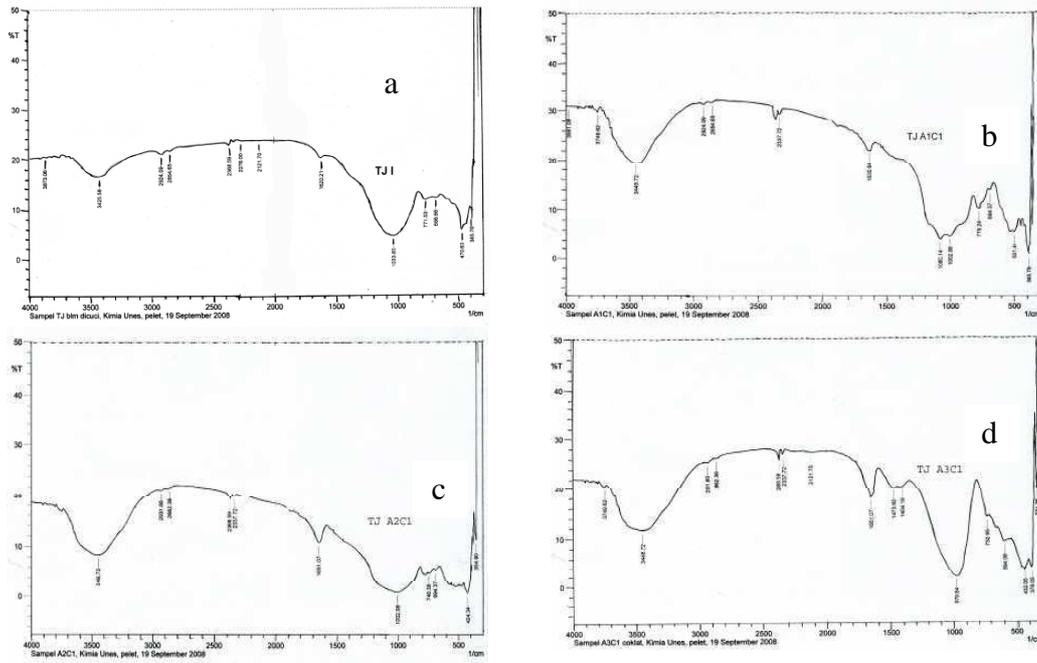
Berdasarkan tabel 2 dan gambar 1 dapat dinyatakan bahwa perlakuan alkali hidrotermal terhadap abu layang batubara dapat menghasilkan material yang mempunyai struktur mirip zeolit (*zeolit-like*). Dengan demikian terjadi perubahan struktur sebagai hasil proses alkali hidrotermal abu layang batubara. Spektra yang tercantum pada gambar 2 (a, b, c) menunjukkan bahwa ada kemiripan puncak serapan hasil proses hidrotermal dengan waktu 12 jam untuk konsentrasi NaOH 2, 3 dan 4 M.

Puncak-puncak serapan yang merupakan penciri senyawa silika alumina, muncul pada bilangan gelombang (1635,64; 1651,07; 1643,35); serapan air zeolit, (1002,98; 979,84; 987,55); rentang asimetri Al dalam situs tetrahedral, (586,36; 663,51; 563,21); struktur dengan dua cincin (424,34); vibrasi tekuk T-O; (370,33 dan 378,05 cm^{-1}) pembukaan pori. Pita serapan cenderung makin tajam dengan bertambahnya konsentrasi NaOH.

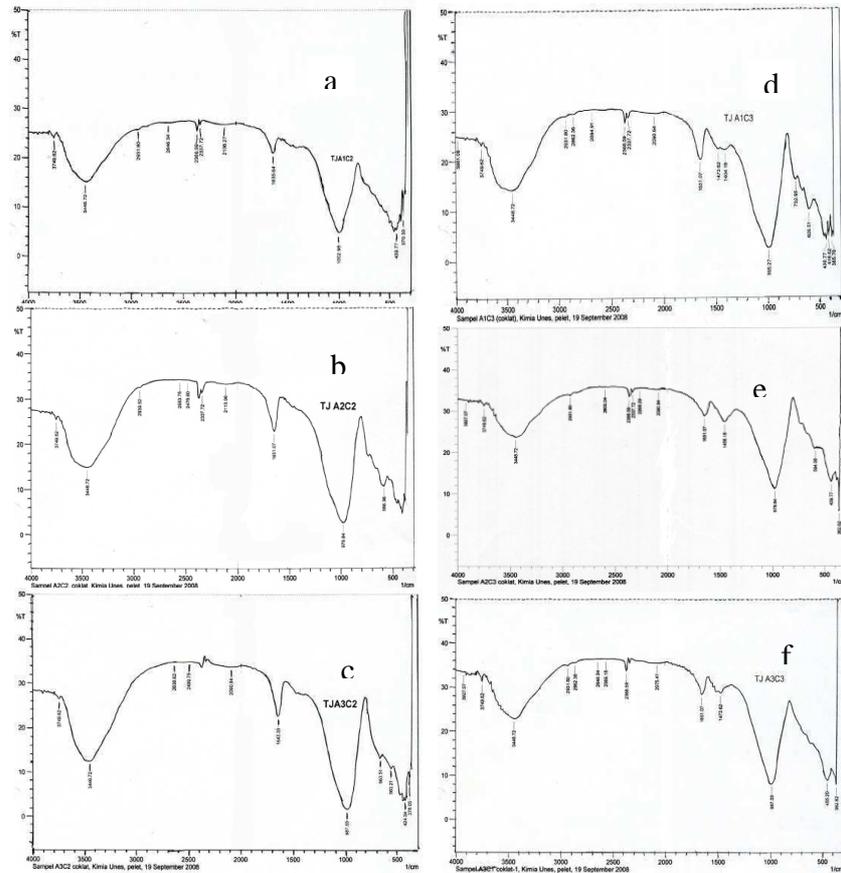
Proses hidrotermal dengan waktu 24 jam konsentrasi 2, 3, dan 4M menghasilkan spektra seperti tercantum pada gambar 2 (d, e, f). Pita serapan yang khas muncul pada (1651,07); (1473,62; 1404,18; 1458,18), (995,27; 732,95; 979,84; 987,55) (609,51; 594,08), (439,77; 416,62; 385,76; dan 362,62) cm^{-1} . Munculnya pita baru, (1473,62; 1404,18; 1458,18) cm^{-1} , yang tidak ada pada waktu reaksi 12 jam, menunjukkan terbentuknya ikatan SiO dan AlOH. Makin lama waktu reaksi, pita serapan pada bilangan gelombang tersebut semakin tajam dan produk zeolit semakin bertambah.

Tabel 2. Gambaran umum spektra IR dari zeolit

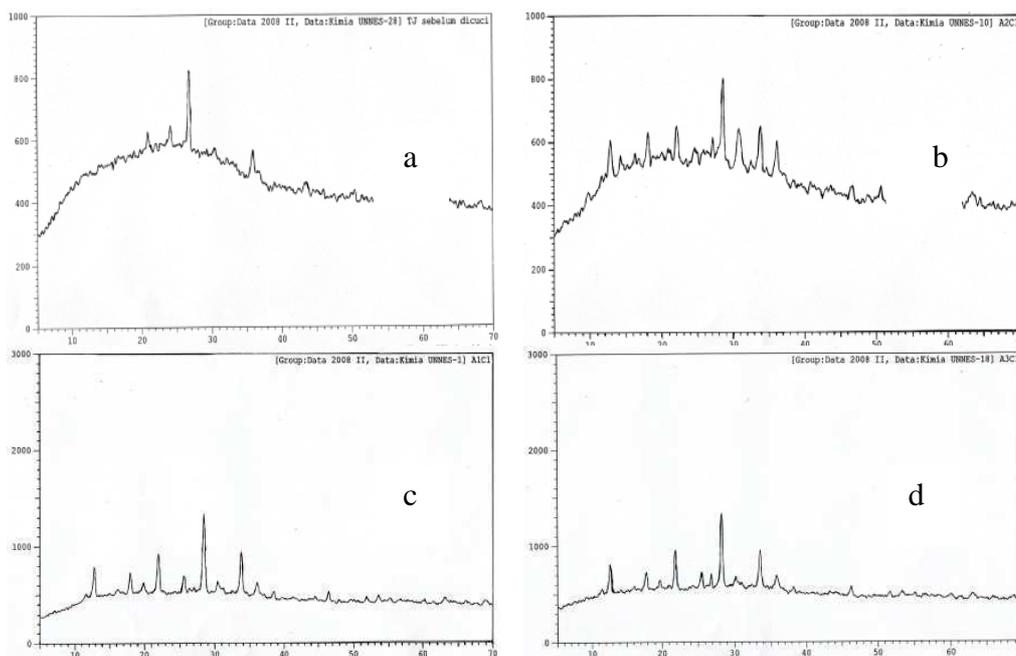
Mode vibrasi	Bilangan gelombang (cm^{-1})
Internal tetrahedral	
Asymetric stretch	1250- 950
Symetric stretch	720- 650
T-O bend	500- 420
External linkage	
Double ring	650- 500
Pore opening	420- 300
Symetric stretch	820- 750
Asymetric stretch	1150- 1050



Gambar 1. Spektra IR abu layang (a) dan zeolit produk pada berbagai konsentrasi NaOH: (b) 2M, (c) 3M dan (d) 4 M, waktu 8 jam



Gambar 2. Spektra IR zeolit hasil pada berbagai konsentrasi NaOH: (a) 2M, (b) 3M dan (c) 4 M, waktu 12 jam, (d) 2M, (e) 3M dan (f) 4 M, waktu 24 jam



Gambar 3. Difraktogram dari abu layang (a) dan zeolit hasil dengan konsentrasi NaOH: 2M (b), 3M (c) dan 4 M (d), waktu 8 jam

Hasil Analisis Difraksi Sinar-X.

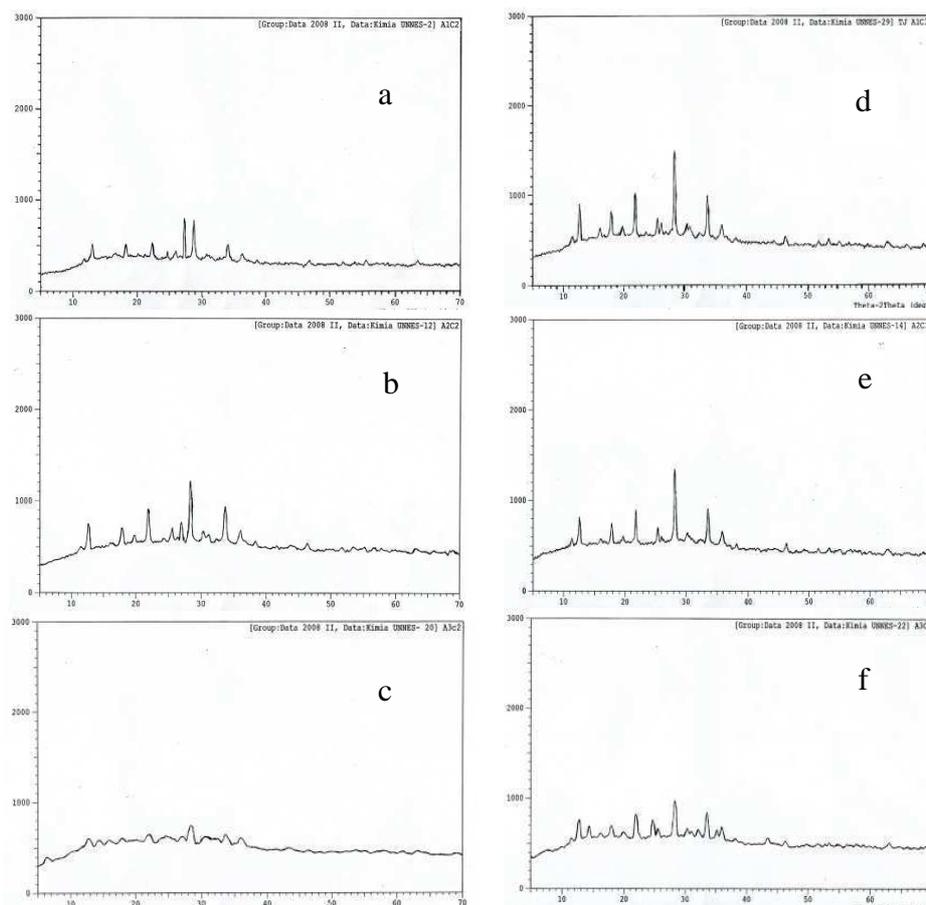
Pola difraksi sinar X dari sampel abu layang dan material zeolit sintetis diperoleh dengan menggunakan Difraktometer XRD- 6000, merk Shimadzu, pada 40.0 kV 30 mA. dan 2θ ($2^{\circ} - 70^{\circ}$). Hasil pengukuran difraksi sinar-X zeolit produk pada berbagai kondisi sintesis disajikan pada gambar 3 dan 4.

Gambar 3 menyajikan difraktogram abu layang dan zeolit hasil pada konsentrasi 2, 3, dan 4M waktu 8 jam dan temperatur 140°C . Dari gambar ini tampak terjadi perubahan puncak, beberapa puncak hilang dan muncul puncak yang baru. Abu layang asal menunjukkan puncak utama pada 2θ : 26,77; 35,83 dan 24,14 sebagian besar merupakan fase amorf (puncak serapan melebar) dan sebagian fase kuarsa, mulit dan hematit. Perlakuan refluks dengan HCl 1 jam, dilanjutkan proses hidrotermal 8 jam dengan larutan NaOH 2, 3 dan 4M menimbulkan puncak-puncak baru dan meningkatkan fase kristalin.

Pada konsentrasi NaOH 2M, puncak utama muncul pada 2θ : 28,45; 33,73; dan 12,82, dengan fase amorf yang masih dominan. Kenaikan konsentrasi NaOH (3M dan 4M) menghasilkan puncak utama yang praktis sama, yaitu masing-masing ada pada 2θ :

(28,42; 33,73; 22,00; 12,82) dan (28,22; 33,47; 21,80). Bila dibandingkan dengan abu layang asal, pada perlakuan hidrotermal dengan NaOH 3M dan 4M mengurangi fase amorf dan meningkatkan fase kristalin yang ditandai dengan munculnya puncak baru yang cukup intens. Hal ini menunjukkan terjadinya kristal baru, hasil proses zeolitisasi abu layang. Selain itu penurunan puncak pada 2θ : 26,67 menunjukkan penurunan fase kuarsa.

Gambar 4 menyajikan difraktogram zeolit hasil proses hidrotermal dengan variasi konsentrasi NaOH 2, 3, dan 4M, temperatur 140°C , waktu 12 jam dan 24 jam. Pada proses hidrotermal 12 jam, konsentrasi 2M, 3M, dan 4M, tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (27,29; 28,72; 33,97), (28,32; 33,58; 21,90) dan (28,40; 12,71; 33,69). Dari ketiga difraktogram ini tampak intensitas puncak meningkat dari 2M ke 3M, dan paling rendah pada konsentrasi 4M. Sedangkan pada proses hidrotermal 24 jam, konsentrasi 2M, 3M, dan 4M, tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (28,36; 33,63; 21,93), (28,20; 33,49; 21,77) dan (28,31; 33,54; 21,92). Dari ketiga difraktogram ini tampak ada kemiripan tiga puncak utama yang dihasilkan, dan intensitas puncak meningkat dari 2M ke 3M, dan paling rendah pada konsentrasi 4M, seperti yang terjadi proses hidrotermal 12 jam.



Gambar 4. Defraktogram zeolit hasil dengan waktu 12 jam konsentrasi NaOH: 2M (a), 3M (b) dan 4 M (c), dan waktu 24 jam, konsentrasi NaOH: 2M (d), 3M (e) dan 4 M (f)

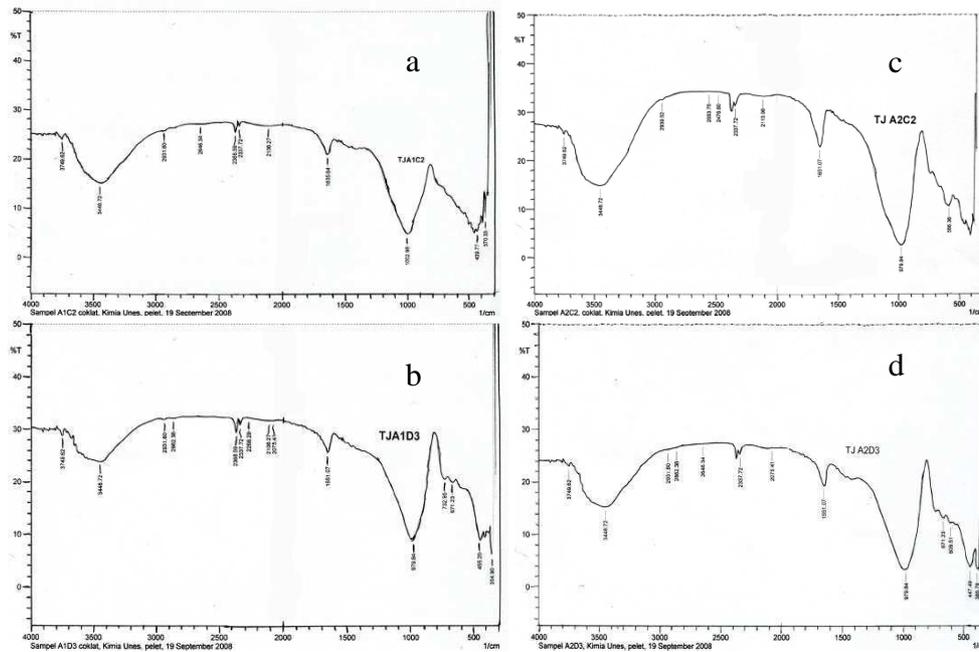
Bila hasil proses hidrotermal ini dicermati, tampak bahwa kristalinitas dengan waktu hidrotermal 24 jam lebih tinggi dibandingkan 12 jam untuk konsentrasi yang sama. Dengan bertambahnya waktu reaksi pembentukan kristal zeolit semakin bertambah, yang diikuti dengan penurunan fase amorf selama reaksi berlangsung. Hasil ini serupa dengan yang diperoleh Mimura (2001), intensitas XRD zeolit K-H, hasil proses sintesis hidrotermal abu layang, cenderung meningkat dengan bertambahnya waktu reaksi. Selain itu pada 24 jam, untuk ketiga konsentrasi mempunyai tiga puncak utama yang serupa, sedangkan pada 12 jam, menunjukkan puncak yang lebih bervariasi.

Pengaruh Temperatur Hidrotermal

Spektroskopi Inframerah. Spektra IR produk zeolit sintesis pada temperatur 120°C dan 160°C tercantum pada gambar 5.

Berdasarkan gambar 5 tampak bahwa proses hidrotermal dengan temperatur 160°C (5a, 5b) menghasilkan pita serapan yang lebih tajam dari pada 140°C (5c, 5d), baik untuk konsentrasi 2 M maupun 3M.

Dari keempat spektra tersebut dapat dikatakan pada kenaikan temperatur dan konsentrasi menghasilkan zeolit dengan pita serapan yang lebih tajam. Dengan bertambahnya temperatur proses hidrotermal akan meningkatkan frekuensi tumbukan antara abu layang dan NaOH, meningkatkan tumbukan efektif yang terjadi dan selanjutnya mempercepat dan meningkatkan pembentukan kristal zeolit. Secara kualitatif peningkatan kristalinitas dan perubahan struktur yang terjadi selama proses hidrotermal dapat dikonfirmasi dengan pola XRD dan spektra IR.

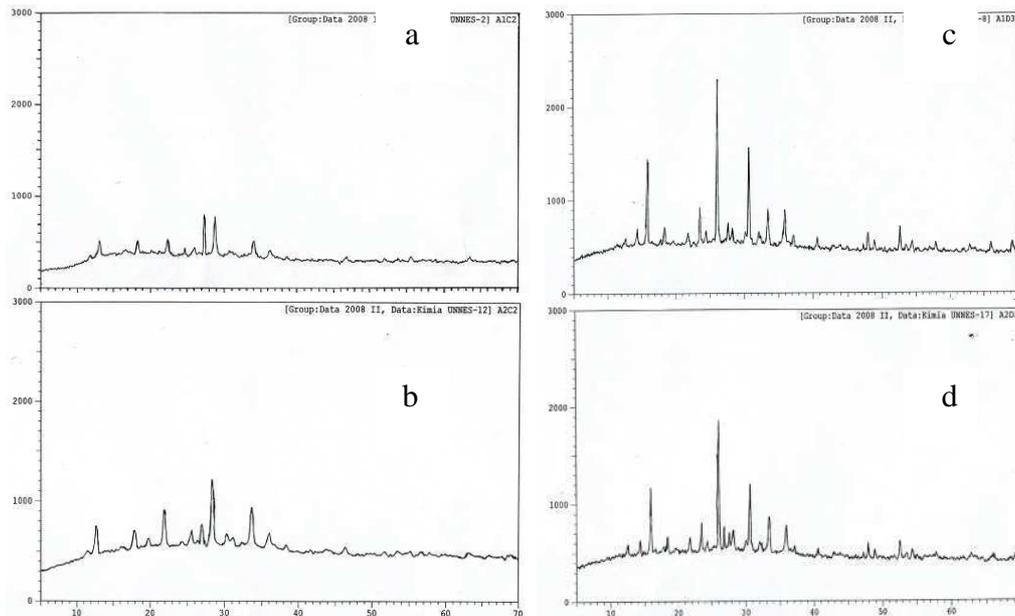


Gambar 5. Spektra IR zeolit dengan konsentrasi NaOH 2M : (a) 140°C, (b) 160°C dan konsentrasi 3 M (c) 140°C dan (d) 160°C

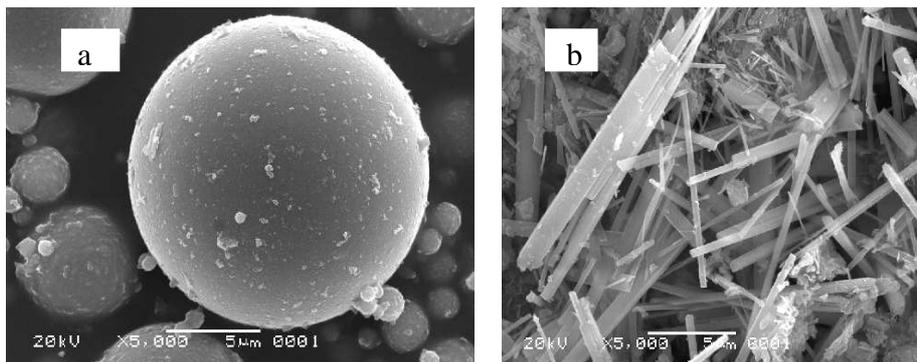
Hasil Difraksi Sinar-X

Gambar 6 menyajikan difraktogram zeolit hasil proses hidrotermal dengan variasi temperatur (140 °C dan 160°C) dan konsentrasi NaOH 2 dan 3M, waktu reaksi 12 jam. Pada temperatur yang lebih tinggi, 160°C, intensitas puncak difraktogram lebih tinggi dari pada temperatur 140°C. Hal ini berarti terjadi kenaikan kristalinitas produk hidrotermal, baik untuk konsentrasi 2M maupun 3M. Pada temperatur 120°C, konsentrasi 2M, dan 3M, tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (27,29; 28,72; 33,97) dan (28,32; 33,58; 21,90). Sedangkan pada temperature 140°C tiga puncak utama muncul masing-masing pada 2θ : (26,12; 30,69; 15,98) dan 26,04; 30,62; 15,91). Dari difraktogram tersebut teramati bahwa kenaikan temperatur menyebabkan kenaikan intensitas yang berarti dan pergeseran puncak defraktogram.

Kenaikan temperatur pada dasarnya tidak menimbulkan perubahan 2θ produk hidrotermal yang berarti. Fenomena yang muncul akibat kenaikan temperature bertambahnya intensitas fase kristalin dan semakin berkurangnya fase amorf, seperti yang terlihat pada gambar 6. Produk hidrotermal pada kondisi temperatur aktivasi 160°C mempunyai tingkat kristalinitas lebih baik dibandingkan tingkat kristalinitas pada temperatur hidrotermal 140°C. Penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Mimura (2001) juga memberikan hasil yang sama, bahwa pada temperatur 160°C produk hidrotermal memiliki kristalinitas paling baik. Jumaeri, 2007, memperoleh hasil yang serupa dengan menggunakan abu layang PLTU Suralaya. Demikian juga memperoleh zeolit P dari abu layang batubara. Zeolit P dan mullit ada pada intensitas maksimal pada konsentrasi NaOH 2M.



Gambar 6. Difraktogram zeolit hasil pada temperatur hidrotermal 140°C, konsentrasi NaOH: 2M (a), 3M (b) dan temperatur 160°C, konsentrasi NaOH: 2M (c), 3M (d)



Gambar 7. (a) Morfologi permukaan abu layang dan (b) produk zeolit hasil proses alkali hidrotermal

Scanning Electron Microscope (SEM)

Dengan menggunakan SEM dapat diperoleh mengetahui morfologi permukaan suatu material padatan. Gambar SEM dari abu layang dan produk yang diperoleh setelah perlakuan dengan NaOH 4M, temperatur 160°C dan waktu reaksi 72 jam, disajikan pada gambar 7.

Abu layang batubara terdiri dari sejumlah partikel halus dan bulat (spherical), yang diselingi dengan suatu bagian kecil agregat senyawa kristalin (gambar 7a). Partikel-partikel bola halus dengan diameter kurang dari 20 µm menunjukkan fase glass dan aluminium silikat amorf. Agregat-agregat kecil

mungkin merupakan kristal mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) dan α -quartz (SiO_2). Produk hidrotermal tersusun atas campuran material berpori, dalam hal ini, fase kristal yang diidentifikasi sebagai zeolit P, mullit sodalit dan hidroksosodolit melalui difraksi sinar-X. Dengan demikian proses alkali hidrotermal terhadap abu layang dapat menghasilkan zeolit.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan sebelumnya dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Konsentrasi NaOH pada proses alkali hidrotermal abu layang batubara berpengaruh terhadap karakteristik produk zeolit yang dihasilkan. Konsentrasi yang cukup untuk proses hidrotermal yang optimal berada pada rentangan 2M – 4M. Makin besar konsentrasi, proses zeolitisasi makin efektif.
2. Temperatur proses hidrotermal mempengaruhi kristalinitas zeolit yang dihasilkan. Pada temperatur yang lebih tinggi, yaitu 160°C kristalinitas zeolit produk lebih tinggi dari pada temperatur 140°C.
3. Produk hidrotermal dari abu layang adalah berupa senyawa alumina-silika, yang merupakan campuran dari beberapa kristal seperti zeolit P, zeolit Y, sodalit, mullit dan quartz.

Saran

Untuk mendapatkan produk zeolit melalui proses hidrotermal perlu dipilih bahan asal (abu layang) yang kandungan silika-aluminanya (SiO_2 dan Al_2O_3) yang tinggi dan kandungan Fe_2O_3 yang rendah. Perlakuan dengan larutan HCl encer (1M) perlu dilakukan terlebih dahulu untuk membersihkan pengotor yang berasal dari oksida-oksida logam yang ada pada abu layang batubara. Dalam sintesis hidrotermal dengan target terbentuknya zeolit tertentu, variabel proses yang meliputi temperatur, waktu, pH dan konsentrasi NaOH perlu dilakukan optimasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Herry P., 1993, Abu Terbang dan Pemanfaatannya, Makalah Seminar Nasional Batubara Indonesia, UGM Yogyakarta 7 –8 September 1993.
2. Anonim, 1997, Research in Chemical Technology and Materials Science, Delft University of Technology Netherlands.
3. Belardi, G., Massimilla, S., and Piga L., 1998, *Resour. Conserv. Recycl.*, 24, 167.
4. EPA, 1988, Wastes from the Combustion of Coal by Electric Utility Power Plant, US Environ. Prot Agency EPA/530-DW-8-002.
5. Keka O, Narayan C.P, dan Amar N.S., 2004, Zeolite from Fly Ash : *Synthesis and Characterization*, Bull. Mater. Sci., vol 27 No 6, 555 –564.
6. Fukui K., Nishimoto T., Takiguchi M., Yoshida H., 2006, Effect of NaOH Concentration Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method. *KONA*. 24. 2006.
7. Querol, X., Natalia M, Juan C.U, Roberto, J., Susana H, Constantino FP, Carles A, Maria J, Javier G, Angel L and Diego C, 2001, *Fly Ash Zeolitization Product Applied to Waste Water and Flue Gas Decontamination.*, Int. Ash Util. Symp, Center for Appl Eng. Res, Univ. of Kentucky, paper 29.
8. Hessley, R.K., Reasoner J.W., dan Riley J.T., 1986, *Coal Science*, John Wiley and sons, New York, 81- 87.
9. Maulbetch, J.S dan Murakka, I.P., 1983, *Coal Fired Power Plant Waste Management, Environmental and Solid Waste*, 25–52.
10. Schubert, U dan Husing, N., 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*. Federal Republic of Germany. WILEY-VCH.
11. Zhao X.S., Lu G.Q. and Zhu H.Y. 1997, Effects of Ageing and Seeding on the Formation of Zeolite Y from Coal Fly Ash. *Journal of Porous Materials* 4, 245–251 1997), *Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands*.
12. Vucinic D, Miljavonic I, Rosic A and Ladic P, 2002. *Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mole Ratio on the Crystal Type of Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash*. J. Serb. Chem. Soc. 68 (6) 471-478.
13. Mimura H, Kenji Y, Kenichi A and Yoshio O., 2001. *Alkali Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash and Their Uptake Properties of Cesium Ion*. Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 38, No. 9, p. 766-772.
14. Jumaeri, 2007, Pengaruh Perlakuan Alkali Hidrotermal Pada Sintesis Zeolit dari Abu Layang Batubara Terhadap Kemampuan Adsorpsi Ion Logam Berat Fe dan Zn dari Air Limbah Industri, Penelitian Dasar, DIPA UNNES.

TEKNIK APLIKASI ZEOLIT DI BIDANG PERTANIAN SEBAGAI BAHAN PEMBENAH TANAH

Suwardi

Departemen Ilmu Tanah dan Sumberdaya Lahan
Fakultas Pertanian, Institut Pertanian Bogor
Jl. Meranti, Kampus IPB, Darmaga
Email: suwardi_bogor@yahoo.com

ABSTRAK

Indonesia adalah salah satu negara yang kaya akan simpanan zeolit. Aktivitas gunung api di negara ini jutaan tahun yang lalu banyak melepaskan tuf vulkanik sebagai sumber mineral zeolit. Sifat terpenting zeolit adalah memiliki kapasitas tukar kation (KTK) yang tinggi, mempunyai kemampuan untuk menyerap ion ammonium dan memiliki struktur berpori yang unik. Karakteristik zeolit tersebut dapat digunakan untuk berbagai kegunaan bagi pertanian seperti bahan pembenah tanah, pupuk lepas lambat nitrogen, dan media pertumbuhan bagi tanaman perkebunan. Aplikasi zeolit sebagai pembenah tanah memberikan pengaruh yang baik jika diterapkan di tanah KTK rendah seperti Oxisol, Ultisol, dan beberapa Inceptisol dengan dosis tinggi sekitar 10-15 ton/ha. Meskipun zeolit memperbaiki sifat tanah dan produksi tanaman, namun hanya beberapa petani yang menggunakan zeolit karena alasan ekonomi. Oleh karena itu, teknik lainnya harus dikembangkan untuk mendorong petani menggunakan zeolit. Aplikasi zeolit dengan dosis rendah dapat dicampur langsung dengan urea dengan rasio 1:1 atau 30% jika campuran tersebut dalam bentuk pelet. Zeolit dapat diaplikasikan di industri dengan pembenah tanah lainnya seperti kompos, pengapuran, dan asam humat.

Kata Kunci: zeolit, kompos zeolit, pupuk lepas lambat, pembenah tanah, asam humat

ABSTRACT

TECHNIQUE OF ZEOLITE APPLICATION ON AGRICULTURAL AS A SOIL AMELIORANT. Indonesia is one of countries which is rich in zeolite deposits. Volcanic activities in this country millions years ago released much of volcanic tuff as source of zeolite materials. The most important of zeolite characteristics are high cation exchange capacity (CEC), capability to absorb ammonium ions, and their unique porous structures. Those characteristics can be used for many utilities of zeolite for agriculture such as soil ameliorant, slow release agent of nitrogen fertilizer, and growth media of horticultural plants. Application of zeolite as soil ameliorant gave good effect if applied in low CEC soil such as Oxisol, Ultisol, and some Inceptisol with high dosage of 10-15 ton/ha. Although zeolites improved the soil characteristics and crop production, only a few farmers used zeolites due to economical reasons. Therefore, other techniques should be developed for stimulating farmers to use zeolites. Application of zeolite with lower dosage can be mixed directly with urea in ratio of 1:1 or 30% if the mixtures are pelletized. Zeolite can be applied in company with other soil ameliorants such as compost, liming, and humic acid.

Keywords: zeolite, zeolite-compost, slow release fertilizer, soil ameliorant, humic acid

PENDAHULUAN

Zeolit adalah mineral yang terbentuk dari bahan tuf volkan yang terjadi jutaan tahun lalu. Indonesia kaya akan mineral zeolit karena banyak gunung api yang mengeluarkan bahan piroklastik berbutir halus (tuf) bersifat asam dan berkandungan riolitik bermasa gelas. Penyebaran batuan ini terutama mengikuti daerah busur dalam vulkanik yang tersebar luas di Pulau Sumatera, Jawa, Nusa Tenggara dan Maluku. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Pusat Penelitian Teknologi Mineral (1990), lebih dari 50 deposit ditemukan dan

jenis mineral zeolit yang ditemukan umumnya adalah klinoptilolit dan mordenit. Lokasi penambangan secara komersial terdapat di Lampung, Bayah, Sukabumi, Bogor, Bandung, Tasikmalaya, dan Malang. Dari sejumlah besar deposit zeolit, baru sebagian kecil yang sudah dimanfaatkan untuk berbagai keperluan. Jumlah deposit zeolit Indonesia tidak kurang dari 250 juta ton. Dengan tingkat produksi 100-250 ribu ton/tahun, cadangan zeolit Indonesia tidak habis dalam 1000 tahun.

Tanah di Indonesia lebih dari 50% merupakan tanah yang bermasalah yang ditandai oleh

rendahnya pH tanah, kadar bahan organik, dan kapasitas tukar kation (KTK). Tanah-tanah tersebut menurut Soil Taxonomy dikelompokkan ke dalam order Oxisol, Ultisol, dan sebagian Inceptisol. Agar tanah-tanah bermasalah tersebut kondisinya tidak semakin buruk, maka perbaikan tanah harus dilakukan secara terus-menerus dengan pemberian bahan pembenah tanah seperti kompos, kapur, asam humat, dll. Zeolit yang mempunyai KTK tinggi dan strukturnya porous mempunyai prospek yang sangat baik sebagai bahan pembenah tanah. Namun demikian teknik aplikasi dan perhitungan ekonomi harus dilakukan dengan tepat agar memperoleh manfaat yang optimal.

Disamping masalah tanah, peningkatan produksi pertanian masih dihadapkan pada rendahnya efisiensi pupuk nitrogen. Hanya sekitar 40% dari urea yang diberikan ke tanah dapat dimanfaatkan oleh tanaman (Vlek and Byrnes, 1986). Sementara itu usaha untuk meningkatkan efisiensi pupuk nitrogen telah banyak dilakukan seperti dengan teknik pemupukan dan membuat pupuk nitrogen dalam bentuk *slow release fertilizer* (SRF). Namun pupuk SRF yang ada sekarang ini sebagian besar menggunakan bahan kimia yang meninggalkan bahan residu yang dapat merusak tanah. Sekarang orang cenderung menggunakan bahan alam seperti zeolit sebagai bahan SRF didasarkan pada sifat zeolit yang memiliki KTK tinggi dan kemampuan dapat menjerap ion amonium. Dalam prakteknya penggunaan zeolit sebagai bahan SRF dengan mencampur pupuk urea dengan zeolit kemudian dibuat dalam bentuk prill dengan alat granulasi parabola.

Paper ini akan membahas pemanfaatan zeolit di bidang pertanian khususnya teknik pemberian zeolit sebagai bahan pembenah tanah dan bahan untuk meningkatkan efisiensi pupuk nitrogen sehingga dapat meningkatkan produksi pertanian.

Permasalahan Tanah Indonesia dan Kemungkinan Penggunaan Zeolit

Diantara permasalahan tanah di Indonesia adalah kadar bahan organik yang rendah, KTK rendah dan cepat merosotnya kesuburan tanah, dan kemasaman tanah tinggi. Kadar bahan organik tanah-tanah pertanian di Indonesia terus mengalami penurunan karena petani umumnya hanya memupuk dengan pupuk kimia secara terus-

menerus tanpa atau sedikit sekali dengan penambahan bahan organik. Akibatnya, selain turunnya kadar bahan organik, tanah menjadi semakin masam dan keras akibat kerusakan struktur tanah dan berkurangnya populasi sebagian besar mikroorganisme tanah. Pada kondisi seperti itu, tanah menjadi tidak responsif terhadap pemupukan sehingga produksi turun. Salah satu cara untuk meningkatkan kesuburan tanah, diperlukan pemberian pupuk organik. Namun demikian bahan organik yang diperlukan sangat banyak yaitu sekitar 10 ton/ha/tahun. Untuk itu diperlukan bahan organik dalam jumlah besar yang sering terkendala dalam pengadaannya.

Masalah tanah lainnya adalah rendahnya KTK dan cepat merosotnya kesuburan tanah. Indonesia yang terletak di daerah tropika basah selain memberikan berbagai keuntungan, juga membawa implikasi pada penurunan kualitas sumberdaya tanah yang sangat cepat. Pengikisan lapisan subur tanah, pencucian unsur-unsur hara bersama aliran permukaan, hilangnya nitrogen ke atmosfer melalui penguapan merupakan contoh fenomena yang merugikan. Akibatnya, kualitas kesuburan tanah merosot sangat cepat disertai dengan penurunan produktivitas tanah yang pada akhirnya mengurangi produksi pangan. Tanah yang dihasilkan di daerah tropika basah adalah tanah dengan KTK rendah seperti Oxisol, Ultisol, dan sebagian Inceptisol.

Untuk mengatasi permasalahan rendahnya KTK dan penurunan kualitas tanah seperti tersebut di atas, maka diperlukan bahan yang dapat meningkatkan KTK dan mengembalikan kesuburan tanah, meningkatkan daya jerap tanah terhadap pupuk, dan dapat menyimpan air lebih lama di dalam tanah. Bahan yang dapat digunakan untuk keperluan di atas selain kompos adalah zeolit. Kedua bahan tersebut mempunyai kelebihan dan kelemahan. Bahan organik mempunyai kelebihan memberikan efek yang luas meliputi sifat fisik, kimia dan biologi tanah tetapi kelemahannya ketersediaannya terbatas dan mudah terdekomposisi sehingga harus sering ditambahkan ke dalam tanah. Zeolit mempunyai kelebihan strukturnya stabil di dalam tanah sehingga dapat memberikan pengaruh dalam jangka waktu yang panjang tetapi harganya masih relatif mahal. Maka jika kedua bahan pembenah tanah tersebut digabungkan, maka akan diperoleh bahan kompos-zeolit. Kompos-zeolit dapat diproduksi dengan menambahkan 10-30%

zeolit dalam proses pengomposan. Pemberian zeolit pada proses pengomposan akan menghasilkan kompos yang berkurang baunya (Suwardi, 2004). Pemberian kompos-zeolit pada dosis rendah dalam jangka panjang akan berdampak pada peningkatan kadar bahan organik dan sekaligus menambahkan zeolit ke dalam tanah. Dengan cara itu sifat-sifat tanah baik KTK maupun kadar bahan organik akan naik (Goto and Ninaki, 1980).

Zeolit sebagai Bahan Pembenah Tanah dan Campuran pupuk

Zeolit termasuk mineral dari golongan silikat, tetapi berbeda dengan mineral lain dari golongan silikat seperti feldspar, kuarsa, dan lain-lain, struktur mineral zeolit berongga. Struktur berongga ini menyebabkan zeolit mempunyai bobot isi lebih rendah, hanya sekitar $2,0 \text{ g/cm}^3$ lebih rendah dibandingkan feldspar yang besarnya $2,7 \text{ g/cm}^3$. Dalam proses pembentukannya, unsur silikon yang bervalensi 4^- sebagian digantikan oleh unsur aluminium yang bervalensi 3^+ sehingga terjadi kelebihan muatan negatif. Dengan adanya substitusi tersebut kerangka dasar dalam mineral zeolit adalah aluminium-silikat. Kelebihan muatan negatif ini kemudian dinetralkan dengan adanya kation-kation seperti kalium, natrium kalsium dan magnesium. Dalam rongga-rongga tersebut, kation-kation dan air dapat bergerak bebas.

Disamping itu telah diketahui mineral zeolit dapat meningkatkan efisiensi pupuk nitrogen. Zeolit merupakan bahan alam yang memiliki KTK tinggi (120-180 meq/100g) dan berongga dengan ukuran rongga sesuai dengan ukuran ion amonium sehingga zeolit dapat menyerap ion amonium sebelum berubah menjadi nitrat. Namun demikian dari analisis zeolit di Indonesia, banyak contoh zeolit mempunyai KTK kurang dari 100 meq/100g. Hal ini disamping rendahnya KTK zeolit juga masalah analisis zeolit yang belum dibakukan sehingga bahan yang sama jika dianalisis pada laboratorium yang berbeda menghasilkan nilai KTK yang sangat berbeda.

Pada tanah-tanah yang bermasalah khususnya yang memiliki KTK rendah, efisiensi penggunaan pupuk masih sangat rendah khususnya nitrogen karena mudah hilang melalui pencucian dalam bentuk nitrat, menguap ke udara dalam bentuk gas amoniak, dan berubah ke bentuk lain yang tidak dapat dimanfaatkan oleh tanaman (Vlek dan Byrnes, 1986). Penggunaan mineral zeolit

merupakan bahan alternatif baru untuk meningkatkan efisiensi pemupukan nitrogen.

Cara Aplikasi dan Mekanisme Kerja Zeolit

Cara aplikasi zeolit di bidang pertanian khususnya untuk perbaikan sifat-sifat tanah dan sebagai bahan peningkat efisiensi pupuk. Sebagai bahan pembenah tanah, jumlah zeolit yang perlu diberikan sekitar 10-20 ton/ha, suatu jumlah yang sangat banyak. Pada tanah-tanah yang memiliki KTK sangat rendah seperti tanah berpasir, tanah Podsolik, dan tanah Oksisol, pemberian zeolit sebagai bahan pembenah tanah dapat meningkatkan KTK tanah yang dalam jangka panjang dapat mempertahankan kualitas tanah. Beberapa perkebunan tebu di Kuba yang memiliki tanah Oxisol memilih cara ini dengan memberikan zeolit sampai 6 ton/ha. Namun demikian cara ini kurang populer di Indonesia karena memerlukan modal yang sangat besar. Jika harga zeolit Rp 1000/kg maka pemberian 10 ton/ha memerlukan dana Rp 6 juta/ha.

Sebagai campuran pupuk, pemberian zeolit telah dipilih banyak petani. Zeolit dapat langsung dicampur dengan pupuk khususnya urea sebelum ditebarkan atau diberikan ke lahan pertanian. Campuran zeolit dan urea 1:1 merupakan perbandingan yang direkomendasikan. Zeolit juga dapat dicampurkan dengan pupuk urea sebelum dibuat pupuk urea granul. Jumlah 30% zeolit merupakan jumlah yang telah dipakai oleh banyak industri pupuk. Cara ini dapat menghemat penggunaan zeolit dengan hasil produksi yang cukup baik. Hasil-hasil penelitian di atas sebagian besar dilakukan dengan cara mencampur zeolit dengan pupuk.

Cara lain adalah dengan mencampur zeolit dengan pupuk bahan kompos sebelum proses pengomposan. Zeolit dapat meningkatkan mutu kompos dan dapat mengurangi bau kompos pada saat proses dekomposisi. Jumlah zeolit yang diberikan antara 10-30% bahan kompos. Pemberian kompos yang mengandung zeolit dalam jangka panjang akan meningkatkan kandungan zeolit di lahan pertanian. Disamping itu pemberian kompos merupakan cara yang sangat baik untuk mempertahankan kualitas tanah. Kompos dapat memperbaiki sifat-sifat fisik, kimia, dan biologi tanah. Disamping itu kompos mengandung unsur hara yang berguna bagi tanaman.

Penggunaan zeolit di bidang pertanian diharapkan dapat meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk dan efisiensi pemanfaatan air. Beberapa data yang diperoleh dari berbagai publikasi menunjukkan bahwa zeolit tidak saja meningkatkan produksi secara kuantitas akan tetapi juga meningkatkan mutu hasil pertanian. Kedua hal tersebut dapat menyebabkan peningkatan penghasilan petani sehingga pada akhirnya akan memberikan kontribusi lebih besar dalam peningkatan perekonomian nasional. Hal ini sejalan dengan program pemerintah untuk meningkatkan pangan yang bergizi tinggi, mengimbangi laju pertumbuhan penduduk dan kualitas manusia yang terus meningkat.

Pemberian zeolit pada tanah yang mempunyai KTK rendah seperti tanah Oxisol, Ultisol, dan sebagian Inceptisol dapat meningkatkan KTK tanah. Zeolit yang diberikan pada tanah, karena zeolit mempunyai kapasitas penyerapan hara terutama K dan NH_4 yang tinggi, maka kemampuan tanah dalam mengikat unsur-unsur tersebut dapat meningkat. Pengurangan kehilangan nitrogen baik karena pencucian ataupun nitrifikasi dapat meningkatkan hasil produksi tanaman.

Peningkatan produksi akibat pemberian zeolit disebabkan adanya peningkatan efisiensi nitrogen khususnya mengurangi pencucian nitrat. Penggunaan zeolit 3 dan 6 ton/ha menghasilkan akumulasi nitrogen yang lebih tinggi dibandingkan dengan kontrol yang diperlakukan dengan pupuk N dua kali lipat. Zeolit dapat menghambat konversi NH_4 menjadi nitrat sampai 30-40%.

Dari hasil-hasil penelitian di atas terlihat bahwa zeolit dapat meningkatkan produksi gula. Cara pemberian zeolit dapat dilakukan dengan cara memperbaiki sifat-sifat kimia dan

fisik tanah dengan memberikan zeolit dosis tinggi (sampai 10 ton/ha) dapat pula diberikan dengan dosis rendah dengan cara mencampur dengan pupuk nitrogen. Kedua cara tersebut mempunyai kelebihan dan kekurangan.

Berdasarkan kemampuan pertukaran terhadap kation yang tinggi, zeolit dapat mengikat dan menyimpan air dan pupuk sementara dan dengan mudah memberikan kepada tanaman pada saat memerlukan. Dengan proses kerja demikian, zeolit sering disebut sebagai agen penyedia lambat (*slow release agent*). Dalam hal ini zeolit hanya berfungsi sebagai karier dalam mengatur pelepasan hara dan air untuk tanaman. Ini perlu ditekankan karena banyak yang beranggapan bahwa zeolit sering dianggap sebagai pupuk. Ini tidak benar, karena penambahan zeolit tanpa dibarengi dengan penambahan pupuk dan bahan-bahan lain yang diperlukan tanaman, justru akan merugikan tanaman karena sebagian dari haranya akan dijerap oleh zeolit.

Pengaruh Zeolit dan Asam Humat terhadap Laju Pelepasan Nitrogen dan Produksi Padi

Jumlah anakan dan tinggi tanaman mulai terlihat berbeda ketika tanaman memasuki 4 MST, dan ketika tanaman memasuki fase generative yang ditandai pertumbuhan jumlah anakan dan tinggi tanaman konstan. Dibandingkan dengan perlakuan urea pril (UP), jumlah anakan, tinggi tanaman, dan anakan produktif lebih tinggi dengan perlakuan UZA. Dari kelima kadar asam humat, kadar humat 3% merupakan perlakuan yang menunjukkan pertumbuhan dan produksi paling baik. Pada perlakuan itu produksi meningkat 15% terhadap tanpa asam humat (Tabel 1).

Tabel 1. Pengaruh UZA dengan berbagai kadar asam humat terhadap jumlah anakan dan tinggi tanaman 8 MST, serta anakan produktif tanaman padi

No	Perlakuan	Jumlah Anakan (buah)	Anakan Produktif (Buah)	Produksi g/pot
1	UZA-0	16,0	16,8	38.3
2	UZA -1	17,7	16,1	38.7
3	UZA-2	17,7	16,7	39.1
4	UZA-3	18,3	18,2	44.2
5	UZA-4	17,7	16,2	42.8
6	UZA-5	17,0	17,0	40.6
7	UP	15,0	15,0	37.2

Ket: UZA: pupuk urea-zeolit dengan perbandingan 70:30.
UZA-0, 1, 2, 3 ... berarti UZA yang ditambahkan 0, 1, 2, 3 ...% asam humat

Ini berarti zeolit dan asam humat dapat meningkatkan efisiensi pupuk nitrogen. Dari data tersebut di atas menunjukkan bahwa zeolit dan asam humat dapat meningkatkan pertumbuhan tanaman padi. Pupuk UZA yang merupakan campuran dari urea, zeolit, dan asam humat dapat memperlambat pola pelepasan dari pupuk nitrogen sehingga tanaman lebih efisien dalam memanfaatkan nitrogen karena pola pelepasan nitrogen lebih lambat. Dengan makin lambatnya pelepasan nitrogen menjadi nitrat, kehilangan pupuk yang diakibatkan oleh penguapan dan pencucian semakin kecil, sehingga tanaman padi memperoleh kesempatan menyerap nitrogen lebih banyak.

Zeolit yang dicampur dengan pupuk urea mengikat ion amonium yang dilepaskan pupuk urea pada saat penguraian. Rongga zeolit yang berukuran 2-8 Angstrom sesuai dengan ukuran ion amonium. Pengikatan akan lebih efektif jika jumlah zeolit yang dicampurkan ke dalam pupuk urea semakin banyak, karena kompleks jerapan dan rongga yang dapat menangkap ion amonium semakin banyak. Namun demikian zeolit yang terlalu banyak dapat mengikat nitrogen semakin kuat. Ion amonium yang dijerap zeolit tidak segera dilepas ke dalam larutan tanah selama jumlah ion amonium dalam tanah masih tinggi. Setelah ion amonium dalam tanah berubah menjadi nitrat, persediaan ion amonium dalam rongga-rongga zeolit dilepaskan ke dalam larutan tanah. Jadi zeolit berfungsi memperlambat proses perubahan ion amonium menjadi ion nitrat.

Zeolit memiliki nilai KTK yang tinggi yang berarti mempunyai jumlah kisi-kisi pertukaran dan rongga-rongga dalam jumlah yang banyak sehingga semakin banyak jumlah ion amonium yang berasal dari pupuk nitrogen yang telah mengalami hidrolisis dijerap zeolit. Penjerapan ion amonium di dalam rongga/kisi-kisi zeolit, hanya bersifat sementara dan dengan mudah akan di berikan kepada tanaman pada saat diperlukan (Suwardi, 2002). Jika kadar N dalam larutan tanah berkurang, N yang diadsorpsi oleh zeolit akan dilepaskan secara perlahan ke dalam larutan tanah.

Asam humat yang memiliki KTK dan pH yang tinggi serta mempunyai peranan dalam merangsang pertumbuhan tanaman ternyata hanya diperlukan dalam jumlah yang sangat sedikit yaitu 3% dari campuran urea dan zeolit. Berdasarkan sifat pertukaran kation,

seperti halnya zeolit, asam humat dapat mengikat dan menyimpan sementara unsur-unsur hara dalam tanah kemudian melepaskan kembali ke tanah saat tanaman membutuhkannya. Asam humat secara fisik dapat menyelimuti pupuk nitrogen sehingga dapat menghambat proses penguapan pupuk menjadi gas amoniak. Disamping itu asam humat mengandung zat perangsang tumbuh yang memungkinkan akar tanaman berkembang dengan lebih baik. Dengan mekanisme pengikatan ion amonium, penghambatan penguapan nitrogen, dan perangsangan perkembangan akar, asam humat dapat meningkatkan pertumbuhan tanaman.

KESIMPULAN

1. Zeolit memiliki KTK dan kemampuan menyerap ion amonium tinggi serta berstruktur porous dapat dimanfaatkan sebagai bahan pembenah tanah khususnya pada tanah-tanah yang mempunyai KTK rendah seperti Oxisol, Ultisol, dan sebagian Inceptisol.
2. Aplikasi zeolit sebagai bahan pembenah tanah dapat dilakukan dengan pemberian zeolit pada tanah dengan dosis sekitar 10-15 ton/ha. Pemberian dengan jumlah sebesar itu secara ekonomis sering memberatkan petani khususnya untuk tanaman pangan. Namun jika tanah ditanami dengan tanaman hortikultura yang mempunyai nilai ekonomis tinggi atau komoditas tanaman pangan yang dihitung dalam jangka panjang maka pemberian zeolit akan menguntungkan.
3. Untuk mengurangi jumlah zeolit yang diberikan ke dalam tanah, maka cara aplikasi dapat dengan mencampur zeolit dengan pupuk urea. Perbandingan urea dan zeolit 1:1 sehingga jika dosis urea untuk sebuah komoditas 200 kg/ha, maka zeolit yang dibutuhkan hanya 200kg/ha. Pemberian zeolit akan lebih efisien jika zeolit dan pupuk urea dibuat dalam bentuk pelet. Jumlah zeolit cukup 30% dari campuran zeolit dan urea.
4. Pemberian zeolit sebagai bahan amelioran dapat dikombinasikan dengan bahan pembenah tanah lain seperti kompos, kapur, dan asam humat. Dalam prakteknya disarankan zeolit dibuat pupuk baru dalam bentuk pupuk campuran dari bahan organik, zeolit, dan asam humat. Bahan pembenah baru tersebut akan lebih

baik dibandingkan jika diberikan secara tunggal.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai penelitian ini melalui Program Hibah bersaing.

DAFTAR PUSTAKA

1. Pusat Pengembangan Teknologi Mineral. 1990. Kegunaan dan prospek zeolit di Indonesia. Laporan Ekonomi Bahan Galian, No. 72.
2. Vlek, P.L.G. and Byrnes, B.H. 1986. The efficacy and loss of fertilizer N in lowland rice. *Fert. Res.* 9:131-147.
3. Suwardi. 2004. Teknologi Pengomposan Bahan Organik sebagai Pilar Pertanian Organik. *Proceeding Simposium Nasional Pertanian Organik: Keterpaduan Teknik Pertanian Tradisional dan Inovatif*, Hal 25-33.
4. Goto, I. and Ninaki, M. 1980. Studies on the agricultural utilization of natural zeolites as soil conditioners. Part 2: Change of physical and chemical properties of upland soils with application of natural zeolites. *J. of Agric. Sci., The Tokyo Univ. of Agric.* 24:305-315.
5. Suwardi. 2002. Pemanfaatan Zeolit untuk Meningkatkan Produksi Tanaman Pangan, Peternakan, dan Perikanan. Makalah disampaikan pada Seminar Teknologi Aplikasi Pertanian, Bogor IPB.

KAPASITAS PENUKARAN ION Cs DARI ZEOLIT BAYAH, LAMPUNG DAN TASIKMALAYA

Noviarty*, Dian Anggraini, dan Arif Nugroho

Bidang Pengembangan Radiometalurgi – Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir
Badan Tenaga Nuklir Nasional
Kawasan PUSPIPTEK Gedung No.20, Serpong 15314
Telp. +62 21 7560915, Fax. +62 21 7560909
Emails: artynov@yahoo.co.id*

ABSTRAK

Proses pertukaran ion Cs telah dilakukan terhadap zeolit alam (dari Bayah Lampung dan Tasikmalaya) yang telah diaktifasi dengan ammonium klorida. NH_4 -zeolit yang terbentuk digunakan untuk bahan penukar/penyerap ion Cs. Lamanya proses penukaran ion dioptimasi dengan memvariasikan waktu pengadukan dari 1 jam, 2jam, 3jam, 4jam, 5jam, dan 24jam. Pada ketiga jenis zeolit tersebut diperoleh waktu optimasi proses yaitu pada waktu kontak 1jam. Kapasitas Tukar Kation (KTK) zeolit alam ditentukan secara metoda standar. Upaya untuk mendapatkan monokationik zeolit sebagai NH_4 -zeolit secara efektif diperoleh sekitar 88%, yang dijadikan sebagai bahan penukar/penyerap ion Cs. Kapasitas tukar efektif ion Cs dengan amonium ditentukan dengan cara *batch-exchange* selama 1 jam. Hasil perhitungan KTK-Cs efektif diperoleh. 1.4269 Meq/gram \pm 0.0397, RSD: 2.79% untuk zeolit Bayah, 1.4476 Meq/gram \pm 0.0103, RSD: 0.71% untuk zeolit lampung, 1.4044 Meq/gram \pm 0.0050, RSD: 0.36% untuk zeolit Tasikmalaya. Kestabilan ikatan Cs-zeolit terhadap perlakuan panas diuji pada suhu 25, 300, 600, 900 dan 1200 °C. Hasil uji menunjukkan bahwa adanya pelepasan ion Cs yang tidak signifikan dari struktur Zeolit. Pemanasan di bawah suhu 900°C pelepasan ion Cs hanya terjadi pada permukaan saja (tidak mengubah struktur awal zeolit), sedangkan di atas suhu tersebut terjadi perubahan struktur zeolite walaupun tidak terlihat adanya pelepasan ion Cs dalam proses leachingnya dengan air. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa ketiga jenis zeolite alam tersebut berpotensi untuk digunakan sebagai bahan isolasi ion Cs, yang terutama berguna untuk menyerap isotop Cs-radioaktif sebagai hasil fisi elemen bakar nuklir.

Kata kunci: Zeolit alam, Kapasitas Penukaran Kation, Penukaran ion Cs/ NH_4 , XRD.

ABSTRACT

Cs ION EXCHANGE CAPACITY OF ZEOLITE BAYAH, LAMPUNG, AND TASIKMALAYA. Cs ions exchange process has been conducted on natural zeolite (from Bayah, Lampung, and Tasikmalaya) which was activated with ammonium chloride. NH_4 -zeolite which was formed, is used to exchanger or absorber material of Cs ions. The duration of ions exchange process was optimized by varying the stirring time of 1 hours, 2 hours, 3 hours, 4 hours, 5 hours, and 24 hours. In all three zeolite types was obtained the optimization process time are the contact time of 1 hours. Cation exchange capacity (CEC) of natural zeolite was determined by standard methods. Attempts to obtain a monocation zeolite as a NH_4 -zeolite effectively acquired about 88% which used as a exchanger or absorber Cs ions. The effectiveness of Cs ions Cation exchange capacity with the ammonium was determined by batch-exchange for 1 hour. The calculation result o effectiveness CEC-Cs are 1.4269 Meq/gram \pm 0.0397, RSD: 2.79% for Bayah zeolite, 1.4476 Meq/gram \pm 0.0103, RSD: 0.71% for Lampung zeolite, 1.4044 Meq/gram \pm 0.0050, RSD: 0.36% for Tasikmalaya zeolite. Stability of Cs-zeolite bond against heat treatment was tested at temperature of 25°, 300°, 600°, 900°, and 1200 °C. The result showed that the release of Cs-ions is not significant from zeolite structure. The heating below 900°C, the release of Cs-ions just occurs on the surface (it was not change the initial of zeolite structure), whereas above that temperature was occurs the changed of zeolite structure, although there was not visible the release of Cs-ions on leaching process at the water. The conclusion is all three types of natural zeolite was potentially to be used as Cs-ions isolate which is especially useful to absorbing Cs-radioactive isotope as a result from fission of nuclear fuel element.

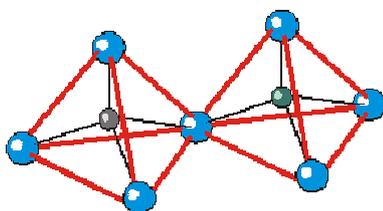
Keywords: natural zeolite, cation exchange capacity, ion exchange Cs/ NH_4 , XRD.

PENDAHULUAN

Mineral alam zeolit yang merupakan senyawa alumino-silikat dengan struktur sangar ("framework") tiga dimensi dan menunjukkan sifat penukar ion, sorpsi, "molecular sieving" dan katalis sehingga memungkinkan digunakan dalam pengelolaan limbah industri dan limbah nuklir.^[1]

Zeolit mempunyai sifat sebagai penukar kation, penyaring molekul dan penyerap air. Oleh sebab sifatnya tersebut, maka zeolit banyak digunakan sebagai bahan pengering. Mineral zeolit dapat ditemukan di beberapa wilayah di Indonesia seperti daerah Bayah, Lampung dan Tasikmalaya dalam jumlah besar dan harga murah. Komposisi mineral zeolit ini rata-rata hampir sama yaitu SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, MgO, CaO, Na₂O, umumnya perbedaan antara sumber/deposit yang satu dengan yang lainnya adalah dalam jumlah kandungan, porositas serta kemampuan tukar kation (KTK).^[1,2]

Kemampuan pertukaran ion (ada kalanya dengan istilah kemampuan penyerapan ion atau sorpsi) zeolit merupakan parameter utama dalam menentukan kualitas zeolit yang akan digunakan sebagai penukar kation, biasanya dikenal sebagai KTK.



Gambar 1. Tetrahedra alumina dan silika (TO₄) pada struktur zeolit

KTK adalah jumlah meq ion logam yang dapat diserap maksimum oleh 1 gram zeolit dalam kondisi kesetimbangan. Kemampuan tukar kation dari zeolit bervariasi dari 1.5 sam 6 meq/g.

Nilai KTK zeolit ini banyak tergantung pada jumlah atom Al dalam struktur zeolit, yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan KTK batuan lempung. Seperti kaolinit (0.03-0.15 meq/g), bentonit (0.80-1.50 meq/g) dan vermikulit (1-1.5 meq/g).^[1]

Pada proses penukaran ion adakalanya terjadi proses sorpsi, proses terakhir ini dapat dibedakan dari proses tukar kation dengan

cara mengeluarkan kembali kation yang terserap itu menggunakan air (*leaching* proses).

Analisis kapasitas penukaran ion Cs dengan zeolit Bayah, Lampung dan Tasikmalaya dilakukan terhadap senyawa CsCl. dengan memvariasikan waktu kontak. Dari analisis ini akan diperoleh nilai kapasitas penukaran ion dan waktu kontak untuk penyerapan cesium. Sedangkan kemampuan zeolit dalam penyerapan cesium digambarkan dalam besaran nilai KTK yang diperoleh. Nilai KTK dihitung dengan menggunakan rumus:^[2]

$$\text{KTK} = \frac{\text{BA} - \text{BS}}{\text{Z}} \times \text{meq/g zeolit}$$

Dimana :

- B_A = Jumlah meq Cesium Awal
- B_S = Jumlah meq Cesium setelah proses penukaran ion
- Z = Berat Zeolit yang mengalami proses penukaran

METODE PENELITIAN

Bahan yang Digunakan

Bahan yang digunakan dalam kegiatan ini adalah senyawa CsClO₄ sebagai bahan *sample*. Zeolit Lampung, Bayah dan Tasikmalaya sebagai bahan penukar ion, Larutan HClO₄ sebagai bahan pembentuk endapan, Air bebas mineral sebagai bahan pencuci endapan dan pelarut, dan Aseton sebagai bahan penyerap air/pengering endapan CsClO₄ yang terbentuk.

Peralatan yang Digunakan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas seperti *beaker glass* dan tabung reaksi *Seakher* (pengaduk), *Timer*, *EsBath*, *centrifuge*, dan timbangan.

Cara Kerja

Sebagai bahan untuk penukar kation terlebih dahulu dilakukan aktivasi zeolit alam (dari Bayah, Lampung dan tasikmalaya) dengan amonium khlorida untuk membentuk monokation zeolit. Zeolit yang terbentuk digunakan untuk bahan penukar/penyerap ion Cs. Lamanya proses penukaran ion dioptimasi dengan memvariasikan waktu pengadukan dari 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, 5 jam, dan 24 jam, pada ketiga jenis zeolit

tersebut. Setelah diperoleh waktu optimasi, proses kapasitas tukar efektif ion Cs dengan amonium ditentukan dengan cara *batch-exchange* pada waktu optimum yang diperoleh (selama 1 jam) dengan zeolit alam menggunakan metoda standar.

Sebagai bahan sumber Cs, ditimbang senyawa $CsClO_4$ sebanyak 2,5 gram kemudian dilarutkan dengan 100ml air bebas mineral (Larutan induk), pada keadaan setelah larut diambil 2 ml larutan (duplo) kemudian diendapkan dengan $HClO_4$. Endapan yang terbentuk dicuci dengan air bebas mineral dan aseton. Setelah endapan kering ditimbang (diperoleh berat Cs awal). Selanjutnya ditambahkan 100 ml larutan $CsClO_4$ sejumlah 5 gram zeolit kemudian diaduk selama 1 jam, setelah 1 jam dilakukan pengujian Cs yang telah terserap oleh zeolit. Dengan menentukan jumlah Cs yang ada dalam supernatannya dengan cara mengambil larutan bening (*supernatant*) sebanyak 2 ml (duplo) dan mengendapkannya sebagai $CsClO_4$ dalam penangas es^[3,4]. Endapan yang terbentuk dicuci, dikeringkan dan ditimbang (diperoleh Berat Cs yang tidak terserap zeolit). Hal yang sama dilakukan pada ketiga jenis zeolit Bayah Lampung dan Tasikmalaya dengan waktu pengadukan yang bervariasi dari 1 hingga 24 jam.

Selanjutnya dilakukan uji kestabilan ikatan Cs-zeolit terhadap perlakuan panas, suhu uji dilakukan pada 25 °C, 300 °C, 600 °C, 900 °C,

dan 1200°C. Setelah zeolit dipanaskan pada suhu yang telah ditentukan dilakukan leaching (menggunakan air dalam proses *batch-exchange*) terhadap Cs-zeolit menggunakan alat *X-Ray Diffraction (XRD)* dan diamati perubahan struktur yang terjadi.

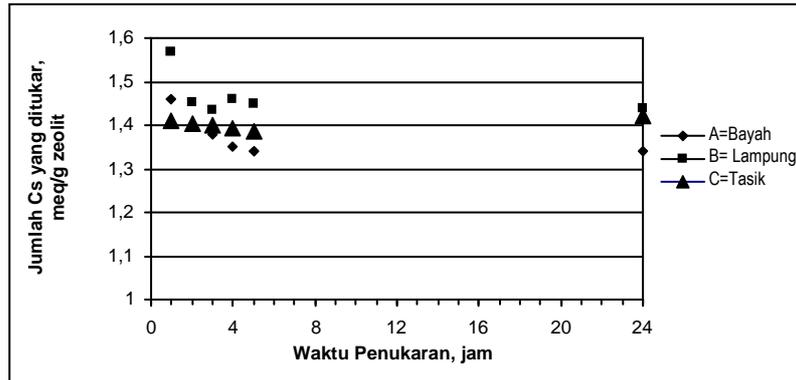
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada optimasi lama penukaran ion Cs terhadap NH_4 -zeolite (zeolit alam dari Bayah Lampung dan Tasikmalaya yang telah diaktifasi dengan ammonium khlorida) dengan memvariasikan waktu pengadukan dari 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, 5 jam, dan 24 jam diperoleh waktu optimasi proses pada waktu kontak 1 jam, pada waktu kontak lebih dari 1 jam terlihat bahwa terjadi penurunan nilai mili ekuivalen ion Cs yang dipertukarkan oleh ammonium zeolit, seperti yang ditunjukkan dalam tabel 1.

Dari gambar 1 terlihat bahwa penurunan nilai penurunan mili ekuivalen ion Cs yang dipertukarkan oleh ammonium zeolit cukup tajam pada waktu pengadukan sampai dengan 1 jam baik untuk zeolit dari bayah ataupun dari zeolit lampung. Sedangkan pada zeolit dari tasikmalaya, penurunan penukaran ion Cs dengan amonium zeolit tidak begitu signifikan walaupun pengadukan diteruskan hingga 24 jam. Seperti ditunjukkan dalam gambar 1.

Tabel 1. Data Hasil Optimasi Lama Penukaran Ion Cs terhadap NH_4 -zeolit

Waktu Pengadukan (jam)	Zeolit Bayah (meq/gram)	Zeolit Lampung (meq/jam)	Zeolit Tasik (meq/jam)
0	0	0	0
1	1,46	1,57	1,41
2	1,40	1,45	1,40
3	1,38	1,44	1,40
4	1,35	1,46	1,39
5	1,34	1,45	1,38
24	1,34	1,44	1,42



Gambar 1. Hubungan Waktu penukaran NH₄-zeolit dengan Jumlah ion Cs yang dipertukarkan

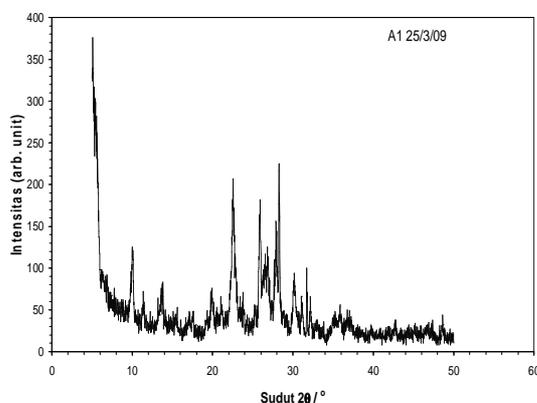
Selanjutnya. Kapasitas tukar efektif ion Cs dengan amonium ditentukan dengan cara *batch-exchange* selama 1 jam. Hasil perhitungan KTK-Cs efektif diperoleh. 1.4269 Meq/gram \pm 0.0397, RSD: 2.79% untuk zeolit Bayah, 1.4476 Meq/gram \pm 0.0103, RSD: 0.71% untuk. zeolit lampung, 1.4044 Meq/gram \pm 0.0050, RSD: 0.36% untuk zeolit

Tasikmalaya, seperti ditunjukkan dalam Tabel 2.

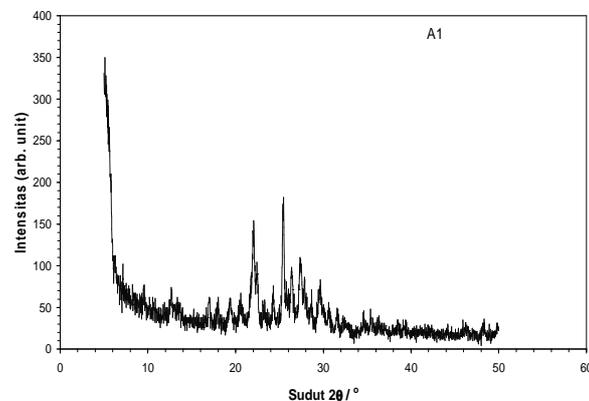
Kestabilan ikatan Cs-zeolit terhadap perlakuan panas diuji pada suhu 25, 300, 600, 900 dan 1200 °C. dan pengamatan perubahan struktur zeolit yang terjadi dilakukan dengan menggunakan alat x-ray difraksi (XRD).

Tabel 2. Data Hasil Perhitungan Nilai KTK

Jenis Zeolit	Meq/gram	Rerata Meq/gram	Std Deviasi	RSD:,%
A: Bayah	1,4601	1,4269	0,0397	2,79%
	1,4377			
	1,3829			
B: Lampung	1,4536	1,4476	0,0103	0,71%
	1,4536			
	1,4358			
C: Tasik	1,4094	1,4044	0,0050	0,36%
	1,4044			
	1,3994			



Gambar 2. Struktur Kristal Zeolit Sebelum Pemanasan 900°C



Gambar 3. Struktur Kristal Zeolit Setelah Pemanasan 900°C

Hasil uji menunjukkan bahwa adanya pelepasan ion Cs yang tidak signifikan dari struktur Zeolit hanya terjadi pada permukaan saja (tidak mengubah struktur awal zeolit) jika pemanasan di bawah suhu 900°C. Sedangkan di atas suhu tersebut, terjadi perubahan struktur zeolite, walaupun tidak terlihat adanya pelepasan ion Cs dalam proses *leaching* dengan air.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa proses pertukaran ion Cs yang telah dilakukan terhadap zeolit alam (dari Bayah Lampung dan Tasikmalaya) yang telah diaktifasi diperoleh waktu optimasi proses pada waktu kontak 1jam. Kapasitas tukar efektif ion Cs dengan amonium ditentukan dengan cara *batch-exchange* selama 1 jam. Hasil perhitungan KTK-Cs efektif diperoleh. 1.4269 Meq/gram \pm 0.0397, RSD: 2.79% untuk zeolit Bayah, 1.4476 Meq/gram \pm 0.0103, RSD: 0.71% untuk. zeolit lampung, 1.4044 Meq/gram \pm 0.0050, RSD: 0.36% untuk zeolit Tasikmalaya. Sedangkan kestabilan ikatan Cs-zeolit terhadap perlakuan panas yang diuji pada suhu 25, 300, 600, 900, dan 1200 °C, menunjukkan bahwa adanya pelepasan ion Cs yang tidak signifikan dari struktur Zeolit hanya terjadi pada permukaan saja (tidak mengubah

struktur awal zeolit) jika pemanasan di bawah suhu 900°C. Sedangkan di atas suhu 900°C, terjadi perubahan struktur zeolite, walaupun tidak terlihat adanya pelepasan ion Cs dalam proses *leaching* dengan air.

DAFTAR PUSTAKA

1. Las, T. 2008. Potensi Zeolit untuk Mengolah Limbah Industri dan Radioaktif. (Online), (<http://www.batan.go.id/ptlr/08id/?q=node/14>, diakses 11 Maret 2009)
2. Amini, Siti. 2007. Penentuan Burn up Bahan Bakar Dispersi U3O8–Al, Laporan Teknis, PTBN- BATAN.
3. American Standard Test Methods ASTM-E 320-79. 1990. , Standard Test Methods for Cesium-137 in Nuclear Fuel Solutions by Radiochemical Analysis, Standard Test Method For Nuclear Material, USA, Vol. 12.1.
4. American Standard Test Methods, ASTM-E 692-00. 2000. Standard Test Methods for Determining the content of cesium-137 in irradiated nuclear fuels by high resolution gamma-ray spectral analysis, Standard Test Method For Nuclear Material, USA, Vol. 12.1.

APLIKASI ZEOLIT SEBAGAI KARIER ASAM HUMAT UNTUK PENINGKATAN PRODUKSI TANAMAN PANGAN

Suwardi, Evi Mutiara Dewi, dan Bagus Ahmad Hermawan

Departmen Ilmu Tanah dan Sumberdaya Lahan, Fakultas Pertanian,
Institut Pertanian Bogor Jl. Meranti, Kampus IPB Darmaga, Bogor
Email: suwardi_bogor@yahoo.com

ABSTRAK

Tanah di Indonesia sebagian besar diklasifikasikan sebagai Ultisol yang memiliki sifat-sifat fisik-kimia seperti pH rendah, bahan organik rendah, dan unsur-unsur hara sangat rendah. Akibatnya produksi berbagai produk pertanian pada tanah tersebut sangat rendah. Akhir-akhir ini penggunaan pupuk kimia tanpa penambahan bahan organik menyebabkan penurunan kandungan bahan organik tanah, tanah menjadi keras karena rusaknya struktur tanah dan tidak berkembangnya mikroorganisme tanah. Pada kondisi seperti itu, tanah tidak mempunyai respon positif terhadap pemupukan dan hal ini menyebabkan produksi pertanian tidak dapat ditingkatkan. Oleh karena itu, berbagai usaha harus dilakukan untuk memperbaiki sifat-sifat tanah tersebut agar dapat meningkatkan produksi pertanian. Akhir-akhir ini banyak dibicarakan bahan aktif yang dapat meningkatkan produksi pertanian. Bahan tersebut adalah asam humat yang diekstrak dari bahan organik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemberian 10 liter/ha asam humat ke dalam tanah dengan karier zeolit meningkatkan produksi padi 15% dan jagung 10%. Peningkatan produksi disebabkan asam humat dapat memperbaiki perkembangan akar tanaman sehingga tanaman dapat menyerap unsur hara dalam jumlah yang lebih banyak.

Kata Kunci : Humik acid, peningkatan produksi tanaman pangan, zeolit

ABSTRACT

Application of Zeolite as Carrier for Humic Acid for Increasing Food Crops Production. Soils in Indonesia are mostly classified as Ultisol having physico-chemical properties such as low pH, low organic matter and very low in nutrients. As a result, the agricultural production on land is very low. Today the use of chemical fertilizers without addition of organic matter to cause a decline in soil organic matter content, soil physical properties become increasingly hard due to structural damage and no development of most soil microorganisms. In such conditions, the soil becomes no more responsive to fertilization so that agricultural production including food crops is leveling of. Therefore, efforts to overcome the barriers of soil properties to increase production of food crops must be done. Recently busy talking people active ingredients that can increase agricultural production spectacular. The material is humic acid extracted from organic materials. The result of this study showed that application of 10 liter/ha humic acid to the soils through zeolite as carrier increased the production of paddy by 15% and corn by 10%. The increase of crop production is due to the development of root then stimulating the absorption of nutrients.

Keywords: humic acid, production of food crops, zeolite

PENDAHULUAN

Permasalahan pengembangan produksi tanaman pangan diantaranya buruknya sifat-sifat kimia-fisik tanah yang mendominasi tanah-tanah di Indonesia yaitu Order Ultisol. Tanah ini umumnya menempati tanah-tanah marjinal di Indonesia yang memiliki pH masam, kadar C-organik dan kapasitas tukar kation (KTK) rendah, dan unsur-unsur hara sangat rendah (Sastiono, 1994). Diantara sifat tanah yang paling bermasalah adalah kadar bahan organik tanah terus mengalami penurunan karena petani cenderung menggunakan pupuk kimia secara terus-menerus tanpa penambahan bahan organik ke dalam tanah. Akibatnya selain turunnya

kadar bahan organik, tanah menjadi semakin masam dan keras akibat kerusakan struktur dan tidak berkembangnya sebagian besar mikroorganisme tanah. Pada kondisi seperti itu, tanah menjadi tidak responsif lagi terhadap pemupukan sehingga produksi pertanian sulit ditingkatkan (*leveling of*). Saat ini sebagian besar tanah-tanah di pantai utara Pulau Jawa (Pantura) berada pada kondisi kadar bahan organik rendah. Para petani biasanya menambahkan lebih banyak pupuk khususnya nitrogen untuk meningkatkan produksi pertanian mereka. Namun demikian penambahan pupuk nitrogen yang berlebihan akan menyebabkan pencemaran air. Oleh karena itu diperlukan usaha untuk dan meningkatkan kadar bahan organik tanah.

Untuk mengatasi permasalahan rendahnya kadar bahan organik tanah perlu dicari terobosan dengan menggunakan bahan yang mudah diaplikasikan. Asam humat yang merupakan bahan aktif dari hasil ekstraksi bahan organik merupakan bahan yang dapat berfungsi sebagai bahan organik. Dari berbagai penelitian awal menunjukkan asam humat dapat meningkatkan produksi tanaman pangan dan perkebunan. Namun demikian sampai sekarang belum diketahui dosis optimal untuk tanaman pangan dan bagaimana cara yang tepat untuk memberikan ke dalam tanah. Karena asam humat merupakan bahan aktif yang diperlukan dalam jumlah yang kecil diperlukan cara praktis dalam aplikasinya. Untuk mempermudah petani dalam aplikasi di lapang, maka diperlukan bahan pembawa (karier). Zeolit yang berstruktur rongga sangat dimungkinkan digunakan sebagai karier asam humat sekaligus sebagai bahan amelioran (Suwardi, 1991). Dalam penelitian ini akan dibuat formulasi asam humat-zeolit sebagai bahan amelioran untuk meningkatkan produksi pertanian khususnya tanaman pangan.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari dosis asam humat yang tepat dalam formulasi asam humat-zeolit sehingga dapat memberikan peningkatan produksi tanaman padi dan jagung yang tinggi serta menjelaskan mekanisme kerja asam humat di dalam tanah sehingga dapat memperbaiki pertumbuhan dan produksi tanaman padi dan jagung.

BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Percobaan dilakukan di lahan petani di Desa Sindangbarang, Bogor. Untuk tanaman padi dibuat petakan sawah dengan ukuran 3 m x 4 m untuk setiap perlakuan dengan ulangan sebanyak 2 kali. Untuk tanaman jagung petakan kebun berukuran 3 m x 3 m dengan ulangan sebanyak 2 kali. Perlakuan yang diberikan adalah (1) jumlah asam humat setara 0, 5, 10, dan 15 liter/ha. (2) Perbandingan zeolit/asam humat: 0, 10, 20 kg zeolit/liter asam humat. Perlakuan asam humat dan zeolit disajikan pada **Tabel 1**. Asam humat yang digunakan diekstrak dari bahan organik yang kandungan asam humatnya tinggi. Sementara itu zeolit yang digunakan dari Tasikmalaya dengan ukuran < 2 mm. Pemberian asam humat dilakukan 2 minggu setelah tanam.

Penanaman Padi. Padi ditanam dengan bibit yang berumur 3 minggu sebanyak per lubang dengan jarak tanam 25 cm x 25 cm. pot. Pada 6 hari setelah tanah (HST) bibit dijarangkan menjadi 2 tanaman per pot. Masing-masing perlakuan diberikan pupuk dasar Urea 150 kg/ha, SP-36 150 kg/ha (54 kg P₂O₅) dan KCl 200 kg/ha (112 kg K₂O/ha). Penggenangan air pada tanaman padi dipertahankan setinggi 3-5 cm sampai tanaman terlihat bunting, dan air dipertahankan setinggi 10 cm pada fase bunting. Bila mulai tampak keluar bunga, air dikeringkan 4-7 hari. Setelah bunga muncul, serentak diberikan air kembali setinggi 5-10 cm dan dipertahankan sampai awal pemasakan biji, selanjutnya dipertahankan kering sampai saat padi panen.

Pemeliharaan berupa penyiangan gulma dan pemberantasan hama dan penyakit tanaman dilakukan bila diperlukan. Sedangkan pengamatan dan pengambilan data dilakukan satu minggu sekali yaitu ; tinggi tanaman dan jumlah anakan selama pertumbuhan vegetatif. Pada saat tanaman siap dipanen maka dilakukan pengamatan panjang malai, bobot padi per malai, bobot 1000 butir, bobot padi per pot dan biomasa jerami padi

Penanaman Jagung. Untuk tanaman jagung, tanah diolah dengan menggunakan cangkul secara menyeluruh. Selanjutnya tanah dipetak-petak dengan ukuran 3 m x 3 m sebanyak 24 petakan. Jarak antar petak percobaan berupa parit dibuat dengan lebar 0,5 m dan kedalaman 0,3 m. Dibuat alur penanaman benih dalam petakan sebagai berikut (jarak tanam 80 cm x 40 cm). Dibuat lubang dengan tugal di titik penanaman, benih jagung satu biji dimasukkan ke dalam lubang dan ditambah furadan satu cubitan untuk satu lubang tanam kemudian ditutup dengan tanah. Dibuat dua alur pupuk di sisi kanan dan kiri barisan tanam (dengan jarak 10-15 cm dari barisan tanam). Satu alur ditaburkan campuran pupuk SP-18 (360 gram/petak), pupuk KCl (67,5 gram/petak), Alur lainnya ditaburi dengan pupuk Urea (75 gram/petak). Setelah terdistribusi merata ditutup alur tersebut dengan tanah. Pada umur 1 MST, lakukan penyulaman bila ada benih yang tidak tumbuh. Pada umur 4 MST, dilakukan pemupukan asam humat dan zeolit dengan cara ditugal di dekat tanaman tersebut ditanam. Pada umur 4 MST diberikan pupuk Urea (150 gram/petak).

Pengamatan tinggi tanaman dilakukan pada umur 5 MST dan 6 MST. Pengukuran tinggi tanaman dilakukan pada 10 tanaman contoh

setiap petak yang pemilihannya dilakukan secara acak. Penyiangan dilakukan setiap minggu dan ditambahkan furadan bila nampak ada serangan ulat atau belalang. Panen dilakukan setelah tongkol terisi penuh dan mengeras mengering. Parameter panen yang diukur adalah bobot tongkol setiap petakan (perlakuan) dan jumlah tongkol/petak. Produksi jagung kering pipil ditimbang setiap petak dan dikonversi ke dalam produksi ton/ha.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Asam Humat dengan Karier Zeolit terhadap Pertumbuhan Tanaman

Data hasil pengukuran tinggi tanaman padi pada 4, 5, dan 6 MST disajikan pada **Tabel 2**. Semua perlakuan menghasilkan tinggi tanaman dengan klasifikasi sedang menurut klasifikasi tinggi tanaman padi. Ini menunjukkan semua tanaman tumbuh secara normal. Pertumbuhan padi varietas Ciherang pada tahap awal menunjukkan pertumbuhan hasil yang baik dan tinggi tanaman normal. Perlakuan asam humat dan zeolit nampaknya tidak berpengaruh terhadap tinggi tanaman padi. Namun demikian asam humat dapat memperbaiki tinggi tanaman jagung. **Tabel 3**. Menunjukkan bahwa asam humat dan zeolit pada dosis A10Z20 menunjukkan tinggi tanaman yang paling baik. Ini menunjukkan asam humat dan zeolit memberikan pengaruh pertumbuhan lebih baik pada lahan kering.

Tabel 1. Perlakuan Asam Humat dan Zeolit

No.	Perlakuan	Asam Humat(l/Ha)	Perbandingan Asam Humat:Zeolit)
1	A0Z0	0	0:0
2	A5Z0	5	5:0
3	A10Z0	10	10:0
4	A15Z0	15	15:0
5	A0Z10	0	0:10
6	A5Z10	5	5:50
7	A10Z10	10	10:00
8	A15Z10	15	15:150
9	A0Z20	0	0:20
10	A5Z20	5	5:100
11	A10Z20	10	10:200
12	A15Z20	15	15:300

Pengaruh Asam Humat dengan Karier Zeolit terhadap Produksi Tanaman

Tabel 2. Pengaruh asam humat dengan karier zeolit terhadap tinggi tanaman padi (cm).

Perlakuan	Minggu ke-5	Minggu ke-6
A0Z0	127,1	176.7
A5Z0	133.7	180.2
A10Z0	143.8	187.6
A15Z0	155.9	195.3
A0Z10	161.0	203.9
A5Z10	157.2	204.2
A10Z10	152.2	194.0
A15Z10	145.1	188.0
A0Z20	150.7	193.1
A5Z20	166.6	209.6
A10Z20	162.1	208.7
A15Z20	159.9	199.2

Tabel 3. Pengaruh asam humat dengan kaier zeolit terhadap tinggi tanaman jagung

Perlakuan	Minggu ke-4	Minggu ke-5	Minggu ke-6
A0Z0	61,9	66,9	80,2
A5Z0	55,9	64,8	80,7
A10Z0	56,9	64,1	79,6
A15Z0	58,3	68,0	80,7
A0Z10	58,4	67,8	80,5
A5Z10	57,6	67,8	82,2
A10Z10	57,2	65,9	83,5
A15Z10	60,2	69,6	81,0
A0Z20	58,7	67,3	80,9
A5Z20	57,7	66,2	79,5
A10Z20	56,7	65,7	79,4
A15Z20	58,8	66,1	79,9

Meskipun pertumbuhan tanaman tidak menunjukkan pengaruh yang jelas, termasuk jumlah malai per rumpun, tetapi parameter produksi memperlihatkan pengaruh yang lebih jelas seperti biomassa jerami dan bobot gabah basah sebesar 15% pada perlakuan asam humat 10 liter/ha.

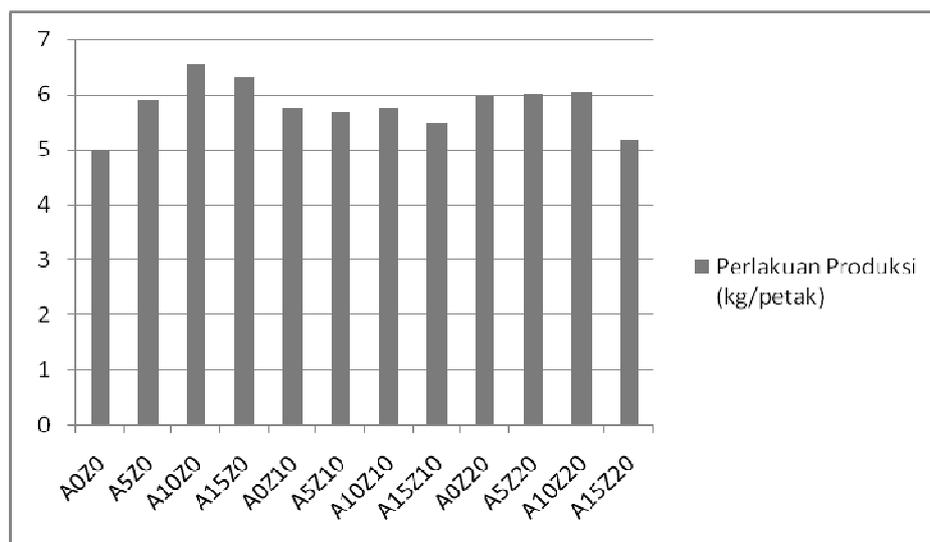
Untuk tanaman jagung bobot akar, biomassa batang, dan bobot tongkol juga meningkat. Peningkatan produksi jagung sebesar 10% pada perlakuan asam humat 10 liter/ha. Ini menunjukkan bahwa asam humat mempunyai pengaruh positif terhadap produksi tanaman pangan baik padi maupun jagung (**Tabel 4 dan 5**).

Tabel 4. Pengaruh asam humat dan zeolit terhadap produksi padi

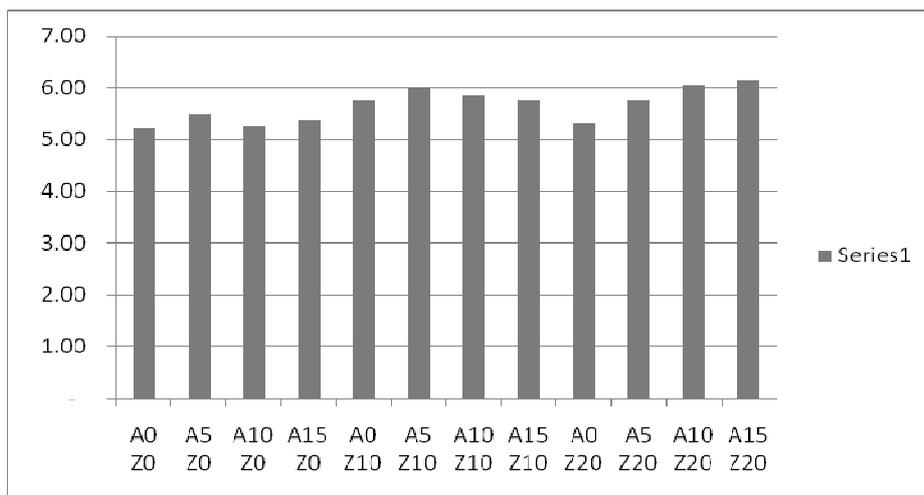
Perlakuan	Jumlah (malai/rumpun)	Biomassa jerami (g/rumpun)	Bobot gabah basah (kg)/petak	% Bobot gabah/kontrol
A0Z0	20	249.5	5.00	100
A5Z0	18	281.5	5.90	110
A10Z0	20	238.3	6.55	131
A15Z0	17	232.5	6.33	127
A0Z10	15	231.3	5.75	115
A5Z10	19	264.0	5.70	114
A10Z10	20	361.0	5.75	115
A15Z10	21	310.0	6.48	130
A0Z20	21	273.3	5.95	119
A5Z20	21	213.0	6.03	121
A10Z20	21	175.5	6.05	121
A15Z20	20	233.0	5.18	104

Tabel 5. Pengaruh asam humat dengan karier zeolit terhadap produksi jagung

Perlakuan	Bobot Akar tanaman contoh (kg/10 batang)	Biomassa batang tanaman contoh (kg/10 batang)	Bobot tongkol (kg/petak)	% Bobot tongkol per petak/kontrol
A0Z0	3.30	3.30	5.23	100
A5Z0	3.43	3.30	5.48	105
A10Z0	3.83	2.93	5.25	100
A15Z0	3.30	3.30	5.38	103
A0Z10	4.35	3.23	5.75	110
A5Z10	3.23	3.15	6.00	115
A10Z10	2.38	2.80	5.85	112
A15Z10	3.88	2.85	5.75	110
A0Z20	3.28	2.90	5.30	101
A5Z20	2.80	3.10	5.75	110
A10Z20	2.50	3.40	6.03	115
A15Z20	2.58	2.95	6.15	118



Gambar 3. Pengaruh asam humat dengan karier zeolit terhadap bobot gabah



Gambar 4. Pengaruh asam humat dengan karier zeolit terhadap bobot tongkol jagung

Pengaruh aplikasi asam humat dan zeolit terhadap sifat kimia tanah

Hasil dari analisis sifat-sifat kimia tanah yang diberi perlakuan asam humat dan zeolit disajikan pada Tabel 6. Nilai pH menunjukkan nilai yang tidak berbeda jauh. Pada perlakuan A0Z0 atau tanpa aplikasi asam humat dan zeolit menunjukkan nilai pH sebesar 5.23 dan nilai pH yang tertinggi terdapat pada perlakuan A15Z20 yaitu sebesar 5.63. Peningkatan nilai pH tertinggi terdapat pada perlakuan dengan dosis asam humat yang paling tinggi, yaitu dosis sebanyak 15 liter asam humat/ha. Hal tersebut menunjukkan penambahan zeolit tidak terlalu berpengaruh terhadap peningkatan nilai pH tanah, sehingga peningkatan pH hanya terjadi pada perlakuan dengan dosis humat.

Sedangkan untuk kandungan C-organik tanah setelah diberi perlakuan asam humat dan zeolit menunjukkan hasil yang cukup tinggi terutama pada dosis A10Z10 dan A15Z20 yaitu sebesar 4.02% dan 3.02%. Tingginya kandungan C-organik pada contoh tanah yang diberi perlakuan sangat mungkin dipengaruhi oleh tingginya kandungan bahan organik yang terdapat pada senyawa asam humat yang digunakan. Selain itu, tingginya bahan organik pada tanah setelah diberi perlakuan diharapkan dapat mengoptimalkan pertumbuhan bagi tanaman karena bahan organik tanah mempunyai peranan penting yaitu sebagai sumber hara bagi tanaman dan sebagai sumber energi bagi aktifitas jasad mikro tanah.

Untuk kadar nitrogen total tanah didapatkan hasil terendah pada perlakuan A0Z0 yaitu sebesar 0.13% dan yang tertinggi pada perlakuan A15Z20 yaitu sebesar 0.26%. Secara keseluruhan kadar nitrogen total tanah pada penelitian ini tergolong rendah; kadar nitrogen total < 0.2% tergolong rendah, 0.2% – 0.5% tergolong sedang, dan > 0.5% tergolong tinggi. Pada penelitian ini hanya terdapat satu perlakuan yang menunjukkan kadar nitrogen total yang masuk pada kriteria sedang yaitu sebesar 0.26% pada perlakuan A15Z20.

Nilai P-tersedia secara keseluruhan menunjukkan hasil yang tergolong sangat tinggi menurut kriteria penelitian data analisis tanah. Dibandingkan dengan nilai kontrol atau perlakuan A0Z0, secara keseluruhan perlakuan penambahan asam humat dan zeolit tidak berpengaruh terhadap peningkatan KTK tanah. Begitupun dengan nilai Ca-dd dan Mg-dd, K-dd dan Na-dd.

Dari hasil tersebut dapat dikatakan bahwa asam humat tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap sifat-sifat tanah tetapi mempengaruhi peningkatan produksi tanaman pangan. Mekanisme peningkatan produksi yang bisa dipantau dari penelitian ini adalah adanya kecenderungan perbaikan perkembangan akar tanaman. Akar padi cenderung berkembang lebih baik akibat dari pemberian asam humat. Dengan perkembangan akar maka tanaman dapat menyerap lebih banyak unsur hara yang ada di dalam tanah.

KESIMPULAN

Asam humat yang diberikan ke dalam tanah dengan dosis 10 liter/ha melalui karier zeolit dapat meningkatkan produksi tanaman pangan padi sebesar 15% dan jagung sebesar 10%. Mekanisme peningkatan produksi akibat pemberian asam humat pada karier zeolit melalui perbaikan pertumbuhan akar pada tanaman padi dan jagung. Akar yang lebih banyak menyebabkan tanaman dapat menyerap lebih banyak unsur hara dari dalam tanah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dirjen Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional atas bantuan dana

dalam penelitian ini melalui skema Hibah Bersaing.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sastiono, S. 1994. The Role of Zeolit as Fertilizer Carrier to Increase the Availability of Phosphor, Kalium, and Copper on Podzolic Soils. DP3M-DIKTI.
2. Suwardi. 1991. The Mineralogical and Chemical Properties of Natural Zeolite and their Application effect for Soil Amendment. A Thesis for the Degree of Master. Laboratory of Soil Science. Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture.

Tabel 6. Pengaruh aplikasi asam humat dan zeolit terhadap sifat-sifat kimia tanah

perlakuan	pH	Walkley&Black	Kjeldhal	Bray 1	N NH ₄ OAc pH 7.0				
	H ₂ O	C-organik (%)	N-Total (%)	P tersedia ppm	Mg	Ca	K	Na	KTK
.....(me/100g).....									
A0Z0	5.23	1.95	0.13	21.39	9.10	14.98	0.23	0.14	13.31
A5Z0	5.33	2.40	0.17	27.48	4.41	11.27	0.23	0.15	14.47
A10Z0	5.20	2.09	0.15	30.23	6.56	11.10	0.24	0.16	14.77
A15Z0	5.40	1.99	0.13	52.21	8.58	13.61	0.26	0.17	14.36
A0Z10	5.37	1.84	0.14	25.33	10.76	16.20	0.26	0.15	13.67
A5Z10	5.27	1.99	0.16	28.12	12.63	19.81	0.21	0.15	13.89
A10Z10	5.27	1.82	0.17	56.22	8.79	11.59	0.17	0.14	13.74
A15Z10	5.30	4.02	0.19	29.50	5.13	8.35	0.19	0.15	13.49
A0Z20	5.23	2.27	0.17	42.40	7.81	13.12	0.19	0.13	13.56
A5Z20	5.37	1.93	0.17	44.53	12.42	23.31	0.18	0.12	13.77
A10Z20	5.47	3.02	0.17	49.76	9.27	14.85	0.20	0.13	15.43
A15Z20	5.63	2.23	0.26	44.88	15.98	25.71	0.22	0.17	18.72

