



Bead Gel Berbasis Karagenan, Carboxymethyl Cellulose (CMC), dan Glukomanan sebagai Matrik Pelepasan Pupuk Urea Terkendali

Violita Permata Widayanti^a, Yovanka Elisabeth^b, dan Sperisa Distantina^{c*}

Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36A Jebres, Surakarta 57126

E-mail: ^aviolitapermata@gmail.com, ^b4yovanka@gmail.com, ^csperisa_distantina@staff.uns.ac.id (corresponding author)

Abstrak. Penggunaan pupuk dengan dosis tinggi dan kemampuan daya serap tanaman terhadap pupuk yang rendah menyebabkan sebagian besar pupuk terbuang ke lingkungan. Penelitian ini mensintesis matrik *bead* pengendali pelepasan pupuk urea atau *Controlled Released Fertilizer* (CRF). Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh jenis campuran polimer alam yaitu karagenan – CMC dan karagenan – glukomanan terhadap kemampuannya untuk menyimpan dan melepas urea, serta mempelajari model matematika pelepasan urea dari *bead gel* ke media air. Larutan homogen karagenan – CMC dan karagenan – glukomanan 2% diinjeksikan ke dalam larutan KCl 2M dan CaCl₂ 2M dengan media minyak kelapa sawit agar terbentuk *bead gel*. Struktur *bead gel* dimodifikasi dengan metode *crosslinking* menggunakan larutan glutaraldehid 4%. *Loading* urea ke dalam *bead gel* kering dilakukan dengan metode perendaman dan selanjutnya uji *release* dilakukan di dalam media air. Hasil percobaan menunjukkan kedua jenis campuran berpotensi sebagai CRF, CMC mampu menyimpan urea lebih banyak dibandingkan dengan glukomanan, dan model matematika yang disusun mampu menggambarkan peristiwa pelepasan urea dari *bead gel* ke dalam media air.

Keywords: *bead gel*, karagenan, *carboxymethyl cellulose*, glukomanan, glutaraldehid.

Abstract. The use of high doses of fertilizer and the ability of plants to absorb low fertilizer causes most of the fertilizer to be wasted into the environment. This study synthesizes bead matrix for controlling *release* fertilizer or called *Controlled Released Fertilizer* (CRF). The purpose of this study was to study the effect of a mixture of natural polymers namely carrageenan - CMC and carrageenan - glucomannan on their ability to load and *release* urea, as well as study the mathematical model of urea *release* from bead gel to water media. The 2% homogeneous of carrageenan - CMC and carrageenan - glucomannan was injected into KCl 2M and CaCl₂ 2M solutions with palm oil media to form a gel. The structure of bead gel was modified by crosslinking method using 4% glutaraldehyde. Urea loading into dry gel beads performed by immersion method and then the *release* test was carried out in water media. Result showed that both types of mixtures have the potential as CRF, CMC is able to load more urea compared to glucomannan, and the mathematical model is able to describe the *release* of urea from bead gel into water media.

Keywords: bead gel, carrageenan, *carboxymethyl cellulose*, glucomannan, glutaraldehyde.

4. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara dengan sumber daya alam yang melimpah, sehingga bidang pertanian menjadi salah satu penyokong utama dalam meningkatkan perekonomian nasional. Untuk meningkatkan produktivitas diperlukan pupuk sebagai upaya peningkatan produktivitas tanaman. Penambahan pupuk diperlukan untuk menyediakan unsur-unsur yang diperlukan dalam pertumbuhan tanaman, seperti unsur hara [1]. Namun unsur-unsur hara yang dilepaskan oleh pupuk tidak semua dapat diserap oleh tanaman. Penyerapan pada tanaman yang rendah ini menyebabkan sebagian besar urea yang terbuang ke lingkungan dan terjadi pencemaran pada tanah dan lingkungan. Untuk mengatasi permasalahan tersebut diperlukan sistem pengendali pelepasan pupuk. Pelepasan pupuk terkendali atau *Controlled release fertilizer* (CRF) dapat menjadi solusi dalam meningkatkan efisiensi dalam penggunaan pupuk. CRF atau pelepasan pupuk secara terkendali, digunakan untuk mengatasi penggunaan pupuk yang kurang efisien [2]. CRF memiliki kemampuan dalam mengurangi toksisitas tanah, meminimalkan dampak negatif yang terkait dengan overdosis karena pengurangan frekuensi pemupukan. Selain itu, CRF memiliki kemampuan untuk menunda pelepasan nutrisi sesuai dengan kebutuhan tanaman dan menyediakan nutrisi tambahan yang dapat digunakan semasa tanaman itu hidup [3].

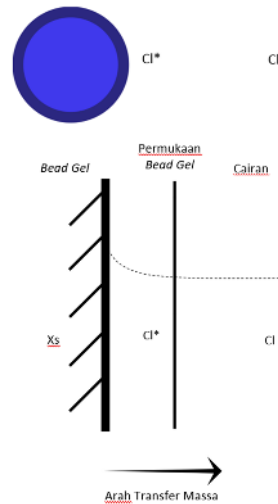
Saat ini banyak peneliti yang sedang mengembangkan CRF berbasis polimer alam [4]. Polimer alam yang digunakan sebagai bahan CRF memiliki kemampuan untuk menyerap air disebut polimer hidrogel. Hidrogel merupakan bahan polimer hidrofilik yang memiliki kemampuan mengembang dalam air dan membentuk keadaan kesetimbangan (*swelling*) serta memiliki permeabilitas tinggi sehingga sering digunakan sebagai material pelepasan pupuk [5][6].

Pada penelitian ini digunakan kombinasi karagenan-Carboxymethylcellulose (CMC) dan karagenan-glukomanan. Kombinasi bahan-bahan ini akan membentuk struktur hidrogel yang memiliki kemampuan mengembang (*swelling*) dalam air, tetapi tidak larut dalam air, serta mempunyai kemampuan mempertahankan bentuk asalnya [7]. Karena hidrogel yang terbentuk memiliki sifat fisik yang rapuh dan tidak stabil, untuk itu ikatan karagenan-CMC dan karagenan-Glukomanan perlu dimodifikasi terlebih dahulu dengan metode *crosslinking* [8]. *Crosslinking* atau modifikasi ikatan silang berfungsi untuk mengurangi selektivitas hidrogel akibat *swelling* yang berlebihan, karena *crosslinking* dapat menunjukkan derajat *swelling* yang rendah [9]. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari model matematika pelepasan urea dari *bead gel* ke media air serta mempelajari pengaruh jenis campuran polimer alam yaitu karagenan – CMC dan karagenan – glukomanan terhadap kemampuannya untuk menyimpan dan melepas urea.

5. Dasar Teori

Pada penelitian ini, uji *release* dilakukan dengan memasukkan larutan urea ke dalam *bead gel*, selanjutnya *bead gel* direndam dalam air sebagai media *release*. Kemudian disusun model matematika peristiwa pelepasan urea dari CRF ke media air secara *batch*. Peristiwa ini merupakan rangkaian peristiwa perpindahan massa yaitu difusi urea dari dalam *bead gel* ke permukaan *bead gel*, dan perpindahan massa antar fase dari permukaan padatan ke cairan. Model matematis peristiwa pelepasan urea pada penelitian ini mengambil beberapa asumsi sebagai berikut :

1. *Bead gel* memiliki ukuran yang kecil (diameter kurang dari 0,4 cm) sehingga difusi urea dalam padatan sangat cepat dibandingkan transfer massa antar fase.
2. Volume larutan konstan.
3. Ukuran dan berat padatan konstan.



Gambar 1. Proses Transfer Massa Urea dari *bead gel* ke air

Persamaan kecepatan transfer massa urea dari permukaan *bead gel* ke cairan yaitu mengikuti persamaan (1).

$$N_A = k_{Ca} (C_l^* - C_l) \quad (1)$$

Hubungan keseimbangan antara konsentrasi urea di cairan dengan konsentrasi urea di permukaan padatan dapat dianggap mengikuti Hukum Henry (2).

$$C_l^* = H X_s^* \quad (2)$$

Kadar urea dalam *bead gel* ditentukan menggunakan neraca massa urea dalam wadah setiap waktunya dan diperoleh persamaan (3).

$$X_s = \frac{X_o m_1 - C_l V}{m_1} \quad (3)$$

Berdasarkan neraca massa urea dalam larutan di dalam wadah setiap waktunya diperoleh persamaan (4).

$$C_l = \frac{b}{a} - \frac{b}{a} \exp(-a \cdot t) \quad (4)$$

Ralat relatif dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (5).

$$\text{Ralat Relatif} = \left| \frac{C_l \text{ data} - C_l \text{ hitung}}{C_l \text{ data}} \right| \times 100\% \quad (5)$$

dengan,

$$a = k_{Ca} \cdot H \cdot (V/m_1) + k_{Ca}$$

$$b = k_{Ca} \cdot H \cdot X_o$$

N_A = Kecepatan transfer massa (gr urea/mL.menit)

k_{Ca} = Koefisien transfer massa volumetris (1/menit)

C_l = Konsentrasi urea di cairan (gr urea/mL)

C_l^* = Konsentrasi urea di cairan yang berkesetimbangan dengan konsentrasi urea di permukaan padatan (gr urea/mL)

H = Konstanta Henry (gr padatan/mL larutan)

X_s = Kadar urea dalam padatan setelah direndam dalam air selama t tertentu (gr urea/gr padatan)

X_s^* = Kadar urea dalam padatan saat kondisi setimbang (gr urea/gr padatan)

X_o = Kadar urea mula-mula dalam padatan (gr urea/gr padatan)

6. Metode Penelitian

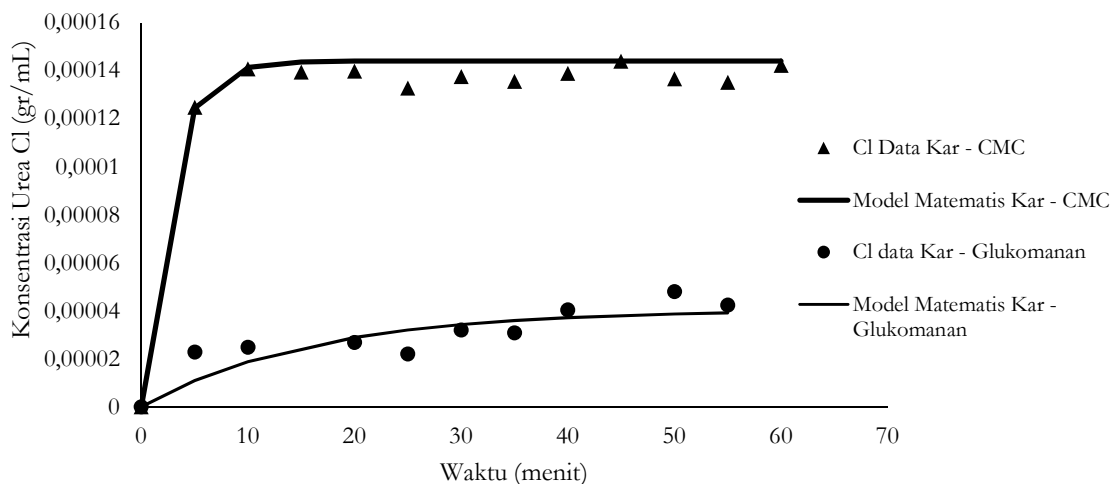
Bahan yang digunakan dalam pembuatan *bead gel* adalah CMC, karagenan, glukomanan, KCl, $CaCl_2$, glutaraldehyd, urea, etanol, *aquadest* dan air dengan media minyak kelapa sawit. Proses pembuatan CRF dilakukan melalui tahap-tahap sebagai berikut.

- a. Tahap Pembuatan *bead gel* CMC-Karagenan

Bead Gel dibuat dengan mencampurkan karagenan – CMC dan karagenan – glukomanan dengan berat total *bead gel* 2 gram. Rasio yang digunakan yaitu 1:1. 100 mL *aquadest* bersuhu 85°C dimasukkan campuran karagenan – CMC dan karagenan – glukomanan dan diaduk menggunakan magnetic *stirrer* hingga larutan homogen. Larutan diinjeksikan ke dalam campuran larutan CaCl₂ 0,2M dan larutan KCl 0,2M yang ditambahkan minyak kelapa sawit setinggi 1 cm dalam penangas es. *Bead gel* terbentuk didiamkan selama 15 menit. Kemudian dicuci dengan *aquadest* 250 mL dan direndam dalam larutan etanol teknis (70%) 100 mL selama 4 jam. Selanjutnya ditiriskan dan dikeringkan pada suhu kamar sampai didapat berat konstan.

- b. Tahap *Crosslinking bead gel* CMC – Karagenan dan Glukomanan – Karagenan
Bead gel CMC – karagenan dan karagenan – CMC dilakukan *crosslinking* dengan konsentrasi glutaraldehid (GA) 4%. *Bead gel* direndam ke dalam larutan GA 4% selama 2 menit (tepat), setelah itu ditiriskan dan dimasukkan ke dalam oven bersuhu 110°C selama 25 menit. Setelah 25 menit, semua *bead gel* dicuci dalam 50 mL *aquades* selama 1 menit. Selanjutnya ditiriskan dan direndam selama 4 jam dalam larutan etanol teknis. *Bead gel* ditiriskan dan dikeringkan pada suhu kamar sampai berat konstan.
- c. Tahap *Loading Urea* ke dalam *bead gel*
 Tahap ini bertujuan untuk menentukan kadar urea dalam *bead gel* mula-mula. *Bead gel* ditimbang dan dicatat berat mula – mula lalu direndam dalam larutan urea 9,48 gram. *Bead gel* diambil dan ditimbang beratnya (berat basah) setelah 30 menit.
- d. Tahap Uji *Release Urea* dalam *bead gel*
Bead gel direndam di dalam 100 mL *aquades*. Sampel diambil sebanyak 4 mL dan ditambahkan reagen erlich sebanyak 1 mL. Selanjutnya campuran sampel dengan reagen erlich dicek absorbansinya menggunakan spektrofotometri UV-VIS dengan panjang gelombang 420 nm. Grafik hubungan CI data dan waktu dibuat pada berbagai variasi rasio berat *bead gel*. Reagen erlich digunakan untuk menentukan kadar urea. Pembuatan reagen erlich diawali dengan melarutkan 5 gr *P-Dimethylaminobenzaldehyde* dalam 20 mL asam klorida pekat yang selanjutnya diencerkan sampai 100 mL.
- e. Tahap Penentuan Kurva Kalibrasi Hubungan Konstanta Urea dalam Air sebagai Fungsi Absorbansi
 Urea 1 gram dilarutkan ke dalam 100 mL air. Konsentrasi larutan urea sebesar 0,01 gram/mL air. Larutan tersebut dicek nilai absorbansinya. Larutan Urea 0,01 gram/mL air diencerkan hingga menghasilkan nilai absorbansi sesuai absorbansi yang diperoleh saat uji *release* urea. Larutan Blangko yang digunakan yaitu *aquadest*. Data yang diperoleh dibuat kurva kalibrasi Absorbansi vs Konsentrasi urea dalam air.

7. Hasil dan Pembahasan



Gambar 2. Grafik Hubungan CI data dan Model Matematis pada *bead gel* untuk campuran karagenan-karboksimetilselulosa (Kar-CMC) dan campuran karagenan-glukomanan (Kar-Glukomanan)

Tabel 1. Parameter X_o , Cl^* , Xs^* , H , Kca , dan Ralat Relatif pada *bead gel*

Parameter	Karagenan – CMC	Karagenan - Glukomanan
X_o (gr urea/ gr padatan)	0,964283	0,437446
Cl^* (gr/mL)	0,000144	0,000040
Xs^* (gr urea/ gr padatan)	0,527919	0,379732
H (gr padatan/ mL)	0,000273	0,000106
Kca (1/menit)	0,218610	0,052796
Ralat relatif (%)	1,546837	5,939216

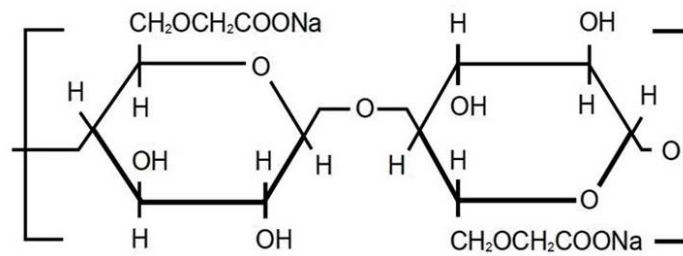
Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa hasil percobaan membuktikan bahwa model matematis yang disusun dapat digunakan untuk menggambarkan peristiwa pelepasan urea dari *bead gel* ke air sebagai media *release*. Hal ini dibuktikan dari ralat relatif yang didapat untuk *bead gel* berbasis karagenan – CMC sebesar 1,546837% dan untuk *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan sebesar 5,94%.

X_o merupakan parameter yang menunjukkan jumlah urea yang dapat tersimpan pada *bead gel*, dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa *bead gel* berbasis karagenan – CMC memiliki nilai X_o yang lebih besar yaitu 0,964283 gr urea/ gr padatan dibandingkan dengan *bead gel* dengan jenis campuran karagenan – glukomanan yaitu 0,437446 gr urea/ gr padatan. Hal ini menunjukkan bahwa *bead gel* berbasis karagenan – CMC lebih dapat menyerap urea dikarenakan struktur molekul bahan baku pembuatan *bead gel* akan mempengaruhi sifat *bead gel* yang terbentuk. Struktur CMC memiliki gugus hidrofilik sehingga dapat menyerap air dan mengalami pembengkakan. Air yang sebelumnya ada di luar granula dan bebas bergerak, tidak dapat bergerak lagi dengan bebas sehingga keadaan larutan lebih mantap dan terjadi peningkatan viskositas [10]. Sementara itu, campuran glukomanan dengan karagenan sebagai pembuatan *bead gel* dengan perbandingan 1 : 1 menghasilkan struktur *bead gel* yang kompak dan padat. Pencampuran glukomanan dan karagenan mengakibatkan efek sinergis karena molekul glukomanan terabsorpsi ke permukaan *junction zone* atau zona penghubung dari molekul karagenan sehingga dapat menghasilkan gel dengan kekuatan gel yang tinggi dan tekstur gel yang padat dan kompak. Jika dibandingkan dengan *bead gel* dengan pencampuran karagenan – CMC, *bead gel* dengan pencampuran karagenan – glukomanan memiliki ketahanan yang lebih tinggi di dalam air [11].

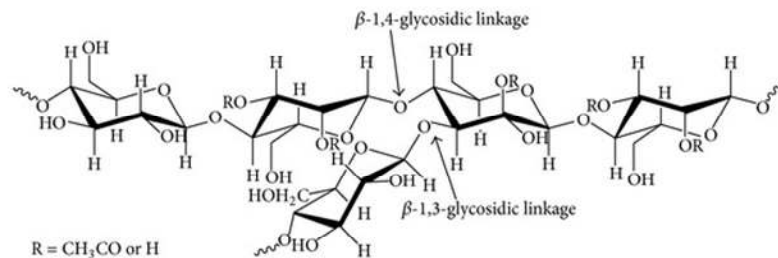
Berdasarkan Tabel 1 diperoleh nilai Cl^* sebesar 0,000144 gr/mL untuk *bead gel* berbasis karagenan – CMC dan 0,000040 gr/mL untuk *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan. Cl^* merupakan parameter yang menunjukkan konsentrasi urea di cairan yang berkeselimbangan dengan konsentrasi urea di permukaan padatan. Pada Gambar 2 menunjukkan bahwa konsentrasi urea tidak fungsi waktu lagi, pada waktu *release* di menit ke-45 untuk *bead gel* berbasis karagenan – CMC dan menit ke-45 untuk *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan.

Dari Tabel 1 terlihat bahwa *bead gel* berbasis karagenan – CMC memiliki nilai H sebesar 0,000273 gr padatan/ mL sedangkan *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan memiliki nilai H sebesar 0,000106 gr padatan/ mL. Nilai H (konstanta keseimbangan) menunjukkan perbandingan konsentrasi urea pada air sebagai media *release* dengan urea yang masih terdapat dalam *bead gel* saat kondisi seimbang. Parameter ini ditentukan ketika sistem sudah mencapai kondisi seimbang, hal ini ditandai dengan kecepatan pelepasan urea dari *bead gel* ke air menjadi sangat lambat, sehingga dapat dianggap konstan.

Parameter lainnya adalah nilai Kca , Kca adalah koefisien transfer massa volumetris. Parameter ini dapat menunjukkan kecepatan pelepasan urea dari permukaan *bead gel* ke dalam air karena kecepatan pelepasan urea berbanding lurus dengan nilai Kca . Untuk *bead gel* berbasis karagenan – CMC memiliki nilai Kca sebesar 0,218610/menit sedangkan *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan memiliki nilai 0,052796/menit. Dari nilai Kca tersebut dapat disimpulkan bahwa pelepasan urea dari permukaan *bead gel* berbasis karagenan – CMC ke air lebih cepat dibandingkan dengan *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan.



Gambar 3. Struktur Kimia CMC


 Gambar 4.
Struktur Kimia Glukomanan [12]

Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa model matematis yang disusun dapat digunakan untuk menggambarkan peristiwa pelepasan urea dari *bead gel* ke air sebagai media *release*. Perbedaan jenis campuran polimer akan menyebabkan perbedaan parameter dalam peristiwa pelepasan urea dari *bead gel* ke air. *Bead gel* berbasis karagenan – CMC dapat menyimpan urea lebih banyak dibandingkan dengan *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan. Selain itu kecepatan pelepasan urea dari *bead gel* berbasis karagenan – CMC pada media *release* lebih cepat dibandingkan dengan *bead gel* berbasis karagenan – glukomanan.

Ucapan terimakasih

Tim peneliti menyampaikan terima kasih kepada Universitas Sebelas Maret Surakarta yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah Skim Fundamental PNPB UNS 2017-2018 no kontrak 543/UN27.21/PP/2018.

Referensi

- [1] Hadisuwito, S. 2007. Membuat Pupuk Kompos Cair. Agromedia Pustaka. Jakarta.
- [2] Piluharto, B., Andraini, N., Mandala, M. 2005. Biopolimer Hybrid Sebagai Matriks dalam Sistem Controlled-Release Fertilizer.
- [3] Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z., Basit, A., Thanh T. 2014. Review on Materials & Methods to Produce Controlled Release Urea Fertilizer. *Journal of Controlled Release* 181 (2014) 11–21.
- [4] Rashidzadeh, A., Olad, A., Salari, D., Reyhanitabar, A. 2014. On The Preparation and Swelling Properties of hydrogel nanocomposite Based on Sodium alginate-g-Poly (Acrylic Acid-co-Acrylamide). *Journal of Polymer Research* (2014).
- [5] Hekmat, A., Barati, A., Vasheghani, E., Afraz, A. 2009. Synthesis and Analysis of Swelling and Controlled Release Behaviour of Anionic sIPN Acrylamide based Hydrogels. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 56 2009.
- [6] Shavit, U., Reiss, M., Shaviv, A. 2003. Wetting Mechanisms of Gel-Based Controlled-Release Fertilizers. *Journal of Controlled Release* Volume 88, Issue 1, 14 February 2003, Pages 71-83.



- [7] Rosiak, J., Ulanski, P. 1998. Synthesis of Hydrogels by Irradiation of Polymers in Aqueous Solution. *Radiation Physics and Chemistry* 55 (1999) 139-151.
- [8] Erizal, Perkasa, D., G. Sulistioso, Sudirman, Juniarti, Z., Hariyanti. 2017. Sintesis dan Karakterisasi Biodegradabel Hidrogel Superabsorben Poli (Kalium Akrilat)-g-Glukomanan dengan Teknik Iradiasi Gamma. *Jurnal Sains Materi Indonesia* Vol. 19, No. 1, Oktober 2017, hal. 32-38.
- [9] Alauhdin, M., Widiarti, N. 2014. Sintesis dan Modifikasi Lapis Tipis Kitosan-Tripolifosfat. *Jurnal MIPA* 37 (1): 46-52 (2014).
- [10] Fennema, O. R., Karen, M., Lund, D. B. 1996. *Principle of Food Science*. The AVI Publishing, Connecticut.
- [11] O., Adrianus, Suryani, A., Santoso, J., Rusli, M. S. 2014. Karakteristik dan Struktur Mikro Gel Campuran Semirefined Carrageenan dan Glukomanan. *Jurnal Kimia dan Kemasan* Vol. 37 No. 1 April 2015.
- [12] Lee, H., Hamid, S., Zain S. 2014. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *Scientific World Journal* Volume 2014, Article ID 631013, 20 pages.





Pemakalah :
Yovanka Elisabeth, Violita Permata W.
11.24-11.39 WIB

<p>Pertanyaan :</p> <ul style="list-style-type: none">- Penelitian dilakukan berapa lama?- Pengulangan data berapa kali? <p>(Hesa)</p>	<p>Jawaban :</p> <ul style="list-style-type: none">- Penelitian dilakukan 4-5 bulan.- 3 kali pengulangan data hingga didapat data yang terbaik.
---	--

