

**PREPARASI DAN KARAKTERISASI KITOSAN TERTAUT SILANG GLUTARALDEHIDA
SEBAGAI MATRIK PUPUK UREA**

**Retno Sulisty Dhamar Lestari¹, Jayanudin^{1,2,3*}, Dandi Irawanto², Rozak², Reyonaldo
Langgeng Adi Wardana¹, Fakhri Muhammad¹**

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jenderal Sudirman km.3 Cilegon-Indonesia

²Magister Teknik Kimia, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Raya Jakarta Km 4 Serang-Indonesia

³PUI-PT Ketahanan Pangan, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Raya Jakarta Km 4 Serang-Indonesia

*Email: jayanudin@untirta.ac.id

Abstrak

Mikrokapsul pupuk urea merupakan salah satu inovasi untuk meningkatkan efisiensi penggunaan nutrisi oleh tanaman dan mengurangi kerusakan lingkungan. Tujuan penelitian ini adalah menentukan karakterisasi mikrokapsul pupuk urea dan uji pelepasan urea dari mikrokapsul. Metode mikroenkapsulasi yang digunakan yaitu taut silang emulsi dengan kitosan sebagai bahan dinding mikrokapsul dan *glutaraldehyde saturated toluene* (GST) sebagai agen taut silang. Hasil uji SEM menunjukkan mikrokapsul urea terbentuk dengan permukaan kasar dan berbentuk agregat. Hasil difraksi sinar X menunjukkan bahwa mikrokapsul urea dengan konsentrasi larutan glutaraldehida 10% memiliki sifat kristalin lebih tinggi dibandingkan larutan glutaraldehida 5%. Hasil analisa *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) menunjukkan terjadi peningkatan titik lebur pada mikrokapsul urea dengan penambahan larutan glutaraldehida 10%. Uji pelepasan menunjukkan bahwa kumulatif *release* tertinggi didapat pada larutan kitosan 2% sebesar 39,43% dan larutan glutaraldehida 3% sebesar 34,79%.

Kata Kunci: Glutaraldehida, Kitosan, Mikrokapsul, Pupuk Urea

Abstract

Urea fertilizer microcapsules are one of the innovations to increase nutrient use efficiency by plants and to reduce environmental damage. This research aimed to determine the characterization and analyze the release of urea from microcapsules. Encapsulation method using crosslink emulsion chitosan as wall material and glutaraldehyde saturated toluene (GST) as a crosslinking agent. The SEM result shows that the morphology of urea microcapsules formed covered with aggregate. X-ray diffraction shows that urea microcapsules with 10% glutaraldehyde solution have higher crystallinity than 5% glutaraldehyde solution. DSC analysis shows the increase of melting point urea microcapsules with an addition of 10% glutaraldehyde solution. Release test shows that the highest cumulative release obtained 39,43% at 2% chitosan solution and 34,79% at 3% glutaraldehyde solution.

Keywords: Chitosan, Glutaraldehyde, Microcapsules, Urea fertilizer

1. PENDAHULUAN

Pertumbuhan populasi manusia di Indonesia secara langsung mempengaruhi permintaan makanan. Hal ini tentu saja menjadi tantangan pada sektor pertanian untuk menghasilkan produksi yang efisien dan berkelanjutan. Kontributor utama untuk meningkatkan produktivitas pertanian adalah peran pupuk dan urea sebagai sumber nitrogen. Nitrogen merupakan nutrisi tanaman yang paling banyak diterapkan (Zhou, et al., 2018). Konsumsi pupuk untuk pertanian di Indonesia terus meningkat, data konsumsi urea dilaporkan 6,265 juta ton pada 2018 dan terjadi peningkatan dari jumlah sebelumnya 5,97 juta ton untuk 2017 (<https://www.ceicdata.com/en/indonesia/urea-consumption>).

Pupuk konvensional memiliki *nutrients use efficiency* (NUE) yang rendah, kemampuan tanaman untuk mendapatkan nutrisi, mengangkutnya di akar, dan memindahkan bagian tanaman lainnya. Rendahnya NUE menyebabkan kadar pupuk dalam lingkungan yang tidak terserap tanaman akan melimpah dan dapat menyebabkan kerusakan lingkungan. Salah satu pupuk konvensional yang banyak digunakan untuk meningkatkan produksi panen adalah pupuk urea sebagai sumber nitrogen.

Nitrogen merupakan nutrisi terpenting untuk pertumbuhan tanaman. Sumber nitrogen diperoleh dari pupuk urea. Peningkatan hasil panen sebagian disebabkan oleh peningkatan penggunaan pupuk urea. Akan tetapi, pupuk urea konvensional yang mudah larut dalam air menyebabkan sumber nitrogen dalam tanah menjadi melimpah, sedangkan efisiensi penyerapan unsur nitrogen oleh tanaman rendah hanya 30-35% (Guo et al., 2018; Tong, et al., 2018). Sisa nitrogen dari urea akan hilang karena pencucian oleh curah hujan, irigasi, dan aliran air

Kadar nitrogen dari urea yang berlebih dapat menyebabkan kerusakan lingkungan seperti eutrikifikasi dan toksisitas air, polusi air tanah, polusi udara, degradasi kualitas tanah, merusak keanekaragaman hayati dan kesehatan manusia, serta mengganggu rantai makanan dalam ekosistem, dan meningkatnya konsentrasi global dari NO (penyebab efek gas rumah kaca) (Guo et al., 2018; Wu and Liu, 2008; Himmah et al., 2018; Chen, et al., 2018; Ni, et al., 2011). Peningkatan efisiensi penyerapan nutrisi oleh tanaman selain dapat mengurangi resiko pencemaran lingkungan juga dapat meningkatkan produksi dan menurunkan biaya produksi (Zhao, et al., 2013).

Teknologi alternatif yang bisa digunakan untuk mengendalikan atau mengatur pelepasan pupuk (nutrisi) yaitu dengan membungkus pupuk dengan polimer alam yang *biodegradable* atau disebut dengan proses enkapsulasi pupuk. Pembentukan mikrokapsul pupuk yang bertujuan untuk mengontrol pelepasan nutrisi merupakan salah satu inovasi efektif untuk mengurangi kerusakan lingkungan dan meningkatkan efisiensi penyerapan nutrisi oleh tanaman.

Mikrokapsul pupuk merupakan suatu proses pelapisan pupuk menggunakan bahan-bahan polimer yang ramah lingkungan sehingga menjadi pupuk yang ramah lingkungan (Chen, et al., 2018). Bahan-bahan alami sebagai penjerap atau pembungkus pupuk (mikrokapsul pupuk) dengan berbagai metode telah banyak dikembangkan seperti kitosan, alginat, pati, selulosa, lignin, biochar, dan *polydopamine* (Chen, et al., 2018). Kitosan merupakan salah satu polimer alam yang paling banyak digunakan sebagai bahan dinding mikrokapsul karena bersifat *biodegradable* dan biokompatibel.

Kitosan sebagai matriks atau pembawa pupuk untuk tujuan *controlled release* atau *slow release* telah banyak dilaporkan, seperti Jayanudin dan Lestari (2019) telah meneliti kitosan yang ditaut silang dengan glutaraldehida untuk matrik pupuk NPK. Metode lain yang sudah dilaporkan adalah metode gelas ionotropik dengan penyalut kitosan-pati, enkapsulasi pupuk urea dengan kitosan-alginat, dan enkapsulasi pupuk NPK dengan *carboxymethyl cellulose* (Perez and Francois, 2016; Olad et al., 2018; Danarto et al., 2017). Pada penelitian ini kitosan mikrosfer berisi pupuk urea dan ditaut silang dengan glutaraldehida. Perubahan konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida dapat mempengaruhi karakterisasi kitosan mikrosfer yang diisi pupuk urea seperti ukuran partikel, perubahan suhu terkait dengan titik leleh, dan identifikasi fasa kristalinitasnya. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan karakterisasi kitosan mikrosfer yang tertaut silang glutaraldehida sebagai matrik untuk pelepasan terkendali (*controlled release*) pupuk urea.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Bahan

Bahan penelitian yang digunakan adalah pupuk urea dari PT Pupuk Sriwidjaja, 25% (v/v) larutan glutaraldehida dari Merck, 96% (v/v) toluen teknis dari CV. Tri Jaya Dinamika, Kitosan (DD = 87,2% dan viskositas 37,10 cps) dari PT Biotech Surindo, minyak nabati dari PT Sarwana Nusantara, asam asetat glasial dari Merck, petroleum eter, dan n-heksan teknis dari CV. Labora.

2.2. Kitosan Mikrosfer Tertaut Silang Glutaraldehida Sebagai Matrik Pupuk Urea

Metode ini mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Jayanudin dan Lestari (2019). 5 gram pupuk urea ditambahkan dalam 50 mL larutan kitosan dengan konsentrasi 2, 3, dan 4% (w/v), dimana kitosan dilarutkan menggunakan asam asetat glasial dengan konsentrasi 1% (v/v). Campuran pupuk urea dengan larutan kitosan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* sampai larut. Pupuk urea yang telah larut dalam larutan kitosan ditambahkan ke dalam larutan glutaraldehida dengan konsentrasi 5, 7, dan 10% (v/v) setetes demi setetes sambil diaduk dengan kecepatan

500 rpm. Campuran terus diaduk selama 2 jam sampai terbentuk kitosan mikrosfer.

Kitosan mikrosfer yang terbentuk disaring, dicuci menggunakan petroleum eter dan heksana, lalu dikeringkan menggunakan oven. Kitosan mikrosfer berisi pupuk urea dikarakterisasi untuk mengetahui ukuran partikel, titik leleh, dan identifikasi kristalinitasnya

2.3. Karakterisasi Kitosan Mikrosfer Berisi Pupuk Urea

Kitosan mikrosfer berisi pupuk urea dianalisis morfologinya menggunakan SEM merk JEOL tipe JSM-6510LA. Mikrokapsul dilapisi platinum. Resolusi *high vacuum* (HV) sebesar 3.0 nm (30 kV), dengan *low vacuum* sebesar 4.0 nm (30 kV), dan akselerasi tegangan berkisar dari 0,5 sampai dengan 30 kV. Analisis ukuran partikel menggunakan mikroskop digital DinoLite dengan mengobservasi 100 buah kitosan mikrosfer kemudian dibuat rata-rata untuk menentukan ukurannya. Sampel kristalinitas kitosan mikrosfer dianalisis menggunakan difraksi sinar-X bubuk (XRD, Shimadzu 7000 Maxima-X). Sampel dianalisis dengan radiasi Cu-K α . Laju pemindaian adalah 2°/menit dari 2 θ dari 2° hingga 90° dengan ukuran langkah 0,02°.

Analisis pelepasan terkendali pupuk urea dalam medium air digunakan untuk menentukan jumlah pupuk urea yang terlepas dari mikrokapsul. Sebanyak 0,2 g direndam dalam 50 mL selama 1, 3, 7, 14, 21, dan 30 hari pada suhu ruang. Untuk analisis jumlah pupuk urea yang lepas dari mikrokapsul menggunakan spektrofotometer UV-Vis tipe Thermo Scientific Genesis 10 uv.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

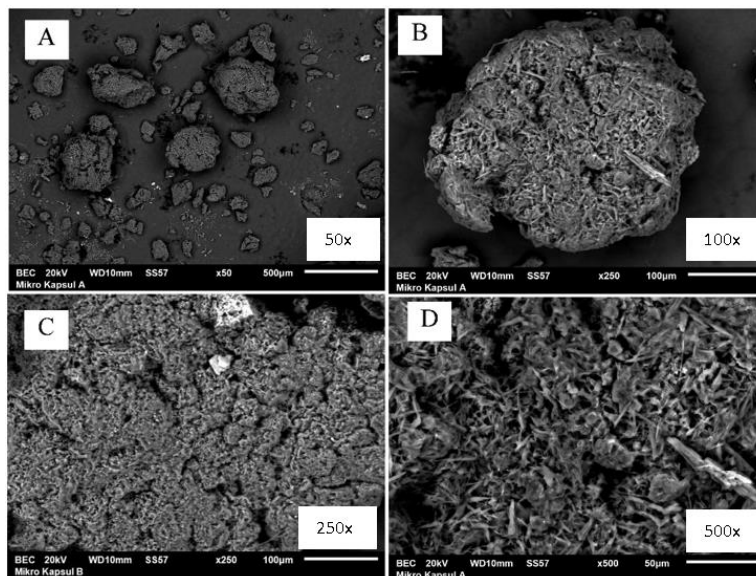
3.1. Karakterisasi Mikrokapsul Pupuk Urea

3.1.1. Scanning electron microscopy (SEM)

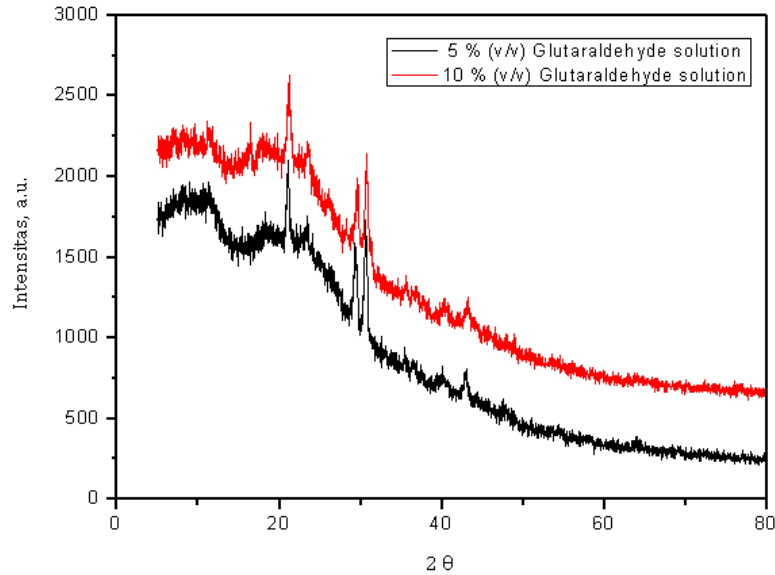
Analisis morfologi pada permukaan partikel mikrokapsul urea dapat dilihat pada Gambar 1. Pada hasil SEM dengan perbesaran 500x terlihat bahwa mikrokapsul urea sudah terbentuk dengan permukaan kasar dan berbentuk agregat. Menurut Jayanudin dan Lestari (2020), agregasi mikrokapsul dengan kitosan termodifikasi ini disebabkan oleh pembuatan mikrokapsul yang tidak diawali dengan pembentukan emulsi.

3.1.2. X-Ray diffraction (XRD)

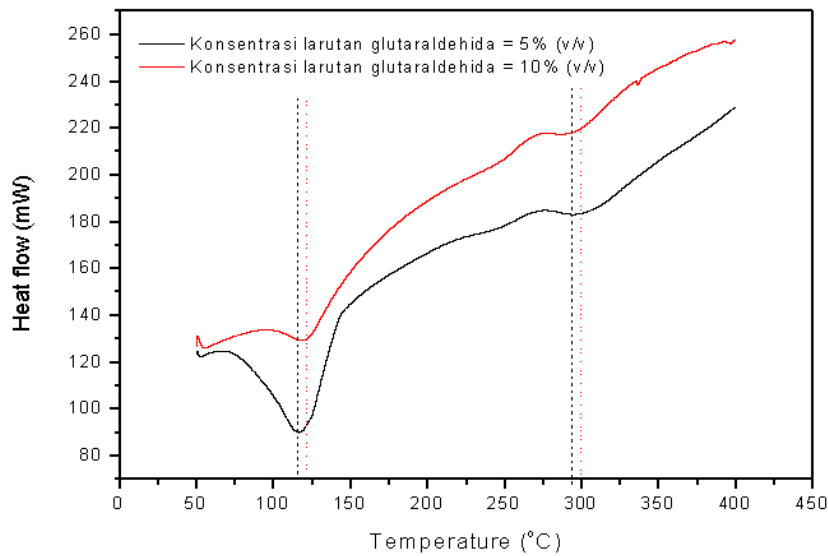
Spektrum difraksi sinar X dapat memberikan informasi tentang struktur kristalin dan amorf dari suatu bahan penyalut dan interaksinya. Menurut Li et al (2013) dan Rahmi et al (2015) profil difraktogram kitosan tertaut silang dengan glutaraldehida memiliki puncak difraksi pada 2 θ = 10-20° yang menunjukkan kitosan mikrosfer bersifat semi kristalin. Tingginya intensitas mempresentasikan kelimpahan energi pada posisi 2 θ ketika ditembak dengan radiasi sinar-X. Hal ini sesuai dengan hasil analisis yang ditampilkan pada Gambar 2 bahwa pada kitosan mikrosfer dengan variasi larutan glutaraldehida 5%, puncak difraksi pada 2 θ = 10°-20° lebih lebar dibandingkan pada variasi larutan glutaraldehida 10% menunjukkan bahwa kitosan mikrosfer pada variasi glutaraldehida 5% lebih amorf atau kurang bersifat kristalin. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya salah satu faktor penentu kristalinitas, yaitu interaksi ikatan hidrogen antar kitosan, karena terbentuk ikatan kovalen antara kitosan dan glutaraldehida membentuk basa Schiff (Ragunadh, et al, 2013).



Gambar 1. Analisis morfologi mikrokapsul pupuk urea dengan perbesaran (A) 50 X, (B) 100x, (C) 250 X, dan (D) 500X



Gambar 2. Perubahan konsentrasi larutan glutaraldehida terhadap kristalinitas kitosan mikrosfer



Gambar 3. Hasil analisis DSC terhadap kitosan mikrosfer yang tertaut silang glutaraldehida pada berbagai konsentrasi

3.1.3. Digital scanning calorimetry (DSC)

Penentuan sifat termal kitosan mikrosfer ditentukan menggunakan alat DSC. Analisis ini digunakan untuk memahami kecenderungan bahan jika dipanaskan. Gambar 3 menunjukkan bahwa titik leleh pertama untuk kitosan mikrosfer yang ditaut silang larutan glutaraldehida 5% = 117°C, dan titik leleh leleh kedua sebesar 297, 48°C. titik leleh pertama untuk kitosan mikrosfer yang ditaut silang dengan larutan glutaraldehida 10% = 121,41°C dan titik leleh kedua sebesar 307, 51°C. Rentang titik leleh untuk kitosan ditaut silang glutaraldehida berada pada suhu 40-240°C. Pada suhu ini terjadi proses dehidrasi atau lepasnya molekul air yang terdapat dalam kitosan-glutaraldehida. Proses dehidrasi ini merupakan proses endoterm yang ditunjukkan oleh munculnya puncak

ke bawah termogram. Pada suhu 240-340°C terjadi proses pemutusan ikatan C-N yang bersifat eksoterm. Hal ini terjadi karena sebagian gugus amina pada kitosan sudah tertaut silang dengan glutaraldehida membentuk imina (basa Schiff). Ikatan C-N pada imina jauh lebih kuat disebabkan karena adanya dorongan elektron dari alkil pada glutaraldehida. Hal ini menyebabkan dekomposisi kitosan-glutaraldehida pada tahap ini dimulai dan diakhiri pada suhu yang lebih tinggi (Fathurrahman, 2017).

3.1.4. Uji release mikrokapsul urea

Uji *release* dilakukan untuk mengetahui kemampuan dari kitosan yang ditaut silang dengan glutaraldehida untuk mengontrol pelepasan pupuk

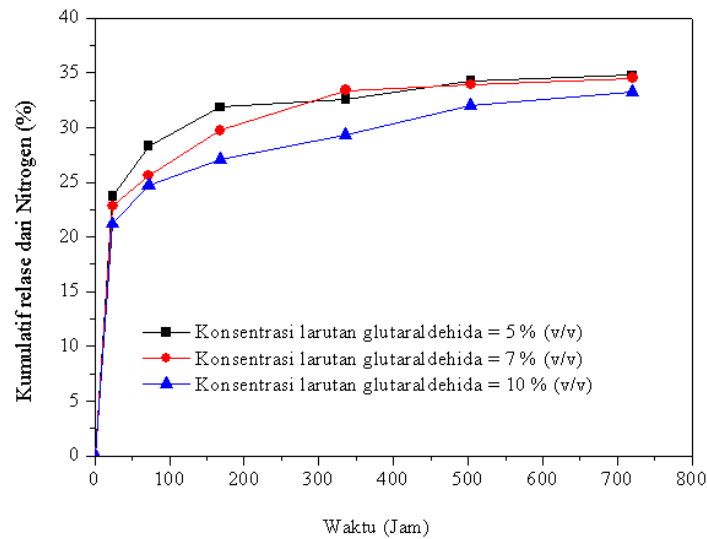
urea secara perlahan dari mikrokapsul. Waktu *release* yang digunakan sampai dengan 30 hari (720 jam).

Perubahan konsentrasi larutan glutaraldehida berpengaruh terhadap persen kumulatif *release* pupuk urea dari mikrokapsul. Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan glutaraldehida, kumulatif *release* pupuk urea menjadi lebih rendah. Kumulatif *release* pupuk urea terendah diperoleh dari 10 % (v/v) konsentrasi larutan glutaraldehida sebesar 33,27% sedangkan kumulatif *release* tertinggi sebesar 34,79% dari konsentrasi larutan glutaraldehida sebesar 3% (v/v).

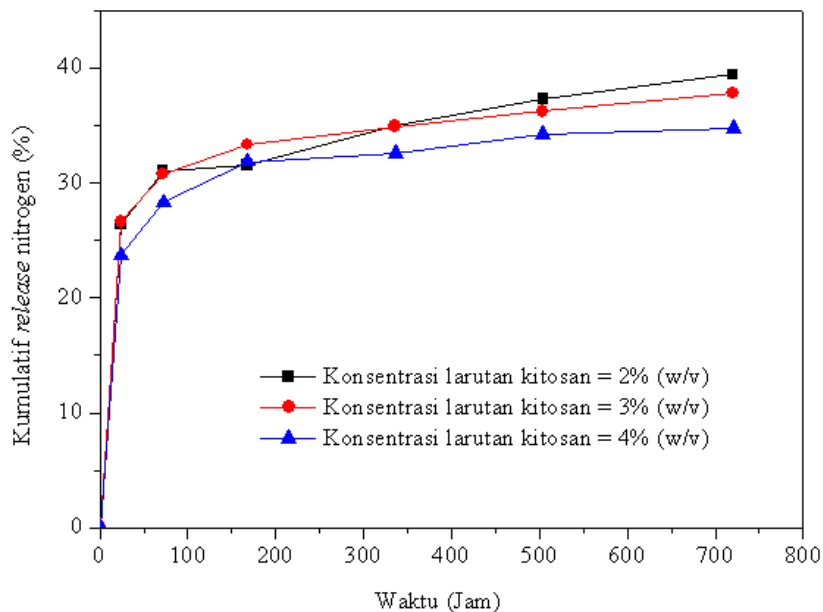
Glutaraldehida sebagai agen taut silang berfungsi mengikat gugus amina dari kitosan. Adanya ikatan tersebut menyebabkan peningkatan viskositas dan

menyebabkan sifat hidrofobik matrik kitosan menjadi meningkat, serta menyebabkan penurunan mobilitas rantai makromolekul (Patel and Patel, 2014; Dinarvand et al., 2005; Jayanudin et al., 2019b). Meningkatnya konsentrasi kitosan mampu meningkatkan interaksi ikatan silang antara glutaraldehida dengan kitosan sehingga dapat meningkatkan pembentukan ikatan silang baru dan membuat dinding mikrokapsul lebih kuat (Jayanudin et al., 2019b).

Perubahan konsentrasi larutan kitosan sebagai penyalut mikrokapsul pupuk urea berpengaruh pada jumlah pupuk urea yang *release*. Gambar 5 menunjukkan bahwa kumulatif *release* semakin besar pada konsentrasi larutan kitosan yang rendah.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi larutan glutaraldehid terhadap kumulatif *release* nitrogen dari kitosan mikrosfer



Gambar 5. Pengaruh konsentrasi larutan kitosan terhadap kumulatif *release* nitrogen dari kitosan mikrosfer

Kumulatif *release* pada konsentrasi larutan kitosan 4% sebesar 34,79% dan pada larutan kitosan 2% sebesar 39,43%.

Peningkatan konsentrasi larutan kitosan membuat viskositasnya semakin meningkat dan membuat dinding mikrokapsul menjadi lebih padat yang memungkinkan pupuk urea yang *release* menjadi lebih rendah (Jayanudin, 2019a; Dini et al., 2003).

4. KESIMPULAN

Mikrokapsul pupuk urea yang terbuat dari larutan kitosan dan ditaut silang dengan larutan glutaraldehida telah berhasil dilakukan. Spektrum difraksi sinar X menunjukkan bahwa mikrokapsul urea dengan dengan konsentrasi larutan glutaraldehida 10% memiliki sifat kristalin yang lebih tinggi dibandingkan larutan glutaraldehida 5%. Analisis termal menggunakan DSC menunjukkan sampel mikrokapsul menunjukkan perubahan fase pada rentang suhu 117–307°C. Hasil perhitungan kumulatif *release* menunjukkan bahwa pada mikrokapsul dengan larutan glutaraldehida 5% menghasilkan kumulatif *release* tertinggi sebesar 34,79%. Dan pada mikrokapsul dengan larutan kitosan 2% menghasilkan kumulatif tertinggi sebesar 39,43%.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih karena penelitian ini didanai dari Penelitian Dasar Unggulan IPTEK (PDUU) melalui pendanaan Research Grant 4 in 1 IsDB Project, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa.

6. DAFTAR PUSTAKA

Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P., & Liu, M. (2018). Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Science of the total environment*, 613, 829-839.

Danarto, Y. C., Nugrahey, A., & Noviani, S. M. (2017). Kinetika Slow Release Pupuk Urea Berlapis Chitosan Termodifikasi. *Ekulilibrium Journal of Chemical Engineering*, 1(2).

Dini, E., Alexandridou, S., & Kiparissides, C. (2003). Synthesis and characterization of cross-linked chitosan microspheres for drug delivery applications. *Journal of microencapsulation*, 20(3), 375-385.

Fathurrahman, M., Sugita, P., & Purwaningsih, H. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Kitosan Bertaut Silang Glutaraldehida Sebagai Adsorben Pemurnian Minyak Akar Wangi. *EduChemia (Jurnal Kimia dan Pendidikan)*, 2(1), 103-118.

Guo, H., White, J. C., Wang, Z., & Xing, B. (2018). Nano-enabled fertilizers to control the release and use efficiency of nutrients. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 6, 77-83.

Himmah, N. I. F., Djajakirana, G., & Darmawan, D. (2018). Nutrient release performance of starch coated NPK fertilizers and their effects on Corn growth. *SAINS TANAH-Journal of Soil Science and Agroclimatology*, 15(2), 104-114.

Jayanudin., Fahrurrozi, M., Wirawan, S.K., and Rochmadi. (2019a). Antioxidant Activity and Controlled Release Analysis of Red Ginger Oleoresin (*Zingiber officinale* var *rubrum*) Encapsulated in Chitosan Cross-Linked by Glutaraldehyde Saturated Toluene. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 12, 100132. doi: 10.1016/j.scp.2019.100132.

Jayanudin., Fahrurrozi, M., Wirawan, S.K., and Rochmadi. (2019b). Mathematical Modeling of The Red Ginger Oleoresin Release from Chitosan-Based Microcapsules Using Emulsion Crosslinking Method. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 22(2), 458-467. doi: 10.1016/j.scp.2019.100132.

Jayanudin dan Lestari, R.S.D., 2020. Enkapsulasi dan Karakterisasi Pelepasan Terkendali Pupuk NPK Menggunakan Kitosan Yang Ditaut Silang Dengan Glutaraldehida. *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia*, 16(1), 110-125

Li, B., Shan, C. L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y. L., Xu, F., ... & Sun, G. C. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. *Marine drugs*, 11(5), 1534-1552.

Ni, B., Liu, M., Lu, S., Xie, L., & Wang, Y. (2011). Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(18), 10169-10175.

Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., & Tabar, A. R. (2018). Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 333-340.

Patel, K. S., & Patel, M. B. (2014). Preparation and evaluation of chitosan microspheres containing nicorandil. *International journal of pharmaceutical investigation*, 4(1), 32.

Perez, J. J., & Francois, N. J. (2016). Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. *Carbohydrate polymers*, 148, 134-142.

Acharyulu, S. R., Gomathi, T., & Sudha, P. N. (2013). Synthesis and characterization of crosslinked chitosan-polystyrene polymer blends. *Der Pharmacia Lettre*, 5(4), 74-83.

Purnaratrie, A. (2015). Comparative adsorption of Fe (III) and Cd (II) ions on glutaraldehyde crosslinked chitosan-coated cristobalite. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(4), 2071.

Tong, X., He, X., Duan, H., Han, L., & Huang, G. (2018). Evaluation of controlled release urea on the dynamics of nitrate, ammonium, and its nitrogen

- release in black soils of northeast China. *International journal of environmental research and public health*, 15(1), 119.
- Wu, L., & Liu, M. (2008). Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 240-247.
- Zhou, T., Wang, Y., Huang, S., & Zhao, Y. (2018). Synthesis composite hydrogels from inorganic-organic hybrids based on leftover rice for environment-friendly controlled-release urea fertilizers. *Science of the Total Environment*, 615, 422-430.