

PUPUK MULTINUTRIENT BERBASIS SILIKA DARI LIMBAH GEOTHERMAL SLUDGE DENGAN PROSES ASIDIFIKASI

Bambang Wahyudi, Srie Muljani *)

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Jawa Timur
sriemuljani.tk@upnjatim.ac.id

Abstrak

Sintesis pupuk multinutrien berbasis silika telah berhasil dilakukan. Pupuk multinutrien adalah pupuk yang mengandung lebih dari satu nutrient yang dibutuhkan tanaman seperti kalium, nitrogen dan fosfor. Pembuatan gel Si-K-N dan Si-K-P dilakukan dengan pengasaman larutan kalium silikat menggunakan asam nitrat dan asam fosfat pada rentang pH 5,6,7,8 dan 9. Ekstraksi silika dari geothermal sludge dilakukan menggunakan larutan kalium hidroksida (KOH) untuk mendapatkan larutan kalium silikat (K_2SiO_3). Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk yang sesuai dengan standar pupuk adalah pupuk K-Si-N pada pH 5 dengan konsentrasi 33,4% K dan Si 18,01. %. Elemen N tidak sesuai dengan standar karena konsentrasi hanya 6,55%. K-Si-P Pupuk yang memenuhi standar pada pH 5 dengan konsentrasi K 27,5% dan Si 13,61%. Elemen P tidak sesuai dengan standar yaitu 20,41%. Spektra IR menunjukkan bahwa produk mengandung kelompok silanol (Si-OH), siloxane (Si-O-Si), kelompok senyawa nitrogen, dan senyawa fosfat.

Kata kunci : asidifikasi; fertilizer; geothermal sludge; multinutrien, silika

SILICA-BASED MULTINUTRIENT FERTILIZER FROM GEOTHERMAL SLUDGE USING ACIDIFICATION PROCESS

Abstract

Synthesis of silica-based multinutrient fertilizers has been successfully carried out. Multinutrient fertilizers are fertilizers that contain more than one nutrient needed by plants, such as Potassium (K), Phosphorus (P) and Nitrogen (N). Preparation of Si-K-N and Si-K-P gels was carried out by acidification in potassium silica solutions using nitric acid and phosphoric acid in the pH range of 5,6,7,8 and 9. Silica extraction from geothermal sludge was carried out using KOH to produced a potassium silicate solution. (K_2SiO_3). The result showed that the acidification at pH 7 is relatively faster than pH <7 or pH > 7. The composition of the elements in accordance with fertilizer standards is K-Si-N fertilizer at pH 5 with concentrations of 33.4% K and Si 18.01%. Element N is not in accordance with the standard because the concentration is only 6.55%. K-Si-P Fertilizers that comply with the standard at pH 5 with a K concentration of 27.5% and Si of 13.61%. The P element is not in accordance with the standard that is 20.41%. IR spectra shows that fertilizer products contain silanol (Si-OH) groups, siloxane (Si-O-Si), nitrogen compound groups, and phosphate compounds.

Key Words: acidification; fertilizer; geothermal sludge; multinutrient, silica

PENDAHULUAN

Ketersediaan pupuk Nasional mengalami penurunan, hal ini disebabkan keterbatasan ketersediaan bahan baku dalam produksi pupuk sehingga dibutuhkan pengembangan produksi pupuk melalui pengembangan bahan baku alternatif. Salah satu bahan baku alternatif yang dapat dikembangkan sebagai pupuk adalah *geothermal sludge* yang mengandung silika sebesar 92,7%. Berdasarkan kebutuhan ion

silika yang cukup besar dan pentingnya ion silika bagi tanaman, maka perlu dikembangkan produk berbasis silika yang memuat beberapa komponen yang sesuai dengan kebutuhan tanaman. Untuk itu dicoba mengolah silika dari limbah PLTPB (*geothermal sludge*) dengan proses asidifikasi menggunakan berbagai jenis asam. Proses polimerisasi ini telah dikembangkan untuk mendapatkan silika mesopori (Muljani, 2014). Menggunakan metode yang hampir sama diharapkan akan diperoleh gel silika (Si) yang

mengandung lebih dari satu unsur makro pupuk yaitu N, P dan K (Husnain, 2016).

Bila dilakukan proses polimerisasi menggunakan asam dalam pembentukan gel, maka akan dapat dihasilkan produk dengan karakteristik yang beragam terkait pH dan komposisi unsur dalam produk. Hal ini sangat menguntungkan khususnya untuk pembuatan pupuk, karena kebutuhan pasar terhadap unsur-unsur yang diperlukan dan kondisi keasaman cukup beragam. Dalam penelitian ini digunakan asam-asam yang berfungsi untuk membentuk gel sekaligus untuk memenuhi kebutuhan pupuk misalnya asam fosfat (H_3PO_4) untuk unsur fosfor (P), dan asam nitrat (HNO_3) untuk unsur nitrogen (N), sementara unsur kalium (K) dan silika (Si) sudah terkandung dalam larutan kalium silika (K_2SiO_3) hasil ekstraksi.

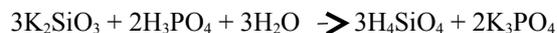
Proses asidifikasi bertujuan untuk membentuk polimer dari monomer silikat yang akhirnya membentuk agregat/gel (Iler, 1979). Pembentukan gel terjadi karena atom oksigen dari asam silikat akan menyerang atom silikon dari asam silikat yang lain. Asam silikat bebas dengan cepat akan mengalami polimerisasi dengan asam silikat bebas lain akan membentuk dimer, trimer, dan akhirnya membentuk polimer asam silikat (Solikha, 2010).

Ketika larutan kalium silika diasamkan menggunakan larutan asam nitrat atau asam fosfat, maka akan menghasilkan reaksi sebagai berikut.

Reaksi kimia kalium silika dengan asam nitrat:



Reaksi kimia kalium silika dengan asam fosfat:



Proses polimerisasi larutan kalium silika dengan penambahan asam membutuhkan waktu polimerisasi (aging) tertentu agar polimerisasi berjalan sempurna. Pematangan polimerisasi dilakukan dengan membiarkan polimerisasi dalam beberapa waktu atau hari. Batas waktu aging adalah ketika silika (sol) sudah sepenuhnya membentuk jaringan gel yang lebih kaku dan kuat (Budiharti, 2015).

METODE PENELITIAN

Untuk mengambil silika dari *geothermal sludge*, maka dilakukan ekstraksi dengan cara mereaksikan 50 gr *geothermal sludge* dengan 500 ml larutan KOH 2N pada suhu $100^\circ C$ selama 60 menit. Larutan kalium silika yang diperoleh dari hasil ekstraksi kemudian diencerkan dengan penambahan air demineralisasi hingga lima kali sebanyak 100 ml.

Larutan kalium silika yang telah diencerkan kemudian diasamkan (asidifikasi) menggunakan asam nitrat 1N untuk menghasilkan gel K-Si-N, dan menggunakan asam fosfat 1N untuk menghasilkan gel K-Si-P dengan variasi derajat keasaman (pH) yaitu 5, 6, 7, 8 dan 9. Penambahan asam dihentikan hingga mencapai pH yang diinginkan. Proses asidifikasi

membutuhkan waktu polimerisasi (aging) tertentu agar polimerisasi berjalan sempurna.

Gel yang terbentuk dalam proses polimerisasi selanjutnya dikeringkan menggunakan oven dengan suhu $100^\circ C$. Gel yang telah mengalami proses pengeringan akan memadat dengan ukuran yang tidak seragam sehingga dibutuhkan proses pengecilan ukuran, pengecilan ukuran dilakukan dengan cara ditumbuk kemudian diayak dengan screen 100 mesh.

Untuk mengetahui komposisi unsur dalam produk Pupuk multinutrient maka dilakukan analisa EDAX, dan untuk mengetahui karakteristik produk yang dihasilkan maka menggunakan analisa XRD untuk uji kristalin serta FTIR untuk uji siloksan.

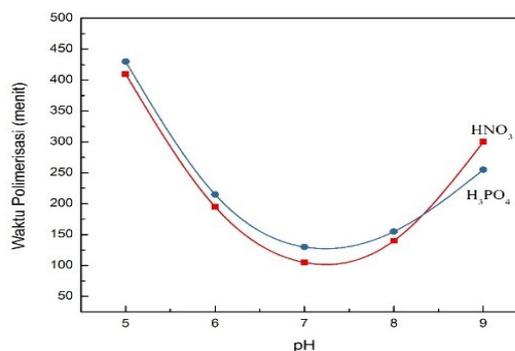
HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan

Larutan kalium silika hasil ekstraksi memiliki pH 13.5 dengan konsentrasi K_2O 8.3% dan SiO_2 7.21%, dengan modulus 1.36.

Prosedur

Setelah larutan kalium silika tersebut diencerkan, konsentrasi K_2O menjadi 1.8% dan SiO_2 0.7%, dengan modulus 0.608 dan pH 12.8. Penambahan larutan asam pada larutan kalium silika menyebabkan silika mulai terpolimerisasi pada pH tertentu sehingga akan membentuk silika gel. Variasi pH berpengaruh terhadap waktu polimerisasi.



Gambar 1. Pengaruh derajat keasaman (pH) terhadap waktu polimerisasi

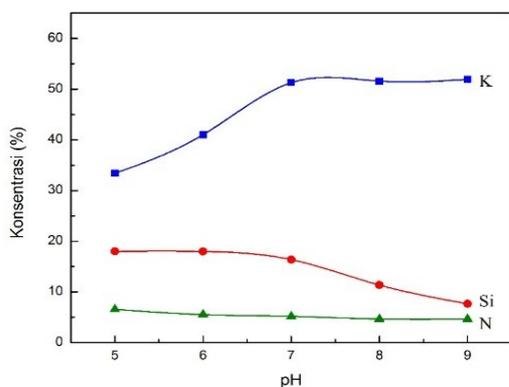
Berdasarkan data hasil penelitian yang tercantum pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada pH 7 pembentukan gel relatif lebih cepat dibanding pada pH <7 atau pH > 7. Laju maksimum polimerisasi terjadi pada pH 7 (netral) yang disebabkan minimumnya kestabilan. Kestabilan disini berarti kemungkinan terjadinya endapan larutan asam silika lewat jenuh (Andhika, 2008). Reaksi tercepat berlangsung apabila gugus OH^- dan H^+ (proton) sama. Pada pH netral akan terbentuk garam yang lebih banyak yang mengakibatkan akan terbentuk gel lebih cepat.

Pupuk Multinutrient K-Si-N

Larutan kalium silika (K_2SiO_3) diasamkan menggunakan asam nitrat untuk menghasilkan gel K-Si-N dengan variasi derajat keasaman (pH). Variasi pH berpengaruh terhadap komposisi unsur dalam produk.

Tabel 1. Hasil XRF komposisi K, Si dan N dalam produk

Ph	Konsentrasi (%W)		
	Kalium (K)	Silika (Si)	Nitrogen (N)
5	33.40	18.01	6.55
6	41.01	17.99	5.52
7	51.27	16.37	5.16
8	51.60	11.35	4.65
9	51.94	7.66	4.63



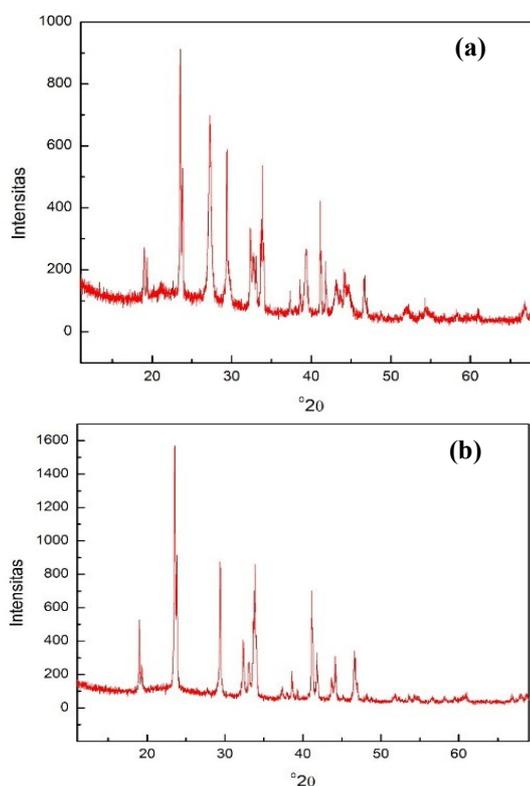
Gambar 2. Pengaruh pH terhadap komposisi unsur pada pupuk K-Si-N

Gambar 2. berkorelasi dengan Tabel 1. menunjukkan pengaruh pH terhadap komposisi semakin rendah pH pada proses asidifikasi maka akan semakin banyak larutan asam nitrat yang ditambahkan, hal ini menyebabkan konsentrasi larutan asam semakin besar sehingga konsentrasi N pada pupuk K-Si-N semakin besar. Selain itu semakin rendah pH maka konsentrasi silika semakin besar, hal ini disebabkan karena kalium dapat larut dalam asam sedangkan silika sulit larut dalam asam. Untuk membentuk garam, besarnya konsentrasi nitrogen akan mengakibatkan kalium yang berikatan dengan nitrogen meningkat. Sehingga konsentrasi kalium yang berikatan dengan silika akan semakin sedikit. Hal tersebut membuat silika menjadi lebih murni. Peningkatan konsentrasi silika diakibatkan karena penurunan konsentrasi kalium.

Berdasarkan gambar 2 dapat diketahui bahwa komposisi pupuk K-Si-N yang dihasilkan dapat diatur sesuai kebutuhan dengan mengatur pH pada proses polimerisasi larutan kalium silika. Komposisi terbaik diperoleh pada pH 5 karena konsentrasi unsur Si dan K memenuhi standar hara yang dibutuhkan tanaman

jenis *gramenae* yaitu Si sebesar 18.01% dan K sebesar 33.4 %, namun konsentrasi N belum memenuhi standar karena hanya sebesar 6.55%, dimana standar untuk unsur N 10.68-17.09%. Hal ini dikarenakan untuk mencapai pH 5 hanya membutuhkan sedikit larutan asam nitrat sehingga konsentrasi N dalam pupuk hanya sedikit.

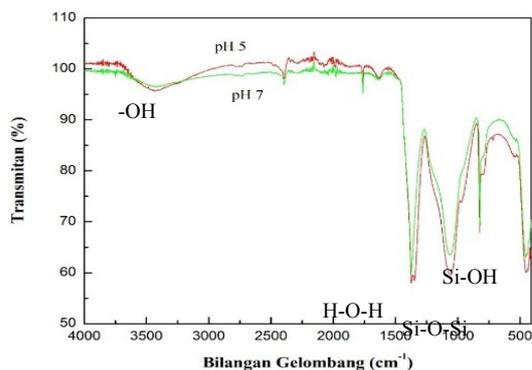
Analisis struktur kristal pada produk yang dihasilkan dapat dilihat dengan analisa XRD.



Gambar 3. Pola difraksi produk pupuk K-Si-N (a) pH 5, (b) pH 7

Gambar 3 menunjukkan difraksi X-Ray untuk produk pupuk K-Si-N yang dihasilkan dari asidifikasi menggunakan asam nitrat pada pH 5 (a) dan pH 7 (b). Pada keduanya nampak puncak landai (tidak tajam) antara sudut 15° hingga $22^\circ 2\theta$ yang menggambarkan fasa amorf (Muljani, 2014). Peak (puncak) lain menunjukkan produk pupuk K-Si-N yang dihasilkan mengandung kristal-kristal garam. Semakin rendah pH maka garam yang nitrat yang terbentuk semakin banyak, hal ini dibuktikan dengan bertambahnya jumlah peak.

Analisa menggunakan Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR) bertujuan untuk mengetahui adanya gugus silanol (Si-OH), siloksan (Si-O-Si), dan gugus-gugus lain. Hasil analisa FTIR pupuk K-Si-N dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Spectra FTIR produk pupuk K-Si-N yang dihasilkan pada pH 5 dan pH 7

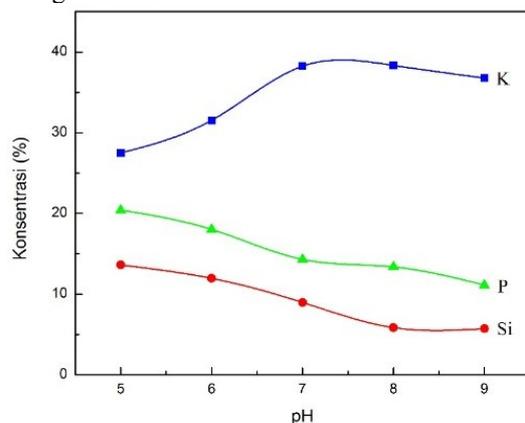
Spectrum inframerah menunjukkan serapan melebar di daerah 3437.87cm^{-1} (pH 5) dan 3428.9cm^{-1} (pH 7) dengan adanya vibrasi rentangan gugus -OH dari Si-OH. Gugus -OH dipertegas dengan adanya puncak pada bilangan gelombang 1636.95cm^{-1} (pH 5) dan 1636.89cm^{-1} (pH 7) yang menunjukkan vibrasi bengkokan -OH dari Si-OH. Pita serapan 1053.8cm^{-1} (pH 5) dan 1062.23cm^{-1} (pH 7) menunjukkan adanya vibrasi regangan Si-O dari Si-O-Si. Getaran vibrasi ulur Si-O pada grup silanol Si-OH muncul pada frekuensi 824.1cm^{-1} (pH 5) dan 823.74cm^{-1} (pH 7). Pita serapan lain pada 451.22cm^{-1} (pH 5); 455.38cm^{-1} (pH 7) menunjukkan vibrasi bengkokan dari Si-O-Si.

Pada pH 5 vibrasi lebih kuat dibandingkan dengan pH 7 baik pada serapan -OH, Si-O maupun Si-O-Si. Perubahan pH tidak terlalu signifikan terhadap perubahan gugus fungsi.

Pupuk Multinutrient K-Si-P

Larutan kalium silika (K_2SiO_3) diasamkan menggunakan asam fosfat (H_3PO_4) untuk menghasilkan gel K-Si-P dengan variasi derajat keasaman (pH). Variasi pH berpengaruh terhadap komposisi unsur dalam produk.

Berdasarkan data diatas maka diperoleh grafik sebagai berikut:



Gambar 5. Pengaruh pH terhadap komposisi unsur pada pupuk K-Si-P

Berdasarkan data hasil penelitian yang tercantum pada Gambar 5 semakin rendah pH pada proses asidifikasi maka akan semakin banyak larutan asam fosfat yang ditambahkan, hal ini menyebabkan konsentrasi larutan asam semakin besar sehingga konsentrasi P pada pupuk K-Si-P semakin besar. Selain itu semakin rendah pH maka konsentrasi silika semakin besar, hal ini disebabkan karena kalium dapat larut dalam asam sedangkan silika sulit larut dalam asam. Untuk membentuk garam, besarnya konsentrasi fosfat akan mengakibatkan kalium yang berikatan dengan fosfat meningkat. Sehingga konsentrasi kalium yang berikatan dengan silika akan semakin sedikit. Hal tersebut membuat silika menjadi lebih murni. Peningkatan konsentrasi silika diakibatkan karena penurunan konsentrasi kalium.

Berdasarkan Gambar 5 dapat diketahui bahwa komposisi pupuk K-Si-P yang dihasilkan dapat diatur sesuai kebutuhan dengan mengatur pH pada proses polimerisasi larutan kalium silika. Komposisi terbaik diperoleh pada pH 5 karena konsentrasi unsur Si dan K memenuhi standar hara yang dibutuhkan tanaman jenis *gramenae* yaitu Si sebesar 13.61% dan K sebesar 27.5 %, namun konsentrasi P belum memenuhi standar karena sebesar 20.41%, dimana standar untuk unsur P 2.85-3.56%. Hal ini dikarenakan untuk mencapai pH 5 membutuhkan banyak larutan asam fosfat sehingga konsentrasi P dalam pupuk semakin besar.

Dari Gambar 2. dan Gambar 5. terlihat bahwa konsentrasi unsur fosfor (P) pada pupuk K-Si-P lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi unsur nitrogen (N) pada pupuk K-Si-N. Hal ini disebabkan karena asam fosfat merupakan asam lemah dengan pH 3 sedangkan asam nitrat merupakan asam kuat yang memiliki pH 1, sehingga untuk mencapai pH yang diinginkan pada proses asidifikasi (pengasaman) membutuhkan asam fosfat yang lebih banyak jika dibandingkan dengan asam nitrat. Kesamaan keduanya adalah semakin rendah pH maka akan semakin besar konsentrasi unsur, baik fosfor (P) maupun nitrogen (N).

Tabel 2. Hasil XRF komposisi K, Si dan P dalam produk.

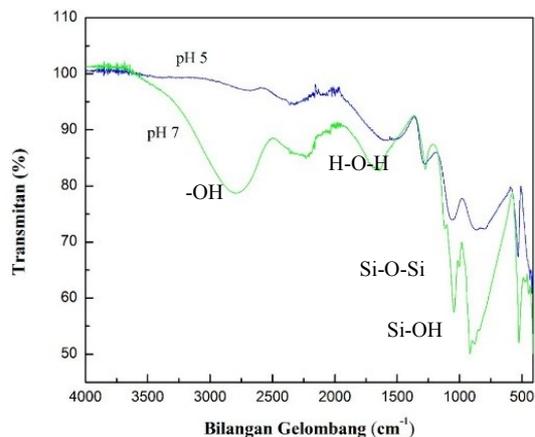
pH	Konsentrasi (%W)		
	Kalium (K)	Silika (Si)	Fosfor (P)
5	27.50	13.61	20.41
6	31.54	11.96	18.02
7	38.25	8.97	14.30
8	38.34	5.84	13.37
9	36.77	5.72	11.12

Gambar 6. Pola difraksi produk pupuk K-Si-P (a) pH 5 , (b) pH 7

Analisis struktur kristal pada produk yang dihasilkan dapat dilihat dengan analisa XRD. Gambar 6 menunjukkan pola difraksi X-Ray untuk produk

pupuk K-Si-P yang dihasilkan dari asidifikasi menggunakan H_3PO_4 pada pH 5 (a) dan pH 7 (b). Pada keduanya nampak puncak landai antara sudut 15° hingga $22^\circ 2\theta$ yang menggambarkan fasa amorf (Muljani, 2014). Peak lain menunjukkan produk K-Si-N yang dihasilkan mengandung kristal-kristal garam. Pada pH yang rendah jumlah peak pada pupuk K-Si-P sedikit namun intensitasnya meningkat.

Hasil analisa FTIR pupuk K-Si-N dapat dilihat pada gambar 7.



Gambar 7. Spectra FTIR produk pupuk K-Si-P yang dihasilkan pada pH 5 dan pH 7

Spectrum inframerah menunjukkan adanya puncak pada bilangan gelombang 1574.03 cm^{-1} (pH 5) dan 1644.68 cm^{-1} (pH 7) yang menunjukkan vibrasi bengkokan -OH dari Si-OH. Pita serapan 1061.92 cm^{-1} (pH 5) dan 1044.45 cm^{-1} (pH 7) menunjukkan adanya vibrasi regangan Si-O dari Si-O-Si. Getaran vibrasi ulur Si-O pada grup silanol Si-OH muncul pada frekuensi 867.55 cm^{-1} (pH 5) dan 915.86 cm^{-1} (pH 7). Pita serapan lain pada 435.53 cm^{-1} (pH 5) dan 407.40 cm^{-1} (pH 7) menunjukkan vibrasi bengkokan dari Si-O-Si. Pada bilangan gelombang 530.26 cm^{-1} (pH 5) dan 523.57 cm^{-1} (pH 7) menunjukkan adanya potassium phosphate (kalium fosfat). Pada pH 5 vibrasi -OH sangat lemah sehingga tidak nampak adanya puncak, berbeda dengan pH 7 yang menunjukkan adanya vibrasi -OH pada bilangan gelombang 2794.68 cm^{-1} . Pada pH 5 vibrasi lebih lemah dibandingkan pada pH 7 baik itu serapan -OH, Si-O maupun Si-O-Si.

SIMPULAN

Pupuk Multinutrient K-Si-N yang terbaik adalah pada pH 5 dimana konsentrasi kalium dan silika memenuhi standar, namun konsentrasi nitrogen belum memenuhi standar. Pupuk Multinutrient K-Si-P yang terbaik adalah pada pH 5 dimana konsentrasi kalium dan silika memenuhi standar, namun konsentrasi fosfor belum memenuhi standar. Pada pH 7 pembentukan gel relatif lebih cepat dibanding pada $pH < 7$ atau $pH > 7$. Semakin tinggi pH pengasaman maka konsentrasi kalium semakin besar sedangkan konsentrasi silika, nitrogen dan fosfor semakin kecil

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan pada PT Geodipa Energi yang telah menyediakan geothermal sludge sebagai bahan baku penelitian. Terimakasih banyak juga pada Reno Sanada dan Raininta Juliantika yang telah membantu dalam pelaksanaan eksperimen di laboratorium Material.

DAFTAR PUSTAKA

- Budiharti, G., Arifin, Z. 2015. *Sintesis Nanopartikel Silika Menggunakan Metode Sol-Gel*. Jurnal Inovasi Fisika Indonesia Vol. 04 No. 03 Tahun 2015, hal 22-25.
- Husnain, S dan Adamy, I. 2016. *Pengelolaan Hara Silika pada Tanah Pertanian di Indonesia*. Bogor: Balai Penelitian Tanah.
- Iler, R. K. 1979. *The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. New York: John Wiley and Sons.
- Muljani, S., Setyawan, H., Wibawa G., Altway, A. 2013. *Pencucian Dua Tahap untuk Presipitasi Silika dari Lumpur Panas Bumi (Geothermal Sludge)*. Jurnal Teknik Kimia, Vol.7, No.2, April 2013
- Muljani, S., Setyawan, H., Wibawa, G., Altway, A. 2014. *A Facile Method For Production Of Mesoporous Silica Gels With High Surface Area From Geothermal Sludge*. Advanced Powder Technology, 25, 1593-1599
- Nuryono dan Narsito. 2005. *Pengaruh Konsentrasi Asam terhadap Karakter Silika Gel Hasil Sintetis dari Natrium Silikat*. Indo. J. Chem., 2005, 5 (1), 23-30

- Okutani, Takeshi. 2009. *Utilization of silica in rice hull as raw materials for silicon semiconductors*. Journal of Metals, Materials and Minerals Vol.19(2), 51-59.
- Solikha, Ismiati dkk. 2010. *Sintesis Dan Karakterisasi Silika Gel Dari Limbah Abu Sekam Padi (Oryza Sativa) Dengan Variasi Konsentrasi Pengasaman*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta