



Enkapsulasi dan Karakterisasi Pelepasan Terkendali Pupuk NPK Menggunakan Kitosan Yang Ditaut Silang Dengan Glutaraldehida

Jayanudin Jayanudin^{a*} dan Retno Sulisty D. Lestari^b

^{a*}Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa Jl. Jenderal Sudirman km.3 Cilegon-Indonesia 42435

^bIndonesian-Center of Excellence for Food Security, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Raya Jakarta Km 4 Pakupatan, Serang-Indonesia 42118

* Corresponding author

E-mail: jayanudin@untirta.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.16.1.34711.110-125

Received 27 Septemeber 2019, Accepted 27 January 2020, Published 01 March 2020

ABSTRAK

Pelepasan terkendali pupuk NPK bertujuan untuk meningkatkan efisiensi penggunaan unsur hara tanaman dan juga untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida terhadap yield dan daya serap mikrokapsul pupuk NPK. Tujuan lain adalah menentukan karakterisasi dan analisis *release* pupuk NPK dari mikrokapsul dan juga menghitung kinetika *release*. Mikrokapsul pupuk NPK dipreparasi dengan mencampurkan pupuk NPK cair ke dalam larutan kitosan, kemudian campuran tersebut diteteskan ke dalam larutan glutaraldehida sambil diaduk. Mikrokapsul pupuk NPK yang terbentuk dicuci menggunakan petroleum eter dilanjutkan dengan heksana dan dikeringkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida menghasilkan peningkatan yield, menurunkan daya serap air, dan menurunkan pupuk NPK yang *release* dari mikrokapsul pupuk NPK. Model kinetika *release* yang sesuai berdasarkan tingginya nilai R^2 adalah model order satu dan model Higuchi didapat dari mikrokapsul pupuk NPK yang dipreparasi dengan 1% (b/v) larutan kitosan dan 5% (v/v) larutan glutaraldehida.

Kata kunci: glutaraldehida, kinetika *release*, kitosan, mikrokapsul, pupuk NPK

ABSTRACT

Encapsulation and Characterization of Controlled Release of NPK Fertilizer Using Glutaraldehyde-Crosslinked Chitosan. Controlled release NPK fertilizer aims to improve the nutrient use efficiency (NUE) of plants and also to reduce environmental pollution. This study aims to determine the effect of the concentration of chitosan and glutaraldehyde solutions on the yield and absorptive ability of NPK fertilizer microcapsules. Another objective was to determine the characterization and analysis of NPK fertilizer releases from microcapsules and also to calculate the release kinetics. NPK fertilizer microcapsules were prepared by mixing liquid NPK fertilizer into a chitosan solution, and then the mixture was dripped into a glutaraldehyde solution while stirring. NPK fertilizer microcapsules formed were washed using petroleum ether, followed by hexane and dried. The results showed that an increase in the concentration of chitosan and glutaraldehyde solutions resulted in an increase in yield, decreased water absorbency, and lower NPK fertilizer released from microcapsules. The appropriate release kinetics models based on the higher R^2 value were the first-order model and the Higuchi model obtained from microcapsules of NPK fertilizer that was prepared with 1% (w/v) chitosan solution and 5% (v/v) glutaraldehyde solution.

Keywords: Glutaraldehyde, release kinetics, chitosan, microcapsule, NPK fertilizer

PENDAHULUAN

Pupuk berfungsi untuk memberikan tambahan unsur hara bagi tanaman untuk pertumbuhan dan kualitas tanaman. Unsur hara terpenting adalah nitrogen (N), fosfor (P), dan kalium (K). Pupuk mampu meningkatkan 50% hasil panen, namun pemupukan yang kurang optimal atau berlebihan dapat menurunkan efisiensi penggunaan pupuk dan selanjutnya dapat mengarah pada rusaknya lingkungan dan ekologi (Jing *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018).

Peningkatan konsumsi pupuk tidak diimbangi oleh efisiensi penggunaannya. Pupuk konvensional memiliki efisiensi penggunaan nutrisi (unsur hara) (*nutrient use efficiency*) yang rendah dari kemampuan tanaman untuk memperoleh nutrisi, mengangkutnya ke dalam akar dan memindahkannya ke bagian lain dari tanaman. Efisiensi penggunaan nutrisi dari unsur hara makro seperti N, P, dan K masing-masing mencapai 30-35%, 18-20%, dan 35-40% (Guo *et al.*, 2018). Hal ini berarti sekitar 40-70% N, 80-90% P, dan 50-70% K dari pupuk yang digunakan hilang ke lingkungan dan tidak diserap oleh tanaman. Hilangnya unsur hara ini disebabkan karena pencucian oleh curah hujan, irigasi, dan aliran air. Unsur hara N dan P yang hilang ke lingkungan menyebabkan kerugian ekonomi dan menyebabkan masalah lingkungan seperti polusi, pencemaran air tanah eutrofikasi di lingkungan perairan. Melimpahnya kandungan unsur hara dalam tanah menyebabkan ketidakseimbangan unsur hara dan rantai makanan dalam ekosistem (Guo *et al.*, 2018; Wu and Liu, 2008; Himmah *et al.*, 2018).

Solusi yang dapat dilakukan untuk meningkatkan efisiensi penggunaan pupuk dan meminimalkan polusi tanah dan air adalah menggunakan pupuk pelepasan terkendali (*controlled release fertilizer*). Jenis pupuk ini merupakan cara untuk memasok unsur hara secara bertahap dan sesuai dengan kebutuhan untuk tanaman. Pupuk pelepasan terkendali mampu mengontrol pelepasan unsur hara selama periode waktu yang lama (Himmah *et al.*, 2018; Sempeho *et al.*, 2014).

Salah satu pembuatan pupuk pelepasan terkendali adalah proses enkapsulasi dimana pupuk dibungkus dengan lapisan polimer atau biopolimer. Metode-metode enkapsulasi pupuk yang sudah dilaporkan seperti metode gelas ionotropik dengan kitosan-pati sebagai penyalutnya (Perez and Francois, 2016). Biopolimer yang dapat digunakan selain kitosan adalah alginat atau gabungan antara kitosan-alginat untuk melapisi pupuk urea (Danarto *et al.*, 2017), atau pupuk NPK yang disalut menggunakan *carboxymethyl cellulose* (Olad *et al.*, 2018). Modifikasi-modifikasi tersebut mempunyai tujuan yang sama yaitu meningkatkan efisiensi penyerapan nutrisi (pupuk) oleh tanaman tetapi metode yang

digunakan tidaklah sederhana, seperti metode gelas ionotropik yang sensitif terhadap perubahan pH. Metode ini tidak akan berhasil jika pH campuran tidak sesuai. Metode lain adalah *spray dryer*, metode ini tidak dapat digunakan untuk *slurry* (campuran padat-cair) karena dapat menyumbat *atomizer (nozzle)*, kelemahan lainnya adalah biaya instalasi yang mahal.

Pada penelitian ini metode pembuatan mikrokapsul pupuk NPK untuk pelepasan terkendali menggunakan kitosan sebagai matriks yang ditaut silang dengan glutaraldehida karena lebih sederhana dibandingkan dengan metode-metode yang sudah dilaporkan sebelumnya. Kitosan yang ditaut silang dengan glutaraldehida mampu meningkatkan kestabilan dengan membentuk senyawa perantara (Savana and Maharani, 2018). Kitosan sebagai bahan matrik juga mempunyai kelebihan yaitu bersifat hidrofilik yang mampu menahan air yang menyebabkan unsur hara terlepas dari pupuk (Danarto *et al.*, 2017). Penggunaan kitosan yang ditaut silang dengan glutaraldehida juga sudah dilaporkan oleh Jaynudin *et al.*, (2019a), tetapi untuk membuat mikrokapsul oleoresin jahe merah yang digunakan sebagai antioksidan. Kelebihan lain dari penggunaan kitosan karena bersifat biodegradabel dan biokompatibel.

Tinjauan khusus yang menjadi tujuan dari penelitian ini adalah pengaruh konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida terhadap yield mikrokapsul pupuk NPK yang terbentuk, karakterisasi pelepasan terkendali (*controlled release*) pupuk NPK dalam medium air, dan penentuan kinetika *release* mikrokapsul pupuk NPK.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan bahan-bahan sebagai berikut: Pupuk NPK cair merk *BaimGrow* yang diproduksi Sinar Agri Jawa Barat, Larutan glutaraldehida grade analisis dengan konsentrasi 25% dari Merck, larutan heksana dan petroleum eter grade teknis dari CV. Tri Jaya Dinamika. Kitosan diperoleh PT. Biotech Surindo yang mempunyai derajat deasetilasi (DD) = 87,2% dan viskositas 37,10 cps. Asam asetat glasial 100% diperoleh dari Merck. Peralatan penelitian yang digunakan adalah magnetik stirer dan oven kiring model KBO-90M.

Proses enkapsulasi pupuk NPK cair

Proses persiapan enkapsulasi pupuk NPK cair dimulai dengan melarutkan kitosan dengan asam asetat glasial dengan konsentrasi 1% (v/v). Konsentrasi larutan kitosan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1, 2, 3, dan 4% (b/v). Pupuk NPK cair dengan volume 30 mL dicampur dengan 60 mL larutan kitosan kemudian diaduk menggunakan

magnetik *stirrer* dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit. Setelah campuran diaduk, kemudian tambahkan ke dalam 150 mL larutan glutaraldehida (konsentrasi glutaraldehida yang digunakan adalah 3, 5, 7, dan 10% (v/v)). Penambahan campuran larutan kitosan dengan pupuk NPK cair dilakukan tetes demi tetes sambil diaduk dengan kecepatan 500 rpm. Setelah selesai, campuran masih terus diaduk selama 2 jam untuk proses reaksi taut silang. Mikrokapsul pupuk NPK yang terbentuk di saring dan dicuci menggunakan petroleum eter dilanjutkan dengan heksana, kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 65 °C. Mikrokapsul pupuk NPK yang terbentuk dianalisis *yield*, analisis daya serap air, karakterisasi dan uji *release* mikrokapsul pupuk NPK dalam medium air.

Analisis mikrokapsul pupuk NPK

Yield

Yield enkapsulasi dihitung menggunakan Persamaan (1) yang menunjukkan rasio antara berat mikrokapsul NPK dengan berat campuran kitosan dan pupuk NPK cair.

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{berat mikrokapsul pupuk NPK}}{\text{berat total campuran kitosan dan pupuk NPK cair}} \times 100\% \quad (1)$$

Daya serap air (DA)

Analisis daya serap air dari mikrokapsul pupuk NPK menggunakan modifikasi dari metode yang dilaporkan oleh Liang and Liu (2006). Sebanyak 1 g mikrokapsul pupuk NPK kering direndam dalam 50 mL air pada suhu ruang selama 24 jam. Mikrokapsul pupuk NPK yang menyerap air disaring untuk menghilangkan air yang tidak terserap dan ditimbang. Air yang terserap per gram mikrokapsul NPK kering dihitung menggunakan persamaan (2).

$$DA = \left(\frac{M}{M_0} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

Dimana M adalah berat mikrokapsul NPK yang menyerap air dan M_0 mikrokapsul NPK kering.

Karakterisasi mikrokapsul NPK menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Analisis morfologi mikrokapsul pupuk NPK menggunakan SEM merk JEOL tipe JSM-6510LA. Mikrokapsul dilapisi platinum. Model resolusi high vacuum (HV) adalah 3.0 nm (30 kV), model low vacuum adalah 4.0 nm (30 kV) dan akselerasi tegangan berkisar dari 0,5 kV-30 kV. Analisis mikrokapsul dengan FTIR tipe spektrofotometer Shimadzu IR menggunakan pellet KBr dioperasikan antara 500 sampai dengan 4000 cm^{-1} .

Analisis pelepasan terkendali (*controlled release*) pupuk NPK dalam medium air

Analisis pelepasan terkendali pupuk NPK dalam medium air digunakan untuk menentukan jumlah pupuk NPK 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 NPK yang lepas dari mikrokapsul menggunakan spektrofotometer UV-Vis tipe Thermo Scientific Genesys 10 uv. Panjang gelombang yang digunakan untuk menentukan nilai absorbansi pada setiap sampel adalah dengan memindai panjang gelombang maksimal dari pupuk NPK cair dan diperoleh panjang gelombang sebesar 415 nm. Konsentrasi pupuk NPK yang lepas ke medium air dihitung dari regresi non linier dari absorbansi standar. Konsentrasi pupuk NPK yang *release* ke medium air kemudian dilakukan perhitungan kinetika *release* menggunakan model dari Persamaan (3) – (7) yang mengacu pada penelitian yang dilaporkan oleh El-Nashar *et al.* (2016), Dash *et al.* (2010), Dozie-Nwachukwu *et al.* (2017), dan Jayanudin *et al.* (2018).

Order Nol

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_0 t \quad (3)$$

Order Pertama

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-k_1 t) \quad (4)$$

Model Higuchi

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{1/2} \quad (5)$$

Model Korsmeyer-Peppas

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{K-P} t^n \quad (6)$$

Model Hixon-Crowell

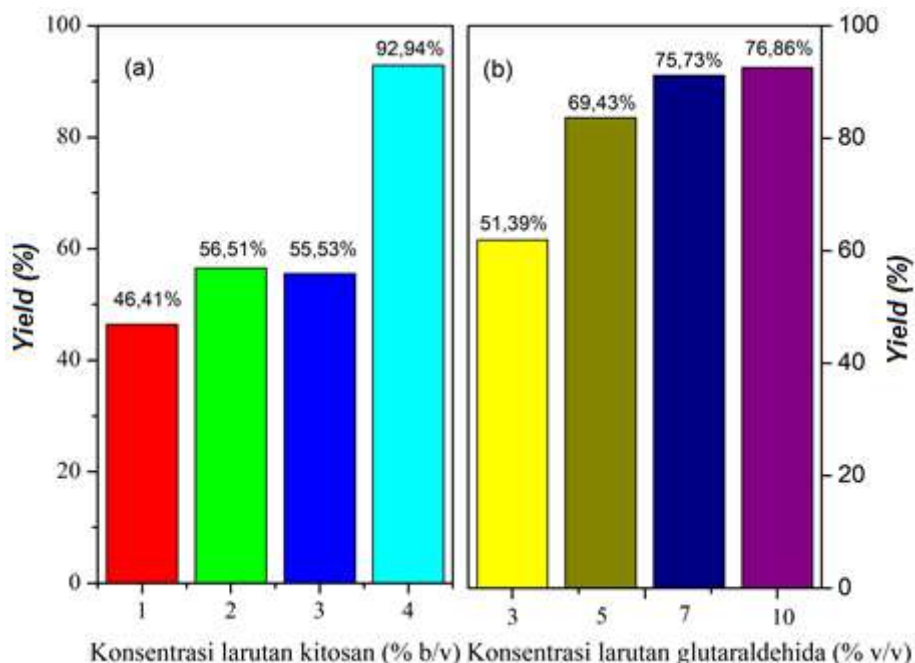
$$W_0^{1/2} - W_t^{1/2} = k_{H-C} t \quad (7)$$

Dimana, $\frac{M_t}{M_\infty}$ adalah kumulatif *release* pupuk NPK, k_0 , k_1 , k_H , k_{K-P} , dan k_{H-C} adalah konstanta dari order nol, order pertama, model Higuchi, model Korsmeyer-Peppas, model Hixon-Crowell, dan model n adalah mengindikasikan mekanisme *release*, W_0 adalah jumlah pupuk NPK awal dalam mikrokapsul, W_t adalah jumlah pupuk NPK sisa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Yield mikrokapsul pupuk NPK

Enkapsulasi pupuk NPK menggunakan penyalut kitosan yang ditaut silang dengan larutan glutaraldehida telah sukses dilakukan. Mikrokapsul pupuk NPK ini dibuat berdasarkan perubahan konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida.



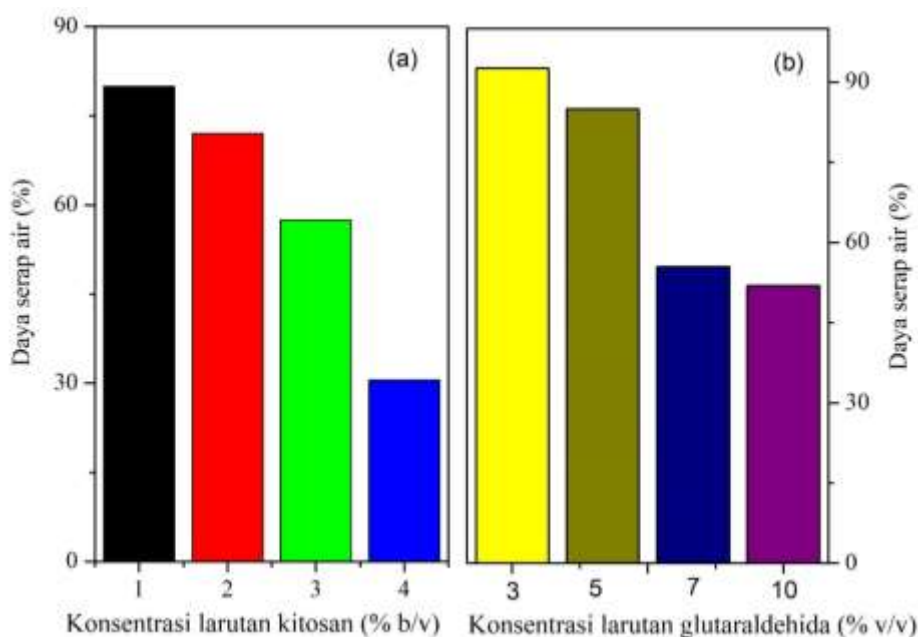
Gambar 1. Yield mikrokapsul pupuk NPK berdasarkan (a) pengaruh perubahan konsentrasi larutan kitosan pada konsentrasi larutan glutaraldehida sebesar 5% dan (b) pengaruh konsentrasi larutan glutaraldehida sebagai agen *crosslink* dengan konsentrasi larutan kitosan sebesar 2% (b/v).

Gambar 1 memperlihatkan bahwa peningkatan konsentrasi larutan kitosan sebagai bahan penyalut dan larutan glutaraldehida sebagai agen *crosslink* mampu meningkatkan *yield* mikrokapsul pupuk NPK. Kenaikan *yield* yang signifikan terjadi ketika menggunakan larutan kitosan dengan konsentrasi 4% (b/v), sedangkan perubahan konsentrasi larutan glutaraldehida tidak mengalami kenaikan *yield* yang signifikan. Reaksi *crosslink* yang terjadi antara gugus amina dari kitosan dengan gugus aldehida dari glutaraldehida meningkat karena konsentrasi keduanya meningkat sehingga mikrokapsul pupuk NPK yang terbentuk semakin banyak. *Yield* tertinggi terjadi pada mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari konsentrasi larutan kitosan 4% (b/v) yang ditaut silang dengan glutaraldehida dengan konsentrasi 5% (v/v) sebesar 92,94% dan *yield* terendah diperoleh dari mikrokapsul yang disiapkan dari 1% (b/v) larutan kitosan dan ditaut silang dengan 5% (v/v) larutan glutaraldehida sebesar 46,41%.

Analisis daya serap air

Analisis daya serap air dibutuhkan untuk mengetahui kemampuan bahan dinding mikrokapsul dari kitosan yang ditaut silang dengan glutaraldehida dalam menyerap air. Analisis ini berpengaruh pada laju *release* yang akan terjadi pada mikrokapsul pupuk

NPK. Gambar 2 menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida menurunkan kemampuan mikrokapsul pupuk NPK dalam menyerap air.



Gambar 2. Perubahan daya serap air dari mikrokapsul pupuk NPK dipengaruhi oleh: (a) perubahan konsentrasi larutan kitosan, (b) Perubahan konsentrasi larutan glutaraldehida.

Daya serap air untuk konsentrasi larutan kitosan 1% (b/v) sampai dengan 3% (b/v) tidak mengalami penurunan yang signifikan, akan tetapi ketika larutan kitosan dengan konsentrasi 4% (b/v) mengalami penurunan yang drastis. Hal ini dapat disebabkan karena pada konsentrasi larutan kitosan 4% (b/v) terbentuk jaringan ikat silang yang banyak sehingga dapat menghambat laju difusi air ke mikrokapsul dan menghambat peregangan jaringan polimer sehingga penyerapannya rendah. Sebaliknya, konsentrasi larutan kitosan yang rendah membuat sedikitnya jaringan taut silang yang terbentuk sehingga memudahkan air untuk diserap. Sama halnya dengan perubahan konsentrasi larutan glutaraldehida, semakin tinggi konsentrasi glutaraldehida daya serap mikrokapsul pupuk NPK terhadap air semakin kecil.

Daya serap air tertinggi diperoleh dari mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari konsentrasi larutan kitosan 1% (b/v) sebesar 80%, sebaliknya daya serap air terendah dari mikrokapsul pupuk NPK dari konsentrasi larutan kitosan 4% (b/v) yaitu sebesar 30,5%. Hasil yang sama dilaporkan oleh Guo *et al.* (2006) peningkatan jumlah glutaraldehida dapat menurunkan daya serap air karena densitas ikat silang yang tinggi dan juga meningkatkan ikat silang jaringan polimer yang dapat menghambat peregangan rantai

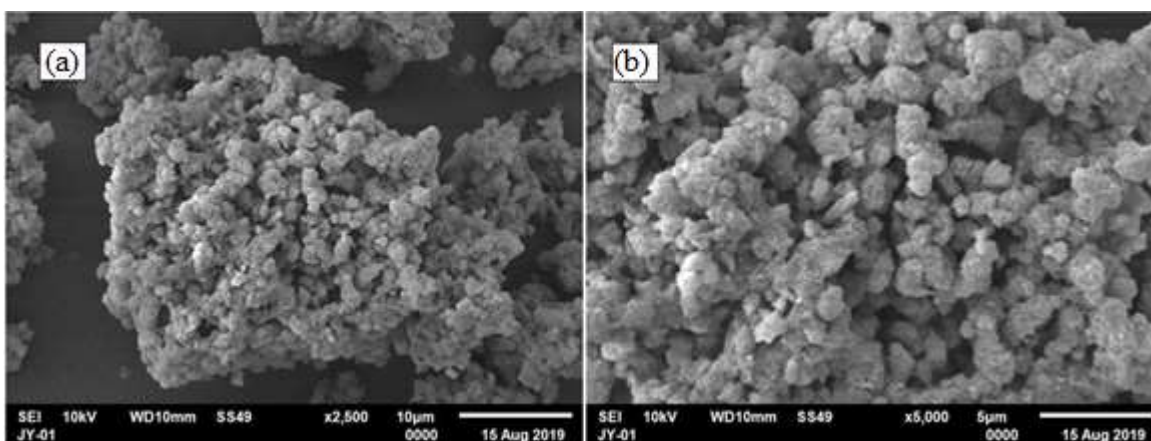
polimer. Penelitian yang telah dilaporkan oleh Pramono *et al.* (2014) yang menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi polimer dapat meningkatkan gugus hidrofilik sehingga meningkatkan daya serap air, tetapi dengan menambahkan polimer dengan gugus hidrofobik dapat menurunkan daya serap air. Adapun pada penelitian ini peningkatan konsentrasi larutan kitosan menurunkan daya serap air karena larutan di taut silang dengan glutaraldehida. Peningkatan konsentrasi larutan kitosan juga meningkatkan interaksi reaksi taut silang antara gugus amina dan aldehida sehingga mikrokapsul menjadi lebih padat dan menyebabkan menurunnya daya serap air.

Peningkatan agen *crosslink* juga dapat meningkatkan struktur jaringan sehingga mengurangi ruang untuk menampung air (Liang and Liu, 2006). Hal inilah yang menyebabkan peningkatan konsentrasi glutaraldehida menurunkan daya serap air.

Karakterisasi mikrokapsul pupuk NPK

Scanning Electron Microscope (SEM)

Analisis morfologi mikrokapsul pupuk NPK bertujuan untuk menunjukkan bentuk mikrokapsul yang dihasilkan dari reaksi silang antara larutan kitosan dengan larutan glutaraldehida. Bentuk mikrokapsul pupuk NPK yang terbentuk dapat ditunjukkan pada Gambar 3.



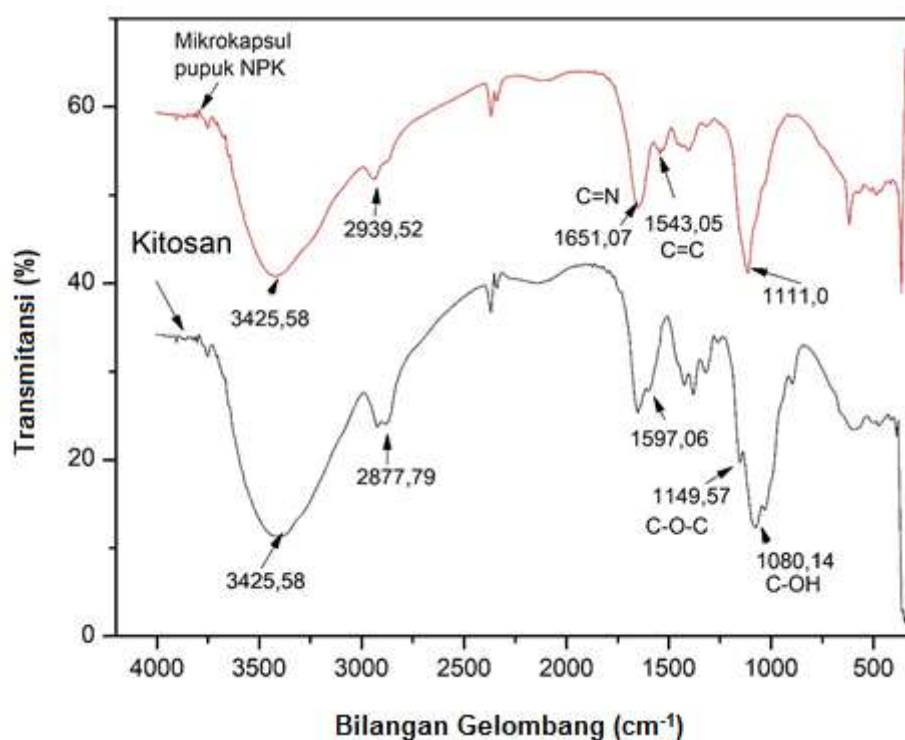
Gambar 3. Karakterisasi morfologi mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida sebesar 2% (w/v) dan 5% (v/v) untuk (a) mikrokapsul pupuk NPK yang diperbesar sampai 2500 dan (b) diperbesar sampai 5000x

Gambar 3 menunjukkan bahwa bentuk mikrokapsul pupuk NPK sudah menunjukkan hanya terdapat beberapa berbentuk bulat dan masih banyak yang bentuknya tidak beraturan dan dengan permukaan mikrokapsul pupuk NPK yang tidak halus. Bentuk yang tidak bulat sempurna ini kemungkinan disebabkan oleh pembuatan mikrokapsul yang

tidak diawali dengan pembuatan emulsi. Penelitian ini membuat mikrokapsul pupuk NPK dengan meneteskan campuran larutan kitosan dan pupuk NPK cair sedikit demi sedikit pada larutan agen crosslink sambil dilakukan pengadukan. Akan tetapi secara keseluruhan dapat disimpulkan bahwa mikrokapsul telah terbentuk dengan baik walaupun tidak mempunyai bentuk geometri bulat sempurna.

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Analisis interaksi antara gugus amina dari kitosan dengan gugus aldehida dari glutaraldehida dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Analisis FTIR untuk kitosan dan mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari konsentrasi larutan kitosan 2% (w/v) dan glutaraldehida 5% (v/v).

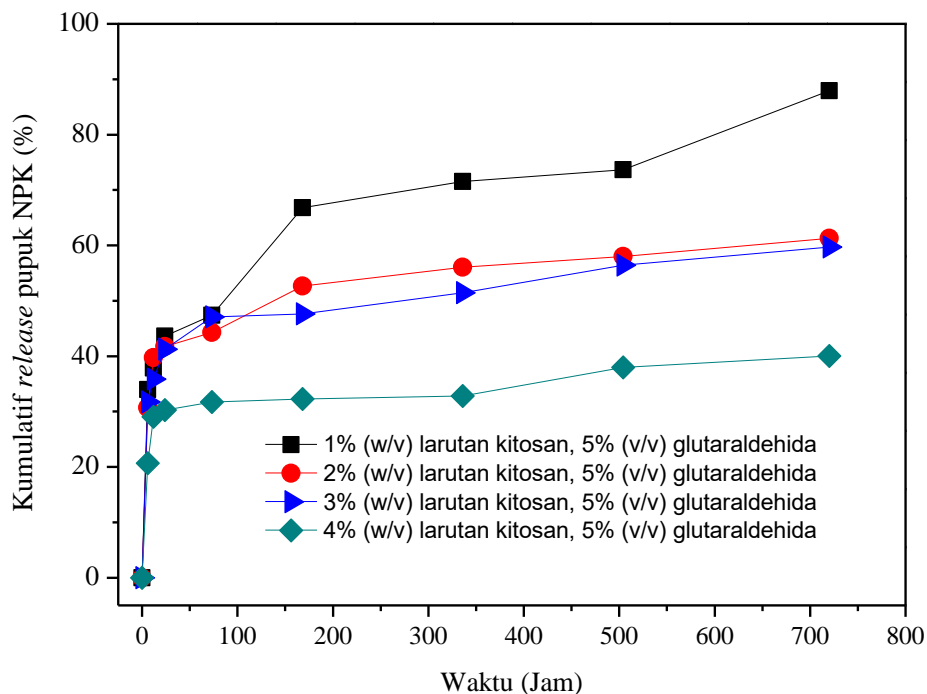
Gambar 4. menunjukkan bahwa munculnya *peak* baru pada mikrokapsul pupuk NPK yang terjadi pada $1651,07 \text{ cm}^{-1}$ dikaitkan dengan ikatan imine (C=N) yang terbentuk dari ikatan gugus fungsi aldehida dari glutaraldehida dan gugus amina dari kitosan dan *peak* $1543,05 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan ikatan etilenat (C=C). Ikatan ini terbentuk karena resonansi terbentuknya ikatan imina dari gugus aldehida (glutaraldehida) dan amina (kitosan). Pada *peak-peak* yang lain menunjukkan bahwa mikrokapsul pupuk NPK hampir sama dengan kitosan. *Peak* utama dari Gambar 4 adalah sebagai berikut: $3425,58 \text{ cm}^{-1}$ untuk N-H *stretching* dan O-H *vibration*; $2939,52 \text{ cm}^{-1}$ berkaitan dengan peregangan simetris CH₃, getaran lentur C-O-C pada $1149,57 \text{ cm}^{-1}$; dan getaran peregangan C-OH pada $1080,14 \text{ cm}^{-1}$. Penentuan jenis ikatan berdasarkan bilangan

gelombang yang dihasilkan dari analisis FTIR untuk kitosan dan mikrokapsul pupuk NPK mengacu pada penelitian yang telah dilaporkan oleh Li *et al.* (2013).

Gambar 4 menunjukkan bahwa muncul peak baru yang berkaitan dengan terjadi reaksi taut silang antara gugus amina dari kitosan dengan gugus aldehida dari glutaraldehida. Gugus aldehida membentuk ikatan kovalen imina dengan gugus amina dari kitosan karena resonansi yang terbentuk dengan etilenat ganda yang berdekatan melalui reaksi Schiff (Gonçalves *et al.*, 2005).

Uji *release* pupuk NPK

Penentuan jumlah pupuk NPK yang lepas dari mikrokapsul dapat dilakukan uji *release*. Uji *release* ini digunakan untuk menentukan kemampuan dari kitosan dari ditaut silang dengan glutaraldehida untuk mengontrol pupuk NPK yang *release* dari mikrokapsul secara perlahan dalam waktu yang lama. Pada penelitian ini waktu *release* yang digunakan sampai dengan 30 hari (720 jam). Pada penelitian ini dilakukan uji *release* dalam medium air seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6.



Gambar 5. Jumlah pupuk NPK yang *release* dari mikrokapsul karena pengaruh perubahan konsentrasi larutan kitosan. Mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari reaksi taut silang antara larutan kitosan dengan 5% (v/v) konsentrasi larutan glutaraldehida

Gambar 5 menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi larutan kitosan sebagai penyalut mikrokapsul pupuk NPK berpengaruh pada jumlah pupuk NPK yang *release*. Gambar 5 memperlihatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan kitosan menghasilkan

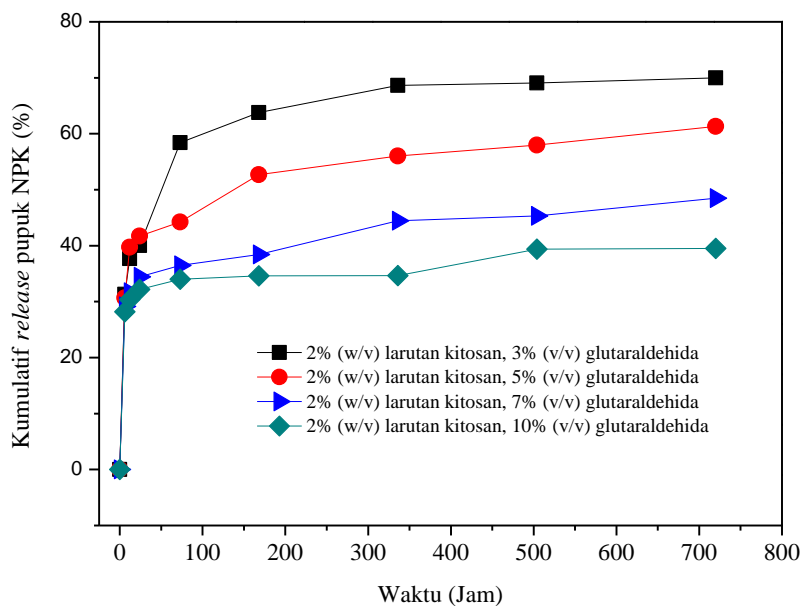
pupuk NPK yang *release* semakin kecil. Perbedaan yang signifikan ditunjukkan pada konsentrasi larutan kitosan sebesar 4% (b/v) menghasilkan kumulatif *release* sekitar 40% dan nilai tersebut hampir setengahnya dari kumulatif *release* pupuk NPK yang menggunakan konsentrasi kitosan 1% (b/v). Adapun perbedaan yang tidak signifikan dari kumulatif *release* dari mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari larutan kitosan dengan 2 dan 3% (b/v) yaitu 61,29 dan 59,71%. Perbedaan yang signifikan ini disebabkan oleh perubahan konsentrasi larutan kitosan yang tidak jauh berbeda. Kepadatan dinding mikrokapsul yang hampir sama dari konsentrasi larutan kitosan 2 dan 3% (b/v). Peningkatan konsentrasi larutan kitosan membuat viskositasnya semakin meningkat dan membuat dinding mikrokapsul menjadi lebih padat yang memungkinkan pupuk NPK yang *release* menjadi lebih rendah (Jaynudin, 2019a; Dini *et al.*, 2003).

Peningkatan konsentrasi larutan menyebabkan jaringan ikat silang antara gugus amina dan aldehida menjadi semakin banyak dan menjadi lebih rapat. Hal inilah yang kemungkinan pupuk NPK yang *release* menjadi lebih rendah. Pada konsentrasi larutan kitosan 1% (b/v), menghasilkan pupuk NPK yang *release* paling tinggi yaitu sebesar 87,93% dibandingkan dengan konsentrasi 2, 3, dan 4% (b/v). Rendahnya konsentrasi larutan kitosan membuat struktur jaringan ikat silang masih sedikit yang menyebabkan mudahnya terjadi rileksasi jaringan polimer yang membuat pupuk NPK menjadi lebih mudah untuk *release*. Hasil yang sama juga telah dilaporkan oleh Hussain *et al.* (2012) yang menyatakan bahwa peningkatan konsentrasi menyebabkan pupuk urea yang *release* dari kitosan yang ditautsilang dengan genipin menjadi lebih rendah karena disebabkan oleh peningkatan ketebalan dinding mikrokapsul.

Perubahan konsentrasi larutan glutaraldehida juga berpengaruh pada nilai pupuk NPK yang *release* dari mikrokapsul. Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan glutaraldehida, kumulatif *release* pupuk NPK menjadi lebih rendah. Kumulatif *release* pupuk NPK yang terendah diperoleh dari 10 % (v/v) konsentrasi larutan glutaraldehida sebesar 39,51% sedangkan kumulatif *release* tertinggi sebesar 69,96% dari konsentrasi larutan glutaraldehida sebesar 3% (v/v).

Glutaraldehida sebagai agen *crosslink* berfungsi pengikat gugus amina dari kitosan. Adanya ikatan tersebut menyebabkan viskositas menjadi meningkat dan menyebabkan sifat hidrofobik matrik kitosan menjadi meningkat, serta menyebabkan penurunan mobilitas rantai makromolekul (Patel *and* Patel, 2014; Dinarvand *et al.*, 2005; Jaynudin *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 (Jaynudin *et al.*, 2019b).



Gambar 6. Pengaruh konsentrasi larutan glutaraldehida terhadap kumulatif release pupuk NPK dari mikrokapsul yang dibuat dari larutan kitosan dengan konsentrasi 2% (w/v)

Kinetika *release* pupuk NPK dari mikrokapsul

Kinetika *release* dihitung menggunakan persamaan 3-7, kinetika *release* ini digunakan untuk memodelkan proses *release* sebelum diaplikasikan (Dash *et al.*, 2010). Penentuan konstanta kinetika *release* dihitung menggunakan metode analisis regresi non-linier. Model yang sesuai ditentukan dengan nilai koefisien korelasi tertinggi (R^2). Nilai konstanta kinetika *release* dari model-model pada persamaan 3-7 seperti k_0 , k_1 , k_H , k_{K-P} , dan k_{H-C} dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. menunjukkan bahwa nilai R^2 tertinggi diperoleh dari model order 1 dengan nilai R^2 sebesar 0,89 yaitu pada mikrokapsul NPK yang dibuat dari larutan kitosan dengan konsentrasi 1% (b/v) dan larutan glutaraldehida pada konsentrasi 5% (v/v). Adapun pengaruh konsentrasi larutan kitosan dan glutaraldehida pada order satu mempunyai nilai R^2 yang rendah mulai dari 0,36 – 0,63. Model kinetika *release* order satu menggambarkan penyerapan dan/atau eliminasi beberapa inti mikrokapsul dan aplikasi model ini untuk sediaan inti mikrokapsul yang larut dalam air dalam matrik berpori (Dash *et al.*, 2010). Berdasarkan keterangan ini menunjukkan bahwa mikrokapsul dari konsentrasi larutan kitosan 1% (w/v) dan konsentrasi larutan glutaraldehida 5% mempunyai penyerapan yang tinggi karena matrik yang berpori. Model kinetika *release* yang mempunyai nilai R^2 yang

mengalami perubahan yang tidak signifikan adalah model Higuchi. Model ini menggambarkan *release* inti mikrokapsul secara difusi, dimana mikrokapsul tidak mengalami proses pembengkakan (*swelling*). Nilai R^2 yang dihasilkan mulai dari 0,46 – 0,85.

Tabel 1. Konstanta kinetika *release* pupuk NPK dari mikrokapsul pada berbagai konsentrasi larutan kitosan dan larutan glutaraldehida

Variabel	Order nol		Order satu		Higuchi		Hixon-Crowell		Korsmeyer-Peppas		
	K_0	R^2	K_1	R^2	K_H	R^2	K_{H-C}	R^2	K_{K-P}	n	R^2
1% (b/v) larutan kitosan, 5% (v/v) glutaraldehida	0,0009	0,69	0,0023	0,89	2,57	0,85	0,0025	0,84	4,898	0,50	0,67
2% (b/v) larutan kitosan, 5% (v/v) glutaraldehida	0,0005	0,48	0,0009	0,62	1,61	0,67	0,011	0,57	5,129	0,45	0,60
3% (b/v) larutan kitosan, 5% (v/v) glutaraldehida	0,0005	0,62	0,0009	0,62	1,52	0,66	0,0005	0,57	5,129	0,44	0,59
4% (b/v) larutan kitosan, 5% (v/v) glutaraldehida	0,0003	0,39	0,0005	0,47	0,94	0,56	0,0006	0,45	4,467	0,39	0,57
2% (b/v) larutan kitosan, 3% (v/v) glutaraldehida	0,0006	0,51	0,0014	0,63	2,102	0,73	0,0016	0,59	4,898	0,49	0,65
2% (b/v) larutan kitosan, 7% (v/v) glutaraldehida	0,0005	0,45	0,0005	0,55	1,18	0,62	0,0008	0,52	4,898	0,41	0,57
2% (b/v) larutan kitosan, 10% (v/v) glutaraldehida	0,0003	0,3	0,0005	0,36	0,85	0,46	0,0005	0,34	5,082	0,38	0,52

KESIMPULAN

Mikrokapsul pupuk NPK yang dibuat dari larutan kitosan dan ditaut silang dengan larutan glutaraldehida telah berhasil dilakukan. Peningkatan konsentrasi larutan kitosan dan larutan glutaraldehida dapat meningkatkan yield dan menurunkan daya serap air dari mikrokapsul pupuk NPK sehingga pupuk NPK yang *release* juga menjadi menurun. Peningkatan kumulatif *release* secara teratur menunjukkan keberhasilan mikrokapsul pupuk NPK ini untuk mengontrol *release* dari pupuk NPK. Walaupun dalam analisis karakterisasi morfologi, mikrokapsul pupuk NPK belum memiliki bentuk geometri bulat sempurna. Perhitungan kinetika *release* menunjukkan bahwa model yang sesuai untuk *release* pupuk NPK berdasarkan nilai R^2 tertinggi adalah untuk model order satu dan model Higuchi dari mikrokapsul yang dipreparasi dari konsentrasi larutan kitosan sebesar 1 (b/v) dan 5% (v/v) dari konsentrasi larutan glutaraldehida.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami mengucapkan terima kasih karena penelitian ini didanai dari Penelitian Dasar Unggulan IPTEK (PDUI) melalui pendanaan *Research Grant 4 in 1 IsDB Project*, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa dengan No. Kontrak: B/60/UN43.9/PT.01.03/2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, M., Li, Z., Huang, P., Li, X., Qu, J., Yuan, W., and Zhang, Q., 2018. Mechanochemical Transformation of Apatite to Phosphoric Slow-Release Fertilizer and Soluble Phosphate. *Process Safety and Environmental Protection* 144, 91-96. doi: 10.1016/j.psep.2017.12.008.
- Danarto, Y.C., Nugrahey, A., and Noviani, S.M., 2017. Kinetika Slow Release Pupuk Urea Berlapis Chitosan Termodifikasi. *Equilibrium* 1(2), 1-5.
- Dash, S, Murthy, P.N., Nath, L., and Chowdhury, P., 2010, Kinetic Modeling on Drug Release from Controlled Drug Delivery Systems, *Acta Poloniae Pharmaceutica* 67(3), 217–23.
- Dinarvand, R., Mahmoodi, S., Farboud, E., Salehi, M., and Atyabi, F., 2005. Preparation of Gelatin Microspheres Containing Lactic Acid–Effect of Cross-Linking on Drug Release, *Acta Pharmaceutica (Zagreb, Croatia)* 55 (1), 57–67.
- Dini, E., Alexandridou, S., and Kiparissides, C., 2003. Synthesis and Characterization of Cross-Linked Chitosan Microspheres for Drug Delivery Applications. *Journal of Microencapsulation* 20, 375–385. doi: 10.3109/02652040309178076.
- Dozie-Nwachukwu, S.O., Danyuo, Y., Obayemi, J.D., Odusanya, O.S., Malatesta, K., and Soboyejo, W.O., 2017. Extraction and Encapsulation of Prodigiosin in Chitosan Microspheres for Targeted Drug Delivery. *Materials Science and Engineering C* 71, 268–278. doi: 10.1016/j.msec.2016.09.078.

- El-Nashar, D.E., Rozik, N.N., Soliman, A.M., and Helaly, F., 2016. Study The Release Kinetics of Curcumin Released from PVA/Curcumin Composites and Its Evaluation Towards Hepatocarcinoma. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 6(7), 67-72. doi: 10.7324/JAPS.2016.60710.
- Gonçalves, V.L., Laranjeira, M.C.M., and Fávere, V.T., 2005, Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 15(1), 6-12. doi: 10.1590/S0104-14282005000100005.
- Guo, H., White, J.C., Wang, Z., and Xing, B., 2018. Nano-Enabled Fertilizers to Control The Release and Use Efficiency of Nutrients. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 6, 77-83. doi: 10.1016/j.coesh.2018.07.009.
- Guo, M., Liu, M., Liang, R., and Niu, A., 2006. Granular Urea-Formaldehyde Slow-Release Fertilizer with Superabsorbent and Moisture Preservation. *Journal of Applied Polymer Science* 99(6), 3230-3235. doi: 10.1002/app.22892.
- Himmah, N.I.F., Djajakirana, G., and 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. doi: 10.15608/stjssa.v15i2.19694.
- Hussain, M.R., Devi, R.R., and Maji, T.K., 2012. Controlled Release of Urea from Chitosan Microspheres Prepared by Emulsification and Cross-Linking Method. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 21(8), 473-479. doi: 10.1007/s13726-012-0051-0.
- Jing, W., Song, L., Yukun, Q., Xiaolin, C., Rong'e, X., Huahua, Y., Kecheng, L., and Pengcheng, L., 2017. Preparation and Characterization of Controlled-Release Fertilizers Coated with Marine Polysaccharide Derivatives. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 35, 1086. doi: 10.1007/s00343-017-6074-9.
- Jayanudin., Fahrurrozi, M., Wirawan, S.K., and Rochmadi. 2018. Controlled Release Evaluation of Red Ginger Oleoresin Encapsulation Using Simulated Gastric Fluid (SGF). *Research Journal of Pharmacy and Technology* 11(8), 3431-3436. doi: 10.5958/0974-360X.2018.00633.9.
- 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.
- Li, B., Shan, C.L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, T.L., Xu, F., Han, L.R., Ibrahim, M., Guo, L.B., Xie, G.L., and Sun, G.C., 2013. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde. *Marine Drugs* 11, 1534-1552. doi: 10.3390/md11051534.

- Liang, R and Liu, M. 2006. Preparation and Properties of Coated Nitrogen Fertilizer with Slow Release and Water Retention. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(25), 8610-8616. doi: 10.1021/ie060705v.
- Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., and Reyhani Tabar, A., 2018. Slow-Release NPK Fertilizer Encapsulated by Carboxymethyl Cellulose-Based Nanocomposite with The Function of Water Retention in Soil. *Materials Science & Engineering C* 90, 333-340. doi: 10.1016/j.msec.2018.04.083.
- Patel, K.S. and Patel, M.B., 2014. Preparation and Evaluation of Chitosan Microspheres Containing Nicorandil, *International Journal of Pharmaceutical Investigation* 4(1), 32–37. doi: 10.4103/2230-973X.127738.
- Perez, J.J., and Francois, N.J., 2016. Chitosan-Starch Beads Prepared by Iontropic Gelation as Potential Matrices for Controlled Release of Fertilizers. *Carbohydrate Polymers* 148, 134-142. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.04.054.
- Pramono, E., Purnawan, C., Hidayat, Y., Wulansari, J., and Wahyuningsih, S., 2014. Composite of Chitosan Vanilin/Sulfonated Polystyrene as Polymer Electrolyte Membranes: Cationic Exchange Capacity, Swelling Degree and Thermal Properties. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* 10(2), 116-129. doi: 10.20961/alchemy.10.2.55.116-129.
- Savana, R.T and Maharani, D.K., 2018. Analisis Komposisi Unsur Pupuk Lepas Lambat Kitosan-Silika- Glutaraldehyd. *Unesa Journal of Chemistry* 7(1), 21-24.
- Sempeho, S.I., Kim, H.T., Mubofu, E., and Hilonga, A., 2014. Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers. *Advances in Chemistry* 2014, 1-16. doi: 10.1155/2014/363071.
- Wu, L., and Liu, M., 2008. Preparation and Properties of Chitosan-Coated NPK Compound Fertilizer with Controlled release and Water-Retention. *Carbohydrate Polymers* 72(2), 240–247. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.08.020.