

# PERANAN ZEOLIT NANOPORI TERMODIFIKASI SEBAGAI MATERIAL PENGONTROL PELEPASAN PUPUK UREA

Rahmat Hidayat<sup>1,a</sup>, Ganjar Fadillah<sup>1,b</sup>, Uswatul  
Chasanah<sup>1,c</sup>, Sayekti Wahyuningsih<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu  
Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret  
Email: [hdytrhmt@gmail.com](mailto:hdytrhmt@gmail.com)<sup>a</sup> ;  
[ganjarfadillah52@gmail.com](mailto:ganjarfadillah52@gmail.com)<sup>b</sup> ;  
[chasanahuswatul@gmail.com](mailto:chasanahuswatul@gmail.com)<sup>c</sup>

<sup>2</sup> Kimia Anorganik Material, Fakultas Matematika  
dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas  
Maret  
Email: [sayektiw@gmail.com](mailto:sayektiw@gmail.com)

## Abstract

*Effectiveness of catalyst zeolite nanoporous as a slow release fertilizer of nitrogen from urea has been researched. In this study, natural zeolite was activated by HF 1% with a calcination temperature at 120°C and the surface of zeolite was modified by aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) 5%. Zeolite activation was characterized by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and Surface Area Analyzer (SAA) while the modified zeolite was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Surface Area Analyzer (SAA) and UV-Vis spectroscopy. The results of the material characterization of zeolite-APTMS obtained size pore of 7,74 nm with a maximum adsorption capacity of urea was 3.668 mg/g. Slow release urea test from zeolite-APTMS performed by observing the absorbance of the urea at a wavelength of 195 nm with a variation of time 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 and 120 minutes. The test of fertilizers in the soil is directly done by observing changes pH and release of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the incubation time of 14 days. The results show that urea without zeolite will be released 100% in the 120 minute and zeolite-APTMS aqueous solution at minute 120 only released about 56,24%. While the application of fertilizers in the soil is directly obtained that urea with zeolite having a pH decrease slowly compared to urea without zeolite. It is addressed that the zeolite-APTMS potentially be developed as a release control material of nitrogen from urea is caused due to the ability of the zeolite to absorb urea-APTMS*

*temporarily in the pore and hydrogen bonding interactions between the urea and N-H from APTMS.*

**Keywords:** *zeolite, zeolite-APTMS, urea, slow release fertilizer*

## 1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara terbanyak yang mengkonsumsi pupuk salah satunya adalah pupuk nitrogen. Pada tahun 2012, total permintaan pupuk mencapai 11,1 juta ton. Oleh karena itu, pupuk merupakan isu besar bagi Indonesia. Tingginya permintaan akan pupuk nitrogen dikarenakan pupuk nitrogen merupakan pupuk yang memiliki unsur terpenting bagi tanaman seperti padi yaitu nitrogen (N). Meskipun unsur tersebut tergolong penting, namun nitrogen merupakan unsur yang paling tidak efisien pemanfaatannya. Hal tersebut karena nitrogen mudah hilang melalui pencucian baik dalam bentuk nitrat, menguap ke udara dalam bentuk gas amoniak, dan berubah ke bentuk-bentuk lain yang tidak dapat dimanfaatkan oleh tanaman. Salah satu contoh jenis pupuk N yang banyak dijumpai di pasaran di Indonesia adalah dalam bentuk urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Pupuk ini mudah larut dalam air dan menguap ke udara sehingga pupuk nitrogen merupakan pupuk yang rendah efisiensinya. Nitrogen yang diberikan ke dalam tanah, hanya sekitar 30-40% diambil oleh tanaman, dan 60% hilang dalam proses volatilisasi menjadi gas amoniak [5,6,8].

Oleh karena itu, perlu dilakukan inovasi lain untuk memperbaiki efisiensi pemupukan. Salah satu usaha untuk mengurangi kehilangan nitrogen adalah dengan membuat pupuk tersebut dalam bentuk *slow release*. Usaha memperlambat pelepasan (*slow release*) nitrogen dari pupuk dapat menurunkan pencemaran lingkungan karena pelepasan nitrogen menjadi terkontrol sehingga jumlah kelebihan nitrogen dalam bentuk nitrat yang masuk ke perairan berkurang sehingga mengurangi pencemaran air. Salah satu bahan yang dapat dikembangkan sebagai pengontrol pelepasan nitrogen dalam pupuk adalah zeolit alam [1,8].

Zeolit merupakan salah satu bahan yang dapat mengikat nitrogen sementara. Zeolit memiliki nilai kapasitas tukar kation (KTK)

yang tinggi (antara 120-180 me/100g) yang berguna sebagai pengadsorpsi, pengikat dan penukar kation [4,10]. Modifikasi zeolit alam nanopori dengan silane agent yaitu aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) bertujuan untuk mengendalikan pelepasan unsur nitrogen sesuai dengan waktu dan jumlah yang dibutuhkan. Hal ini dapat terjadi karena gugus aktif amina pada APTMS akan mengikat unsur N pada urea sehingga pelepasan urea dapat diatur. Dengan adanya zeolit termodifikasi APTMS yang ditambahkan pada pupuk dalam bentuk slow release diharapkan dapat mengoptimalkan penyerapan nitrogen oleh tanaman serta mempertahankan keberadaan nitrogen dalam tanah dan jumlah pupuk yang diberikan lebih kecil dibandingkan metode konvensional [9,11].

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian ini menitikberatkan terhadap pengujian efisiensi katalis zeolit nanopori termodifikasi sebagai campuran urea yang diharapkan dapat membantu mengendalikan kehilangan nitrogen dari pupuk. Pembuatan *slow release fertilizer* (SRF) dari bahan zeolit dengan jumlah yang tepat diharapkan dapat mengendalikan pelepasan unsur nitrogen sesuai dengan waktu dan jumlah yang dibutuhkan tanaman dan mempertahankan keberadaan nitrogen dalam tanah, sehingga jumlah pupuk yang diberikan lebih efisien dari metode konvensional.

## 2. METODE

### Bahan

Zeolit alam berasal dari Klaten, Jawa Tengah. Urea, Kertas Saring, kertas pH universal berasal dari Toko Kimia Kurnia Mega Artanta. Aminotrimetoksisilan (APTMS), akuades, HF 1% dari Merck.

### Prosedur kerja

Aktivasi Zeolit Alam. Zeolit Alam dihancurkan dan diayak pada ukuran lolos 60 mesh. Zeolit dicuci dengan akuades dan direndam dalam HF 1% selama 10 menit. Zeolit di cuci dengan akuades hingga pH netral. Zeolit kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 4 jam. Hasil aktivasi kemudian dikarakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) dan SAA (*Surface Area Analyzer*) [3].

Modifikasi Permukaan Zeolit Alam. Zeolit hasil aktivasi ditambahkan *silane agent* yaitu APTMS dengan konsentrasi 5%, kemudian di shaker selama 8 jam pada suhu kamar dengan kecepatan 150 rpm. Selanjutnya dicuci dengan akuades dan dikeringkan. Hasil modifikasi kemudian dikarakterisasi dengan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) [12].

Adsorpsi urea pada zeolit-APTMS. Satu gram Zeolit nanopori termodifikasi ditambahkan 95 mg pupuk urea dan 10 mL akuades. Kemudian di stirer selama 24 jam pada suhu ruang dan dikeringkan dengan oven pada suhu 40°C. Kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR [12].

Pengujian *Slow Release Urea*. Pengujian *slow release* dilakukan dengan 2 metode yaitu metode spektrofotometri dan pH-metri. Metode spektrofotometri dilakukan terhadap urea tanpa zeolit dan zeolit-APTMS. Masing ditimbang 0,5 gram kemudian distirer dengan kecepatan 140 rpm pada suhu kamar. Larutan filtrat setiap waktunya (5-120 menit) kemudian diukur % *release* menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada  $\lambda$  195 nm. Sedangkan metode pH-metri dilakukan dengan mengamati perubahan pH tanah secara langsung yang telah ditambahkan pupuk urea dan pupuk zeolit-APTMS-urea. Masing-masing ditimbang 2-3 gram kemudian ditambahkan ke dalam plastik polybag berukuran 30x40 cm yang telah berisikan tanah. Tanah yang telah ditambahkan pupuk kemudian diinkubasi dan diamati perubahan pH selama 14 hari. Filtrat dari pengukuran pH dikomplekskan dengan pereaksi nessler dan diukur menggunakan spektrofotometer pada  $\lambda$  425 nm.

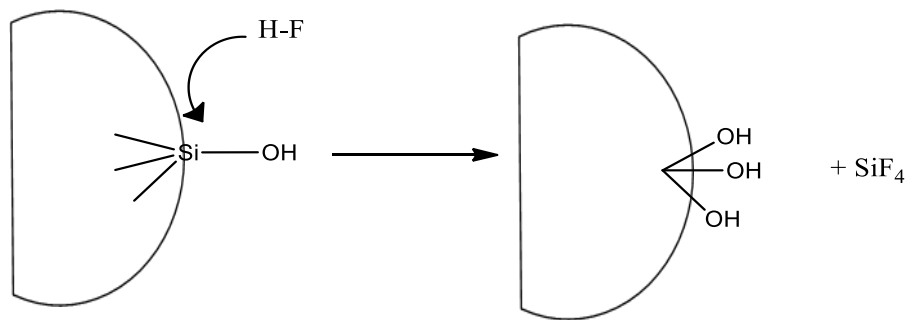
## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Bagian Pupuk Urea merupakan salah satu contoh jenis pupuk N yang memiliki efisiensi yang rendah yaitu berkisar 30-40% karena urea mudah sekali larut dalam air membentuk ion  $\text{NH}_4^+$ . Oleh karena itu, salah satu usaha yang dapat dilakukan untuk meningkatkan efisiensi dari pupuk urea adalah dengan mengikat sementara pada zeolit.

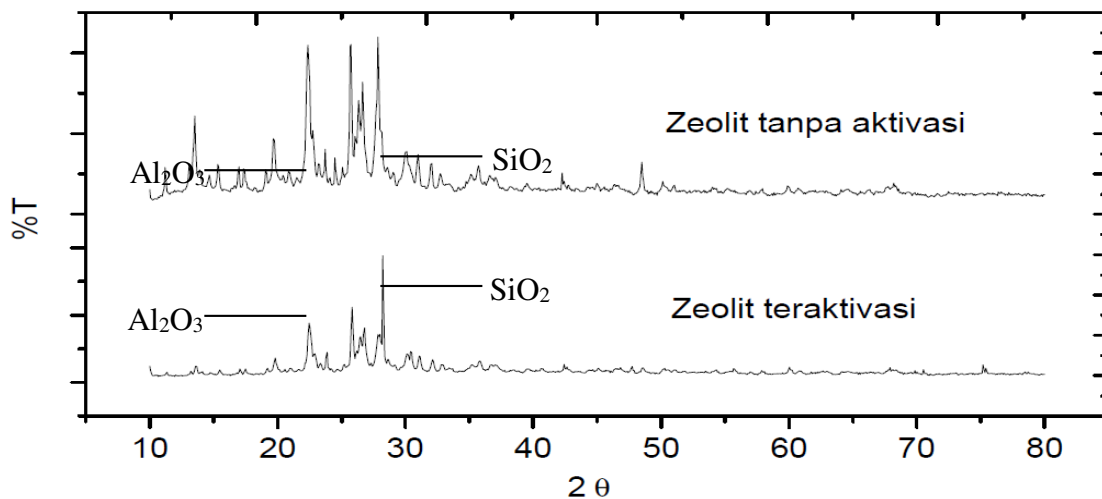
Capaian pertama dalam penelitian ini adalah aktivasi zeolit alam. Zeolit alam dilakukan penghancuran dan pengayakan

berukuran +60 mesh, dengan tujuan menghomogenitaskan ukuran pada permukaan zeolit alam dan untuk memperbesar luas permukaan zeolit alam sehingga kemampuan adsorpsi dapat lebih optimal. Kemudian zeolit direndam dalam larutan HF 1% selama 10 menit. Hal ini dilakukan untuk melarutkan oksida-oksida pengotor. Zeolit yang sudah direndam dengan larutan HF 1% selanjutnya pH zeolit dinetralkan sampai pH 7 dengan cara pencucian menggunakan akuades dan dikeringkan pada suhu 120°C. Pada proses

aktivasi akan terjadi proses pelarutan silika yang merupakan salah satu komponen kerangka zeolit. Pelarutan silika akan menyebabkan perubahan struktur zeolit serta berkurangnya rasio Si/Al. Penurunan rasio ini akan meningkatkan kapasitas adsorpsi dan selektivitas zeolit terhadap molekul-molekul polar seperti uap air [2,4,7]. Gambar 1 menunjukkan skema proses pelarutan silika zeolit pada perlakuan dengan HF.



Gambar 1. Skema pelarutan silika kerangka zeolit pada proses aktivasi dengan HF



Gambar 2. Analisa XRD zeolit tanpa aktivasi dan teraktivasi

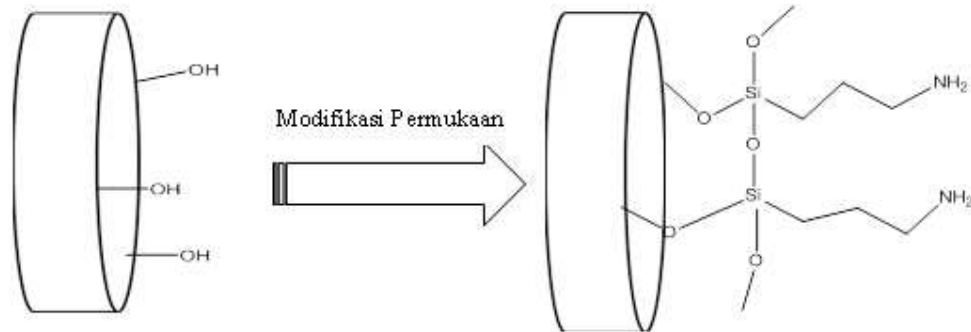
Gambar 2 merupakan hasil analisa XRD antara zeolit tanpa aktivasi dengan zeolit teraktivasi. Hasil analisis XRD terhadap zeolit teraktivasi menunjukkan bahwa adanya pengurangan rasio Si/Al dimana hal ini dapat terlihat adanya penurunan puncak SiO<sub>2</sub> atau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setelah aktivasi yang dibandingkan dengan sebelum aktivasi. Dengan mengurangnya rasio Si/Al maka pori-pori

zeolit mempunyai bidang listrik yang lebih tinggi yang disebabkan oleh meningkatnya “charge site” pada permukaan zeolit. Selain penurunan rasio Si/Al juga bertujuan untuk menghilangkan ion-ion tertentu dari kerangka zeolit.

Capaian kedua dari penelitian ini adalah modifikasi zeolit teraktivasi dengan

aminopropiltrimetoksisilan (APTMS). Mekanisme yang terjadi pada modifikasi tersebut secara umum penyerapan gugus ionik dari APTMS pada pori permukaan zeolit

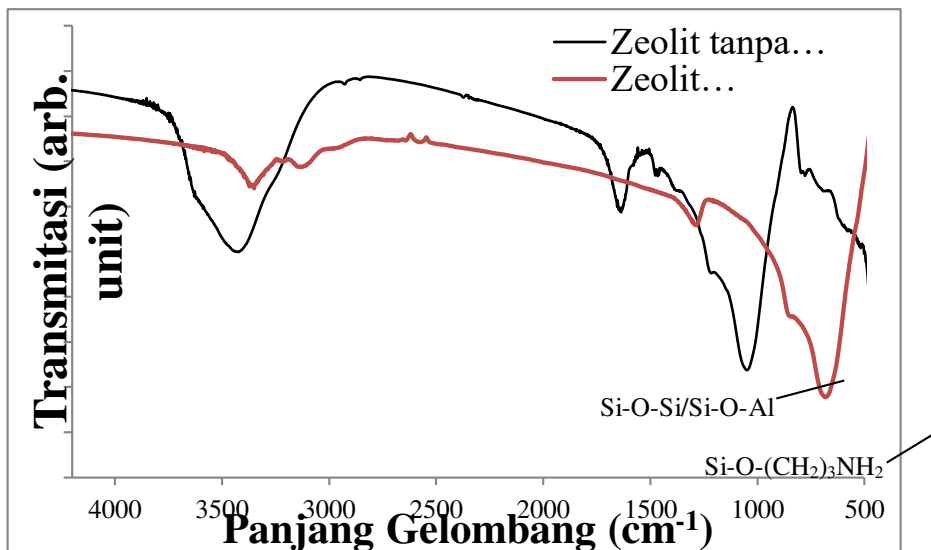
adalah pembentukan monolayer. Adapun mekanisme modifikasi permukaan zeolit oleh APTMS ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme modifikasi permukaan zeolit dengan APTMS

Hasil analisis FTIR terhadap zeolit tanpa modifikasi dan zeolit termodifikasi menunjukkan adanya perbedaan spektrum yang dihasilkan diantara keduanya. Hal ini menandakan bahwa proses modifikasi berhasil dilakukan. Pada umumnya rentang bilangan gelombang 500-1300  $\text{cm}^{-1}$  berbentuk ikatan tetra hedral yaitu  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  dan  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ . Pada pita 900-1250  $\text{cm}^{-1}$  merupakan rentangan asimetris, rentangan simetris ditunjukkan pada pita 650-850  $\text{cm}^{-1}$ , tekukan Si-O/Al-O muncul pada daerah 950-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Dari spektrum FTIR pada Gambar 4 dapat terlihat bahwa

terjadi pergeseran pada daerah 1030  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan tekukan dari Si-O-Si/Si-O-Al menjadi 659  $\text{cm}^{-1}$  dimana serapan ini merupakan serapan dari Si-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. Pergeseran ini dapat terjadi dikarenakan bobot molekul dari senyawa bertambah sehingga akan menggeser ke daerah bilangan gelombang yang lebih kecil. Selain itu, adanya serapan ciri khas amina primer dari zeolit termodifikasi pada daerah 3000-3330  $\text{cm}^{-1}$  menandakan bahwa modifikasi berhasil dilakukan.



Gambar 4. Spektra FTIR zeolit tanpa modifikasi dengan zeolit termodifikasi (Zeolit-APTMS)

Capaian ketiga adalah adsorpsi urea ke dalam zeolit-APTMS. Hasil analisis menunjukkan bahwa urea mampu teradsorpsi pada permukaan zeolit-APTMS, hal ini dapat teramati pada hasil pengukuran absorbansi menggunakan UV-Vis dimana diperoleh absorbansi yang semakin menurun dengan semakin lamanya waktu kontak antara urea dengan zeolit-APTMS. Tabel 1 menunjukkan hasil adsorpsi urea pada zeolit-APTMS.

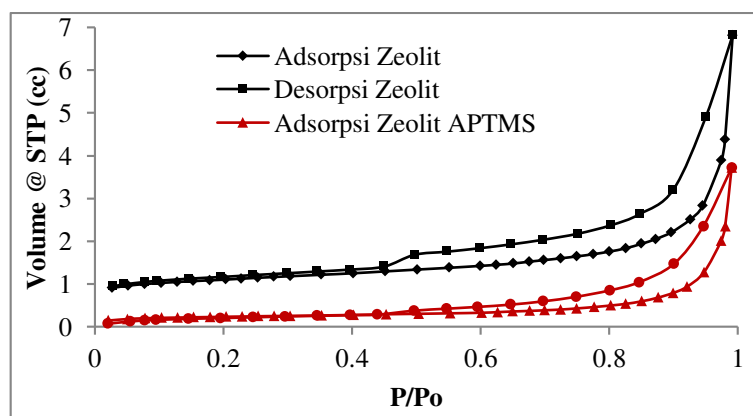
Tabel 1. Adsorpsi urea 500 ppm pada zeolit-APTMS

| Waktu kontak (menit) | Absorbansi |
|----------------------|------------|
| 0                    | 2,57819    |
| 15                   | 2,50960    |
| 30                   | 2,45696    |
| 45                   | 2,43011    |
| 60                   | 2,38578    |
| 75                   | 2,35620    |
| 90                   | 2,16509    |
| 105                  | 2,16412    |
| 120                  | 2,16387    |

Dari hasil perhitungan data di atas diperoleh bahwa kapasitas maksimum adsorpsi urea oleh zeolit-APTMS sebesar 3,668 mg/g sedangkan kapasitas maksimum zeolit tanpa modifikasi sebesar 0,243 mg/g [3]. Hal ini dapat terjadi karena dipengaruhi oleh sifat permukaan dari zeolit dan zeolit-APTMS. Penyerapan pada zeolit tanpa modifikasi tidak terjadi secara interaksi muatan akan tetapi penyerapan urea oleh zeolit hanya terserap melalui pori-pori zeolit baik secara *external surface* maupun *internal surface*. Sedangkan pada zeolit-APTMS penyerapan tidak hanya terjadi pada pori zeolit akan tetapi juga dikarenakan adanya interaksi elektrostatis pada permukaan zeolit termodifikasi. Hasil pengukuran pori menggunakan SAA (*Surface Area Analyzer*) diperoleh ukuran pori sebesar 7,73 nm dengan luas permukaan sebesar 5,488 m<sup>2</sup>/g. Sedangkan ukuran pori zeolit tanpa adanya modifikasi diperoleh sebesar 17,1 nm. Tabel 2 di bawah ini menunjukkan hasil pengukuran pori dari zeolit dan zeolit modifikasi.

Tabel 2. Hasil analisis pori zeolit dan zeolit modifikasi

|              | Ukuran pori (nm) | Kapasitas adsorpsi (mg/g) | Volume pori (cc/g) |          |
|--------------|------------------|---------------------------|--------------------|----------|
|              |                  |                           | Adsorpsi           | Desorpsi |
| Zeolit       | 17,1             | 0,243                     | 0,06412            | 0,06761  |
| Zeolit-APTMS | 7,73             | 3,668                     | 0,04013            | 0,04281  |



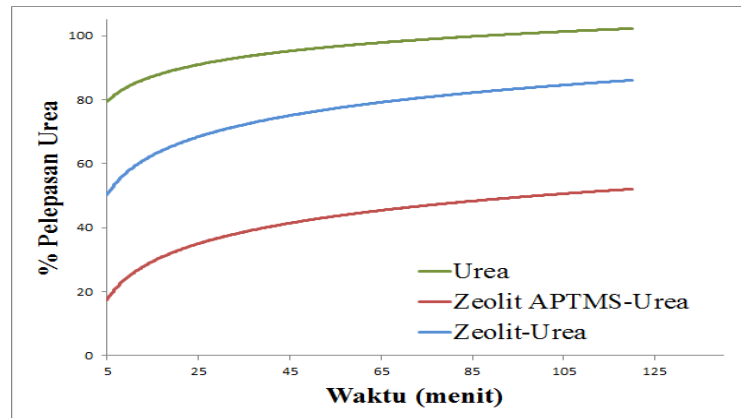
Gambar 5. Grafik pola adsorpsi-desorpsi dari Zeolit-APTMS

Capaian terakhir yang diperoleh dari penelitian ini adalah uji *slow release* pelepasan urea. Pengujian dilakukan dengan

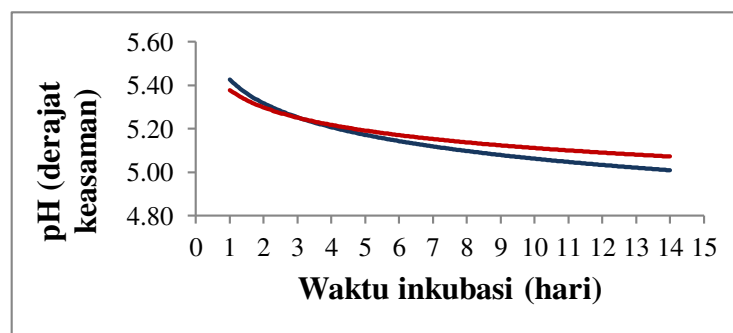
menggunakan metode spektrofotometer UV-Vis dan pH-metri untuk aplikasi pupuk di dalam tanah. Pengujian dengan metode

spektrovotometri UV-Vis dilakukan terhadap urea tanpa adanya zeolit dan urea yang terikat pada zeolit APTMS. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 6. Hasil analisis menunjukkan bahwa urea tanpa diimbangkan pada zeolit akan melepaskan urea sebanyak 100% pada 120

menit pertama sedangkan dengan adanya zeolit-APTMS pelepasan urea relatif lebih lama jika dibandingkan tanpa adanya zeolit yaitu menit ke -120 urea yang dilepaskan hanya berkisar 56,24%.



Gambar 6. Grafik *slow release* urea dengan zeolit-APTMS dan tanpa zeolit APTMS



Gambar 7. Grafik hubungan pH dengan waktu inkubasi(hari) pada aplikasi pupuk secara langsung di dalam tanah

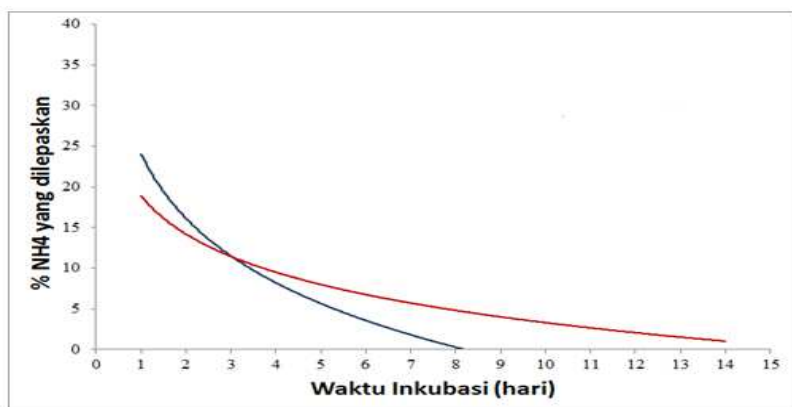
Sedangkan aplikasi pupuk secara langsung di dalam tanah dilakukan dengan mengamati perubahan pH selama waktu inkubasi 14 hari. Hasil pengujian menunjukkan dengan adanya zeolit yang ditambahkan pada urea akan memperlambat penurunan pH dibanding urea tanpa zeolit. Gambar 7 menunjukkan hasil pengukuran pH tanah selama waktu inkubasi.

Dari grafik pada Gambar 7 dapat dilihat bahwa baik urea tanpa adanya zeolit dengan adanya zeolit akan mengalami penurunan pH. Hal ini dikarena adanya proses nitrifikasi dimana ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) akan berubah menjadi nitrit dengan melepaskan  $\text{H}^+$  yang akan menurunkan pH dari tanah dengan reaksi sebagai berikut :  $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 4$

$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Dari reaksi tersebut maka penurunan pH yang teramati dapat menginterpretasikan pelepasan ammonium dari urea secara tidak langsung. Dari Gambar 6 dapat dilihat bahwa penurunan pH yang terjadi pada urea yang diimbangkan pada zeolit-APTMS terjadi secara perlahan dibandingkan dengan urea yang tidak diimbangkan pada zeolit-APTMS. Hal ini dikarenakan pada urea yang tidak diimbangkan zeolit-APTMS, urea akan mudah sekali larut dengan air akibat adanya interaksi ikatan hidrogen antara atom O dari karbonil dari urea dengan atom H dari molekul air. Sedangkan dengan adanya zeolit-APTMS dimana terdapatnya gugus amina dipermukaan zeolit, maka gugus ini mampu mengontrol pelepasan urea dikarenakan akan

terjadinya daya saing tarik menarik antara N-H dan O-H. Karena elektronegatifitas atom O relatif lebih besar dibandingkan N maka molekul air dengan ikatan O-H mampu menarik urea dari serapan amina dari APTMS

secara perlahan-lahan, oleh karena itu pelepasan urea yang diimbangkan pada zeolit-APTMS akan mengalami penurunan perlahan-lahan.



Gambar 8. Grafik laju pelepasan  $\text{NH}_4^+$  pada aplikasi pupuk secara langsung di dalam tanah

Dari Gambar 8 di atas dapat terlihat bahwa laju pelepasan urea tanpa diimbangkan zeolit memiliki laju yang relatif lebih cepat dibandingkan dengan adanya zeolit. Hal ini dikarenakan pada pelepasan urea dengan adanya zeolit, pelepasan urea akan terkontrol dengan adanya gugus  $\text{NH}_2$  dari modifikasi yang dilakukan. Dari grafik juga dapat terlihat bahwa adanya zeolit-APTMS mampu meningkatkan efisiensi pelepasan urea hampir 2 kali lipat yaitu dari 30-35% menjadi 70%.

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan makadapat disimpulkan bahwa dengan adanya modifikasi pada permukaan dengan APTMS mampu menurunkan ukuran pori dari zeolit dimana diperoleh zeolit ukuran pori sebesar 7,73 nm dengan luas permukaan 5,488  $\text{m}^2/\text{g}$ . Hasil pengujian *slow release* terhadap urea diperoleh bahwa dengan adanya zeolit-APTMS mampu memperlambat pelepasan urea dan meningkatkan efisiensi sebanyak hampir 2 kali lipat dari 30-35% menjadi 70%. Hal ini disebabkan oleh kemampuan zeolit-APTMS untuk menyerap urea secara sementara pada pori dan adanya kompetisi ikatan hidrogen antara urea dengan N-H dari APTMS dan H-O dari air.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih ditujukan kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi (DITLITABMAS Ditjen Dikti) yang telah memberikan dana penelitian ini melalui Program Kreativitas Mahasiswa-Penelitian (PKM-P) tahun anggaran 2014 dan semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

#### 5. REFERENSI

- [1] Astiana. S. 1993. Perilaku Mineral Zeolit dan Pengaruhnya Terhadap Perkembangan Tanah. *Disertasi*. Program Pasca Sarjana IPB, Bogor.
- [2] Barrer, R. M. 1976. *Cation-Exchange Equilibria in Zeolites and Feldspathoid*. In L. B. Sand F. A. Mumpton (ed.) *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press. Oxford.
- [3] Budi, Eko Setyo, Ahmad Suseno, Bambang Cahyono. 2013. Modifikasi Zeolit Alam Dengan Surfaktan Heksadesiltrimetil Amonium Klorida Sebagai Adsorben Ion Nitrat. *Chem Info*. Vol.1, 108-113.

- [6] Ivanky, Khair, Rizki Tri Wahyudi. 2012. Pembuatan urea Pelepasan Terkendali Melalui Pelapisan Dengan Amilum Menggunakan Teknologi Fluidized Bed Spray. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*. Vol.1, No.1. Hal. 64-68
- [7] Mumpton, F. A. 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. *Mineralogical Society of America, Short course notes*, Vol. 4. s
- [8] Prasad, R. And S. K. De Datta. 1979. Increasing Fertilizer Nitrogen Efficiency in Wett Land Rice, *In Nitrogen and Rice*. 1979. IRRI. Los Banos, Laguna, Philippines
- [9] Suwardi. 1991. The Mineralogical and Chemical Properties of Natural Zeolite and Their Application Effect for Soil Amandement. *A Thesis for the Degree of Master. Laboratory of Soil Science. Departement of Agriculture Chemistry, Tokyo University of Agriculture*.
- [10] Suwardi. 2000. Pemanfaatan Zeolit sebagai Media Tumbuh Tanaman Hortikultura. *Prosiding. Temu Ilmiah*. 1-3 September 1995. PPI. Tokyo, Jepang.
- [11] Tisdale, S. L. , W. L. Nelson and Beaton. 1985. *Soil Fertility and Fertilizers. 4rd ed.* The Mac Millan Publ. Co. New York.
- [12] Zhang, Haoyu, Yanghee Kim, Prabir K. Dutta. 2006. Controlled Release Of Paraquat From Surface-Modified Zeolit Y. *Microporous and Mesoporous Materials* 88, 312-318.