

Peningkatkan Reaktivitas P-Alam dengan Pengasaman

Enhancing the Reactivity of Phosphate Rocks by Acidulation

SULAEMAN, SUPARTO, DAN EVIATI¹

ABSTRAK

Tanah-tanah di Indonesia memerlukan pupuk fosfat (P) yang cukup banyak karena luasnya tanah-tanah yang miskin fosfat, seperti tanah-tanah Ultisols, Oxisols dan sebagian Inceptisols. Fosfat alam, terutama dari deposit di dalam negeri, merupakan sumber pupuk P yang paling murah bila dapat digunakan secara langsung. Pengasaman dilakukan hingga fosfat-alam cukup reaktif untuk memberikan fosfat terlarut (dalam asam lemah) yang diperlukan tanaman semusim, namun tidak terlalu larut (dalam air) sehingga mudah tercuci. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan pupuk sumber fosfat yang efisien dan murah biaya produksinya. Sebanyak 8 jenis fosfat-alam dari dalam dan luar negeri diasamkan secara bertingkat menggunakan asam sulfat dan asam fosfat. Reaktivitas pupuk diuji menggunakan nisbah kadar P-terekstrak dalam air, asam sitrat, dan asam format terhadap P-total. Hasil penelitian menunjukkan, bahwa reaktivitas (asam sitrat) P-alam Ciamis > Cileungsi > Algeria > Gresik > Maroko > Sukabumi > Christmas > Senegal. Berdasarkan persamaan regresi yang diperoleh, kadar P-total dan reaktivitas dari pupuk yang dihasilkan pada setiap tingkat pengasaman dengan asam sulfat (H₂SO₄) dan asam ortofosfat (H₃PO₄) dapat dihitung. Pengekstrak air memberikan nilai indikator peningkatan reaktivitas yang paling peka, disusul oleh asam sitrat dan terakhir asam format.

Kata kunci: Tanah miskin fosfat, Fosfat-alam, Pengasaman sebagian, Reaktivitas pupuk, P-total, Asam sitrat, Asam format,

ABSTRACT

Indonesian soils requiring a considerably large amount of P fertilizer, since it comprises a large area of phosphate poor soils as Ultisols, Oxisols, and part of Inceptisols. Phosphate rock, particularly of domestic origin, is one of cheapest P sources if it can be applied directly. Acidulation is performed to obtain sufficiently reactive phosphate rocks to give dissolved P (in weak acid) required by annual crops, although not too soluble (in water) to easily leach. The objective of this study was to obtain an efficient P source fertilizer with inexpensive production cost. Eight types of phosphate rocks of domestic and overseas origins were gradually acidulated with sulphuric and phosphoric acids. P fertilizers reactivity were tested by using extracted P content in water, citric acid, and formic acid to total P content ratio. The results showed that the reactivity (in citric acid) orders of tested phosphate rocks were Ciamis > Cileungsi > Algeria > Gresik > Maroko > Sukabumi > Christmas > Senegal. Based on gained regression equation, total P content and reactivity of produced fertilizer for each degree of acidulation with H₂SO₄ and H₃PO₄ can be calculated. Water extractant gives the most sensitive indicator value of increased reactivity, followed by citric and formic acids.

Keywords: Phosphate poor soils, Phosphate rocks, Partially acidulation, Fertilizer reactivity, Total P, Water, Citric acid, Formic acid.

PENDAHULUAN

Tanah-tanah di Indonesia memerlukan pupuk P yang cukup banyak karena tanahnya yang miskin fosfat, seperti Ultisols, Oxisols, dan sebagian Inceptisols. Saat ini pupuk P yang digunakan adalah SP-36 yang harganya cukup mahal, karena semua bahan baku pembentuk pupuk tersebut berasal dari impor. Oleh karena itu perlu dicari pupuk P yang lebih murah, antara lain dengan cara menggunakan pupuk P-alam secara langsung atau dengan mengasamkan pupuk P-alam secara sebagian.

Fosfat alam adalah batuan apatit yang mengandung fosfat cukup tinggi sehingga dapat digunakan sebagai pupuk (Cathcart, 1980) dengan rumus molekul Ca₁₀(PO₄,CO₂)₆F₂. Bila fosfat alam telah mengalami pelapukan, ion Ca bisa disubstitusi oleh ion Na dan Mg, sehingga rumus molekulnya dapat berubah menjadi Ca_{10-a-b} Na_aMg_b(PO₄)_{6-x}(CO₃)_xF_{0.4x}F₂ (Mc Clellan and Lehr, 1969). Pupuk P-alam mempunyai kelarutan yang rendah sehingga bila diberikan pada tanah-tanah yang bereaksi agak netral sampai netral untuk tanaman semusim, penyediaan hara P dari pupuk tersebut terlalu lambat dibandingkan dengan kebutuhan P untuk tanaman. Oleh karena itu, pupuk P-alam telah banyak diproses menjadi pupuk yang mudah larut dengan mengasamkan terlebih dahulu menggunakan asam sulfat, asam fosfat, dan asam nitrat menjadi super fosfat, tripel super fosfat,

¹ Staf Peneliti Puslitbang Tanah dan Agroklimat, Bogor

SP36, dan nitrofosfat. Namun demikian P-alam pada tanah masam terutama untuk tanaman perkebunan dapat diberikan secara langsung atau diasamkan sebagian. Batuan P-alam bila diberikan kedalam tanah, melepaskan ion fosfat dan ion lainnya. Ion fosfat akan bereaksi dengan ion hidrogen menjadi ion $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ yang dapat diserap oleh tanaman (Khasawneh and Doll, 1978).

Kelarutan P-alam dalam tanah dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain besar butir dan reaktivitas P-alam, pH tanah, tipe dan jumlah liat dalam tanah, pCO_2 , dan kandungan ion dalam tanah. Reaktivitas P-alam juga ditentukan oleh jumlah substitusi Na dan Mg pada ion Ca dan CO_3^{2-} pada PO_4^{3-} yang menentukan panjang pendeknya sumbu a dan b kristal dan merupakan indikator reaktivitas pupuk P-alam. Makin tinggi substitusi ion PO_4^{3-} oleh CO_3^{2-} dan ion Ca oleh Na makin panjang sumbu a, maka makin tinggi reaktivitas P-alam (Khasawneh and Doll, 1978).

Mineral fosfat ditemukan di alam dalam bentuk-bentuk yang sangat bervariasi (Lindsay and Vlek, 1987). Deposit P-alam menjadi sumber bahan pembuatan superfosfat terpenting sejak sekitar pertengahan abad ke 19 (Jacob, 1964). Diantara bentuk-bentuk P-alam, sumber paling penting P-alam untuk pembuatan pupuk P adalah deposit apatit dengan rumus umum $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$.

Efektivitas P-alam pada penggunaan secara langsung sebagai pupuk P ditentukan oleh reaktivitas P-alam dan pH tanah. Uji kelarutan P-alam dapat dilakukan di laboratorium dengan pengestrak amonium sitrat netral 1 N, asam sitrat 2%, asam format 2%, dan amonium sitrat pH 3. P-alam yang memberikan P terlarut amonium sitrat netral lebih besar dari 17% dari P totalnya memiliki reaktivitas yang tinggi, bila nilainya antara 12-17% termasuk sedang, dan bila kurang dari 12% termasuk P-alam yang memiliki reaktivitas rendah (Tisdale *et al.*, 1985). Reaktivitas P-alam yang rendah dapat ditingkatkan dengan pengasaman menggunakan asam sulfat atau asam ortofosfat.

Berdasarkan hasil penelitian di daerah tropis, penggunaan fosfat alam indigenus secara langsung sebagai pupuk P tidak akan memenuhi keperluan tanaman yang berproduksi tinggi. Oleh karena itu penggunaan fosfat alam yang dikombinasikan dengan bentuk P mudah larut, seperti fosfat alam yang diasamkan sebagian (PAPR = *partially acidulated phosphate rocks*), merupakan cara yang paling efisien dalam pemanfaatan sumber-sumber fosfat alam indigenus (Hammond *et al.*, 1986).

Fosfat alam merupakan sumber pupuk P yang paling murah bila dapat digunakan secara langsung terutama bila menggunakan P-alam dari deposit di dalam negeri. Namun pada umumnya penyediaan P dari sumber ini terlalu lambat, sehingga tidak cocok untuk tanaman semusim dan tanaman berproduksi tinggi. Pengasaman akan meningkatkan reaktivitas P-alam, namun pengasaman 100% yang menghasilkan superfosfat yang sangat larut tidak efisien terutama untuk tanah bertekstur ringan dan tanah gambut. Sebagian pupuk yang diberikan hilang bersama air drainase, disamping harganya menjadi lebih mahal. Pengasaman sebagian dilakukan hingga P-alam cukup reaktif untuk memberikan P terlarut (larut dalam asam lemah) yang diperlukan tanaman semusim namun tidak terlalu larut (dalam air) sehingga tidak mudah tercuci. Dengan demikian pupuk ini menjadi lebih efisien dan lebih murah biaya produksinya karena asam yang digunakan lebih sedikit dan prosesnya lebih sederhana.

Penelitian bertujuan untuk meningkatkan reaktivitas pupuk P-alam dengan cara pengasaman. Melalui penelitian ini diharapkan dapat diketahui formula pupuk P yang efektif dan efisien yang dibuat dari bahan P-alam dan asam kuat dengan komposisi yang tepat serta menggunakan teknologi sederhana.

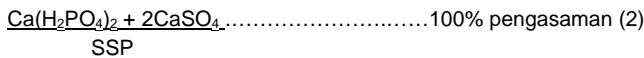
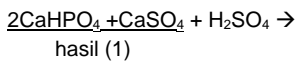
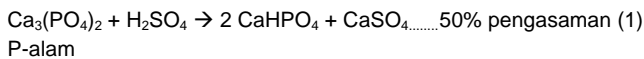
BAHAN DAN METODE

P-alam yang digunakan berasal dari Indonesia (Ciamis, Sukabumi, Cileungsi, dan Gresik) dan dari luar negeri (Algeria, Maroko, Christmas Island, dan

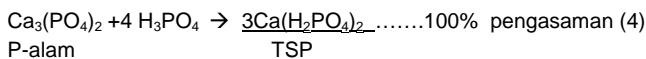
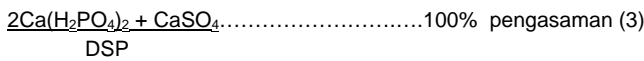
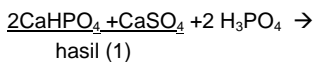
Senegal). Contoh-contoh P-alam dari berbagai lokasi ini diharapkan akan memberikan variasi komposisi dan sifat kelarutan P-alam. Untuk mengasamkan P-alam digunakan asam sulfat (H₂SO₄) dan asam ortofosfat (H₃PO₄).

Guna mendapatkan hubungan antara tingkat pengasaman dengan peningkatan reaktivitas pupuk yang dihasilkan, maka dilakukan 5 tingkat pengasaman. P-alam dicampurkan dengan asam sulfat dan asam ortofosfat pekat, masing-masing sebanyak 10, 20, 30, 40, dan 50% jumlah asam yang diperlukan untuk membuat *single superphosphate* (SSP). Reaksi yang disederhanakan dari P-alam dengan asam sulfat dan asam fosfat untuk menghasilkan SSP, *double superphosphate* (DSP) dan *triple superphosphate* (TSP) sebagai berikut :

Menggunakan asam sulfat :



Menggunakan asam ortofosfat :



Hasil pengasaman 50% dengan H₂SO₄ (pengasaman 1), bila dilanjutkan oleh pengasaman dengan asam ortofosfat hingga 100%, maka akan dihasilkan *double superphosphate* (DSP) (persamaan 3). Penggunaan asam ortofosfat untuk seluruh pengasaman akan menghasilkan *triple superphosphate* (TSP) (pengasaman 4). Pengasaman 50% menghasilkan P dalam bentuk Ca(HPO₄),

sedangkan pengasaman 100% menghasilkan P dalam bentuk Ca(H₂PO₄)₂.

Persamaan 1 digunakan untuk menghitung jumlah asam sulfat yang diperlukan untuk tingkat-tingkat pengasaman P-alam. Seperti terlihat pada persamaan 1, pada pengasaman 50% diperlukan 1 mol asam sulfat untuk mengasamkan 1 mol kalsium fosfat atau 2 mol P dalam P-alam. Maka perbandingan satuan berat P terhadap H₂SO₄ adalah 62 (massa 2 atom P) : 98 (massa 1 molekul H₂SO₄). Kadar P-total contoh-contoh P-alam digunakan dalam perhitungan ini. Misalnya, sejenis P-alam dianalisis mengandung 30% P total, maka 1 kg P-alam ini mengandung 300 gram P yang memerlukan: (98/ 62) x 300 g H₂SO₄ untuk 50% pengasaman. Pengasaman 10, 20, 30, dan 40% dihitung dari jumlah asam sulfat yang diperlukan pada pengasaman 50%.

Asam fosfat yang diperlukan untuk membuat tingkat-tingkat pengasaman P-alam dapat dihitung dari reaksi sederhana berikut :



Pada pengasaman 50% menggunakan asam fosfat, 1 mol Ca₃(PO₄)₂ dari P-alam memerlukan 1 mol H₃PO₄ dan menghasilkan 3 mol Ca(HPO₄) (persamaan 5). Perbandingan berat P dalam P-alam terhadap berat asam fosfat adalah 62 (massa 2 atom P) : 98 (massa 1 molekul H₃PO₄). Pengasaman 50% untuk 1 kg P-alam memerlukan H₃PO₄ sebanyak: (98/62) x (% P total dari P-alam x 10) kg. Pengasaman 10, 20, 30, dan 40% dihitung dari jumlah asam fosfat yang diperlukan untuk pengasaman 50%.

Perbedaan dengan pengasaman menggunakan H₂SO₄, pada pengasaman dengan asam fosfat tidak terbentuk hasil samping CaSO₄. Perubahan reaktivitas P-alam setelah pengasaman disebabkan perubahan bentuk P yang dikandungnya. SSP mengandung bentuk kalsium fosfat primer (Ca(H₂PO₄)₂) yang mudah larut, P-alam mengandung kalsium fosfat tertier (Ca₃(PO₄)₂) yang sukar larut dan P-alam yang dimasamkan 50% mengandung

bentuk kalsium fosfat sekunder (CaHPO_4). Pengasaman P-alam dari 0 hingga 100% tingkat pengasaman akan mengandung campuran ketiga bentuk P tersebut. Pengasaman 0 hingga 50% akan mengandung bentuk-bentuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan CaHPO_4 dengan komposisi yang ditentukan oleh tingkat pengasamannya.

Pembuatan 10, 20, 30, 40, dan 50% pengasaman P-alam dilakukan dengan menimbang P-alam ke dalam erlenmeyer 2 liter, asam ditambahkan perlahan dengan jumlah yang sesuai untuk tingkat pengasaman yang dikehendaki sambil diaduk dengan pengaduk fiber (bahan tahan asam). Pupuk P yang dihasilkan dari setiap tingkat pengasaman dengan H_2SO_4 dan H_3PO_4 dikeringkan pada suhu 105°C , ditumbuk dan diayak hingga lolos 80 mesh.

Analisis sifat-sifat kimia P-alam asal dan P-alam yang dimasamkan sebagian meliputi: kadar P total serta P terlarut dalam air, asam sitrat 2%, dan asam format 2%. Untuk P-alam asal ditambah analisis kadar hara makro lainnya, unsur mikro dan alkalinitas. Analisis kadar unsur total dilakukan dengan destruksi contoh menggunakan campuran HNO_3 dan HClO_4 (3:2). Ekstrak jernih digunakan untuk pengukuran kadar unsur makro dan mikro. Kadar P ditetapkan dengan metode molibdovanadat dan S dengan metode turbidimetri menggunakan spektrofotometer Hitachi U-2000 berturut-turut pada panjang gelombang 466 nm dan 432 nm. Kadar unsur K dan Na diukur dengan Fotometer Nyala Eppendorf, sedangkan unsur Ca, Mg dan unsur mikro Fe, Al, Mn, Cu, dan Zn diukur dengan Spektrofotometer Serapan Atom Hitachi Z-8230. Alkalinitas P-alam asal ditetapkan dengan cara titrasi kembali menggunakan HCl 0,5 M dan kelebihan asam dititar menggunakan NaOH 0,25 M dengan indikator fenolftalin (PP).

Uji reaktivitas P-alam asal dan P-alam yang dimasamkan dilakukan menggunakan pengekstrak air, asam sitrat 2%, dan asam format 2%. Sebanyak 0,5 g contoh ditambah 50 ml pengekstrak, dikocok selama 1 jam lalu disaring.

Kadar P dalam ekstrak jernih diukur dengan spektrofotometer Hitachi U-2000 pada 466 nm menggunakan metode molibdovanadat. Reaktivitas setiap jenis pupuk dipelajari dengan menggunakan nisbah kadar P-terekstrak air, asam sitrat dan asam format masing-masing terhadap P-totalnya. Kadar P terekstrak dari pupuk tidak hanya ditentukan oleh reaktivitas, tetapi juga oleh kadar P-totalnya. Nisbah ini dihubungkan dengan tingkat pengasaman yang digunakan untuk mendapatkan persamaan regresinya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat-sifat P-alam asal

Pupuk P-alam memiliki variasi P_2O_5 total dari terendah sekitar 23,7% yang berasal dari Cileungsi hingga yang tertinggi sebesar 35,7% berasal dari Senegal (Tabel 1). Kelarutan P-alam di dalam asam sitrat bervariasi antara 11% hingga 21% P_2O_5 dan dalam asam format antara 5% hingga 24% P_2O_5 . Kadar P dalam asam sitrat 2% umumnya lebih kecil daripada kadar P dalam asam format 2%, kecuali P-alam dari Christmas Island. Asam sitrat merupakan pengekstrak yang lebih lemah daripada asam format. Meskipun asam sitrat memiliki $\text{p}K_{a1}$ (3,08) yang lebih rendah daripada $\text{p}K_a$ asam format (3,75), namun memiliki $\text{p}K_{a2}$ (4,74) dan $\text{p}K_{a3}$ (5,40) yang lebih tinggi. Pada persentase yang sama (2%), asam format (HCOOH) akan mengeluarkan lebih banyak H^+ dibanding asam sitrat (COOH) $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, sehingga dapat melarutkan lebih banyak P dari P-alam. Adanya P-alam yang terlarut lebih banyak dalam asam sitrat mengindikasikan adanya mekanisme lain dalam pelarutan P-alam. Mungkin asam sitrat lebih kuat dalam mengkhelat kation-kation yang dapat mengendapkan ion fosfat.

Daya netralisasi dari contoh-contoh P-alam (setara CaCO_3) merupakan ukuran alkalinitas (Tabel 1). Perbedaan kelarutan P-alam dalam kedua jenis asam lemah ini dipengaruhi oleh jenis dan kadar

Tabel 1. Kelarutan P-alam dalam berbagai pengekrak dan alkalinitas P-alam*Table 1. Phosphate rocks solubility in various extractant and phosphate rocks alcalinity*

No.	P-alam	Kadar air	Terhadap contoh kering 105°C						Alkalinitas (setara CaCO ₃)
			P ₂ O ₅				Nisbah thd. P-total		
			Air	Sitrat 2%	Format 2%	Total	Sitrat	Format	
			%						
1.	RP- Christmas	1,16	0,00	10,97	5,81	31,60	34,71	18,40	2,02
2.	RP - Maroko	1,40	0,00	12,08	15,85	31,60	38,22	50,16	17,15
3.	RP - Senegal	0,35	0,00	11,00	13,57	35,70	30,80	38,00	8,23
4.	RP - Algeria	1,33	0,00	16,36	18,55	28,41	57,58	65,30	12,87
5.	RP - Ciamis	2,54	0,00	21,38	23,84	28,06	76,20	84,94	29,67
6.	RP - Sukabumi	19,14	0,00	11,19	11,25	29,60	37,81	38,02	20,71
7.	RP - Cileungsi	13,04	0,00	15,35	15,66	23,71	64,74	66,05	20,06
8.	RP - Petro Kimia Gresik	1,28	0,00	16,30	20,31	32,00	50,93	63,47	10,67

Tabel 2. Kadar total unsur makro dan mikro dari P-alam*Table 2. Total content of macro and micro elements of phosphate rocks*

No.	P-alam	Terhadap contoh kering 105°C									
		Ekstrak total									
		K	Na	Ca	Mg	S	Fe	Al	Mn	Cu	Zn
		%					ppm				
1.	RP- Christmas	0,01	0,25	17,24	0,15	0,08	33636	35530	1087	167	459
2.	RP - Maroko	0,04	0,98	33,65	0,47	0,77	1073	1525	50	78	585
3.	RP - Senegal	0,01	0,20	32,72	0,03	0,07	5304	7568	293	71	508
4.	RP - Algeria	0,09	1,58	32,46	0,94	1,05	2100	3976	45	10	173
5.	RP - Ciamis	0,02	0,12	32,69	0,07	0,07	5822	12456	3564	499	3150
6.	RP - Sukabumi	0,12	0,10	14,52	0,20	0,06	26233	38897	2240	804	2549
7.	RP - Cileungsi	0,17	0,13	22,60	0,33	0,08	18344	32671	15623	712	3100
8.	RP - Petro Kimia Gresik	0,02	0,71	33,78	0,17	0,04	1384	1430	73	35	211

apatit serta tingkat alkalinitas. P-alam Christmas Island memiliki alkalinitas paling rendah, sehingga pelarutan oleh pengekrak yang bersifat asam menjadi lebih efektif.

Kadar unsur makro total tertinggi adalah Ca yang merupakan komponen utama bersama P dalam senyawa apatit, sedangkan terendah adalah K (Tabel 2). Kadar Ca berkisar dari 14,5 hingga 33,8%, sedangkan kadar K tertinggi hanya 0,2%. Kadar Mg, S dan Na dalam P-alam, umumnya kurang dari 1%. Kandungan unsur mikro cukup

tinggi, tertinggi pada P-alam Crismast Island adalah besi (3,36%), pada P-alam Sukabumi adalah aluminium (3,89%) dan tembaga (804 ppm), pada P-alam Cileungsi adalah mangan (1,56%), dan pada P-alam Ciamis adalah seng (3150 ppm).

Rasio kadar P dalam asam sitrat dan asam format terhadap kadar P total yang disebut kelarutan relatif digunakan untuk menentukan reaktivitas setiap jenis P-alam (Tabel 1). Pengekrak air pada umumnya tidak dapat melarutkan P, sehingga tidak dapat digunakan

untuk menentukan reaktivitas P-alam. Reaktivitas P-alam yang diuji bervariasi dari yang terendah 30,8% (Senegal) hingga tertinggi sebesar 76,2% (Ciamis) dengan asam sitrat. Untuk asam format reaktivitas P-alam berkisar dari 18,4% untuk Christmas Island hingga 84,9% untuk Ciamis.

P-alam dari Cileungsi yang lebih reaktif dari Sukabumi dapat disebabkan oleh lebih tingginya tingkat substitusi isomorfik pada apatit Cileungsi. Substitusi PO_4 oleh CO_3 dalam kristal apatit menghasilkan frankolit yang lebih reaktif (Khasawneh and Doll, 1978). P-alam dari deposit di Jawa dan Madura berasal dari fluor apatit yang mengalami proses substitusi menjadi karbonat apatit (frankolit) dengan hidroksi dan klor apatit sebagai hasil antara (Darliah dkk., 1996). Reaktivitas P-alam yang diuji dengan asam sitrat dari yang tertinggi ke terendah berurutan sebagai berikut: Ciamis > Cileungsi > Algeria > Gresik > Sukabumi > Maroko > Christmas > Senegal. Pada pembuatan P-alam yang diasamkan sebagian, P-alam yang memiliki reaktivitas lebih tinggi akan memerlukan jumlah asam yang lebih sedikit untuk mencapai reaktivitas yang diinginkan.

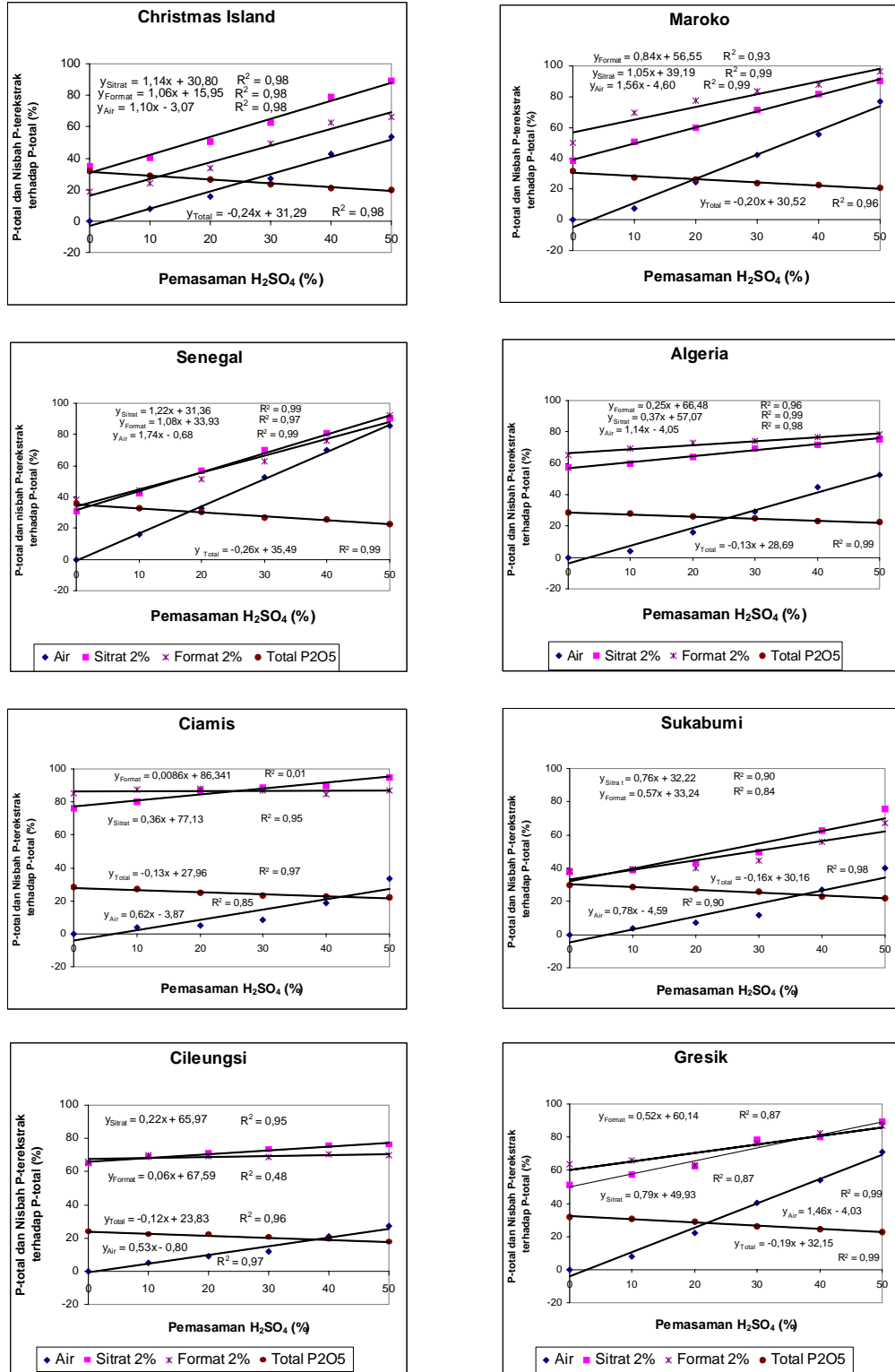
Pengaruh pengasaman terhadap P-alam

Penambahan asam kuat ke dalam P-alam meningkatkan P terlarut dalam semua pengeksrak yang digunakan dengan pola yang serupa. Perbedaan utama yang diperlihatkan oleh penambahan kedua asam ini ke dalam P-alam adalah kadar P-total yang dihasilkan. Penambahan asam sulfat menurunkan kadar P-total, sedangkan penambahan asam fosfat pekat dengan kadar P sekitar 58% P_2O_5 , meningkatkan P-total.

Persamaan regresi linier dapat digunakan untuk menggambarkan pola peningkatan atau penurunan kadar P-total dari pupuk yang dihasilkan. Pola yang sama diperlihatkan oleh peningkatan kelarutan P-alam seiring peningkatan takaran asam sulfat (Gambar 1) maupun asam fosfat (Gambar 2). Berdasarkan persamaan regresinya kadar P-total pada setiap tingkat

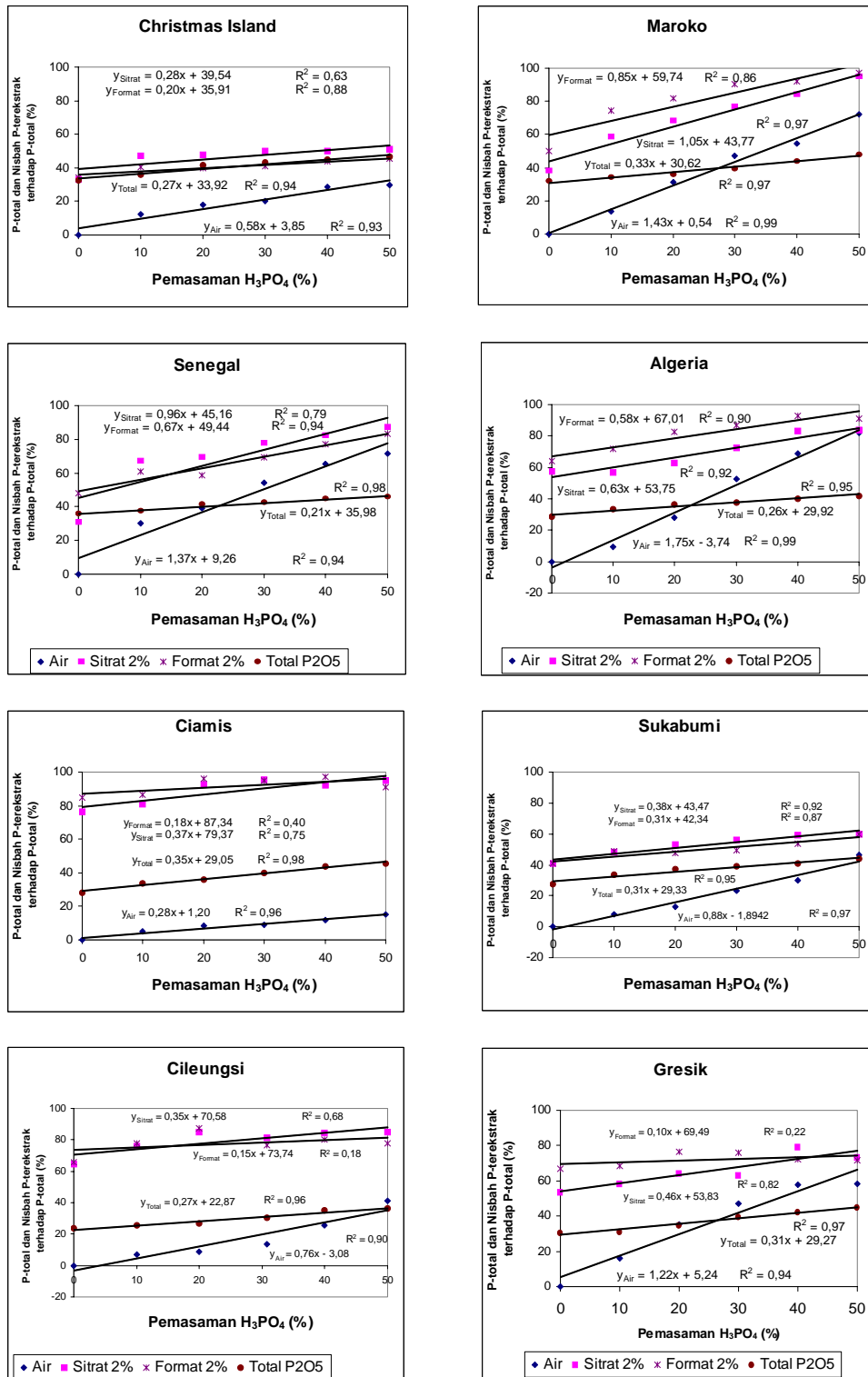
pengasaman dapat dihitung. P-alam Sukabumi misalnya akan turun kadar P-totalnya sebesar 0,16 kali persen pengasaman menggunakan H_2SO_4 . Pengasaman 50% akan menurunkan kadar P-totalnya sebanyak $0,16 \times 50 = 8\%$ dari sekitar 30% menjadi 22%. Pengasaman dengan H_3PO_4 akan meningkatkan kadar P-alam Cileungsi sebesar 0,27 kali persen pengasaman. Sehingga kadar P-totalnya akan meningkat dari sekitar 23% menjadi sekitar 36% dengan pengasaman 50%.

Pengasaman dengan asam sulfat (Gambar 1) maupun dengan asam fosfat (Gambar 2) memberikan peningkatan reaktivitas P-alam untuk semua pengeksrak yang digunakan. Hammond *et al.* (1986) mengemukakan, bahwa penambahan asam meningkatkan reaktivitas P-alam dengan terbentuknya asam fosfat hasil reaksi apatit dengan asam. Nisbah P-terekstrak/P-total dari ketiga pengeksrak, pada umumnya memberikan hubungan yang baik dengan jumlah asam yang ditambahkan. Hal ini ditunjukkan oleh nilai R^2 persamaan regresinya yang umumnya lebih besar dari 0,66 (nilai batas kritis pada taraf 5%), kecuali pengeksrak asam format untuk P-alam Ciamis dan Cileungsi (kedua jenis pengasaman) serta P-alam Gresik (pengasaman H_3PO_4), dan pengeksrak asam sitrat untuk P-alam Christmas Island (pengasaman H_3PO_4). Dengan demikian ketiga pengeksrak dapat digunakan untuk menentukan reaktivitas P-alam yang diasamkan sebagian. Berdasarkan keeratan hubungan nisbah P-terekstrak/P-total dengan tingkat pengasaman, air merupakan pengeksrak terbaik, diikuti asam sitrat dan terakhir asam format. Hasil ini agak berlainan dengan laporan Sofyan dkk. (1990), bahwa hanya metode ekstraksi asam sitrat 2% dan asam format 2% yang merupakan metode yang baik, sedangkan pengeksrak air tidak cocok untuk menentukan reaktivitas P-alam yang diasamkan sebagian (PAPR). Pengeksrak air memang tidak cocok untuk P-alam, karena pada umumnya tidak dapat melarutkan P dari P-alam (Tabel 1), tetapi cocok untuk P-alam yang diasamkan.



Gambar 1. Kelarutan P-alam dari berbagai deposit dalam beberapa pengeksrak pada pemasaman dengan H₂SO₄ hingga 50%

Figure 1. Solubility of phosphate rocks of various deposits in several extractants on acidulation with H₂SO₄ up to 50%



Gambar 2. Kelarutan P-alam dari berbagai deposit dalam beberapa pengeksrak pada pemasaman dengan H₃PO₄ hingga 50%

Figure 2. Solubility of phosphate rocks of various deposits in several extractants on acidulation with H₃PO₄ up to 50%

Dengan menggunakan persamaan regresinya, maka peningkatan reaktivitas P-alam pada setiap tingkat pengasaman juga dapat dihitung seperti pada P-total. Koefisien x dari persamaan regresi hubungan tingkat pengasaman dengan nisbah P-terekstrak/P-total (Gambar 1 dan Gambar 2) disajikan pada Tabel 3. Untuk setiap pengekstrak yang digunakan, koefisien ini merupakan indikator dari peningkatan reaktivitas P-alam yang diasamkan. Nilai rendah menunjukkan reaktivitas P-alam asal yang tinggi dan sebaliknya. Setiap tingkat pengasaman yang diberikan pada P-alam reaktivitas rendah akan memberikan peningkatan reaktivitas yang lebih tinggi daripada P-alam yang sudah memiliki reaktivitas tinggi.

Pada pengasaman P-alam dengan menggunakan asam sulfat, pengekstrak air menghasilkan nilai peningkatan reaktivitas terendah pada pengasaman P-alam Cileungsi (0,53) dan tertinggi pada pengasaman P-alam Senegal (1,74). Pengekstrak asam sitrat juga memberikan nilai indikator terendah pada P-alam asal Cileungsi (0,22) dan tertinggi pada P-alam Senegal (1,22). Asam format memberikan peningkatan reaktivitas terendah yang berbeda dari kedua pengekstrak lainnya, yaitu pada P-alam Ciamis (0,01), namun

nilainya tidak begitu jauh beda dengan P-alam Cileungsi. Peningkatan reaktivitas tertinggi pada asam format sama seperti kedua pengekstrak lainnya, yaitu pada P-alam Senegal (1,08).

Pengasaman dengan menggunakan asam fosfat, pengekstrak air memberikan nilai peningkatan reaktivitas terendah pada P-alam Ciamis (0,28) dan tertinggi pada Algeria (1,75). Asam sitrat memberikan peningkatan reaktivitas terendah pada P-alam Cileungsi (0,35), meskipun nilainya hampir sama dengan P-alam Ciamis (0,37) dan Sukabumi (0,38), dan tertinggi Maroko (1,05). P-alam Gresik menunjukkan peningkatan reaktivitas terendah pada ekstraksi dengan asam format (0,10). Peningkatan reaktivitas tertinggi untuk pengekstrak ini ada pada P-alam Maroko (0,85) seperti pada ekstraksi dengan asam sitrat.

Pada umumnya, pengekstrak yang lebih kuat menghasilkan nilai peningkatan reaktivitas yang lebih kecil. Untuk ketiga pengekstrak yang digunakan, nilai peningkatan reaktivitas berurutan dari yang paling tinggi air > asam sitrat > asam format. Hal ini menunjukkan bahwa air lebih sensitif bila digunakan sebagai pengekstrak untuk mendapatkan indikator peningkatan reaktivitas pada P-alam yang diasamkan.

Tabel 3. Nilai peningkatan reaktivitas P-alam pada setiap persen pengasaman dengan asam sulfat atau asam fosfat

Table 3. Values of phosphate rocks reactivity improvement for each percent of acidulation with sulphuric acid or phosphoric acid

No.	P-alam	Peningkatan reaktivitas untuk setiap% pengasaman					
		H ₂ SO ₄			H ₃ PO ₄		
		Air	Asam sitrat 2%	Asam format 2%	Air	Asam sitrat 2%	Asam format 2%
	 %					
1	Christmas Island	1,10	1,14	1,06	0,58	0,28	0,20
2	Maroko	1,56	1,05	0,84	1,43	1,05	0,85
3	Senegal	1,74	1,22	1,08	1,37	0,96	0,67
4	Algeria	1,14	0,37	0,25	1,75	0,63	0,58
5	Ciamis	0,62	0,36	0,01	0,28	0,37	0,18
6	Sukabumi	0,78	0,76	0,57	0,88	0,38	0,31
7	Cileungsi	0,53	0,22	0,06	0,76	0,35	0,15
8	Gresik	1,46	0,79	0,52	1,22	0,46	0,10

Nilai konstanta dari persamaan regresi hubungan antara nisbah P-terekstrak/P-total dengan tingkat pengasamannya menunjukkan jumlah P yang terekstrak tanpa pengasaman. Makin kuat pengeksrak yang digunakan, akan lebih banyak P-alam yang dilarutkan, dan akan semakin kecil pengaruh pengasaman yang terdeteksi.

Untuk menentukan tingkat pengasaman (reaktivitas) yang tepat, yaitu P cukup tersedia bagi tanaman namun tidak mudah tercuci, perlu dikorelasikan dengan hasil tanaman. Penelitian pada tanah-tanah Ultisols menunjukkan, bahwa kenaikan tingkat pengasaman PAPER meningkatkan respon tanaman palawija pada tanah-tanah dengan kejenuhan asam rendah (< 40%), namun tidak berpengaruh terhadap respon tanaman pada tanah dengan kejenuhan asam tinggi (> 70%) (Sri Adiningsih, 1987). PAPER dengan tingkat pengasaman 30%, lebih efisien daripada TSP (Hartatik dkk., 1998). Pada tanah dengan kemasaman tinggi, P-alam tanpa pengasaman sudah cukup reaktif untuk digunakan secara langsung (Hartatik dkk., 1996; Kasno dkk., 1997). Penggunaan P-alam pada tanah miskin P dan ber-pH <5 dengan tanaman pangan memberikan respon yang hampir sama dengan penggunaan TSP (Moersidi, 1999).

KESIMPULAN

1. Reaktivitas P-alam yang diuji dengan pengeksrak asam sitrat bervariasi dari yang terendah 31% (Senegal) hingga tertinggi sebesar 76% (Ciamis). Untuk asam format reaktivitas P-alam berkisar dari 18% untuk Christmas Island hingga 85% untuk Ciamis. Reaktivitas P-alam yang diuji dengan asam sitrat berturut-turut adalah Ciamis > Cileungsi > Algeria > Gresik > Maroko > Sukabumi > Christmas > Senegal.
2. Berdasarkan persamaan regresi yang diperoleh, kadar P-total dan reaktivitas dari pupuk yang dihasilkan pada setiap tingkat pengasaman dengan H₂SO₄ dan H₃PO₄ dapat dihitung.

3. Kepekaan suatu metode ekstraksi menentukan ketelitian dalam menetapkan jumlah asam yang diperlukan untuk mendapatkan P-alam yang diasamkan sebagian dengan reaktivitas yang diinginkan. Makin peka suatu metode ekstraksi, maka akan semakin teliti jumlah asam yang ditetapkan. Urutan pengeksrak dari yang paling peka adalah air > asam sitrat > asam format.

DAFTAR PUSTAKA

- Cathart, J.B. 1980.** World Phosphate Reserves and Resources. *In* Khasawneh, F.E; E.C. Sample, and E.J. Kamprath (*Eds*). The Role of Phosphate in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA, Madison Wisconsin USA; F.E. and E.C. Doll, 1978. The Use of Phosphate Rock for Direct Application to Soils. *Adv. Argon.* Vol. 30.
- Darlah, E., Junus Dai, dan Sulaeman. 1996.** Karakterisasi Fosfat Alam dari Jawa dan Madura. Kumpulan Makalah Seminar Forum Komunikasi Penelitian Tanah dan Agroklimat. No. 1/1996. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat. Hal. 19-24.
- Hammond, L.L., S.H. Chien, and A.U. Mokwunye. 1986.** Agronomic Value of Unacidulated and Acidulated Phosphate Rocks Indigenous to the Tropics. *Adv. Agron.* 40.
- Hartatik, W., A. Kasno, Prastowo K., dan J. Sri Adiningsih. 1998.** Perbandingan Efektivitas Sumber dan Takaran Pupuk Fosfat terhadap Tanaman Padi dan Kedelai pada Lahan Kering Masam. *Prosiding Pertemuan Pembahasan dan Komunikasi Hasil Penelitian Tanah dan Agroklimat.* No. 14. Bidang Kimia dan Biologi Tanah. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat. Hal. 37-61.
- Hartatik, W., Ladiyani R.W., dan Sulaeman. 1996.** Perbandingan Efektivitas P-alam dan TSP pada Tanaman Padi Sawah. *Prosiding Pertemuan Pembahasan dan Komunikasi Hasil Penelitian Tanah dan Agroklimat.* No. 12. Buku III Bidang Kesuburan dan Produktivitas Tanah. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat. Hal. 152-163.

- Jacob, K.D. 1964.** History and Status of the Superphosphate Industry. *In* Superphosphate, Its History, Chemistry and Manufacture. USDA and Tennessee Valley Authority. Agricultural Research Service, Washington, D.C. p.19-94.
- Kasno, A., Sulaeman dan B. Hendro P. 1998.** Efektivitas Penggunaan Pupuk P-alam pada Lahan Sawah Bukaan Baru. Prosiding Pertemuan Pembahasan dan Komunikasi Hasil Penelitian Tanah dan Agroklimat. No. 13. Bidang Kimia dan Biologi Tanah. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat. Hal. 39-55.
- Khasawneh, F.E.; and E.C. Doll. 1978.** The Use of Phosphate Rock for Direct Application to Soils. *Adv. Agron.* 30.
- Lindsay, W.L. and Paul L.G. Vlek. 1987.** Phosphate Minerals. *In* Minerals in Soil Environments. J.B. Dixon and S.B. Weed (*Eds.*). SSSA Inc., Madison, Wisconsin USA.
- Mc Clellan, G.H. and Lehr J.R. 1969.** *Am. Mineral.* 54: 1374-1391.
- Moersidi, S. 1999.** Fosfat Alam Sebagai Bahan Baku dan Pupuk Fosfat. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat Bogor. 82 hal.
- Sofyan, A., I P.G. Widjaja-Adhi, M. Sudjadi, dan N. Sri Mulyani. 1990.** Kelarutan Beberapa Jenis Pupuk P-Alam dan TSP dalam Berbagai Pengekstrak serta Korelasinya Terhadap Hasil Padi Sawah pada Ultisol Rangkasbitung. *Pemberitaan Penelitian Tanah dan Pupuk.* No. 9. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat. Hal.20-26.
- Sri Adiningsih, S. 1987.** Penelitian Pemupukan P pada Tanaman Pangan di Lahan Kering Masam. Lokakarya Nasional Penggunaan Pupuk P. Cipanas, 29 Juni – 2 Juli 1987. Pusat Penelitian Tanah.
- Tisdale, S.L., W.L. Nelson, and J.D. Beaton. 1985.** *Soil Fertility and Fertilizers.* 4th ed. Mac Millan Publishing Co. New York. 754 p.