

Zeolit hasil penyaringan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C. Pengeringan ini bertujuan mengurangi air bebas dan air yang teradsorpsi secara fisik pada permukaan zeolit sehingga diperoleh massa material yang lebih stabil. Suhu 105 °C termasuk tahap pengeringan awal, bukan aktivasi termal, karena aktivasi termal zeolit umumnya dilakukan pada suhu yang lebih tinggi. Dengan demikian, perlakuan pada tahap ini lebih tepat dipahami sebagai proses penghilangan air permukaan dan air bebas, bukan sebagai proses perubahan struktur kristal zeolit [53].

Setelah dikeringkan, zeolit ditumbuk untuk memecah partikel yang menggumpal selama proses pencucian dan pemanasan. Zeolit kemudian diayak kembali menggunakan ayakan 100 mesh agar ukuran partikel akhir menjadi lebih seragam. Pengayakan ulang penting dilakukan karena kontak dengan air dan pemanasan dapat menyebabkan sebagian partikel mengalami aglomerasi. Keseragaman ukuran partikel diperlukan agar seluruh sampel memperoleh kontak yang relatif sama dengan larutan aktivator HCl, NaCl, dan NaOH⁻ pada tahap aktivasi. Dengan demikian, perbedaan karakteristik zeolit setelah aktivasi diharapkan lebih dipengaruhi oleh jenis aktivator daripada perbedaan ukuran partikel.

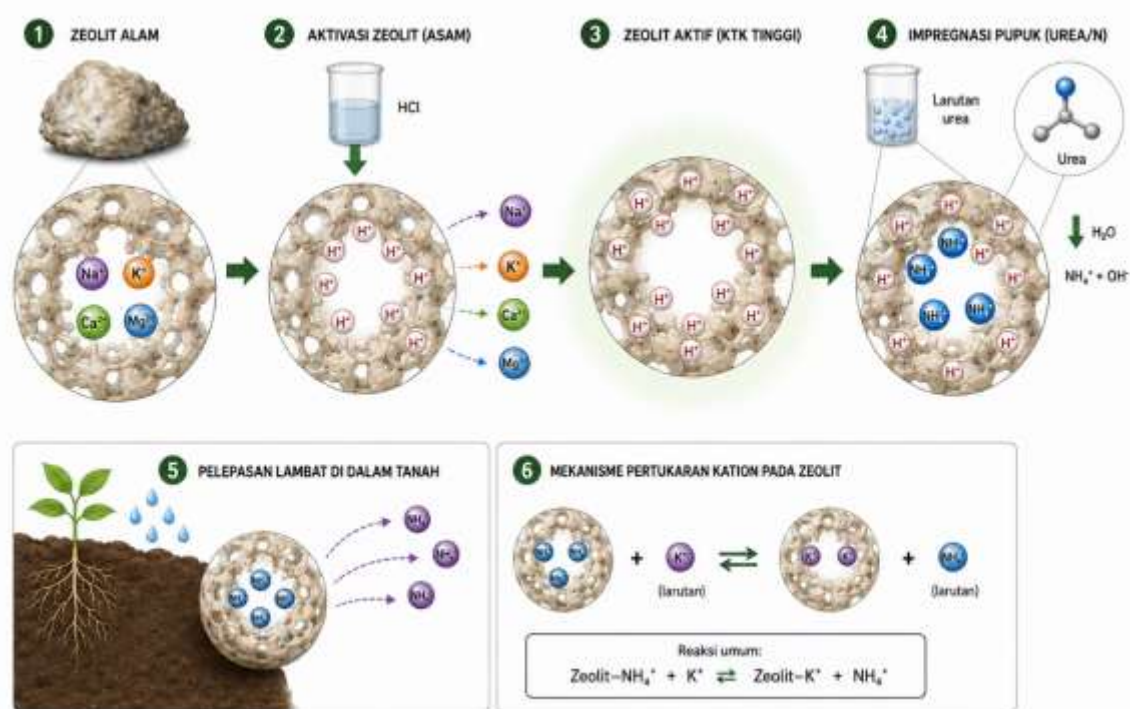
Secara keseluruhan, preparasi melalui pencucian akuades, pengadukan, penyaringan, pengeringan, penumbukan, dan pengayakan menghasilkan zeolit alam yang lebih bersih dan homogen. Namun, tahap ini belum dapat disebut sebagai aktivasi zeolit, melainkan sebagai perlakuan awal secara fisik. Pencucian dengan air suling tidak selalu menyebabkan peningkatan luas permukaan spesifik atau volume pori secara signifikan. Perubahan sifat pertukaran kation yang lebih besar diharapkan terjadi pada tahap aktivasi kimia menggunakan larutan HCl, NaCl, dan NaOH [54].

4.2 Aktivasi Kimia Zeolit Alam Menggunakan HCl, NaCl, dan NaOH

Aktivasi kimia zeolit alam dilakukan untuk memodifikasi karakteristik material agar lebih sesuai digunakan sebagai bahan pembawa pupuk nitrogen. Zeolit alam umumnya tidak tersusun atas satu fase mineral murni, tetapi dapat mengandung beberapa fase seperti klinoptilolit, mordenit, heulandit, kuarsa,

feldspar, lempung, karbonat, serta oksida logam. Selain itu, permukaan dan saluran pori zeolit dapat tertutup oleh debu, partikel halus, atau mineral pengotor. Kondisi tersebut dapat menyebabkan sebagian situs pertukaran kation tidak dapat dijangkau secara optimal oleh larutan. Oleh sebab itu, aktivasi kimia dilakukan untuk mengurangi pengotor, mempertukarkan kation bawaan zeolit, serta meningkatkan aksesibilitas situs pertukaran kation .

Kemampuan zeolit dalam mempertukarkan kation berasal dari struktur aluminosilikatnya. Kerangka zeolit tersusun atas unit tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang saling berhubungan melalui atom oksigen. Substitusi sebagian Si^{4+} oleh Al^{3+} menghasilkan muatan negatif pada kerangka zeolit. Muatan negatif tersebut diseimbangkan oleh kation di luar kerangka, seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , dan Mg^{2+} , yang berada di dalam rongga dan saluran zeolit bersama molekul air. Kation-kation tersebut relatif mudah dipertukarkan dengan kation lain dari larutan tanpa merusak kerangka utama zeolit. Jumlah muatan negatif dan keterjangkauan situs pertukaran inilah yang menentukan kapasitas tukar kation zeolit [54].

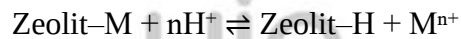


Gambar 4.1 Mekanisme Aktivasi Zeolit

Mekanisme yang terjadi dalam penelitian ini ada di dalam **Gambar 4.1**, Dalam penelitian ini, zeolit hasil preparasi ditimbang sebanyak 13 g dan direaksikan

dengan 100 mL larutan aktivator. Perbandingan tersebut setara dengan sekitar 7,69 mL larutan untuk setiap gram zeolit. Penggunaan massa zeolit dan volume larutan yang sama pada setiap perlakuan bertujuan menjaga keseragaman kondisi aktivasi. Apabila volume larutan berbeda, jumlah ion H^+ , Na^+ , Cl^- , maupun OH^- yang berkontak dengan zeolit juga akan berbeda, sehingga pengaruh jenis aktivator sulit dibandingkan.

Larutan HCl, NaCl, dan NaOH digunakan sebagai tiga jenis aktivator dengan mekanisme yang berbeda. HCl mewakili aktivasi asam melalui pertukaran ion H^+ , pelarutan pengotor, dan kemungkinan dealuminasi. NaCl mewakili proses pertukaran ion yang relatif tidak merusak melalui pembentukan zeolit dalam bentuk natrium. Sementara itu, $NaOH^-$ mewakili aktivasi basa yang melibatkan pertukaran Na^+ sekaligus kemungkinan pelarutan sebagian silika melalui proses desilikasi. Perbedaan mekanisme tersebut memungkinkan perbandingan pengaruh aktivator asam, garam, dan basa terhadap kapasitas tukar kation serta struktur kristal zeolit. Aktivasi menggunakan HCl terutama melibatkan pertukaran ion H^+ dengan kation bawaan zeolit. Kation seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , dan sebagian Fe dapat berpindah ke larutan, sedangkan ion H^+ menempati situs pertukaran zeolit. Proses tersebut dapat digambarkan secara sederhana sebagai berikut:



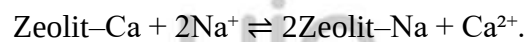
dengan M menunjukkan kation bawaan zeolit. Pada kondisi yang sesuai, pertukaran kation dan pelarutan pengotor dapat membuka saluran zeolit yang sebelumnya terhalang, sehingga situs pertukaran menjadi lebih mudah dijangkau. Perlakuan HCl juga dapat melarutkan sebagian mineral karbonat, oksida logam, atau partikel nonzeolitik yang menempel pada permukaan. Penghilangan komponen pengotor tersebut meningkatkan akses larutan menuju pori dan situs aktif zeolit [53].

Meskipun demikian, aktivasi menggunakan HCl tidak selalu meningkatkan kapasitas tukar kation. Pada konsentrasi asam yang tinggi, HCl dapat mengekstraksi aluminium dari kerangka zeolit melalui proses dealuminasi. Aluminium kerangka merupakan sumber utama muatan negatif permanen pada zeolit. Jika sebagian Al^{3+} terlepas dari kerangka, jumlah muatan negatif dapat berkurang sehingga kemampuan pertukaran kation menurun. Peningkatan luas permukaan akibat

aktivasi asam tidak selalu sejalan dengan peningkatan KTK. Penelitian sebelumnya memperlihatkan perlakuan asam dapat meningkatkan luas permukaan dan volume pori, tetapi pada kondisi tertentu justru menurunkan kapasitas pertukaran ion karena terjadinya ekstraksi aluminium dan perubahan pada situs pertukaran.

Berdasarkan mekanismenya, pengaruh HCl terhadap KTK diperkirakan tidak selalu linier. Pada konsentrasi rendah, proses yang dominan dapat berupa pertukaran H^+ , pelarutan pengotor, dan pembukaan pori, sehingga KTK terukur dapat meningkat. Namun, pada konsentrasi yang lebih tinggi, proses dealuminasi dan kerusakan sebagian struktur dapat menjadi lebih dominan. Kondisi tersebut dapat menyebabkan berkurangnya muatan negatif pada kerangka zeolit, sehingga KTK menurun. Dengan demikian, perlakuan HCl menghasilkan konsentrasi optimum, yaitu kondisi ketika penghilangan pengotor lebih dominan daripada kerusakan struktur.

Aktivasi menggunakan NaCl berbeda dengan HCl karena proses utamanya adalah pertukaran kation tanpa serangan kuat terhadap kerangka aluminosilikat. Ion Na^+ dari larutan dapat masuk ke situs pertukaran dan menggantikan sebagian kation bawaan seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , dan K^+ . Reaksi pertukaran antara zeolit bentuk kalsium dan natrium dapat dituliskan sebagai berikut:



Proses ini sering disebut sebagai homoionisasi, yaitu upaya menyeragamkan jenis kation yang menempati situs pertukaran zeolit. Na^+ merupakan kation monovalen yang relatif mudah dipertukarkan kembali dengan NH_4^+ . Oleh sebab itu, bentuk Na-zeolit banyak digunakan dalam proses adsorpsi amonium maupun sebagai bahan pembawa hara nitrogen [55].

Peningkatan konsentrasi NaCl dapat meningkatkan gaya pendorong pertukaran ion karena jumlah Na^+ dalam larutan menjadi lebih besar. Pada konsentrasi rendah, jumlah Na^+ mungkin belum cukup untuk menggantikan sebagian besar kation bawaan zeolit. Ketika konsentrasi dinaikkan, pertukaran kation lebih terdorong ke arah pembentukan Na-zeolit. Namun, jumlah situs pertukaran zeolit terbatas. Setelah sebagian besar situs yang dapat dijangkau telah ditempati Na^+ , penambahan konsentrasi NaCl lebih lanjut kemungkinan hanya memberikan peningkatan KTK yang kecil atau menghasilkan kondisi mendatar.

Dengan demikian, hubungan antara konsentrasi NaCl dan KTK diperkirakan dapat meningkat pada awal perlakuan, kemudian mencapai keadaan jenuh.

Aktivasi menggunakan NaOH^- melibatkan dua kemungkinan mekanisme, yaitu pertukaran kation oleh Na^+ dan serangan OH^- terhadap komponen kerangka zeolit. Seperti pada NaCl, ion Na^+ dapat menggantikan kation bawaan dan membentuk zeolit dalam bentuk natrium. Namun, keberadaan OH^- membuat NaOH^- lebih reaktif dibandingkan NaCl karena dapat menyerang ikatan Si–O–Si dan melarutkan sebagian silikon melalui proses desilikasi. Jika berlangsung secara terkendali, desilikasi dapat membuka saluran, meningkatkan akses ke pori internal, atau membentuk pori sekunder yang mempermudah perpindahan ion.

Perlakuan NaOH^- pada konsentrasi tertentu dapat meningkatkan KTK karena adanya pertukaran Na^+ , pelarutan sebagian pengotor, dan pembukaan akses menuju situs pertukaran. Namun, pada konsentrasi tinggi, pelarutan kerangka yang terlalu besar dapat menyebabkan penurunan keteraturan struktur, kerusakan pori, atau pembentukan fase sekunder yang menutupi saluran zeolit. Penelitian terdahulu menunjukkan bahwa aktivasi alkali dapat meningkatkan KTK pada kondisi optimum, tetapi konsentrasi yang terlalu tinggi dapat menurunkan nilai KTK akibat perubahan struktur atau pelarutan komponen kerangka.

Dengan demikian, pengaruh NaOH^- terhadap KTK juga tidak selalu meningkat secara linier. Pada konsentrasi rendah hingga sedang, NaOH^- dapat meningkatkan aksesibilitas situs pertukaran melalui natriumisasi dan desilikasi ringan. Akan tetapi, pada konsentrasi yang terlalu tinggi, proses desilikasi yang berlebihan dapat menyebabkan perubahan struktur yang merugikan.

Proses aktivasi dalam penelitian ini dilakukan menggunakan magnetic stirrer selama dua jam pada suhu ruang. Pengadukan bertujuan mempertahankan partikel zeolit dalam keadaan terdispersi, meningkatkan kontak antara permukaan partikel dan larutan aktivator, serta mempercepat perpindahan ion antara larutan dan zeolit. Tanpa pengadukan, sebagian partikel zeolit dapat mengendap, sehingga proses pertukaran ion hanya berlangsung terbatas pada permukaan yang bersentuhan langsung dengan larutan. Penggunaan waktu kontak dan kecepatan pengadukan yang sama pada seluruh perlakuan penting untuk memastikan bahwa perbedaan hasil terutama disebabkan oleh jenis aktivator, bukan oleh perbedaan

intensitas kontak atau perpindahan massa.

Setelah proses aktivasi, campuran disaring untuk memisahkan padatan zeolit dari larutan aktivator. Filtrat hasil aktivasi HCl dapat mengandung kation yang terlepas dari zeolit, seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, dan Al. Filtrat NaCl terutama dapat mengandung kation bawaan yang telah dipertukarkan oleh Na^+ , sedangkan filtrat NaOH^- dapat mengandung spesies silikat terlarut, sebagian aluminat, serta kation hasil pertukaran. Zeolit yang telah disaring kemudian dibilas menggunakan akuades untuk menghilangkan sisa aktivator yang masih tertahan pada permukaan atau di antara partikel. Tahap pembilasan penting karena residu HCl, NaCl, maupun NaOH^- dapat memengaruhi hasil pengujian KTK.

Pembilasan dengan volume yang sama merupakan bentuk standardisasi prosedur. Namun, volume pembilasan yang sama belum tentu menghasilkan tingkat kebersihan yang sama untuk seluruh konsentrasi aktivator. Sampel yang diaktivasi menggunakan larutan dengan konsentrasi tinggi mengandung jumlah ion sisa yang lebih besar dibandingkan sampel pada konsentrasi rendah. Oleh sebab itu, pemeriksaan sisa ion perlu dilakukan untuk memastikan bahwa aktivator telah terbilas secara memadai. Pada sampel yang menggunakan HCl atau NaCl, keberadaan ion Cl^- dapat diuji menggunakan AgNO_3 . Terbentuknya endapan putih AgCl menunjukkan bahwa ion klorida masih terdapat pada air bilasan. Untuk sampel NaOH, pH air bilasan dapat digunakan sebagai indikator kebersihan larutan basa [56].

Zeolit hasil pembilasan kemudian dikeringkan pada suhu 105°C selama 12 jam. Pengeringan bertujuan menghilangkan air bebas dan sebagian air yang teradsorpsi secara fisik agar massa sampel lebih stabil sebelum pengujian. Suhu 105°C lebih tepat disebut sebagai suhu pengeringan, bukan aktivasi termal, karena belum cukup tinggi untuk menghilangkan seluruh air yang terikat kuat di dalam rongga zeolit atau menyebabkan perubahan termal besar pada struktur. Pengeringan sebaiknya dilakukan hingga massa konstan, karena kadar air yang berbeda antarsampel dapat memengaruhi perhitungan KTK per satuan massa kering.

Setelah pengeringan, zeolit didinginkan di dalam desikator hingga mencapai suhu ruang. Tahap ini diperlukan karena zeolit bersifat hidrofilik dan mudah menyerap uap air dari udara. Pendinginan di udara terbuka dapat menyebabkan

zeolit menyerap kembali kelembapan sehingga massa sampel menjadi kurang stabil. Selain itu, penimbangan sampel dalam keadaan panas dapat menimbulkan kesalahan akibat aliran konveksi udara di sekitar neraca. Dengan menggunakan desikator, sampel diharapkan memiliki kondisi kelembapan yang lebih terkendali sebelum dilakukan pengujian KTK.

Secara umum, aktivasi menggunakan HCl, NaCl, dan NaOH⁻ memberikan tiga jalur modifikasi zeolit yang berbeda. HCl bekerja melalui pertukaran proton, pelarutan pengotor, dan kemungkinan dealuminasi. NaCl bekerja terutama melalui pertukaran kation dan pembentukan Na-zeolit dengan risiko kerusakan struktur yang relatif lebih rendah. NaOH⁻ bekerja melalui kombinasi natriumisasi dan desilikasi, sehingga dapat meningkatkan aksesibilitas pori pada kondisi tertentu, tetapi juga merusak struktur apabila konsentrasinya terlalu tinggi.

4.3 Pengujian Kapasitas Tukar Kation

Pengujian kapasitas tukar kation (KTK) dilakukan untuk mengetahui kemampuan zeolit hasil aktivasi dalam mempertukarkan kation. Parameter ini penting karena zeolit yang akan digunakan sebagai bahan pembawa pupuk urea diharapkan memiliki kemampuan menahan kation, khususnya amonium, sehingga pelepasan nitrogen dapat berlangsung lebih lambat. Secara umum, zeolit memiliki kerangka aluminosilikat yang tersusun atas tetrahedra SiO₄ dan AlO₄. Substitusi sebagian Si⁴⁺ oleh Al³⁺ menyebabkan kerangka zeolit memiliki muatan negatif. Muatan negatif tersebut diseimbangkan oleh kation-kation seperti Na⁺, K⁺, Ca²⁺, dan Mg²⁺ yang berada pada saluran dan rongga zeolit. Kation inilah yang relatif dapat dipertukarkan dengan kation lain dari larutan, sehingga menjadi dasar dari kapasitas tukar kation zeolit [54].

Nilai KTK tidak hanya dipengaruhi oleh jumlah aluminium dalam kerangka zeolit, tetapi juga oleh kemurnian mineral, ukuran partikel, jenis kation penyeimbang, luas permukaan, keterbukaan pori, dan metode pengujian yang digunakan. Zeolit alam dari lokasi berbeda dapat memiliki nilai KTK yang berbeda meskipun sama-sama disebut zeolit, karena komposisi mineral penyertanya tidak selalu sama. Sukor dkk. [39] menjelaskan bahwa pengukuran KTK zeolit alam dipengaruhi oleh asal sampel, ukuran partikel, serta jenis larutan pendesak yang

digunakan. Oleh karena itu, perubahan nilai KTK setelah aktivasi perlu dipahami sebagai hasil gabungan antara perubahan permukaan, perubahan kation penyeimbang, keterbukaan pori, serta kemungkinan perubahan struktur mineral.

Pada penelitian ini, sampel zeolit hasil aktivasi ditimbang sebanyak 1 g untuk setiap variasi perlakuan. Sampel kemudian diaduk dalam larutan HCl p.a 5,5 N sebanyak 10 mL selama 2 jam pada kecepatan 540 rpm. Pengadukan dilakukan agar kontak antara larutan dan permukaan zeolit lebih merata. Setelah itu, sampel dibilas menggunakan aqua D.M hingga ion klorida hilang. Pengujian keberadaan ion klorida dilakukan menggunakan indikator AgNO_3 , yang ditandai dengan hilangnya endapan putih. Tahap pembilasan ini penting karena sisa ion klorida atau sisa larutan asam dapat mengganggu hasil titrasi dan menyebabkan nilai KTK yang diperoleh tidak mewakili kemampuan tukar kation zeolit secara sebenarnya.

Sebelum titrasi, larutan NaOH^- 0,1 N distandarisasi terlebih dahulu menggunakan asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Standardisasi diperlukan karena NaOH^- mudah menyerap air dan karbon dioksida dari udara sehingga konsentrasinya dapat berubah selama penyimpanan. Jika NaOH^- tidak distandarisasi, hasil titrasi dapat menghasilkan perhitungan KTK yang bias. Dalam titrasi, indikator fenolftalein digunakan untuk menunjukkan perubahan titik akhir. Berdasarkan pengamatan, titik awal titrasi tidak berwarna dan titik akhir titrasi berwarna merah muda. Perubahan warna merah muda menunjukkan kondisi akhir titrasi telah tercapai, sehingga volume titran yang digunakan dapat dipakai untuk menghitung nilai KTK. Hasil pengamatan fisik menunjukkan bahwa zeolit memiliki warna hijau keabuan. Warna tersebut menunjukkan karakter alami dari zeolit yang digunakan dan kemungkinan dipengaruhi oleh mineral penyerta atau oksida logam yang masih terdapat pada sampel. Zeolit alam jarang ditemukan dalam keadaan murni, sehingga keberadaan mineral lain seperti kuarsa, feldspar, lempung, karbonat, oksida besi, atau oksida aluminium masih sangat mungkin terjadi. Kondisi ini wajar pada zeolit alam dan dapat memengaruhi nilai KTK karena tidak semua bagian sampel merupakan fase zeolit aktif yang mampu mempertukarkan kation [43].

Tabel 4.1 Hasil Pengujian KTK Zeolit Hasil Aktivasi

KTK ZEOLIT (meq/100 g)			
Variasi	HCl	NaCl	NaOH
1	204	197	137
2	197	136	117
3	192	100	197
4	102	90	190
5	90	80	150

Berdasarkan tabel , nilai KTK tertinggi secara individual diperoleh pada perlakuan HCl variasi pertama, yaitu sebesar 204 meq/100 g. Nilai ini menunjukkan bahwa kondisi aktivasi HCl pada variasi pertama menghasilkan zeolit dengan kemampuan pertukaran kation paling tinggi dibandingkan seluruh perlakuan lain. Perlakuan NaCl variasi pertama menghasilkan nilai KTK sebesar 197 meq/100 g, sedangkan NaOH⁻ menghasilkan nilai tertinggi pada variasi ketiga sebesar 197 meq/100 g. Dengan demikian, apabila penentuan perlakuan terbaik didasarkan pada nilai KTK maksimum, maka aktivasi menggunakan HCl variasi pertama dapat dipilih sebagai perlakuan terbaik.

Meskipun demikian, jika dilihat dari nilai rata-rata seluruh variasi, hasilnya menunjukkan pola yang sedikit berbeda. Rata-rata KTK perlakuan HCl adalah 157,0 meq/100 g, NaCl sebesar 120,6 meq/100 g, dan NaOH⁻ sebesar 158,2 meq/100 g. Nilai rata-rata NaOH⁻ sedikit lebih tinggi dibandingkan HCl, tetapi nilai maksimum tertinggi tetap terdapat pada HCl. Hal ini menunjukkan bahwa penentuan aktivator terbaik perlu dinyatakan secara hati-hati. Dalam konteks penelitian ini, HCl dapat disebut sebagai perlakuan dengan nilai KTK maksimum tertinggi, bukan selalu sebagai aktivator yang paling stabil pada seluruh variasi. Sebaliknya, NaOH⁻ menunjukkan nilai rata-rata yang relatif tinggi karena pada variasi ketiga dan keempat nilai KTK-nya meningkat cukup besar.

Perlakuan HCl menunjukkan nilai KTK yang menurun seiring variasi perlakuan. Nilai KTK HCl berturut-turut adalah 204, 197, 192, 102, dan 90 meq/100 g. Jika variasi 1 sampai 5 menunjukkan peningkatan konsentrasi atau intensitas aktivasi, maka pola ini menunjukkan bahwa aktivasi HCl memberikan

hasil terbaik pada kondisi awal, kemudian menurun pada kondisi yang

lebih tinggi. Penurunan dari 204 menjadi 90 meq/100 g menunjukkan penurunan sekitar 55,9%. Pola ini mengindikasikan bahwa aktivasi asam memiliki batas optimum. Pada kondisi awal, HCl kemungkinan berperan dalam melarutkan pengotor, membuka permukaan zeolit, dan menggantikan kation bawaan dengan H^+ . Namun, pada kondisi yang lebih kuat, HCl dapat menyebabkan pelarutan sebagian komponen kerangka zeolit, terutama aluminium.

Secara mekanisme, aktivasi HCl dapat berlangsung melalui pertukaran ion H^+ dengan kation bawaan zeolit. Kation seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , dan Mg^{2+} dapat keluar dari situs pertukaran dan berpindah ke larutan, sedangkan H^+ menempati situs pertukaran pada zeolit. Proses ini dapat membantu membersihkan sebagian situs aktif dan meningkatkan keterjangkauan pori. Selain itu, HCl juga dapat melarutkan mineral pengotor seperti karbonat atau oksida logam yang menutupi permukaan zeolit. Mamba dkk. [56] melaporkan bahwa perlakuan HCl pada klinoptilolit dapat meningkatkan efisiensi penyisihan ion logam tertentu karena adanya perubahan kondisi permukaan setelah aktivasi.

Namun, efek positif HCl tidak selalu meningkat seiring peningkatan konsentrasi. Pada kondisi asam yang terlalu kuat, terjadi kemungkinan dealuminasi, yaitu pelepasan Al dari kerangka zeolit. Aluminium dalam kerangka zeolit merupakan sumber muatan negatif permanen yang menjadi dasar pertukaran kation. Jika sebagian aluminium keluar dari kerangka, jumlah muatan negatif dapat berkurang sehingga KTK menurun. Stocker dkk. [53] menjelaskan bahwa perlakuan asam, basa, dan garam dapat mengubah karakteristik klinoptilolit, dan respons material terhadap aktivasi sangat bergantung pada kondisi perlakuan serta karakter awal zeolit. Lee dkk. [40] juga menunjukkan bahwa perlakuan HCl, NaOH, dan NaCl dapat menghasilkan perubahan berbeda terhadap kapasitas pertukaran ion dan karakteristik zeolit.

Penurunan tajam nilai KTK HCl pada variasi keempat dan kelima menunjukkan bahwa perlakuan HCl pada kondisi tersebut kemungkinan sudah melewati kondisi optimum. Pada variasi pertama hingga ketiga, nilai KTK masih berada pada kisaran tinggi, yaitu 204–192 meq/100 g. Nilai tersebut menunjukkan bahwa aktivasi HCl pada kondisi rendah hingga menengah masih mampu

mempertahankan situs pertukaran kation. Akan tetapi, pada variasi keempat nilai KTK turun menjadi 102 meq/100 g, kemudian turun lagi menjadi 90 meq/100 g pada variasi kelima. Penurunan ini dapat disebabkan oleh berkurangnya muatan negatif akibat dealuminasi, rusaknya sebagian struktur pertukaran, atau terjadinya perubahan permukaan yang menurunkan keterjangkauan situs tukar.

Hasil tersebut sejalan dengan prinsip bahwa aktivasi asam tidak selalu meningkatkan KTK. Asam dapat membuka pori dan menghilangkan pengotor, tetapi jika terlalu kuat dapat menurunkan jumlah situs bermuatan. Dalam konteks bahan pembawa pupuk, kondisi ini perlu diperhatikan karena zeolit dengan luas permukaan tinggi belum tentu memiliki KTK tinggi. Untuk menahan NH_4^+ , yang lebih penting bukan hanya pori yang terbuka, tetapi juga tersedianya muatan negatif dan kation yang dapat dipertukarkan. Dengan demikian, pemilihan HCl sebagai aktivator harus mempertimbangkan konsentrasi optimum, bukan hanya jenis aktivatornya.

Pada perlakuan NaCl, nilai KTK juga menunjukkan kecenderungan menurun. Nilai KTK NaCl berturut-turut adalah 197, 136, 100, 90, dan 80 meq/100 g. Penurunan dari variasi pertama ke variasi kelima mencapai sekitar 59,4%. Nilai tertinggi NaCl diperoleh pada variasi pertama, yaitu 197 meq/100 g. Nilai ini cukup tinggi dan mendekati nilai tertinggi HCl. Akan tetapi, pada variasi berikutnya nilai KTK menurun cukup besar. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi NaCl pada variasi pertama sudah cukup efektif untuk menghasilkan kemampuan tukar kation, sedangkan peningkatan variasi berikutnya tidak memberikan peningkatan KTK.

Secara teori, NaCl bekerja terutama melalui proses pertukaran kation. Ion Na^+ dari larutan masuk ke situs pertukaran zeolit dan menggantikan kation bawaan seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , atau kation lain. Proses ini sering disebut homoionisasi karena bertujuan menyeragamkan kation penyeimbang menjadi bentuk Na-zeolit. Na-zeolit sering dianggap baik untuk adsorpsi amonium karena Na^+ relatif mudah dipertukarkan dengan NH_4^+ . Lin dkk. [55] melaporkan bahwa modifikasi NaCl dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi amonium dengan meningkatkan kandungan Na pada zeolit dan mengubah morfologi permukaan sehingga perpindahan massa menjadi lebih baik.

Berdasarkan teori tersebut, NaCl seharusnya dapat meningkatkan

kemampuan pertukaran ion, terutama jika zeolit awal masih banyak mengandung kation divalen seperti Ca^{2+} dan Mg^{2+} . Namun, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa peningkatan variasi NaCl tidak diikuti oleh peningkatan KTK. Ada beberapa kemungkinan yang dapat menjelaskan hal tersebut. Pertama, situs pertukaran yang dapat dijangkau mungkin sudah cukup banyak ditempati oleh Na^+ pada variasi pertama, sehingga penambahan konsentrasi atau intensitas perlakuan berikutnya tidak lagi meningkatkan KTK. Kedua, sisa garam yang tidak terbilas sempurna dapat memengaruhi kondisi titrasi. Ketiga, konsentrasi NaCl yang terlalu tinggi dapat meningkatkan kekuatan ionik larutan sehingga proses pembilasan menjadi lebih sulit dan residu garam lebih mungkin tertinggal pada permukaan partikel.

Kemungkinan lain adalah bahwa nilai KTK yang menurun pada perlakuan NaCl berkaitan dengan keterbatasan metode pengujian. KTK zeolit sangat sensitif terhadap kondisi pencucian, jenis larutan pendesak, pH, dan cara perhitungan. Wiyantoko dan Rahmah [45] menunjukkan bahwa pengukuran KTK zeolit dapat dilakukan dengan metode perkolasi dan hasilnya sangat dipengaruhi oleh tahapan perlakuan sampel. Jika pada perlakuan NaCl masih terdapat ion klorida atau garam terlarut yang belum hilang sempurna, maka hasil titrasi dapat terganggu. Oleh karena itu, pembilasan hingga bebas klorida merupakan tahap yang sangat penting pada sampel NaCl.

Meskipun nilai NaCl menurun, nilai 197 meq/100 g pada variasi pertama tetap menunjukkan bahwa NaCl memiliki potensi sebagai aktivator zeolit. Bahkan, beberapa literatur melaporkan bahwa perlakuan NaCl dapat memberikan kapasitas pertukaran yang baik karena tidak menyerang kerangka aluminosilikat seagresif HCl atau NaOH. Lee dkk. [40] melaporkan bahwa pretreatment NaCl memberikan kapasitas pertukaran ion terbaik untuk beberapa ion logam pada zeolit alam tipe klinoptilolit. Perbedaan antara hasil penelitian tersebut dengan data penelitian ini dapat disebabkan oleh perbedaan sumber zeolit, komposisi mineral, konsentrasi aktivator, waktu kontak, suhu, dan metode pengujian KTK.

Pada perlakuan NaOH, pola KTK berbeda dibandingkan HCl dan NaCl. Nilai KTK NaOH^- berturut-turut adalah 137, 117, 197, 190, dan 150 meq/100 g. Nilai ini menunjukkan pola fluktuatif, yaitu menurun pada variasi kedua, meningkat tajam pada variasi ketiga dan keempat, kemudian turun kembali pada variasi

kelima. Nilai tertinggi NaOH^- diperoleh pada variasi ketiga, yaitu 197 meq/100 g, hampir sama dengan nilai NaCl variasi pertama dan hanya sedikit lebih rendah dibandingkan HCl variasi pertama. Pola ini menunjukkan bahwa NaOH^- memiliki kondisi optimum pada variasi menengah.

Aktivasi menggunakan NaOH^- dapat terjadi melalui dua mekanisme utama. Pertama, Na^+ dapat menggantikan kation bawaan zeolit sehingga membentuk Na -zeolit. Kedua, OH^- dapat menyerang sebagian ikatan Si-O-Si atau Si-O-Al pada permukaan dan menyebabkan pelarutan sebagian silika. Proses ini dikenal sebagai desilikasi. Jika terjadi secara terkendali, desilikasi dapat membuka pori, meningkatkan akses larutan ke situs pertukaran, dan memperbaiki difusi ion. Namun, jika berlangsung terlalu kuat, desilikasi dapat merusak keteraturan struktur, menutup kembali pori akibat pembentukan fase sekunder, atau menurunkan kestabilan kerangka zeolit.

Peningkatan KTK NaOH^- pada variasi ketiga dan keempat kemungkinan menunjukkan bahwa pada kondisi tersebut terjadi keseimbangan yang baik antara natriumisasi dan pembukaan akses pori. Nilai KTK meningkat dari 117 meq/100 g pada variasi kedua menjadi 197 meq/100 g pada variasi ketiga, atau meningkat sekitar 68,4%. Peningkatan ini cukup besar dan menunjukkan bahwa perlakuan NaOH^- pada variasi ketiga mampu meningkatkan jumlah atau keterjangkauan situs pertukaran kation. Hanudin dan Triyatmo [43] melaporkan bahwa perlakuan NaOH^- dapat meningkatkan KTK zeolit alam hingga konsentrasi tertentu, tetapi setelah melewati kondisi optimum, nilai KTK dapat kembali menurun. Hal ini sesuai dengan pola NaOH^- pada penelitian ini.

Penurunan nilai KTK NaOH^- pada variasi kelima menjadi 150 meq/100 g menunjukkan bahwa perlakuan basa yang lebih kuat tidak selalu menguntungkan. Pada kondisi yang terlalu kuat, NaOH^- dapat menyebabkan pelarutan silika berlebihan atau perubahan sebagian struktur zeolit. Jika sebagian struktur pori terganggu, akses menuju situs pertukaran dapat menurun. Selain itu, produk reaksi sekunder dari pelarutan silika dan aluminium dapat mengendap kembali pada permukaan sehingga menutup sebagian pori.

Jika dibandingkan antaraktivator, HCl menghasilkan nilai maksimum tertinggi, yaitu 204 meq/100 g. NaCl dan NaOH^- masing-masing menghasilkan

nilai maksimum 197 meq/100 g. Perbedaan maksimum antara HCl dan dua aktivator lain hanya sebesar 7 meq/100 g. Secara praktis, selisih ini tidak terlalu besar, sehingga pemilihan aktivator terbaik tidak sebaiknya hanya didasarkan pada satu angka tertinggi. Jika tersedia data ulangan, standar deviasi, dan analisis statistik, maka perlu diuji apakah perbedaan 204 dan 197 meq/100 g benar-benar signifikan. Namun, berdasarkan data yang tersedia, HCl tetap dapat disebut memberikan hasil KTK tertinggi.

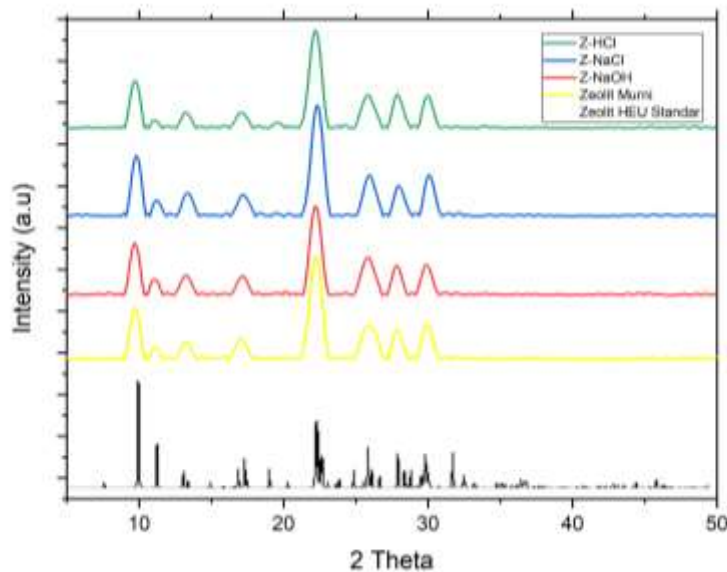
Dari sisi konsistensi pola, NaOH^- memiliki koefisien variasi yang lebih rendah dibandingkan HCl dan NaCl. Berdasarkan perhitungan sederhana, koefisien variasi HCl sekitar 35,7%, NaCl sekitar 39,5%, dan NaOH^- sekitar 21,7%. Hal ini menunjukkan bahwa data NaOH^- relatif lebih stabil dibandingkan HCl dan NaCl, meskipun polanya tetap tidak sepenuhnya linier. NaCl menunjukkan variasi paling besar karena terjadi penurunan yang cukup konsisten dari 197 ke 80 meq/100 g. HCl juga menunjukkan penurunan tajam pada variasi keempat dan kelima. Kondisi ini memperlihatkan bahwa respons zeolit terhadap aktivator kimia sangat bergantung pada kondisi perlakuan.

Nilai KTK yang diperoleh dalam penelitian ini masih berada dalam kisaran yang realistis untuk zeolit alam. Nilai KTK zeolit alam dapat bervariasi cukup luas bergantung pada kandungan mineral zeolit, jenis zeolit dominan, ukuran partikel, dan metode analisis. Zeolit dengan kandungan klinoptilolit tinggi umumnya memiliki kemampuan pertukaran kation yang baik. Namun, jika sampel mengandung banyak mineral nonzeolit seperti kuarsa atau feldspar, nilai KTK dapat lebih rendah karena mineral tersebut tidak memiliki kemampuan pertukaran kation sebesar zeolit.

4.4 Karakterisasi XRD

Karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui perubahan struktur kristal zeolit setelah proses aktivasi menggunakan larutan NaOH, NaCl, dan HCl. Karakterisasi XRD dilakukan di Laboratorium Pusat Survei Geologi (PSG). Hasil pengujian XRD berupa difraktogram yang menggambarkan pola difraksi dari masing-masing sampel. Berdasarkan difraktogram yang diperoleh, seluruh sampel masih mempertahankan pola difraksi yang relatif sama, yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak utama pada rentang sudut 2θ sekitar 9–10°, 13°, dan 22–30°, yang merupakan

karakteristik mineral zeolit. Tidak ditemukannya pergeseran puncak difraksi yang signifikan maupun hilangnya puncak-puncak utama menunjukkan bahwa proses aktivasi menggunakan larutan NaOH, NaCl, dan HCl tidak menyebabkan kerusakan terhadap struktur kristal utama zeolit. Hal ini mengindikasikan bahwa perlakuan aktivasi lebih berpengaruh terhadap perubahan sifat permukaan dan komposisi kimia zeolit dibandingkan perubahan fase kristalnya. Difraktogram hasil karakterisasi XRD masing-masing sampel dapat dilihat pada **Gambar 4.1**.



Gambar 4.2 Difraktogram XRD dari Zeolit alam, Zeolit Aktivasi-NaOH, Zeolit Aktivasi-NaCl dan Zeolit Aktivasi-HCl

Pada zeolit murni, puncak difraksi tertinggi diperoleh pada sudut $2\theta = 22,4591^\circ$ dengan intensitas relatif 100% dan nilai d-spacing sebesar $3,95552 \text{ \AA}$. Selain itu, puncak-puncak lain muncul pada $9,8993^\circ$, $13,2173^\circ$, $25,6453^\circ$, $26,4996^\circ$, $27,8541^\circ$, dan $30,0138^\circ$, yang menunjukkan bahwa zeolit memiliki tingkat kristalinitas yang baik. Puncak pada daerah sekitar 22° merupakan puncak dominan yang menjadi ciri khas struktur aluminosilikat zeolit.

Setelah dilakukan aktivasi menggunakan NaOH, pola difraksi masih memperlihatkan puncak utama pada $22,0999^\circ$ dan $22,4291^\circ$ dengan intensitas relatif masing-masing 100% dan 98,84%. Dibandingkan dengan zeolit murni, terjadi sedikit pergeseran posisi puncak menuju sudut yang lebih kecil. Pergeseran ini menunjukkan adanya perubahan jarak antarbidang kristal (d-spacing) dari $3,95552 \text{ \AA}$ menjadi sekitar $4,01899 \text{ \AA}$, yang mengindikasikan terjadinya sedikit perubahan kisi kristal akibat perlakuan basa. Aktivasi menggunakan NaOH^-

diketahui mampu melarutkan sebagian silika amorf dan pengotor yang menutupi pori-pori zeolit sehingga luas permukaan aktif meningkat tanpa merusak struktur kristalnya. Munculnya puncak tambahan pada $20,7473^\circ$ juga menunjukkan adanya perubahan distribusi fase akibat proses aktivasi.

Aktivasi menggunakan NaCl menunjukkan puncak difraksi tertinggi pada $22,3102^\circ$ dengan intensitas relatif 100%. Dibandingkan zeolit murni, posisi puncak hanya mengalami sedikit pergeseran sehingga struktur kristal zeolit dapat dikatakan tetap stabil. Aktivasi menggunakan NaCl terutama berfungsi sebagai proses pertukaran kation (*ion exchange*) di dalam kerangka zeolit, yaitu menggantikan kation alami seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} atau K^+ dengan ion Na^+ . Oleh karena itu, perubahan pola difraksi yang terjadi relatif kecil karena kerangka aluminosilikat tidak mengalami perubahan yang signifikan.

Sementara itu, aktivasi menggunakan HCl menghasilkan puncak utama pada $22,4074^\circ$ dengan intensitas relatif 100%, masih sangat dekat dengan posisi puncak zeolit murni. Namun, beberapa puncak minor mengalami penurunan intensitas, misalnya pada daerah $11,1632^\circ$ dan $17,2825^\circ$. Penurunan ini mengindikasikan bahwa perlakuan asam berhasil melarutkan sebagian mineral pengotor serta mengurangi kandungan kation logam di dalam pori-pori zeolit (dealuminasi ringan), sehingga kristalinitas pada beberapa bidang kristal sedikit berkurang. Akan tetapi, karena puncak utama masih tetap muncul dengan intensitas tinggi, struktur dasar zeolit masih dapat dipertahankan.

Jika dibandingkan secara keseluruhan, seluruh sampel memiliki puncak dominan pada kisaran 22° , sehingga dapat disimpulkan bahwa proses aktivasi menggunakan NaOH, NaCl, maupun HCl tidak menyebabkan perubahan fase mineral utama zeolit. Perubahan yang terjadi hanya berupa sedikit pergeseran posisi puncak, perubahan intensitas, serta variasi nilai d-spacing. Pergeseran tersebut menunjukkan adanya modifikasi lingkungan kristal akibat proses pertukaran ion maupun pelepasan pengotor selama aktivasi.

Dari ketiga perlakuan aktivasi, aktivasi menggunakan HCl menunjukkan peningkatan intensitas puncak utama tertinggi (662,56) dibandingkan zeolit murni (623,76), sedangkan aktivasi NaCl menghasilkan intensitas puncak tertinggi (749,50). Peningkatan intensitas ini mengindikasikan bahwa proses aktivasi mampu

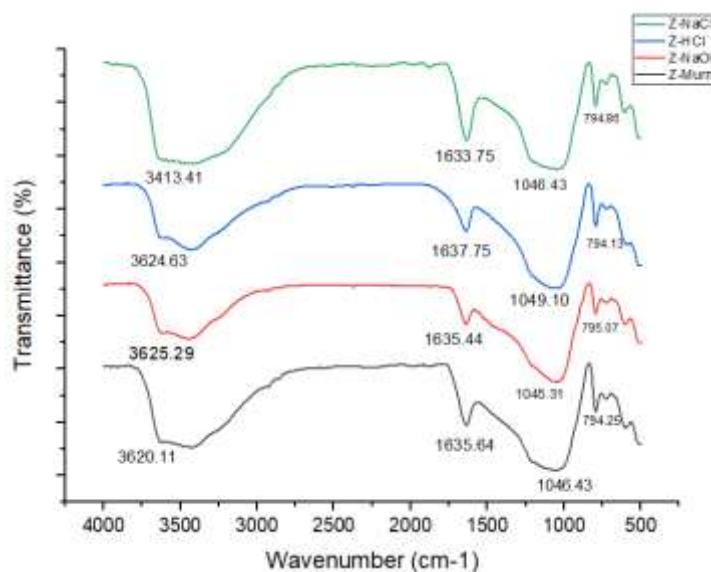
meningkatkan keteraturan kristal pada bidang tertentu atau menghilangkan fase amorf yang sebelumnya menutupi permukaan kristal. Sebaliknya, aktivasi menggunakan NaOH^- menghasilkan intensitas puncak utama yang sedikit lebih rendah (589,56), namun memperlihatkan munculnya puncak tambahan di sekitar $20,7^\circ$ yang menunjukkan adanya perubahan distribusi kristal akibat perlakuan basa.

Secara umum, hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa metode aktivasi yang digunakan berhasil meningkatkan sifat zeolit tanpa merusak kerangka kristal aluminosilikatnya. Hal ini sangat penting karena struktur kristal yang tetap terjaga memungkinkan zeolit mempertahankan kemampuan adsorpsi dan kapasitas pertukaran ion yang tinggi, sehingga menjadi material pendukung (*carrier*) yang baik pada proses impregnasi pupuk dan pembuatan pupuk lepas lambat (*slow-release fertilizer*).

4.5 Karakterisasi FTIR

Karakterisasi Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dan jenis ikatan kimia yang terdapat pada zeolit serta mengetahui perubahan karakteristik kimia zeolit setelah proses aktivasi menggunakan HCl , NaCl , dan NaOH . Analisis FTIR didasarkan pada interaksi radiasi inframerah dengan ikatan kimia dalam suatu material. Setiap ikatan memiliki karakteristik vibrasi pada daerah bilangan gelombang tertentu sehingga spektrum FTIR dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada sampel.

Berdasarkan hasil spektrum FTIR pada **Gambar 4.3** terdapat empat spektrum yang berasal dari zeolit murni (Z-Murni), zeolit teraktivasi HCl (Z- HCl), zeolit teraktivasi NaCl (Z- NaCl), dan zeolit teraktivasi NaOH (Z- NaOH). Secara umum, keempat spektrum menunjukkan pola serapan yang relatif sama, terutama pada daerah fingerprint yang merupakan karakteristik kerangka aluminosilikat zeolit. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses aktivasi dengan HCl , NaCl , dan NaOH tidak menyebabkan hilangnya seluruh struktur utama zeolit. Meskipun demikian, terdapat perbedaan intensitas dan bentuk pita serapan pada beberapa daerah bilangan gelombang yang menunjukkan adanya perubahan lingkungan kimia pada permukaan maupun framework zeolit akibat proses aktivasi



Gambar 4 3 Spektrum FTIR Zeolit Cipatujah zeolit murni, zeolit aktivasi NaOH, NaCl,dan HCl

Pada spektrum FTIR terlihat pita serapan yang lebar pada daerah sekitar 3400 cm^{-1} . Pita tersebut berkaitan dengan vibrasi stretching gugus O–H yang berasal dari gugus hidroksil serta molekul air yang teradsorpsi pada permukaan dan pori-pori zeolit. Karakter pita yang lebar menunjukkan bahwa molekul air dapat berinteraksi melalui ikatan hidrogen dengan atom oksigen pada framework zeolit. Perbedaan intensitas pita O–H terlihat cukup jelas pada keempat sampel. Pada spektrum yang diperoleh, Z-NaCl menunjukkan serapan paling kuat pada daerah sekitar 3400 cm^{-1} , yang ditunjukkan oleh nilai transmitansi yang paling rendah dibandingkan sampel lainnya. Setelah itu, serapan yang relatif kuat terlihat pada Z-Murni, kemudian Z-HCl, sedangkan Z-NaOH menunjukkan pita yang relatif lebih lemah pada daerah tersebut.

Perbedaan tersebut menunjukkan bahwa proses aktivasi memberikan pengaruh terhadap kondisi permukaan zeolit dan kemampuannya dalam mempertahankan atau mengadsorpsi molekul air. Pada Z-NaCl, perubahan lingkungan kation pada permukaan dan pori zeolit dapat memengaruhi interaksi zeolit dengan molekul air. Zeolit memiliki struktur berpori dan kation yang dapat berinteraksi dengan molekul air, sehingga perubahan jenis kation setelah perlakuan NaCl dapat memengaruhi intensitas pita O–H.

Pada Z-HCl, perlakuan asam dapat menyebabkan pertukaran kation yang

terdapat pada zeolit serta sebagian proses dealuminasi, yaitu pelepasan sebagian aluminium dari framework atau permukaan zeolit. Perubahan tersebut dapat menyebabkan perubahan jumlah dan lingkungan gugus hidroksil pada permukaan zeolit.

Sementara itu, perlakuan NaOH dapat menyebabkan perubahan pada permukaan zeolit melalui interaksi basa dengan komponen aluminosilikat. Perlakuan basa dalam kondisi tertentu dapat menyebabkan proses desilikasi, yaitu pelepasan sebagian spesies silika dari framework. Oleh karena itu, perubahan intensitas pita O–H pada Z-NaOH dapat menunjukkan adanya perubahan lingkungan permukaan akibat perlakuan basa.

Pita serapan berikutnya terlihat pada daerah sekitar $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Pita ini umumnya dikaitkan dengan vibrasi bending H–O–H dari molekul air yang teradsorpsi pada zeolit.

Pada spektrum yang diperoleh, terdapat perbedaan intensitas pita di daerah ini. Z-NaCl menunjukkan pita yang cukup kuat, sedangkan Z-Murni, Z-HCl, dan Z-NaOH juga menunjukkan pita pada daerah yang sama dengan intensitas yang berbeda.

Kemunculan pita pada daerah sekitar 1650 cm^{-1} memperkuat adanya molekul air yang teradsorpsi di dalam pori atau permukaan zeolit. Hal tersebut sesuai dengan sifat zeolit sebagai material aluminosilikat berpori yang memiliki rongga dan saluran internal.

Jika dibandingkan dengan Z-Murni, perubahan intensitas pada sampel teraktivasi menunjukkan bahwa proses aktivasi dapat mengubah kondisi permukaan dan distribusi kation dalam struktur zeolit. Khusus pada aktivasi NaCl, ion Na^+ dapat berperan dalam proses pertukaran ion dengan kation yang sebelumnya terdapat dalam zeolit. Perubahan jenis kation tersebut dapat memengaruhi interaksi zeolit terhadap molekul air.

Dengan demikian, pita pada daerah sekitar $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ dapat digunakan sebagai salah satu indikator adanya air teradsorpsi, tetapi bukan merupakan pita utama yang digunakan untuk menentukan keberadaan struktur aluminosilikat zeolit. Untuk mengetahui keberadaan framework zeolit, daerah sekitar $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$

Daerah $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ merupakan salah satu bagian paling penting dalam interpretasi spektrum FTIR zeolit. Pada gambar terlihat adanya pita serapan yang sangat kuat pada daerah ini pada seluruh sampel.

Serapan tersebut berkaitan dengan vibrasi stretching ikatan T–O, dengan T dapat berupa Si atau Al, sehingga terutama berhubungan dengan ikatan Si–O–Si dan Si–O–Al yang menyusun framework aluminosilikat zeolit.

Keberadaan pita kuat pada daerah ini pada Z-Murni menunjukkan bahwa zeolit awal memiliki struktur aluminosilikat yang jelas. Setelah proses aktivasi dengan HCl, NaCl, dan NaOH, pita tersebut masih terlihat pada seluruh sampel. Hal ini menunjukkan bahwa kerangka utama aluminosilikat zeolit masih dipertahankan setelah proses aktivasi.

Hal tersebut merupakan hasil yang penting karena tujuan aktivasi bukan untuk menghancurkan struktur kristal zeolit, melainkan untuk meningkatkan atau memodifikasi sifat permukaan, porositas, pertukaran ion, maupun jumlah situs aktif yang tersedia.

Pada Z-HCl, perlakuan asam dapat menyebabkan pelepasan sebagian kation dan kemungkinan sebagian aluminium dari struktur. Proses tersebut dapat mengubah lingkungan ikatan Si–O–Al. Apabila terjadi perubahan posisi atau intensitas pita pada daerah ini, perubahan tersebut dapat dikaitkan dengan modifikasi framework akibat perlakuan asam.

Pada Z-NaOH, perlakuan basa dapat berinteraksi dengan komponen silika dan menyebabkan perubahan pada lingkungan ikatan Si–O–Si. Dalam kondisi aktivasi tertentu, NaOH dapat menyebabkan proses desilikasi sehingga struktur pori dan permukaan zeolit dapat mengalami modifikasi.

Sementara itu, Z-NaCl cenderung mempertahankan pola framework yang lebih mirip dengan zeolit awal, karena perlakuan NaCl terutama berkaitan dengan proses pertukaran ion dan tidak ditujukan untuk melakukan pelindian Si atau Al secara signifikan seperti perlakuan asam atau basa.

Pada daerah sekitar $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ terlihat beberapa pita serapan pada keempat sampel. Daerah ini merupakan bagian dari daerah fingerprint material dan dapat dikaitkan dengan berbagai vibrasi pada struktur aluminosilikat, termasuk

vibrasi yang berhubungan dengan ikatan Si–O dan susunan framework zeolit.

Pita pada daerah ini terlihat memiliki intensitas yang berbeda antara Z-Murni dan sampel teraktivasi. Perbedaan tersebut menunjukkan adanya perubahan lingkungan kimia framework setelah proses aktivasi.

Pada Z-HCl, perubahan dapat berkaitan dengan proses pertukaran kation dan pelepasan sebagian aluminium. Pada Z-NaOH, perubahan dapat berkaitan dengan interaksi OH⁻ dengan komponen silika dan kemungkinan perubahan pada framework akibat perlakuan basa. Sementara pada Z-NaCl, perubahan relatif lebih berkaitan dengan pertukaran kation.

Pada bilangan gelombang rendah, yaitu sekitar 500–600 cm⁻¹, terlihat pita serapan yang masih terdapat pada beberapa sampel. Daerah ini berkaitan dengan vibrasi bending atau vibrasi framework aluminosilikat, termasuk vibrasi yang melibatkan ikatan Si–O–Al.

Kemunculan pita pada daerah tersebut menunjukkan bahwa komponen aluminosilikat masih terdapat dalam sampel setelah proses aktivasi. Dengan demikian, hasil FTIR secara umum mendukung bahwa perlakuan aktivasi menggunakan HCl, NaCl, maupun NaOH menyebabkan modifikasi kimia terhadap zeolit tetapi tidak menghilangkan karakteristik utama aluminosilikatnya.

4.6 Impregnasi Pupuk dan Zeolit Aktivasi HCl

Tahap preparasi pupuk dilakukan dengan melarutkan sebanyak 5 gram pupuk ke dalam air menggunakan dua variasi suhu, yaitu air bersuhu ruang (25°C) dan air panas (70°C). Variasi suhu pelarut bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap proses pelarutan pupuk sebelum diimpregnasikan ke dalam zeolit. Pada suhu yang lebih tinggi, energi kinetik molekul air meningkat sehingga laju pelarutan pupuk menjadi lebih cepat dan homogen. Hal ini memungkinkan ion-ion atau nutrisi yang terkandung dalam pupuk lebih mudah terdistribusi di dalam larutan. Sementara itu, pelarutan menggunakan air bersuhu ruang digunakan sebagai pembanding untuk melihat efektivitas proses impregnasi pada kondisi tanpa pemanasan [58].

Setelah pupuk terlarut, larutan tersebut dicampurkan dengan 5 gram zeolit yang telah diaktivasi. Zeolit aktivasi memiliki struktur berpori, luas permukaan

yang besar, serta kapasitas tukar kation yang tinggi sehingga mampu mengadsorpsi dan menyimpan unsur hara dari larutan pupuk. Proses pengadukan dilakukan agar kontak antara larutan pupuk dan permukaan zeolit berlangsung secara merata, sehingga nutrisi dapat masuk dan terdistribusi ke dalam pori-pori zeolit. Selanjutnya campuran dikeringkan pada suhu ruang untuk menguapkan air tanpa memberikan perlakuan panas yang berlebihan. Pengeringan secara alami bertujuan mempertahankan struktur pori zeolit sekaligus memungkinkan nutrisi tetap terperangkap di dalam material.

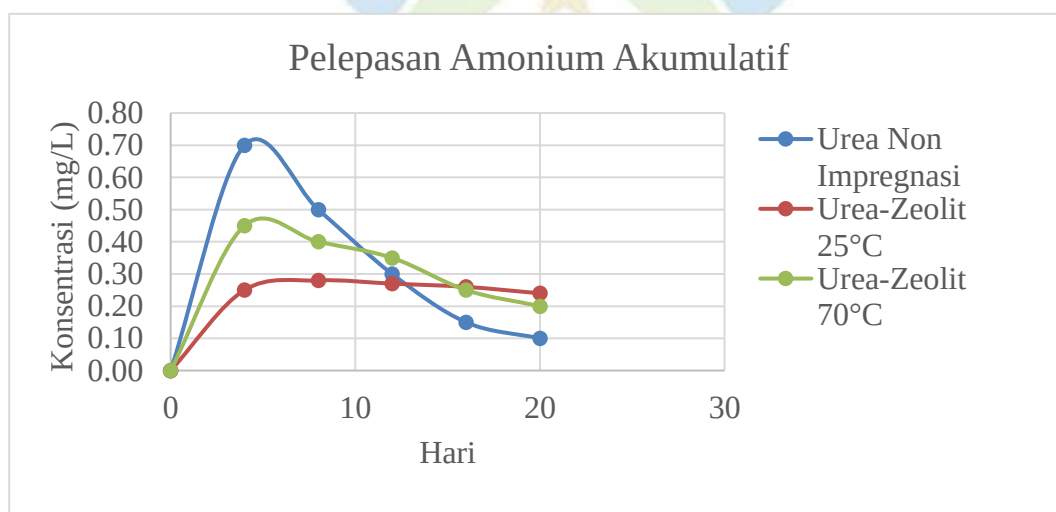
Tahap berikutnya adalah pembentukan granul dari hasil impregnasi pupuk-zeolit. Granul dibuat dengan menambahkan semen sebagai bahan perekat (binder), kemudian air ditambahkan sedikit demi sedikit sambil wadah digoyangkan hingga terbentuk butiran-butiran granul. Penambahan air secara bertahap bertujuan untuk memperoleh kelembapan yang cukup sehingga partikel-partikel dapat saling berikatan tanpa menghasilkan adonan yang terlalu basah. Penggoyangan wadah membantu proses aglomerasi partikel sehingga ukuran granul menjadi lebih beragam .

Semen digunakan sebagai perekat karena memiliki kemampuan mengikat partikel zeolit dan pupuk sehingga granul yang dihasilkan memiliki kekuatan mekanik yang lebih baik serta tidak mudah hancur selama proses penanganan maupun aplikasi. Setelah proses granulasi selesai, granul didiamkan pada suhu ruang hingga kering. Pengeringan ini memungkinkan proses pengerasan perekat berlangsung secara optimal sekaligus mengurangi kadar air pada granul sehingga diperoleh produk yang stabil dan siap digunakan.

Secara keseluruhan, proses impregnasi bertujuan memasukkan unsur hara dari pupuk ke dalam pori-pori zeolit sehingga zeolit berfungsi sebagai pembawa (*carrier*) sekaligus penyimpan nutrisi. Dengan mekanisme tersebut, pelepasan unsur hara diharapkan berlangsung secara bertahap (*slow release*), sehingga kehilangan nutrisi akibat pencucian (*leaching*) maupun penguapan dapat dikurangi. Variasi suhu pelarutan pupuk juga diperkirakan memengaruhi jumlah nutrisi yang berhasil terimpregnasi ke dalam zeolit, karena suhu yang lebih tinggi dapat meningkatkan kelarutan pupuk dan mempercepat difusi ion-ion hara menuju pori-pori zeolit.

4.7 Analisis Amonium dengan Spektrofotometri UV-Vis

Analisis amonium pada penelitian ini dilakukan menggunakan metode indofenol dengan spektrofotometer UV-Vis. Prinsip metode ini adalah pembentukan senyawa berwarna biru indofenol yang intensitas warnanya sebanding dengan konsentrasi amonium dalam larutan. Pada kondisi reaksi yang sesuai, amonia bereaksi dengan pereaksi fenol dan hipoklorit, dengan bantuan katalis, membentuk senyawa indofenol biru. Senyawa ini dapat diukur secara spektrofotometri, dan absorbansinya berbanding lurus dengan konsentrasi amonia nitrogen dalam sampel. Pengukuran pada panjang gelombang 640 nm sesuai dengan karakter indofenol biru yang memiliki serapan maksimum di sekitar panjang gelombang tersebut [60]. Hasil analisis spektrofotometer UV-Vis dapat dilihat pada **Gambar 4.4**.



Gambar 4 4 Grafik spektrofotometri pelepasan amonium pada Pupuk Urea non impregnasi, Urea-Zeolit 25 C dan Urea-Zeolit 70 C

Pada penelitian ini, sampel yang diuji terdiri atas urea non-impregnasi sebagai kontrol, urea–zeolit impregnasi menggunakan air pelarut suhu ruang 25 °C, dan urea–zeolit impregnasi menggunakan air panas 70°C. Sampel diinkubasi dalam 100 mL air, kemudian larutan disaring untuk menghilangkan partikel padat sebelum dianalisis. Tahap penyaringan penting karena partikel zeolit atau partikel granul yang masih terbawa dapat menyebabkan kekeruhan dan mengganggu pembacaan

absorbansi. Filtrat sebanyak 2 mL kemudian direaksikan dengan reagen indofenol hingga terbentuk warna biru, lalu diukur absorbansinya pada panjang gelombang 640 nm. Berdasarkan data yang tersedia, pembahasan ini menggunakan titik pengamatan hari ke-0, 4, 8, 12, 16, dan 20.

Hasil analisis menunjukkan bahwa urea konvensional memiliki konsentrasi amonium tertinggi pada awal masa inkubasi. Pada hari ke-4, konsentrasi amonium urea konvensional mencapai 0,70 mg/L, kemudian menurun menjadi 0,50 mg/L pada hari ke-8, 0,30 mg/L pada hari ke-12, 0,15 mg/L pada hari ke-16, dan 0,05 mg/L pada hari ke-20. Pola ini menunjukkan adanya pelepasan amonium yang tinggi pada fase awal, kemudian diikuti penurunan konsentrasi secara bertahap. Penurunan tersebut dapat terjadi karena urea konvensional mudah larut dalam air sehingga nitrogen cepat berpindah ke media pada awal inkubasi. Setelah fraksi yang mudah larut berkurang, konsentrasi amonium yang terukur dalam media menjadi semakin rendah.

Pola pelepasan pada urea konvensional ini sesuai dengan karakter pupuk urea yang bersifat sangat mudah larut. Ketika urea langsung kontak dengan air, pelarutan berlangsung cepat sehingga konsentrasi nitrogen terlarut pada fase awal menjadi tinggi. Dalam konteks pupuk, pelepasan yang terlalu cepat dapat menyebabkan hara nitrogen tidak tersinkron dengan kebutuhan tanaman dan meningkatkan kehilangan nitrogen melalui pencucian, volatilisasi, atau transformasi menjadi bentuk nitrogen lain. Pupuk lepas lambat atau terkendali dikembangkan untuk mengurangi pelepasan awal yang terlalu besar dan memperpanjang ketersediaan hara dalam media [62].

Berbeda dengan urea konvensional, perlakuan urea–zeolit impregnasi 25 °C menunjukkan pola pelepasan amonium yang lebih rendah tetapi lebih stabil. Konsentrasi amonium pada perlakuan ini adalah 0,25 mg/L pada hari ke-4, 0,28 mg/L pada hari ke-8, 0,27 mg/L pada hari ke-12, 0,25 mg/L pada hari ke-16, dan 0,23 mg/L pada hari ke-20. Nilai tersebut menunjukkan bahwa urea–zeolit 25 °C tidak mengalami lonjakan konsentrasi yang tinggi pada awal inkubasi. Konsentrasinya relatif konstan pada kisaran 0,23–0,28 mg/L selama 20 hari. Pola ini menunjukkan bahwa formulasi urea–zeolit 25 °C lebih mampu mempertahankan pelepasan amonium secara bertahap dibandingkan urea konvensional.

Jika dibandingkan dengan urea konvensional, puncak konsentrasi amonium urea–zeolit 25 °C jauh lebih rendah. Urea konvensional mencapai 0,70 mg/L pada hari ke-4, sedangkan urea–zeolit 25 °C hanya mencapai nilai maksimum 0,28 mg/L pada hari ke-8. Dengan demikian, puncak konsentrasi pada perlakuan urea–zeolit 25 °C lebih rendah sekitar 60% dibandingkan urea konvensional. Namun, pada hari ke-20, konsentrasi amonium urea–zeolit 25 °C masih sebesar 0,23 mg/L, sedangkan urea konvensional tinggal 0,05 mg/L. Hal ini menunjukkan bahwa urea–zeolit 25 °C memiliki pelepasan yang lebih lambat dan lebih berkelanjutan sampai akhir masa inkubasi.

Pola tersebut dapat dijelaskan oleh peran zeolit sebagai bahan pembawa. Zeolit memiliki kerangka aluminosilikat bermuatan negatif yang mampu mempertukarkan kation, termasuk ion amonium. Ketika urea berada dalam formulasi urea–zeolit, nitrogen yang terbentuk atau tersedia sebagai amonium dapat tertahan pada situs pertukaran kation zeolit. Akibatnya, amonium tidak langsung seluruhnya terlepas ke media, tetapi dilepaskan secara bertahap melalui proses pertukaran ion dan difusi. Penggunaan klinoptilolit bermuatan amonium telah dilaporkan dapat mengurangi kehilangan nitrogen melalui pencucian dan berperan sebagai sumber nitrogen lepas lambat [43].

Perlakuan urea–zeolit impregnasi 70°C menunjukkan pola yang berbeda dari urea–zeolit 25 °C. Pada hari ke-4, konsentrasi amonium mencapai 0,45 mg/L, kemudian menurun menjadi 0,40 mg/L pada hari ke-8, 0,35 mg/L pada hari ke-12, 0,25 mg/L pada hari ke-16, dan 0,15 mg/L pada hari ke-20. Pola ini menunjukkan bahwa penggunaan air panas 70°C menghasilkan pelepasan awal yang lebih tinggi dibandingkan perlakuan 25 °C. Namun, konsentrasi tersebut masih lebih rendah dibandingkan urea konvensional pada hari ke-4. Dengan kata lain, perlakuan 70°C masih mampu menekan pelepasan awal dibandingkan urea non-impregnasi, tetapi efek penahanannya tidak sekuat perlakuan 25 °C.

Tingginya konsentrasi awal pada urea–zeolit 70°C kemungkinan berkaitan dengan proses pelarutan urea pada suhu tinggi. Air panas 70°C dapat mempercepat pelarutan urea dan menghasilkan larutan urea yang lebih mudah masuk atau menyebar pada permukaan zeolit. Namun, setelah proses pengeringan, sebagian urea yang larut dapat mengalami rekristalisasi pada permukaan luar zeolit atau

permukaan granul. Jika sebagian urea berada pada permukaan luar, maka ketika granul kontak dengan air inkubasi, urea tersebut lebih mudah larut dan menyebabkan konsentrasi awal lebih tinggi. Hal ini dapat menjelaskan mengapa urea-zeolit 70°C memiliki konsentrasi awal 0,45 mg/L, lebih tinggi daripada urea-zeolit 25 °C yang hanya 0,25 mg/L.

Jika dilihat dari kecenderungan pelepasan, urea-zeolit 25 °C menunjukkan pola yang paling stabil. Konsentrasinya tidak mengalami penurunan tajam sampai hari ke-20. Sebaliknya, urea-zeolit 70°C menunjukkan konsentrasi awal yang lebih tinggi tetapi terus menurun sepanjang inkubasi. Penurunan dari 0,45 mg/L pada hari ke-4 menjadi 0,15 mg/L pada hari ke-20 menunjukkan penurunan sekitar 66,7%. Sementara itu, urea konvensional turun dari 0,70 mg/L menjadi 0,05 mg/L atau menurun sekitar 92,9%. Pada urea-zeolit 25 °C, penurunan dari nilai maksimum 0,28 mg/L menjadi 0,23 mg/L hanya sekitar 17,9%. Hal ini memperkuat bahwa formulasi 25 °C memberikan pelepasan amonium yang lebih terkendali.

Secara umum, hasil ini menunjukkan bahwa proses impregnasi urea ke dalam zeolit mampu mengubah pola pelepasan amonium. Urea konvensional menunjukkan pola pelepasan cepat pada awal inkubasi, sedangkan urea-zeolit menghasilkan pelepasan yang lebih lambat. Zeolit dapat berperan sebagai penghambat pelepasan melalui dua mekanisme utama, yaitu penahanan fisik di dalam pori dan pertukaran kation pada situs bermuatan negatif. Selain itu, bentuk granul juga dapat memperlambat masuknya air dan keluarnya nitrogen dari partikel. Pada pupuk lepas lambat berbasis zeolit, ukuran granul dan bahan perekat dapat memengaruhi penetrasi air serta laju pelepasan hara [60].

Jika dinilai dari efektivitas memperlambat pelepasan awal, urea-zeolit 25 °C memberikan hasil terbaik. Pada hari ke-4, konsentrasi amonium urea-zeolit 25 °C hanya 0,25 mg/L, sedangkan urea konvensional 0,70 mg/L. Artinya, formulasi ini mampu menekan lonjakan awal amonium. Selain itu, pada hari ke-20, konsentrasi amonium pada urea-zeolit 25 °C masih lebih tinggi daripada urea konvensional. Kondisi tersebut menunjukkan bahwa sebagian nitrogen masih dilepaskan secara bertahap sampai akhir inkubasi. Dengan demikian, urea-zeolit 25 °C lebih mencerminkan karakter pupuk lepas lambat dibandingkan dua perlakuan lainnya.

Urea-zeolit 70°C juga menunjukkan efek perlambatan dibandingkan urea konvensional, tetapi tidak sebaik perlakuan 25 °C. Pada hari ke-4, konsentrasi amonium perlakuan 70°C sebesar 0,45 mg/L, lebih rendah daripada urea konvensional tetapi lebih tinggi daripada urea-zeolit 25 °C. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan 70°C masih menghasilkan pelepasan awal yang cukup besar. Namun, karena konsentrasi pada hari ke-20 masih sebesar 0,15 mg/L, perlakuan ini tetap memiliki kemampuan mempertahankan pelepasan amonium lebih lama dibandingkan urea konvensional. Formulasi 70°C dapat dikatakan berada di antara urea konvensional dan urea-zeolit 25 °C dari segi kemampuan memperlambat pelepasan amonium.

Apabila dihitung berdasarkan luas area di bawah kurva konsentrasi selama 20 hari, urea konvensional memiliki nilai sekitar 6,70 mg/L·hari, urea-zeolit 25 °C sekitar 4,66 mg/L·hari, dan urea-zeolit 70°C sekitar 6,10 mg/L·hari. Nilai ini tidak dapat langsung dianggap sebagai jumlah total nitrogen yang dilepaskan, tetapi dapat digunakan sebagai gambaran paparan konsentrasi amonium dalam media selama masa inkubasi. Urea konvensional memberikan paparan konsentrasi tinggi di awal, sedangkan urea-zeolit 25 °C memberikan paparan lebih rendah tetapi stabil. Dengan demikian, urea-zeolit 25 °C menunjukkan karakter pelepasan yang lebih merata, sedangkan urea konvensional menunjukkan karakter pelepasan cepat.

Dalam penelitian ini, penurunan konsentrasi amonium pada urea konvensional setelah hari ke-4 dapat menunjukkan bahwa fraksi amonium yang tersedia di media berkurang setelah fase pelepasan awal. Pada media air, amonium dapat tetap berada sebagai , berubah sebagian menjadi tergantung pH, atau dalam kondisi tertentu mengalami transformasi biologis menjadi nitrit dan nitrat jika terdapat aktivitas mikroorganisme.

Secara keseluruhan, urea konvensional menunjukkan pola pelepasan cepat dengan puncak konsentrasi tertinggi pada hari ke-4, kemudian menurun tajam sampai hari ke-20. Urea-zeolit 70°C menunjukkan pelepasan awal sedang, lebih rendah daripada urea konvensional tetapi lebih tinggi daripada urea-zeolit 25°C. Sementara itu, urea-zeolit 25°C menunjukkan pola pelepasan paling stabil, dengan konsentrasi amonium yang relatif bertahan sampai akhir inkubasi. Berdasarkan

hasil ini, formulasi urea–zeolit 25°C dapat dinilai sebagai formulasi yang paling efektif dalam memperlambat pelepasan amonium pada media inkubasi air.

Dengan demikian, hasil analisis spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa impregnasi urea ke dalam zeolit aktivasi HCl dapat memperbaiki pola pelepasan amonium dibandingkan urea non-impregnasi. Perlakuan suhu pelarut juga berpengaruh terhadap pola pelepasan. Penggunaan air suhu ruang 25°C menghasilkan pelepasan yang lebih stabil dan lebih lambat, sedangkan penggunaan air panas 70°C menghasilkan pelepasan awal yang lebih tinggi. Temuan ini menunjukkan bahwa suhu pada proses impregnasi tidak hanya memengaruhi kelarutan urea, tetapi juga kemungkinan distribusi urea dalam matriks zeolit dan granul. Oleh karena itu, untuk tujuan formulasi pupuk lepas lambat, perlakuan impregnasi pada suhu ruang 25°C lebih disarankan berdasarkan pola pelepasan amonium yang diperoleh.



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian mengenai studi potensi zeolit alam asal Kecamatan Cipatujah, Tasikmalaya sebagai formulasi pupuk lepas lambat, diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Zeolit alam asal Kecamatan Cipatujah, Tasikmalaya mengalami perubahan karakteristik setelah aktivasi menggunakan HCl, NaOH, dan NaCl. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa struktur kristal utama zeolit tetap terjaga, ditandai dengan pola difraksi pada daerah 2θ sekitar $9-10^\circ$, 13° , 22° , dan $25-30^\circ$. Zeolit yang digunakan didominasi oleh fase klinoptilolit dengan kemungkinan adanya kuarsa sebagai fase minor. Perhitungan ukuran kristalit menunjukkan bahwa aktivasi HCl menghasilkan ukuran kristalit terkecil, yaitu sekitar 17,07 nm, sehingga menunjukkan pengaruh paling signifikan terhadap perubahan karakteristik kristal zeolit. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan bahwa zeolit alam asal Kecamatan Cipatujah, Tasikmalaya memiliki gugus fungsi khas zeolit berupa O–H, H–O–H, dan Si–O–T yang ditunjukkan oleh pita serapan pada daerah sekitar $3413-3625\text{ cm}^{-1}$, $1633-1638\text{ cm}^{-1}$, $1045-1049\text{ cm}^{-1}$, dan $794-795\text{ cm}^{-1}$. Setelah aktivasi menggunakan HCl, NaOH, dan NaCl terjadi perubahan posisi beberapa pita serapan, terutama pada gugus O–H, namun karakteristik utama struktur aluminosilikat zeolit tetap dipertahankan.
2. Aktivasi kimia menggunakan HCl, NaOH, dan NaCl meningkatkan kapasitas tukar kation (KTK) zeolit alam dibandingkan zeolit sebelum aktivasi yang memiliki nilai KTK sebesar 70 meq/100 g. Nilai KTK tertinggi diperoleh pada zeolit aktivasi HCl, yaitu sebesar 204 meq/100 g, lebih tinggi dibandingkan aktivasi NaOH dan NaCl yang masing-masing mencapai 197 meq/100 g. Hasil ini menunjukkan bahwa aktivasi HCl merupakan perlakuan paling efektif dalam meningkatkan kapasitas tukar kation, sehingga lebih baik sebagai bahan pembawa amonium pada formulasi pupuk urea-zeolit.
3. Formulasi pupuk urea-zeolit menghasilkan pelepasan amonium yang lebih lambat dan stabil dibandingkan urea konvensional. Urea non-impregnasi menunjukkan

pelepasan amonium yang tinggi pada awal inkubasi kemudian menurun tajam, sedangkan formulasi urea-zeolit mempertahankan pelepasan amonium secara bertahap selama masa inkubasi. Di antara seluruh perlakuan, formulasi urea-zeolit dengan pelarut bersuhu 25 °C merupakan yang paling efektif dalam menghasilkan pola pelepasan amonium yang stabil, sehingga sangat baik sebagai pupuk nitrogen lepas lambat.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, saran yang dapat diberikan adalah sebagai berikut:

1. Penelitian selanjutnya perlu melakukan analisis komposisi kimia menggunakan XRF atau SEM-EDS untuk memastikan rasio Si/Al, sehingga identifikasi antara klinoptilolit dan heulandit dapat dilakukan secara lebih pasti.
2. Pengujian pelepasan nitrogen sebaiknya tidak hanya dilakukan terhadap amonium, tetapi juga terhadap nitrat, nitrit, dan nitrogen total agar perubahan bentuk nitrogen selama inkubasi dapat dijelaskan lebih menyeluruh.
3. Uji aplikasi pada media tanah dan tanaman perlu dilakukan untuk mengetahui efektivitas pupuk urea-zeolit dalam kondisi yang lebih mendekati lapangan, terutama terhadap efisiensi pemupukan, pertumbuhan tanaman, dan potensi penurunan kehilangan nitrogen.