

Pemanfaatan Nanokitosan Sebagai *Coating Agent* dalam Pembuatan Pupuk NPK Berbasis *Control Release Fertilizer*

Utilization of Nanocytosan as a Coating Agent in the Preparation of NPK Fertilizer Based on Control Release Fertilizer

Richad Ade Sastra, Tokok Adiarto, Antonius Budi Prasetyo*, Handoko Darmokoesoemo, Devi Indrasari Mustopa Putri

Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Mulyorejo, Surabaya, 60115, Indonesia

Artikel histori :

Diterima 28 Agustus 2023
Diterima dalam revisi 9 Oktober 2023
Diterima 10 Oktober 2023
Online 1 November 2023

ABSTRAK: Kitosan merupakan biopolimer yang terdiri atas monomer glukosamin serta memiliki potensi sangat besar untuk dikembangkan sebagai biomaterial. Berdasarkan karakteristiknya, kitosan larut dalam asam lemah dan tidak larut dalam air. Pada penelitian ini, kitosan dimodifikasi menjadi ukuran nano (nanokitosan) untuk meningkatkan kapabilitasnya sebagai membran dan digunakan sebagai *coating agent* dalam pembuatan pupuk NPK yang berbasis *Control Release Fertilizer*. Sintesis nanokitosan dilakukan dengan metode gelasi ionik dengan memberikan variasi pada lama pengadukan dan konsentrasi crosslinker. Variasi lama waktu pengadukan yang diberikan adalah 5 menit, 10 menit, dan 15 menit. Crosslinker yang digunakan dalam penelitian ini adalah Sodium Tripolyphosphate (STPP) dengan variasi konsentrasi 0,2%; 0,25%; 0,3%. Dari hasil uji release yang dilakukan, didapatkan nanokitosan dengan variasi lama pengadukan 15 menit dengan konsentrasi STPP 0,3% sebagai variasi yang paling optimal dengan release paling kecil. Melalui karakterisasi PSA, didapatkan ukuran nanokitosan tersebut sebesar 202,1 nm, dengan bentuk morfologi yang berbentuk bulatan teraglomerasi pada hasil SEM. Karakterisasi XRD yang didapatkan menunjukkan bahwa partikel bersifat amorf. Sedangkan pada hasil FTIR, didapatkan perbedaan vibrasi antara kitosan dengan nanokitosan pada bagian ikatan crosslink yang terbentuk.

Kata Kunci: kitosan; nanokitosan; gelasi ionik; pupuk NPK; *control release fertilizer*

ABSTRACT: Chitosan is a biopolymer consisting of glucosamine monomers and has enormous potential to be developed as a biomaterial. Based on its characteristics, chitosan is soluble in weak acids and insoluble in water. In this study, chitosan was modified into nano-sized (nanocytosan) to improve its capability as a membrane and used as a coating agent in the manufacture of NPK fertilizer based on Control Release Fertilizer. The synthesis of nanokitosan was carried out by the ionic gelation method by giving variation the stirring time and crosslinker concentration. The variations of stirring time given were 5 minutes, 10 minutes, and 15 minutes. The crosslinker used in this study was Sodium Tripolyphosphate (STPP), with concentration variations of 0.2%; 0.25%; and 0.3%. From the results of the release test conducted, nanocytosan was obtained with a variation of 15 minutes of stirring time and a concentration of 0.3% STPP as the most optimal variation with the smallest release. Through PSA characterization, the size of the nanocytosan was 202.1 nm, with an agglomerated sphere-shaped morphology in the SEM results. XRD characterization showed that the particles were amorphous. In the FTIR results, there are differences in vibrations between chitosan and nanocytosan in the crosslink bond formed.

Keywords: chitosan; nanocytosan; ionic gelation; NPK fertilizer; control release fertilizer

1. Pendahuluan

Kitosan merupakan biopolimer yang terdiri dari monomer berupa glukosamin atau Beta (1,4) 2-amnio-2-deoxy-D-glucose yang disintesis melalui metode deasetilasi senyawa

kitin. Kitosan menjadi material yang sangat berpotensi untuk dikembangkan karena kelimpahan sumber kitin yang cukup besar hingga menempati posisi kedua senyawa kimia organik terbesar di alam (Bautista et al., 2016). Kitosan tidak larut dalam air dan cenderung larut dalam asam lemah

* Corresponding author
Email address: abudip59@gmail.com

seperti asam asetat. Senyawa polimer yang menyusun kitosan membuat kitosan bersifat biodegradable dan biocompatible sehingga sangat berpotensi untuk dikembangkan lebih lanjut (Saheed et al., 2020).

Salah satu pemanfaatan kitosan pada sifatnya yang tidak larut dalam air adalah kitosan sebagai membran pelapis atau coating agent dalam pembuatan pupuk dengan pelepasan terkendali. Pelapisan kitosan dapat memberikan penurunan sifat kelarutan pupuk yang sering kehilangan nutrisi karena larut dalam air (Himmah et al., 2018). Selain itu, untuk meningkatkan kemampuan sebagai membran, kitosan dapat dimodifikasi menjadi berukuran nano (nanokitosan) dengan menggunakan metode gelasi ionik. Pembuatan nanokitosan dengan gelasi ionik dilakukan dengan menggunakan prinsip crosslink dan pengadukan (Mardiyati et al., 2012). Partikel berukuran nano atau lebih kecil dari bentuk normal dinilai memiliki sifat dan keunggulan baru dengan salah satunya adalah luas permukaan yang semakin besar (Naito et al., 2018). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakter nanokitosan dan pengaruh pengadukan dan konsentrasi crosslinker pada performa pupuk NPK tercoating nanokitosan.

2. Metode Penelitian

2.1. Alat

Sintesis nanokitosan metode gelasi ionic dilakukan menggunakan alat gelas sebagai tempat reaksi, freezer untuk pembekuan dan sentrifuge sebagai alat bantu proses pengendapan. Spray coating dilakukan dengan menggunakan sprayer sederhana yang dilengkapi dengan nozzle. Kertas Whatmann no.41 untuk membungkus pupuk NPK modifikasi yang akan dilakukan uji pelepasan (release). Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan FT-IR (Fourier Transform-Infra Red) Shimadzu Type IRPRESTIGE 21, PSA (Particle Size Analyzer) Backman Coulter LS 13 320, SEM (Scanning Electron Microscope) FEI Type INSPECT-S50, XRD (X-Ray Diffraction) PanAnalytical Type Expert Pro.

2.2. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: kitosan dengan Derajat Deasetilasi (DD) 75% BM 174.000 g/mol, crosslinker sodium tripolyphosphate (STPP), NaOH liquid, CH₃COOH glasial, pupuk NPK granul dan akuades.

2.3. Prosedur Umum

Penelitian dilakukan dengan mensintesis nanopartikel kitosan terlebih dahulu dengan menggunakan metode gelasi ionic. Pada sintesis nanokitosan, diberikan dua variasi dengan masing-masing variasi diambil tiga titik, yaitu variasi lama pengadukan 5, 10, dan 15 menit serta variasi konsentrasi STPP 0,2%; 0,25%; 0,3%. Kemudian masing-masing nanokitosan dicoatingkan pada pupuk NPK dengan menggunakan metode spray coating sederhana dan dilakukan uji dialisis untuk mengetahui nilai loading efficiency. Setelah itu, dilakukan uji pelepasan di dalam 500 mL akuades dengan membran pembantu yaitu kertas

Whatman no.41. Pupuk NPK termodifikasi nanokitosan yang memiliki kumulatif release yang paling kecil dianggap memiliki performa paling optimal. Setelah didapatkan data kumulatif release yang paling optimal, dilakukan karakterisasi pada variasi nanokitosan yang tercoating pada pupuk NPK tersebut.

2.3.1. Sintesis Nanokitosan

Kitosan ditimbang sebesar 1,5 gram dan kemudian dilarutkan di dalam 300 mL CH₃COOH 1% dengan dilakukan pengadukan menggunakan bantuan magnetic stirrer pada kecepatan 700-800 rpm selama 3 jam hingga terbentuk larutan yang berwarna kuning keruh. Setelah kitosan dilarutkan di dalam asam asetat 1%, kemudian dilakukan penambahan NaOH sampai larutan kitosan memiliki pH 8-10 dan dilanjutkan dengan penambahan STPP sebanyak 10 mL dengan konsentrasi sesuai dengan variasi yang ditentukan. Larutan kitosan didiamkan dengan ditutup aluminium foil selama 24 jam. Kemudian dilakukan penambahan STPP sebanyak 10 mL sekaligus dengan dilakukan pengadukan. STPP ditambahkan sebanyak 10 mL per lama pengadukan yang telah ditentukan variasinya.

Penambahan STPP dilakukan hingga 100 mL serta kemudian sampel ditutup kembali dengan aluminium foil dan diletakkan dengan lemari es (freezer) selama 24 jam. Setelah itu sampel dibiarkan mencair dengan suhu ruang, dan dilakukan sentrifuge untuk didapatkan endapan (cake) sampel. Selama melakukan sentrifuge, juga dilakukan pencucian dengan akuades hingga didapatkan endapan dengan pH netral. Endapan yang didapatkan kemudian dikeringkan dibawah sinar matahari langsung hingga kering. Setelah itu sampel yang telah dikeringkan ditumbuk kembali dengan mortar dan dilakukan pengayakan dengan mesh untuk didapatkan partikel yang lebih kecil dan halus.

2.3.2. Proses Coating Pupuk NPK dengan Nanokitosan

Proses coating atau pelapisan pupuk NPK dengan nanokitosan dilakukan dengan menggunakan metode spray coating. Prosedur pelapisan dimulai dengan melakukan preparasi substrat, yaitu pupuk NPK dan nanokitosan sebagai coating agent. Nanokitosan sebesar 0,3 gram dilarutkan ke dalam larutan CH₃COOH 1% di dalam gelas beaker, sehingga didapatkan larutan nanokitosan dengan konsentrasi 0,3 % b/v. Kemudian larutan nanokitosan yang telah dibuat ditempatkan pada botol semprot (spray bottle). Pupuk NPK yang berupa granul disiapkan sebesar 0,2 gram, dan ditempatkan di tempat dilakukannya coating. Pelapisan dilakukan dengan menyemprotkan nanokitosan sebagai coating agent kepada pupuk NPK secara merata dan menyeluruh. Setelah dilakukan penyemprotan, sampel pupuk NPK dikeringkan dalam oven dengan suhu 40 °C selama 4 jam. Pupuk NPK yang sudah termodifikasi akan dilakukan uji loading untuk memastikan berapa persen pupuk yang sudah tercoating dengan nanokitosan.

Tabel 1. Persen Kumulatif *Release*

t (jam)	Cumulative Release (%)									Normal
	Stirring 5 minutes			Stirring 10 minutes			Stirring 15 minutes			
	STPP			STPP			STPP			
	0,2%	0,25%	0,3%	0,2%	0,25%	0,3%	0,2%	0,25%	0,3%	
24	0,75	2,60	1,79	1,11	0,91	0,89	1,46	1,89	1,26	3,42
48	1,75	3,26	1,83	2,58	1,79	1,71	1,91	2,22	2,89	4,01
72	3,97	4,44	3,60	3,28	3,93	3,87	3,26	3,46	3,99	4,12
96	4,28	4,83	3,79	3,75	4,59	4,12	3,38	3,67	4,26	4,87
120	4,87	5,24	3,87	3,79	4,75	4,52	4,12	4,32	4,63	5,71
144	5,05	5,77	4,93	3,97	4,79	4,54	4,36	4,71	4,63	6,93
168	5,22	5,91	5,43	4,97	5,59	4,75	4,97	4,95	4,65	7,83

2.4. Proses Uji Pelepasan Terkendali (Control Release)

Sebanyak 0,2 gram pupuk NPK control release direndam di dalam 50 mL air dan pada suhu ruang. Pengamatan kadar pelepasan nutrisi NPK diamati pada hari ke 1, 3, 5, 7, 9, 11, dan 13. Kandungan nutrisi yang dianalisis sebagai parameter release adalah kandungan nitrogen (N). Analisis dilakukan dengan menggunakan bantuan alat NPK test kit. Setelah didapatkan data kandungan nitrogen pupuk di tiap hari yang ditentukan, kemudian dilakukan perhitungan kinetika release untuk didapatkan efisiensi variasi pupuk yang paling baik.

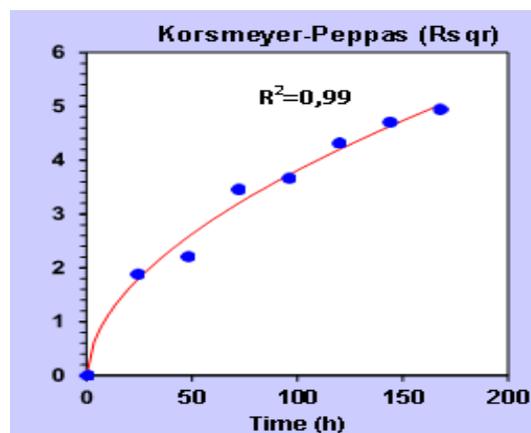
2.5. Karakterisasi Nanokitosan

Karakterisasi nanokitosan hanya dilakukan pada variasi nanokitosan yang memberikan kumulatif release yang paling optimal. Dilakukan karakterisasi menggunakan XRD untuk menentukan tingkat kristalinitas dari nanokitosan, kemudian karakterisasi PSA untuk mengetahui ukuran partikel dari nanokitosan. Karakterisasi FT-IR digunakan untuk mengonfirmasi gugus fungsi yang dimiliki oleh kitosan dan nanokitosan, dan karakterisasi SEM digunakan untuk mengamati morfologi nanokitosan yang didapatkan.

3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis nanokitosan metode gelasi ionik dengan memberikan variasi lama pengadukan dan konsentrasi STPP tidak memberikan pengaruh terhadap jumlah rendemen nanokitosan yang didapatkan sehingga tidak bisa didapatkan grafik pengaruh variasi dengan rendemen. Variasi lama pengadukan memiliki pengaruh terhadap karakter nanokitosan yang terbentuk, yaitu semakin besar waktu pengadukan yang diberikan maka akan memberikan karakter nanokitosan yang kuat, keras dan lebih halus, sedangkan variasi STPP memberikan pengaruh terhadap ukuran nanokitosan yang didapatkan (Wahyudin et al., 2004). Setelah dilakukan uji pelepasan (release), didapatkan hasil yaitu pupuk NPK yang dilapisi oleh nanokitosan cenderung memiliki kumulatif release yang lebih kecil daripada pupuk NPK yang tidak dicoating dengan nanokitosan.

Dari tabel data kumulatif release (Tabel 1), didapatkan nilai kumulatif release pupuk NPK tanpa coating adalah 7,83% pada 168 jam (hari ke-7) sedangkan semua pupuk NPK dengan coating nanokitosan memiliki persen kumulatif dibawah angka tersebut. Kumulatif release yang paling kecil diberikan oleh nanokitosan dengan variasi lama pengadukan 15 menit dan STPP 0,3%. Kemudian, apabila dibuatkan grafik pengaruh lama pengadukan dengan kumulatif release dengan mengabaikan variasi konsentrasi STPP, didapatkan data bahwa semakin besar lama pengadukan maka semakin kecil release yang dihasilkan.



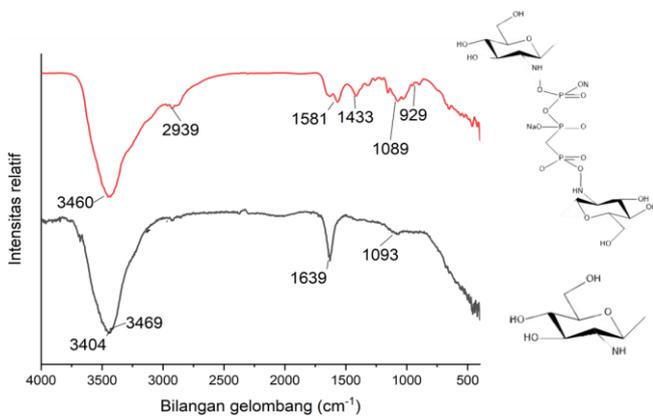
Gambar 1. Profil Kinetika Release Nanokitosan (scatter) dan Model Korsmeyer-Peppas (Line)

Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu pengadukan yang diberikan, maka karakter nanokitosan yang terbentuk akan semakin kuat, keras dan halus sehingga membuat coating kitosan dengan pupuk NPK berjalan dengan baik dan optimal, sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Wahyudin et al (2004). Sedangkan menurut Mardiyati et al (2012), konsentrasi STPP berpengaruh terhadap ikatan silang yang terjadi sekaligus memengaruhi ukuran nanokitosan yang terbentuk. Semakin banyak STPP, memungkinkan untuk semakin banyak terjadi crosslink dan memungkinkan nanokitosan berukuran semakin kecil. Ukuran nanokitosan yang semakin kecil akan memengaruhi ukuran pori kemudian membuat

release pupuk NPK semakin kecil. Tetapi, pada penelitian ini, pengaruh konsentrasi STPP terhadap release memberikan kurva yang tidak beraturan, hanya pada pengadukan 10 menit dan 15 menit, naiknya konsentrasi STPP membuat release pupuk NPK semakin kecil.

Persen kumulatif release yang didapatkan dari uji pelepasan kemudian dilakukan penentuan model kinetika release yang sesuai. Kinetika release pada penelitian ini ditentukan dengan menggunakan bantuan aplikasi DD Solver. Penelitian ini menggunakan 4 macam referensi model kinetika release yaitu, order 0, order 1, model Korsmeyer-Peppas, dan model Higuchi. Dengan melakukan input faktor waktu dan persen kumulatif release pada setiap variasi nanokitosan, didapatkan nilai rata-rata R² tertinggi pada model Korsmeyer-Peppas yaitu sebesar 0,99 yang menunjukkan bahwa model kinetika release pada pupuk NPK tercoating nanokitosan adalah mengikuti model Korsmeyer-Peppas.

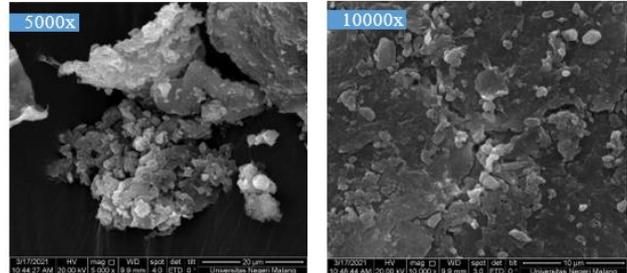
Nanokitosan yang memberikan performa paling baik, yaitu nanokitosan variasi lama pengadukan 15 menit dan konsentrasi STPP 0,3% dilakukan karakterisasi untuk diketahui karakter dan sifat materialnya. Karakterisasi yang pertama adalah FTIR untuk mengonfirmasi gugus fungsi nanokitosan yang telah terbentuk dengan kitosan sebagai prekursor.



Gambar 2. Spektra Hasil FT-IR Nanokitosan (--) dan Kitosan (--)

Spektra nanokitosan memiliki pita serapan khas pada bilangan gelombang 929 dan 1089 yang merupakan pita dari ikatan P=O dan P-O yang tidak dimiliki oleh kitosan. Pada hasil karakterisasi di atas, spektra kitosan yang didapatkan tidak begitu baik karena kondisi sampel yang masih kurang halus dan instrumen FT-IR pada masa perawatan kondisi kurang baik. Kemudian adalah karakterisasi PSA untuk menentukan ukuran partikel nanokitosan yang didapatkan. Dari hasil PSA, didapatkan ukuran nanokitosan sebesar 202 nm. Hasil ini sesuai dengan penelitian Ribeiro et al (2020), Handayani et al (2018) dan Kurniasari et al (2017), yang menjelaskan bahwa ukuran nanokitosan yang disintesis melalui metode gelasi ionik memiliki rerata ukuran 200 nm – 800 nm. Kristal nanokitosan diamati dengan XRD, dengan hasil derajat kristalinitas sebesar 37,7889. Hasil tersebut

menunjukkan bahwa nanokitosan cenderung bersifat amorf, karena efek deformasi ikatan hydrogen pada kitosan oleh substitusi gugus hidroksil dan amino setelah dilakukan crosslink (Kumar et al., 2016). Kemudian adalah karakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi nanokitosan.



Gambar 3. Morfologi Nanokitosan Pada Perbesaran 5000x dan 10000x

Hasil karakterisasi SEM menunjukkan nanokitosan yang didapatkan tersusun atas partikel memiliki bentuk yang bulatan-bulatan. Hal tersebut juga didapatkan melalui penelitian Nadia et al (2014). Beberapa bagian permukaan nanokitosan juga terjadi aglomerasi, yang disebabkan karena faktor pengeringan yang tidak menggunakan spray dryer dan juga faktor crosslink yang tidak terjadi secara sempurna (Handayani et al., 2018).

4. Kesimpulan

Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa nanokitosan dengan pengadukan 15 menit dan konsentrasi STPP 0,3% adalah variasi nanokitosan yang baik digunakan sebagai coating agent dengan kumulatif release sebesar 4,12% sedangkan pupuk NPK tanpa coating sebesar 7,2%. Nanokitosan yang didapatkan berukuran 202 nm, dengan sifat yang amorf. Morfologi dari nanokitosan tersusun atas partikel yang berbentuk bulatan-bulatan serta area yang teraglomerasi. Perbandingan spektra kitosan dan nanokitosan pada FTIR dikonfirmasi pada bilangan gelombang 1029 dan 929 pada spektra nanokitosan yang menunjukkan pita P=O dan P-O.

Daftar Pustaka

- Bautista., Silvia., Gianfranco, R., and Antonio, J. (2016). *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*. Cambridge, USA: Elsevier.
- Handayani, L., Syahputra, F., & Astuti, Y. (2018). Utilization and Characterization of Oyster Shell as Chitosan and Nanochitosan. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 21(4), 224-231. <https://doi.org/10.14710/jksa.21.4.224-231>
- Himmah, N., Djajakirana, G., & Darmawan. (2018). Nutrient Release Performance of Starch Coated NPK Fertilizers and Their Effects on Corn Growth. *SAINS TANAH - Journal of Soil Science and*

- Agroclimatology, 15, 104.
<https://doi.org/10.15608/stjssa.v15i2.19694>
- Kumar, V., BM, D., & P.N., S. (2016). Synthesis, Characterization and Applications of Nanochitosan/Sodium Alginate/Microcrystalline Cellulose Film. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 07. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000419>
- Kurniasari, D., & Atun, S. (2017). Pembuatan dan Karakterisasi Nanopartikel Ekstrak Etanol Temu Kunci (*Boesenbergia pandurata*) Pada Berbagai Variasi Komposisi Kitosan. *Jurnal Sains Dasar*, 6(1), 31. <https://doi.org/10.21831/jsd.v6i1.13610>
- Mardiyati., Etik., Sjaikhurizal, E.M., and Damai, R.S. (2012). Sintesis Nanopartikel Kitosan-Trypolly Phosphate Dengan Metode Gelasi Ionik : Pengaruh Konsentrasi Dan Rasio Volume Terhadap Karakteristik Partikel. *Prosiding Pertemuan Ilmiah Ilmu Pengetahuan Dan Teknologi Bahan*, 90–93.
- Nadia, L., Suptijah, P., & Ibrahim, B. (2014). Production and Characterization Chitosan Nano from Black Tiger Shrimppwith Ionic Gelation Methods. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 17. <https://doi.org/10.17844/jphpi.v17i2.8700>
- Naito., Makio., Toyokazu, Y., Kouhei, H., and Kiyoshi, N. (2018). *Nanoparticle Technology Handbook*. third edit. Elsevier B.V.
- Ribeiro, E. F., de Barros-Alexandrino, T. T., Assis, O. B. G., Junior, A. C., Quiles, A., Hernando, I., & Nicoletti, V. R. (2020). Chitosan and crosslinked chitosan nanoparticles: Synthesis, characterization and their role as Pickering emulsifiers. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116878. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116878>
- Saheed, I. O., Oh, W. Da, & Suah, F. B. M. (2021). Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124889. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124889>
- Wahyudin, I., & Sari, A. M. (2012). Pengaruh Waktu Pengadukan Terhadap Rendemen Nanopartikel Kitosan Pada Proses Pembuatan Nanopartikel Kitosan Dengan Cara Pengendapan. *Jurnal Konversi Universitas Muhamdiyah Jakarta*, 1, 1–4.