

# PENGARUH JENIS ASAM ORGANIK DAN CARA ASIDULASI BATUAN FOSFAT ALAM TERHADAP KETERSEDIAAN P PADA PENGUJIAN BAHAN PUPUK N ZEO FOSFAT

Muhammad Rif'an<sup>1</sup>, Bambang Hendro Sunarminto<sup>2</sup>, Eko Hanudin<sup>2</sup>, Supriyanto Notohadisuwarno<sup>2</sup> dan Diah Setyorini<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Staf Pengajar Program Studi Agroteknologi Fakultas Pertanian UNSOED

<sup>2</sup> Staf Pengajar Jurusan Ilmu Tanah Fakultas Pertanian UGM

<sup>3</sup> Peneliti Balittanah Bogor

Korespondensi: rifan\_unsoed@yahoo.com atau m.rifan.unsoed@gmail.com

(Diterima: 16 Oktober 2012, disetujui: 5 Nopember 2012)

## ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji sifat kimia berbagai jenis bahan organik, pengaruh mandiri dan interaksi jenis asam organik dan cara asidulasi BFA terhadap pH H<sub>2</sub>O, P tersedia larut air dan asam sitrat 2 % dari BFA. Penelitian telah dilakukan di Laboratorium Ilmu Tanah dan rumah kaca Fakultas Pertanian, Universitas Jenderal Soedirman, kampus Karangwangkal, Purwokerto. Rancangan percobaan yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan 2 faktor, yaitu (1) jenis asam organik terdiri atas 6 aras dan (2) cara asidulasi BFA terdiri atas 4 cara. Faktor-faktor tersebut dirancang dalam bentuk perlakuan faktorial, dengan 6x4 atau 24 kombinasi perlakuan, yang diulang tiga kali sehingga terdapat 72 unit percobaan. Data hasil penelitian dianalisis Sidik Ragam, apabila perlakuan berpengaruh nyata dilanjutkan Uji Jarak Berganda Duncan pada aras 5 %. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan asam fulvat dan humat yang tinggi akan diikuti peningkatan kemasaman total. Kemasaman total asam yang diekstrak dari gambut adalah tertinggi yaitu mencapai 716,43 (cmol(+))kg<sup>-1</sup> yang diikuti dengan kandungan asam fulvat dan humat tertinggi yaitu sebesar 18,05 dan 7,56 %. Asidulasi BFA menggunakan cara 2 dikombinasikan dengan asam humat yang diekstrak dari gambut memberikan pengaruh tertinggi terhadap P tersedia dari BFA yaitu mencapai 70.853 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Kemampuan asam organik untuk melarutkan P dari BFA menjadi P tersedia larut asam sitrat 2 % adalah: asam humat yang diekstrak dari gambut > asam humat diekstrak dari kotoran ayam > asam humat diekstrak dari kompos > asam humat diekstrak dari faeses sapi > asam organik dari limbah cair karet > asam organik dari limbah cair tapioka.

Kata kunci: asam organik, asidulasi, batuan fosfat alam

## ABSTRACT

This research aimed at studying the chemical properties of various kinds of organic matter, independent effects and interaction effects of organic acids and the method of phosphate rock acidulation to pH H<sub>2</sub>O, the available P soluble in water and citric acid 2% of the phosphate rock (PR). The research was conducted at the Laboratory of Soil Science and greenhouse of Agriculture Faculty, Jenderal Soedirman University, Karangwangkal campus, Purwokerto. The experimental design was used in a completely randomized design (CRD) with 2 factors, namely (1) the kinds of organic acid consisting of 6 levels and (2) the method of PR acidulation consisting of 4 ways. These factors were designed in the form of factorial treatment, with a 6x4 or a 24 combination treatment, which was repeated three times, so that there were 72 experimental units. The data were analyzed using variances to see whether there were any significant treatments followed by Duncan's Multiple Range Test at the 5% level. The results showed that the increase of the total acidity also followed the high fulvic and humic acid contents. The total acidity of humic acid extracted from peat was the highest, reaching 716.43 (cmol (+) kg<sup>-1</sup>) and followed by the highest fulvic and humic acid content reaching up to 18.05 and 7.56% respectively. The second method of PR Acidulation combined with humic acid extracted from peat provided the highest influence on available P from PR, reaching 70,853 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The ability of organic acids to dissolve of P from PR that increased the available P soluble in the citric acid was: humic acid extracted from peat > humic acid extracted from chicken manure > humic acid extracted from compost > humic acid extracted from cow feces > organic acid from liquid waste of rubber > organic acid from liquid waste of tapioca.

*Keywords: organic acids, acidulation, phosphate rock*

## PENDAHULUAN

Batuan fosfat alam (BFA) sebagian besar ditemukan sebagai batuan sedimen yang termasuk kedalam kelompok apatit yang berasosiasi dengan mineral karbonat. Sekitar 95 % fosfat di dunia digunakan sebagai industri pupuk. Deposit fosfat dapat dibagi menjadi tiga kelompok: sedimen marin, batuan beku dan endapan biogenetik (Emich, 1984; Guimaraes and Araujo, 2005; Abdel-Zaher, 2008; Jasinski, 2007 *cit.* Mohammadkhani *et al.*, 2011). Agihan fosfat di dunia diperkirakan 75% dari sedimen marin, 15–20% dari batuan beku, metamorfik dan deposit bahan yang terlupakan, serta 2–3% dari endapan biogenetik (akumulasi guano burung and kelelawar). Kualitas mineral fosfat dan grade  $P_2O_5$  dapat dibagi menjadi tiga kelompok yaitu: mineral grade rendah (12 – 16 %  $P_2O_5$ ), grade sedang (17 – 25 %  $P_2O_5$ ) dan grade tinggi (26 – 35 %  $P_2O_5$ ). Deposit fosfat yang mengandung 28 – 38 %  $P_2O_5$  dianggap sebagai deposit fosfat yang mempunyai grade komersial dan mempunyai nilai ekonomi. Sebagian besar endapan fosfat adalah endapan marin yang mengandung karbonat (kalsit dan dolomit) dan silikat. Sebagian besar mineral yang terdapat di dalam batuan gang yang berada di dalam mineral fosfat adalah kuarsa, lempung, feldspar, mika, kalsit, dan dolomit (Sis and Chander, 2003; Sengul *et al.*, 2006 *cit.* Mohammadkhani *et al.*, 2011).

Fosfor an organik umumnya paling banyak ditemukan di dalam batuan fosfat sedimen. Fosfor an organik dapat dikelompokkan ke dalam empat bentuk, yaitu: fosfor dijerap secara lemah, fosfor diikat oleh Al (P-Al), fosfor diikat oleh kalsium (P-Ca), dan fosfor diikat oleh besi (P-Fe). Ikatan antara Ca dan P adalah bentuk P an organik yang paling dominan ditemukan

pada batuan fosfat sedimen, yang diikuti oleh ikatan Al-P, Fe-P; sedang ikatan P yang lemah adalah paling sedikit ditemukan (Aydin *et al.*, 2009). Unsur hara P sebagian besar terikat kuat di dalam BFA sehingga sukar dilepaskan ke dalam larutan tanah. BFA tidak dapat digunakan secara langsung di lapangan karena unsur hara P di dalam BFA dalam bentuk tidak dapat dipertukarkan, sehingga tidak tersedia untuk diserap oleh tanaman (Yu *et al.*, 2012). Agar kandungan unsur hara P di dalam BFA dapat dilepaskan ke dalam larutan tanah sehingga tersedia bagi tanaman, maka sebelumnya perlu dilakukan asidulasi BFA. Kelarutan BFA sangat ditentukan oleh kemasaman larutan, yaitu hampir pada pH 4,0. Mekanisme kelarutan BFA dapat digambarkan pada kelarutan pada apatit hidroksi karbonat sintetis dan jenis mineral lainnya di dalam asam klorida, asam asetat dan nitrat (Bayram *et al.*, 1995, Larsen *et al.*, 1997, Hankermeyer *et al.*, 2002, Murugan *et al.*, 2006 *cit.* El Asri, 2009). Proses tersebut terjadi melalui protonisasi gugus karbonat dan fosfat membentuk asam karbonat dan fosfat, sambil melepaskan ion-ion kalsium. Nilai pKa untuk disosiasi  $H_3PO_4$  menjadi  $H_2PO_4$  adalah 2, sehingga apatit dapat terlarut sempurna diperlukan pH di bawah 2.

Batuan fosfat alam dapat diaplikasikan secara langsung di tanah masam, tetapi kelarutannya rendah sehingga kurang efektif sebagai sumber unsur hara P oleh tanaman. Batuan fosfat alam yang banyak mengandung karbonat pada saat proses pelarutan dipengaruhi oleh berbagai faktor. Asam organik, konsentrasi asam, lamanya proses reaksi, nisbah padat/larutan, suhu, ukuran partikel dan kecepatan pengadukan adalah merupakan

parameter yang penting pada proses tersebut (Gharabaghi *et al.*, 2010). Beberapa metode yang dipergunakan untuk memperbaiki kelarutan BFA, khususnya dengan grade yang rendah yaitu melalui asidulasi secara parsial, pemanasan, pencampuran dengan kompos (Biswas dan Narayanasamy, 1998, 2006; Reddy *et al.*, 2000 *cit.* Nishanth dan Biswas, 2008). Metode lainnya yang dikembangkan adalah menggunakan proses secara kimia-fisika, misalnya asidulasi secara parsial BFA menggunakan bahan sintetik dan atau asam-asam organik dan memperhalus ukuran butir BFA (Hammond *et al.*, 1986; Lewis *et al.*, 1997; Rajan and Ghani, 1997; Babare *et al.*, 1997; Sagoe *et al.*, 1998; Singh and Amberger, 1998 *cit.* Pramanik *et al.*, 2009).

Pada penelitian ini kelarutan BFA yang rendah dari BFA diperbaiki melalui proses asidulasi sebagian (*partially acidulated rock phosphate*) dengan asam organik, yang dilakukan secara hidrothermal sehingga akan meningkatkan ketersediaan P. Batuan fosfat alam terasidulasi yang mempunyai P tersedia tertinggi digunakan sebagai bahan untuk merakit pupuk N Zeo Fosfat yang akan dilakukan pada penelitian lanjutan. Tujuan penelitian pada tahapan ini adalah untuk mengkaji sifat kimia berbagai jenis bahan organik, pengaruh mandiri dan interaksi jenis asam organik dan cara asidulasi BFA terhadap pH H<sub>2</sub>O, P tersedia larut air dan asam sitrat 2 % dari BFA.

## METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan di Laboratorium Ilmu Tanah, Fakultas Pertanian, Universitas Jenderal Soedirman, kampus Karangwangkal, Purwokerto. Materi penelitian meliputi BFA deposit Ajibarang, limbah cair karet, limbah cair dan kental tapioka, kompos, gambut, kotoran ayam

dan faeses sapi. Batuan fosfat alam dihaluskan sehingga lolos pada matasaring 60 mesh. Asam humat dari kompos, gambut, kotoran ayam dan faeses sapi diekstrak dengan NaOH 0,1 N. Asam tersebut dimurnikan dahulu sebelum digunakan untuk asidulasi. Kelarutan BFA diuji juga pada berbagai suhu pemanasan, yaitu : suhu 0°C, 300°C dan 600°C selama 4 jam. BFA ditambah dengan asam humat setara 13 kali penetralan. Satu kali penetralan setara dengan banyaknya persentase kapur di dalam BFA yang ditentukan dengan nilai setara kapur. Volume asam organik ditentukan atas dasar nilai kemasaman total pada perbandingan BFA : asam organik = 1 : 3.

Faktor yang dicoba terdiri atas 2 faktor yaitu (1) jenis asam organik 6 aras: AO<sub>1</sub>: asam organik dari limbah cair tapioka, AO<sub>2</sub>: asam organik dari limbah cair karet, AO<sub>3</sub>: asam humat yang diekstrak dari gambut, AO<sub>4</sub>: asam humat yang diekstrak dari kompos, AO<sub>5</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, dan AO<sub>6</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran sapi; (2) Cara asidulasi BFA terdiri atas 4 cara: CA<sub>0</sub>: BFA tidak dipanaskan terlebih dahulu, tetapi diasidulasi dengan asam organik secara non hidrothermal, CA<sub>1</sub>: BFA ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan. BFA tidak dilakukan pemanasan terlebih dahulu sebelum asidulasi, pemanasan secara hidrothermal, CA<sub>2</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 300°C selama 4 jam, kemudian ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal, dan CA<sub>3</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 600°C selama 4 jam, ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal. Faktor-faktor tersebut dirancang dalam bentuk perlakuan faktorial dengan rancangan dasar Rancangan

Acak Lengkap (RAL), diulang tiga kali sehingga diperoleh 6x4x3 atau 72 unit percobaan. Setiap perlakuan BFA terasidulasi diberikan pada takaran 0,8180 g/30 ml *aquadest*. BFA dimasukan ke dalam botol plastik, diberi akuadest 30 ml, kemudian diaduk secara homogen. Perlakuan diinkubasikan selama 1 bulan di rumah kaca. Pengamatan sifat kimia bahan organik dan nilai setara kapur BFA dilakukan sebelum asidulasi, sedang sifat kimia BFA lainnya dilakukan setelah inkubasi. Variabel penelitian yang diamati adalah sifat kimia bahan organik yang terdiri atas pH-H<sub>2</sub>O (*digital electrode*), DHL (*digital electrode*), kandungan asam fulvat dan humat (metode gravimetri), dan kemasaman total; serta sifat kimia BFA yang terdiri atas pH-H<sub>2</sub>O (*digital electrode*, nisbah pupuk : larutan = 1 : 5) dan P-tersedia (larut air dan asam sitrat 2 %, UV-spektrofotometer). Kombinasi perlakuan yang mempunyai P tersedia tertinggi digunakan sebagai dasar untuk asidulasi BFA pada perakitan pupuk N Zeo Fosfat. Data hasil penelitian dilakukan Analisis Sidik Ragam pada aras 5 %. Apabila ditemukan pengaruh nyata perlakuan dilanjutkan dengan Uji Jarak Berganda Duncan pada aras 5 %.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### 1. Sifat kimia bahan organik

Hasil analisis bahan organik disajikan pada Tabel 1 sampai dengan 4. Nilai pH bahan organik yang telah diekstrak dengan 0,1 N NaOH, maupun limbah cair tapioka dan karet disajikan pada Tabel 1. Limbah cair tapioka kental mempunyai nilai pH yang paling rendah, yaitu mencapai 4,23; sedang limbah cair karet mempunyai pH netral yaitu 7,95. Nilai pH bahan organik yang diekstrak dengan 0,1 N NaOH relatif tinggi karena pengaruh larutan pengekstrak yang

bersifat basis, sehingga sebelum digunakan untuk asidulasi terlebih dahulu dimurnikan. Ekstrak bahan organik, berupa asam humat dan fulvat setelah dimurnikan mempunyai pH masam, lebih efektif untuk asidulasi BFA dibandingkan dengan ekstrak yang tidak dimurnikan.

Tabel 1. Rerata pH dan DHL asam humat dan limbah cair dengan pengekstrak NaOH 0,1 N (1: 10) sebelum dimurnikan

No.	Asama humat/Limbah cair sebelum dimurnikan	pH NaOH (1:10)	DHL (mS cm <sup>-1</sup> )
1	Limbah cair tapioka kental*)	4,225 a	4,25 d
2	Limbah cair tapioka encer*)	5,045 b	1,48 b
3	Kotoran ayam	9,822 e	0,01 a
4	Faeses sapi	11,384 f	7,20 e
5	Kompos	9,331 d	0,01 a
6	Gambut	11,645 g	8,19 f
7	Limbah cair karet *)	7,945 c	1,61 c

Keterangan: Pada setiap kolom, angka-angka yang diikuti huruf sama, tidak berbeda nyata pada aras 5 % uji DMRT.

\*) : tanpa pengekstrak

Hasil analisis DHL asam organik dengan pengekstrak 0,1 N NaOH menunjukkan bahwa gambut mempunyai nilai DHL yang paling tinggi, yaitu 8,19 mS cm<sup>-1</sup>; sedang yang paling kecil adalah kompos, yaitu 10,09  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> (Tabel 1). Nilai DHL diduga merupakan salah satu faktor yang mempunyai pengaruh nyata untuk melarutkan BFA. Peningkatan nilai DHL asam humat dan limbah cair akan meningkatkan daya larutnya terhadap BFA. Faktor lainnya adalah kandungan asam humat dan fulvat di dalam bahan organik dan limbah cair.

Hasil pengukuran pH dengan pengekstrak air pada asam humat menunjukkan bahwa asam humat yang berasal dari gambut mempunyai nilai pH paling rendah bila dibandingkan dengan asam humat yang berasal

dari kotoran ayam, sapi, dan kompos (Tabel 2). Nilai DHL yang tertinggi adalah asam humat dari kotoran ayam, yang mempunyai pH paling tinggi, sebaliknya gambut yang mempunyai pH paling rendah juga mempunyai DHL yang paling rendah. Dengan demikian ada hubungan yang erat antara pH dengan nilai DHL. Penggunaan ekstrak air kurang efektif, karena hanya sebagian kecil asam humat yang dapat diekstrak.

Tabel 2. Nilai pH asam humat dengan pengestrak H<sub>2</sub>O (1 : 10)

No.	Asama humat/Limbah cair sebelum dimurnikan	pH H <sub>2</sub> O(1:10)	DHL (mS cm <sup>-1</sup> )
1	Kotoran ayam	8,03 d	5,77 d
2	Kotoran sapi	7,06 b	0,49 b
3	Kompos	7,89 c	5,58 c
4	Gambut	6,31 a	0,10 a

Keterangan: Pada setiap kolom, angka-angka yang diikuti huruf sama, tidak berbeda nyata pada aras 5 % uji DMRT.

Hasil analisis asam fulvat dan humat menunjukkan bahwa gambut mempunyai kandungan asam fulvat dan humat yang paling tinggi, yaitu 18,05 % dan 7,56 % (Tabel 3 dan Gambar 1). Kandungan kedua asam tersebut yang tinggi mengakibatkan bahan humat yang diekstrak

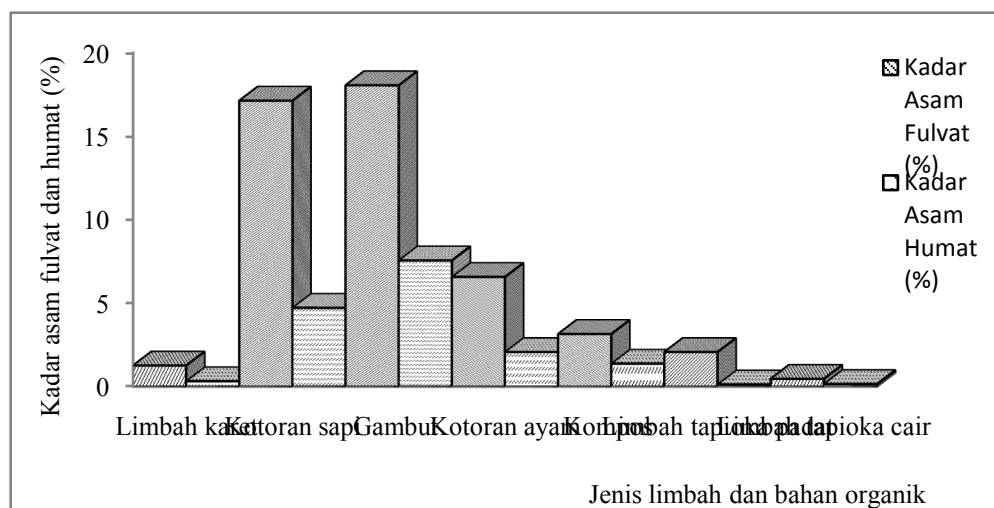
dari gambut paling efektif untuk asidulasi BFA pada pembuatan pupuk N Zeo Fosfat.

Tabel 3. Kadar asam fulvat dan humat di dalam bahan organik dan limbah cair

No	Bahan organik/Limbah cair	Kadar asam fulvat (%)	Kadar asam humat (%)
1	Limbah cair karet	1,26 b	0,32 c
2	Kotoran sapi	17,13 f	4,72 f
3	Gambut	18,05 g	7,56 g
4	Kotoran ayam	6,57 e	2,07 e
5	Kompos	3,15 d	1,37 d
6	Limbah cair tapioka kental	2,07 c	0,12 a
7	Limbah cair tapioka encer	0,46 a	0,15 b

Keterangan: Pada setiap kolom, angka-angka yang diikuti huruf sama, tidak berbeda nyata pada aras 5 % uji DMRT.

Kadar asam fulvat semakin tinggi akan diikuti kandungan asam humat yang semakin tinggi juga (Gambar 1). Kandungan asam fulvat dan humat mempunyai hubungan dengan kemasaman total. Kandungan asam fulvat dan humat yang tinggi akan diikuti juga peningkatan kemasaman total (Gambar 1 dan Tabel 4)



Gambar 1. Kadar asam fulvat dan humat pada berbagai jenis limbah cair dan bahan organik

Kemasaman total asam yang diekstrak dari gambut adalah tertinggi yaitu mencapai 716,43 (cmol(+))kg<sup>-1</sup> (Tabel 4) yang diikuti juga dengan kandungan asam fulvat dan humat tertinggi yaitu sebesar 18,05 dan 7,56 % (Tabel 3).

Tabel 4. Kemasaman total (cmol(+))kg<sup>-1</sup> berbagai limbah cair dan asam humat

No.	Limbah cair dan Asam humat	Kemasaman total (cmol(+))kg <sup>-1</sup>
1	Limbah cair karet	1,72 a
2	Kompos	268,34 d
3	Gambut	716,43 e
4	Kotoran ayam	301,14 d
5	Faeses sapi	109,89 c
6	Limbah cair tapioka encer	3,51 a
7	Limbah cair tapioka kental	21,8 b
	Rerata	203,26

Keterangan: Pada setiap kolom, angka-angka yang diikuti huruf sama, tidak berbeda nyata pada aras 5 % uji DMRT.

## 2. Pengaruh jenis asam organik dan cara asidulasi terhadap sifat kimia BFA

Hasil sidik ragam menunjukkan ada pengaruh mandiri dan interaksi cara asidulasi dan jenis asam organik yang digunakan untuk asidulasi BFA terhadap pH H<sub>2</sub>O, P tersedia larut air dan asam sitrat 2 % setelah inkubasi selama 1 bulan di dalam medium air. Interaksi antara cara asidulasi dengan asam organik dari limbah cair tapioka dan karet menunjukkan bahwa pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi turun drastis menjadi 3,00. Pada asidulasi BFA menggunakan asam tersebut memerlukan jumlah asam yang banyak untuk menetralkan kapur dalam BFA setara 13 KSK. Akibatnya residu asam organik yang tercampur dengan BFA cukup tinggi sehingga menurunkan pH H<sub>2</sub>O. Perlakuan menggunakan asam organik lainnya yaitu asam humat yang diekstrak dari

gambut, kompos, kotoran ayam dan faeses sapi mengakibatkan rerata pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi secara berurutan mengalami peningkatan dari 9,52; 9,09; 10,19 dan 10,32 (Tabel 5). Nilai pH H<sub>2</sub>O BFA yang diasidulasi menggunakan asam humat yang diekstrak dari gambut, kompos, kotoran ayam dan faeses sapi lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan limbah cair tapioka dan karet. Asam humat tersebut diekstrak menggunakan NaOH 0,1 N, sehingga akan melepaskan ion-ion OH<sup>-1</sup> ke dalam larutan akibatnya pH H<sub>2</sub>O meningkat. Penggunaan asam humat yang mempunyai pH H<sub>2</sub>O tinggi akan meningkatkan pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi dengan asam humat.

Cara asidulasi tidak banyak memberikan pengaruh terhadap perubahan pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi. Cara asidulasi menggunakan cara ke 2 yaitu BFA dipanaskan pada suhu *muffle F* 300 °C selama 4 jam, kemudian diasidulasi dengan asam humat yang diekstrak dari gambut mengakibatkan pH H<sub>2</sub>O mengalami penurunan menjadi 9,35; sedang dengan asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, pH H<sub>2</sub>O turun menjadi 10,11 dibandingkan dengan cara 1 dan cara 3 pada asidulasi BFA.

Pada interaksi antara jenis asam organik dengan cara asidulasi BFA menunjukkan bahwa pada cara 1, 2 dan 3 asidulasi BFA yang dikombinasikan dengan asam humat dari ekstrak gambut memberikan pengaruh terhadap penurunan pH H<sub>2</sub>O sampai 9,53; 9,35 dan 9,66 bila dibandingkan dengan tiga jenis asam organik lainnya yaitu asam humat yang diekstrak dari kompos, kotoran ayam dan faeses sapi. Asam organik yang mempunyai pengaruh tertinggi terhadap peningkatan pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi adalah asam organik yang diekstrak dari kotoran

faeses sapi yang kombinasinya dengan cara asidulasi BFA cara 1, 2 dan 3 dapat meningkatkan pH H<sub>2</sub>O sampai 10,23; 10,37 dan 10,37 (Tabel 5). Cara asidulasi yang paling berpengaruh terhadap penurunan pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi adalah cara ke 2, yaitu rerata pH H<sub>2</sub>O BFA terasidulasi menjadi 7,61, kemudian diikuti cara 1 dan cara 3.

Tabel 5. Nilai pH H<sub>2</sub>O BFA yang telah terasidulasi dengan berbagai jenis asam organik dan cara asidulasi BFA di dalam medium air

No	Asam organik (A)	Cara asidulasi (C)			Rerata-A
		CA <sub>1</sub>	CA <sub>2</sub>	CA <sub>3</sub>	
1	AO <sub>1</sub>	3,00 d A	3,00 e A	3,00 e A	3,00
2	AO <sub>2</sub>	3,00 d A	3,00 e A	3,00 e A	3,00
3	AO <sub>3</sub>	9,53 c B	9,35 d C	9,66 d A	9,52
4	AO <sub>4</sub>	9,93 b A	9,84 c A	9,94 c A	9,90
5	AO <sub>5</sub>	10,24 a A	10,11 b B	10,23 b A	10,19
6	AO <sub>6</sub>	10,23 a B	10,37 a A	10,37 a A	10,32
	Rerata-C	7,66	7,61	7,70	+

Keterangan: Angka-angka di dalam kolom sama yang diikuti oleh huruf kecil sama, dan angka-angka di dalam baris sama yang diikuti oleh huruf besar sama tidak berbeda nyata pada aras 5 % Uji DMRT. + : Interaksi C x A.

**Jenis asam organik** yaitu AO<sub>1</sub>: asam organik dari limbah cair tapioka, AO<sub>2</sub>: asam organik dari limbah cair karet, AO<sub>3</sub>: asam humat yang diekstrak dari gambut, AO<sub>4</sub>: asam humat yang diekstrak dari kompos, AO<sub>5</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, AO<sub>6</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran sapi. **Cara asidulasi BFA** yaitu CA<sub>1</sub>: BFA ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan. BFA tidak dilakukan pemanasan terlebih dahulu sebelum asidulasi, pemanasan secara hidrothermal. CA<sub>2</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 300°C selama 4 jam, kemudian ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal. CA<sub>3</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 600° C selama 4 jam, ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan. Satu kali penetralan setara dengan banyaknya persentase kapur di dalam BFA yang ditentukan dengan nilai setara kapur, pemanasan secara hidrothermal.

Ada interaksi antara cara asidulasi dan jenis asam organik pada P tersedia larut air dari BFA terasidulasi di dalam medium air setelah

inkubasi selama 1 bulan. Kombinasi cara asidulasi BFA dengan asam organik yang berasal dari limbah cair tapioka dan karet tidak memberikan pengaruh terhadap P tersedia larut air dari BFA terasidulasi. Kombinasi cara 1, 2 dan 3 dengan asam organik yang diekstrak dari gambut, kompos, kotoran ayam dan faeses sapi menunjukkan bahwa terdapat peningkatan P tersedia larut air bila dibandingkan dengan kombinasi cara 0 dengan berbagai jenis asam organik tersebut. Kombinasi cara 2 yaitu BFA dipanaskan pada suhu 300 ° C selama 4 jam kemudian diasidulasi dengan asam organik yang diekstrak dari gambut memberikan pengaruh tertinggi terhadap P tersedia larut air dari BFA, yaitu P tersedia larut air dapat meningkat sampai 62.593 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Rerata P tersedia larut air dari BFA terasidulasi dengan asam organik dari ekstrak gambut adalah tertinggi, yaitu mencapai 42.617 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yang secara berurutan diikuti oleh asam organik dari ekstrak kompos, kotoran ayam dan faeses sapi (Tabel 6 dan Gambar 2).

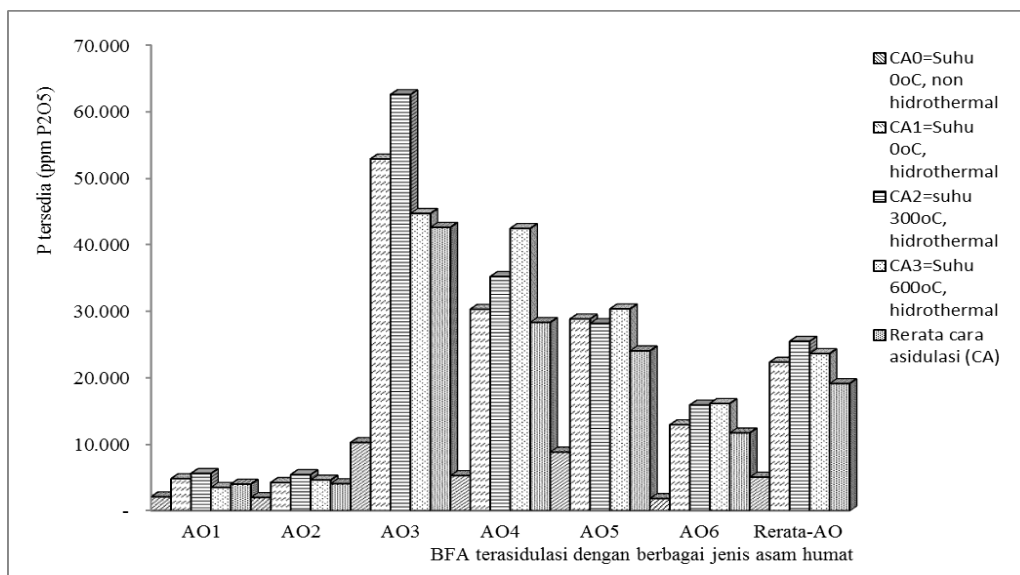
Senyawa humat mempunyai gugus fungsional COOH, fenol, enol, alkohol OH dan C=O. Banyaknya gugus fungsional akan mengakibatkan senyawa humat heterogen dan bentuknya kompleks, akibatnya banyak tapak (*site*) reaksi. Muatan negatif pada senyawa humat, umumnya berasal dari dissosiasi ion H<sup>+</sup> dari gugus fungsional, khususnya gugus karboksilat dan fenol. Ion-ion H<sup>+</sup> yang terdissosiasi tersebut dapat meningkatkan kelarutan BFA, akibatnya P tersedia akan meningkat. Asam organik cukup efektif untuk melepaskan P dari BFA sehingga akan meningkatkan P tersedia BFA (Kpombekou dan Tabatabai, 2003).

Tabel 6. Nilai P tersedia (ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) larut air BFA terasidulasi dengan berbagai jenis asam organik dan cara asidulasi BFA di dalam medium air

No.	Asam Organik (A)	Cara Asidulasi (C)				Rerata-A
		CA <sub>0</sub>	CA <sub>1</sub>	CA <sub>2</sub>	CA <sub>3</sub>	
1	AO <sub>1</sub>	2.080 b A	4.810 d A	5.597 d A	3.507 d A	3.999
2	AO <sub>2</sub>	1.980 b A	4.243 d A	5.427 d A	4.610 d A	4.065
3	AO <sub>3</sub>	10.250 a C	52.910 a B	62.593 a A	44.713 a B	42.617
4	AO <sub>4</sub>	5.273 ab C	30.303 b B	35.217 b AB	42.457 a A	28.313
5	AO <sub>5</sub>	8.823 a B	28.843 b A	28.160 b A	30.353 b A	24.045
6	AO <sub>6</sub>	1.837 b B	12.917 c A	15.897 c A	16.127 c A	11.695
	Rerata-C	5.041	22.338	25.482	23.628	+

Keterangan: Angka-angka di dalam kolom sama yang diikuti oleh huruf kecil sama, dan angka-angka di dalam baris sama yang diikuti oleh huruf besar sama tidak berbeda nyata pada aras 5 % Uji DMRT. + : Interaksi C x A

**Jenis asam organik** yaitu AO<sub>1</sub>: asam organik dari limbah cair tapioka, AO<sub>2</sub>: asam organik dari limbah cair karet, AO<sub>3</sub>: asam humat yang diekstrak dari gambut, AO<sub>4</sub>: asam humat yang diekstrak dari kompos, AO<sub>5</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, AO<sub>6</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran sapi. **Cara asidulasi BFA** yaitu CA<sub>0</sub>: BFA tidak dipanaskan terlebih dahulu, tetapi diasidulasi dengan asam organik pada 13 kali penetralan yang dilakukan secara non hidrothermal. CA<sub>1</sub>: BFA ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan. BFA tidak dilakukan pemanasan terlebih dahulu sebelum asidulasi, pemanasan secara hidrothermal. CA<sub>2</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 300°C selama 4 jam, kemudian ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal. CA<sub>3</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 600° C selama 4 jam, ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal. Satu kali penetralan setara dengan banyaknya persentase kapur di dalam BFA yang ditentukan dengan nilai setara kapur.



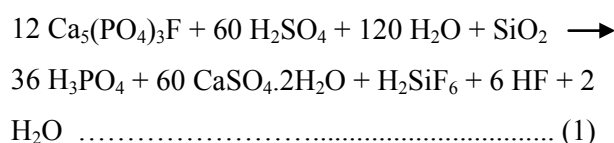
Keterangan: AO<sub>1</sub>: asam organik dari limbah cair tapioka, AO<sub>2</sub>: asam organik dari limbah cair karet, AO<sub>3</sub>: asam humat yang diekstrak dari gambut, AO<sub>4</sub>: asam humat yang diekstrak dari kompos, AO<sub>5</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, AO<sub>6</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran sapi.

Gambar 2. Nilai P tersedia (ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) larut air BFA terasidulasi dengan berbagai jenis asam organik dan cara asidulasi BFA

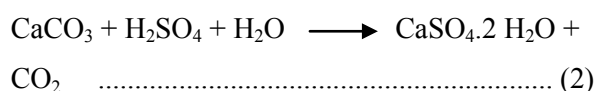
Kelarutan BFA dapat ditingkatkan dengan masam. Batuan Fosfat Alam dapat dicampur penghalusan atau diaplikasikan pada tanah dengan bahan kimia yang bersifat masam



(misalnya sulfur, pirit,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) yang diaplikasikan pada tanah yang tidak masam. Oksidasi sulfur juga dapat meningkatkan ketersediaan P dari BFA di tanah kalkareus dan alkalin melalui proses reduksi di dalam tanah (Stamford *et al.*, 2003 *cit.* Aria *et al.*, 2010). Pada proses tersebut, sulfur dioksidasi oleh mikroba dan dirubah menjadi asam sulfat, yang akan mempengaruhi ketersediaan P dan unsur hara lainnya yang dilepaskan dari BFA. Pada pembuatan pupuk fosfat pabrik biasanya menggunakan asam sulfat agar dapat bereaksi dengan karbonat di dalam batuan fosfat membentuk asam fosfat melalui proses basah (*wet process*) (Abu-Eishah *et al.*, 1991 *cit.* Heydarpoura *et al.*, 2011). Sebagian besar asam fosfat yang diperlukan industri pupuk diproduksi melalui proses asidulasi dengan asam sulfat. Batuan fosfat alam yang ditambah asam sulfat akan dirubah menjadi asam fosfat dan kalsium sulfat dihidrat (gypsum). Menurut Sinirkaya *et al.* (2011) banyak reaksi kimia yang terjadi tergantung pada kompleksitas kimia BFA, tetapi ada dua reaksi utama, yaitu (1) flurapatit ditambah asam sulfat membentuk reaksi sebagai berikut.



(2) reaksi antara kalsit dengan asam sulfat, reaksinya sebagai berikut.



Kombinasi jenis asam organik dengan cara asidulasi BFA menunjukkan bahwa asam organik yang diekstrak dari gambut paling berpengaruh terhadap P tersedia larut air dari BFA setelah inkubasi di dalam medium air. Cara ke 2 pada asidulasi BFA dengan asam organik

memberikan pengaruh rerata P tersedia larut air tertinggi yaitu mencapai 25.482 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$  yang diikuti oleh cara ke 3 dan cara ke 1, masing-masing dapat meningkatkan rerata P tersedia larut air mencapai 23.628 dan 22.338 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Kombinasi jenis asam organik dengan cara asidulasi BFA menunjukkan bahwa cara 1 pada asidulasi BFA menggunakan asam humat yang diekstrak dari gambut memberikan pengaruh tertinggi terhadap P tersedia larut air yaitu mencapai 52.910 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$ , yang diikuti kombinasi cara 1 dengan asam organik yang diekstrak dari kompos, kotoran ayam dan faeses sapi. Pola yang sama pada ketersediaan P larut air terdapat kombinasinya dengan cara 2 dan cara ke 3 pada asidulasi BFA (Tabel 6).

Pada interaksi antara cara asidulasi BFA dengan jenis asam organik pada P tersedia larut asam sitrat 2 % menunjukkan bahwa cara asidulasi BFA berpengaruh terhadap peningkatan P tersedia di dalam medium air setelah inkubasi 1 bulan. Kombinasi cara asidulasi BFA dengan asam organik dari limbah cair tapioka, limbah cair karet dan asam organik yang diekstrak dari gambut berpengaruh terhadap peningkatan P tersedia; sedang kombinasinya dengan asam organik yang diekstrak dari kompos, kotoran ayam dan faeses sapi tidak memberikan pengaruh terhadap peningkatan P tersedia larut asam sitrat 2 %. Asidulasi menggunakan asam organik yang diekstrak dari gambut berpengaruh terhadap rerata P tersedia larut asam sitrat 2 % tertinggi yaitu mencapai 67.879 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$ , yang diikuti oleh asam organik yang diekstrak dari kotoran ayam, kompos, faeses sapi, asam organik dari limbah cair karet dan limbah cair tapioka yaitu 41.839; 37.879; 13.797; 10.848 dan 8.364 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Tabel 7 dan Gambar 3).

Pada interaksi antara jenis asam organik dan cara asidulasi BFA menunjukkan bahwa kombinasi asam organik dengan cara 2 yaitu BFA dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 300°C selama 4 jam, kemudian ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal yang dikombinasikan dengan asam humat diekstrak dari gambut memberikan pengaruh tertinggi terhadap P tersedia dari BFA yaitu mencapai 70.853 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Demikian juga pada kombinasi asam humat yang diekstrak dari gambut dengan cara 0, 1, dan ke 3 memberikan pengaruh yang paling tinggi terhadap ketersediaan P larut asam sitrat 2 % di dalam medium air, yaitu P tersedia mencapai 66.280, 67.480 dan 66.903 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tabel 7).

Pengaruh jenis asam organik terhadap P tersedia larut asam sitrat 2 % pada setiap cara

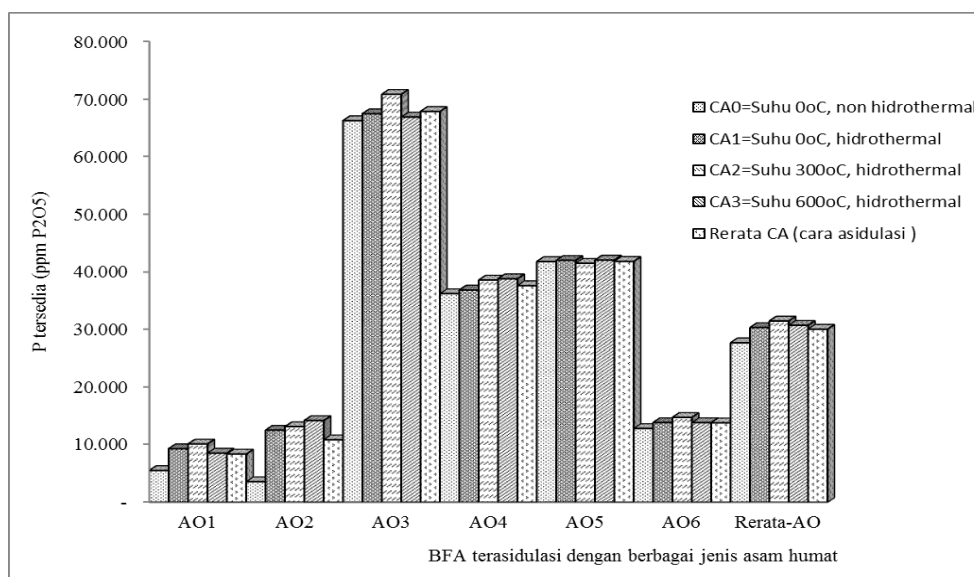
yang dicoba yaitu CA 0, 1, 2 dan 3 menunjukkan pola yang sama pada kemampuannya untuk melarutkan P dari BFA, yaitu secara berurutan dari kemampuan asam paling rendah ke tertinggi adalah asam organik dari limbah cair tapioka, limbah cair karet, asam humat yang diekstrak dari faeses sapi, kompos, kotoran ayam dan gambut. Pola kemampuan asam organik tersebut untuk melarutkan P tersedia dari BFA adalah: asam humat yang diekstrak dari gambut > asam humat diekstrak dari kotoran ayam > asam humat diekstrak dari kompos > asam humat diekstrak dari faeses sapi > asam organik dari limbah cair karet > asam organik dari limbah cair tapioka. Rerata cara asidulasi yang paling berpengaruh terhadap P tersedia larut asam sitrat 2 % adalah cara 2 yang diikuti dengan cara 3, 1 dan cara 0 (Tabel 7).

Tabel 7. Nilai P tersedia (ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) larut asam sitrat 2% BFA terasidulasi dengan berbagai jenis asam humat dan cara asidulasi BFA di dalam medium air

No.	Asam Organik (A)	Cara Asidulasi (C)				Rerata-A
		CA <sub>0</sub>	CA <sub>1</sub>	CA <sub>2</sub>	CA <sub>3</sub>	
1	AO <sub>1</sub>	5.513 e B	9.297 e A	10.113 d A	8.533 d A	8.364
2	AO <sub>2</sub>	3.567 e B	12.517 d A	13.123 c A	14.187 c A	10.849
3	AO <sub>3</sub>	66.280 a B	67.480 a AB	70.853 a A	66.903 a B	67.879
4	AO <sub>4</sub>	36.220 c A	36.860 c A	38.577 b A	38.827 b A	37.621
5	AO <sub>5</sub>	41.803 b A	41.997 b A	41.493 b A	42.063 b A	41.839
6	AO <sub>6</sub>	12.797 d A	13.830 d A	14.733 c A	13.827 c A	13.797
	Rerata-C	27.697	30.330	31.482	30.723	+

Keterangan: Angka-angka di dalam kolom sama yang diikuti oleh huruf kecil sama, dan angka-angka di dalam baris sama yang diikuti oleh huruf besar sama tidak berbeda nyata pada aras 5 % Uji DMRT. + : Interaksi C x A.

**Jenis asam organik** yaitu AO<sub>1</sub>: asam organik dari limbah cair tapioka, AO<sub>2</sub>: asam organik dari limbah cair karet, AO<sub>3</sub>: asam humat yang diekstrak dari gambut, AO<sub>4</sub>: asam humat yang diekstrak dari kompos, AO<sub>5</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, AO<sub>6</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran sapi. **Cara asidulasi BFA** yaitu CA<sub>0</sub>: BFA tidak dipanaskan terlebih dahulu, tetapi diasidulasi dengan asam organik pada 13 kali penetralan yang dilakukan secara non hidrothermal. CA<sub>1</sub>: BFA ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan. BFA tidak dilakukan pemanasan terlebih dahulu sebelum asidulasi, pemanasan secara hidrothermal. CA<sub>2</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 300°C selama 4 jam, kemudian ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal. CA<sub>3</sub>: Pemanasan BFA pada suhu 600° C selama 4 jam, ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal. Satu kali penetralan setara dengan banyaknya persentase kapur di dalam BFA yang ditentukan dengan nilai setara kapur.



Keterangan: AO<sub>1</sub>: asam organik dari limbah cair tapioka, AO<sub>2</sub>: asam organik dari limbah cair karet, AO<sub>3</sub>: asam humat yang diekstrak dari gambut, AO<sub>4</sub>: asam humat yang diekstrak dari kompos, AO<sub>5</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran ayam, AO<sub>6</sub>: asam humat yang diekstrak dari kotoran sapi.

Gambar 3. Nilai P tersedia (ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) larut asam sitrat 2% BFA yang telah teracidulasi dengan berbagai jenis asam organik dan cara acidulasi BFA

## KESIMPULAN

Kandungan asam fulvat dan humat yang tinggi akan diikuti peningkatan kemasaman total. Kemasaman total asam yang diekstrak dari gambut adalah tertinggi yaitu mencapai 716,43 (cmol(+))kg<sup>-1</sup>) yang diikuti dengan kandungan asam fulvat dan humat tertinggi yaitu sebesar 18,05 dan 7,56 %.

Asidulasi BFA menggunakan cara 2 yaitu BFA dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 300°C selama 4 jam, kemudian ditambah dengan asam organik pada 13 kali penetralan, pemanasan secara hidrothermal yang dikombinasikan dengan asam humat diekstrak dari gambut memberikan pengaruh tertinggi terhadap P tersedia dari BFA yaitu mencapai 70.853 ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Kemampuan asam organik untuk melarutkan P tersedia larut asam sitrat 2 % dari BFA adalah: asam humat yang diekstrak dari

gambut > asam humat diekstrak dari kotoran ayam > asam humat diekstrak dari kompos > asam humat diekstrak dari faeses sapi > asam organik dari limbah cair karet > asam organik dari limbah cair tapioka.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada Kepala Badan Litbang Pertanian RI yang telah menyediakan dana penelitian, serta kepada mahasiswa PS Ilmu Tanah, yaitu Cahyo *dkk.* atas kerjasamanya dalam pelaksanaan penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

Aria, M.M., , A. Lakzian, G.H. Haghnia, A.R. Berenji, H. Besharati, dan A. Fotovat. 2010. Effect of Thiobacillus, sulfur, and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate. *Bioresource Technology* 101: 551–554.

- Aydin, I., S. Imamoglu, F. Aydin, A. Saydut, dan C. Hamamci. 2009. Determination of mineral phosphate species in sedimentary phosphate rock in Mardin, SE Anatolia, Turkey by sequential extraction. *Microchemical Journal* 91: 63–69.
- El Asri, S., A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K. El Abassi, R. M'hamdi, T. Coradin. 2009. A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 350:73–78.
- Gharabaghi, M., M. Irannajad, dan M. Noaparast. 2010. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *Hydrometallurgy* 103: 96–107.
- Heydarpoura, T., B. Rezaia, dan M. Gharabaghia. 2011. A kinetics study of the leaching of a calcareous phosphate rock by lactic acid. *Chemical engineering research and design* 89: 2153–2158.
- Kpombrekou-A, K. dan M.A. Tabatabai. 2003. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 100: 275–284.
- Mohammadkhani, M., M. Noaparast, S.Z. Shafaei, A. Amini, E. Amini, dan H. Abdollahi. 2011. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. *International Journal of Mineral Processing* 100:157–165
- Nishanth, D. dan D.R. Biswas. 2008. Kinetics of phosphorus and potassium release from rock phosphate and waste mica enriched compost and their effect on yield and nutrient uptake by wheat (*Triticum aestivum*). *Bioresource Technology* 99: 3342–3353.
- Pramanik, P., S. Bhattacharya, P. Bhattacharyya, dan P. Banik. 2009. Phosphorous solubilization from rock phosphate in presence of vermicomposts in Aqualfs. *Geoderma* 152: 16–22.
- Sinirkaya, M., A.K. Ozer, dan M.S. Gulaboglu. 2011. Investigation of the changes of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of phosphate rock during simultaneous. *Powder Technology* 211: 72–76.
- Yu, X., X. Liu, T. Zhu, G. Liu, dan C. Mao. 2012. Co-inoculation with phosphate-solubilizing and nitrogen-fixing bacteria on solubilization of rock phosphate and their effect on growth promotion and nutrient uptake by walnut. *European Journal of Soil Biology* 50 (2012) 112–117.