

KINETIKA DESORPSI UREA DARI KARBON BERPORI TEROKSIDASI ASAM SULFAT SEBAGAI SLOW RELEASE FERTILIZER

Kinetics of Urea Desorption Off Sulfuric Acid Treated Carbon as Slow Release Fertilizer

Theresia Evila Purwanti Sri Rahayu^{1*}, Shafwan Amrullah²

¹Teknologi Rekayasa Pengendalian Pencemaran Lingkungan, Politeknik Negeri Cilacap, Indonesia

²Teknologi Industri Pertanian, Universitas Teknologi Sumbawa, Indonesia

*Penulis korespondensi. No Tel: 085693060670. Email: theresiaevila@pnc.ac.id

Abstrak

Urea merupakan sumber nitrogen yang penting bagi tanaman namun harga pupuk urea di pasaran tidaklah murah. Pengambilan urea dari air limbah pabrik pupuk urea secara adsorpsi dan melepaskan kembali ke tanah untuk digunakan sebagai pupuk sangat menarik untuk diteliti. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kemampuan desorpsi urea dari karbon berpori sehingga dapat digunakan sebagai pupuk. Secara teoritis, urea yang terdesorpsi dari karbon berpori memiliki laju transfer massa yang lebih lambat dibandingkan pupuk urea biasa karena molekul urea dalam karbon berpori harus mengalir melewati pori-pori karbon (mikropori dan mesopori). Pelepasan urea dari karbon berpori yang relatif lebih lambat dibandingkan pupuk urea dapat diaplikasikan sebagai pupuk lepas lambat. Karbon berpori untuk adsorpsi urea dibuat dari pirolisis tempurung kelapa yang dioksidasi dengan asam sulfat. Oksidasi ini bertujuan selain untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi karbon berpori juga untuk menyediakan unsur sulfur yang berguna bagi tanaman ketika diaplikasikan sebagai pupuk. Proses oksidasi dilakukan dengan cara memanaskan karbon berpori dalam larutan asam sulfat 50% w pada suhu 90°C selama 2 jam. Proses desorpsi dilakukan dengan memasukkan karbon berpori hasil adsorpsi ke dalam beaker berisi air dan mencatat kenaikan konsentrasi urea dalam air dengan interval waktu 3, 5, 10, 30, dan 60 menit. Hasil penelitian menunjukkan nilai koefisien transfer massa (kc) dan difusivitas efektif (De) desorpsi urea dari karbon berpori adalah $0,0293 - 0,0743 \text{ cm/s}$ dan $8 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ untuk variasi konsentrasi urea mula-mula 1000, 2000, dan 4000 mg/L. Kecepatan pelepasan urea dari karbon berpori adalah 0,07 ppm/s sedangkan urea prill 1,23 ppm/s. Pelepasan urea dari karbon berpori yang lebih lambat dibandingkan pupuk urea biasa (urea prill) menunjukkan urea dari karbon berpori dapat diaplikasikan sebagai pupuk lepas lambat.

Kata kunci: desorpsi, urea, karbon berpori, pupuk, lepas lambat.

Abstract

Urea is an important nitrogen source for plant but the price of urea fertilizer is relatively high. Urea uptake from urea manufacture waste water and its application as fertilizer is of high interest. The purpose of this study is to find out desorption ability of urea adsorbed porous carbon to be applied as fertilizer. Theoretically, urea released from porous carbon to environment has slower rate of mass transfer compare to conventional urea fertilizer because urea molecules in porous carbon has to pass through pores of carbon during its movement out of carbon. The porous carbon as adsorbent was made from coconut shell by pyrolysis, followed by sulfuric acid oxidation treatment. Oxidation treatment carried out to extent adsorption capacity as well as to give additional sulfur nutrient when applied as fertilizer. Oxidation of carbon surface was performed using sulfuric acid (50%w) to soak porous carbon followed by heating at 90°C temperature for 2 hours. Desorption was conducted by placing porous carbon into beaker contain water and the raising of urea concentration in water recorded after 3, 5, 10, 30, and 60 minutes. Results reveal that the value of mass transfer coefficient (kc) and effective diffusivity (De) of urea desorption from porous carbon are $0,0293 - 0,0743 \text{ cm/s}$ and $8 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ with initial concentration of urea 1000, 2000, and 4000 mg/L. Release rate of urea from porous

carbon and urea prill are 0,07 ppm/s and 1,23 ppm/s. Slower release rate of urea off porous carbon than urea prill shows the promising of urea recovery using porous carbon as slow release fertilizer.
Keywords: desorption, urea, porous carbon, fertilizer, slow release.

1. PENDAHULUAN

Urea pada permukaan tanah sangat mudah mengalami penguapan dalam bentuk amonia. potensi hilangnya nitrogen menjadi amonia akan meningkat dengan meningkatnya suhu, pH tanah, kelembapan, dan kecepatan pemupukan (Savoy, 2007). Peningkatan kemampuan penyimpanan N dalam tanah akan meningkatkan efisiensi pemakaian pupuk (Steiner dkk, 2008), dan meminimalkan dampak negatif terhadap lingkungan. Konsumsi pupuk secara global menunjukkan peningkatan tajam dalam kurun waktu 50 tahun terakhir, diperkirakan 30 -70 % nutrient hilang disumbangkan oleh pupuk komersial yang dipengaruhi cara pemupukan dan kondisi tanah (Niu dkk, 2012). Jumlah pupuk yang hilang tidak hanya menyebabkan kerugian yang besar secara ekonomi tetapi juga polusi lingkungan yang sangat serius, solusi bagi permasalahan ini dapat dicapai dengan penggunaan pupuk lepas lambat (Liang dkk, 2006). Penggunaan biochar dalam tanah menunjukkan adanya peningkatan penyimpanan N, meningkatkan efisiensi pemakaian pupuk N (Zwieten dkk, 2010), dan mengurangi hilangnya N karena leaching (Guerena dkk, 2013). Biochar dapat ditambahkan ke dalam tanah dengan tujuan untuk memperbaiki fungsi tanah dan mengurangi emisi biomassa yang secara alami terdegradasi menjadi gas rumah kaca. Aplikasi biochar dapat meningkatkan penyimpanan N dalam tanah, meningkatkan efisiensi penggunaan N dan mengurangi hilangnya N dalam tanah (Wang dkk, 2015; Zwieten dkk, 2010; Guerena dkk, 2013).

Dari penelusuran pustaka yang telah dilakukan, keaslian atau kebaruan penelitian ini terletak pada penggunaan karbon berpori yang dioksidasi asam sulfat untuk adsorpsi urea dalam *aqueous solution* dan diaplikasikan sebagai pupuk lepas lambat, yang dibuktikan dari kecepatan pelepasan urea dari karbon berpori. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan nilai koefisien transfer massa (k_c) dan nilai difusivitas efektif (D_e) yang merupakan parameter kinetika desorpsi urea dari karbon berpori, serta menentukan perbandingan kecepatan pelepasan antara urea dari karbon berpori dengan urea prill.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Waktu dan Lokasi penelitian.

Penelitian dilakukan di Laboratorium Teknologi Polimer, Laboratorium Analisis dan Instrumenal, dan Laboratorium Teknologi Pangan dan Bioproses Departemen Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, dalam kurun waktu 5 bulan yakni mulai bulan Mei hingga September 2018.

2.2. Alat dan Bahan Bahan Penelitian

Bahan - bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini yakni karbon berpori komersial yang terbuat dari tempurung kelapa diperoleh dari PT. Home System Indonesia, Surabaya., larutan asam sulfat pekat (H_2SO_4 98%w), serbuk putih urea pro analitis, serbuk putih zinc sulfat, methanol analitis, dan natrium hidroksida butiran diperoleh dari CV. Chem-Mix Pratama, Bantul, Yogyakarta. *Paradimethyl amino benzaldehyde*

(PDAB) berupa serbuk berwarna kehijauan dan akuades diperoleh dari CV.General Labora, Yogyakarta, sedangkan H₂O bebas ion (deionized water) diperoleh dari CV.Alfa Kimia, Yogyakarta.

2.3. Prosedur Penelitian.

Karbon berpori ukuran 200 mesh yang telah dicuci dengan H₂O bebas ion untuk menghilangkan pengotornya dan dikeringkan dioksidasi dengan asam sulfat 50% w. Campuran karbon berpori dan asam sulfat dengan perbandingan 1 gr : 5 ml, dipanaskan pada suhu ± 90°C selama 2 jam , kemudian karbon berpori dicuci dengan akuades sampai pH cairan pencuci sama dengan pH akuades, dan dikeringkan dengan oven pada suhu ± 60°C. Adsorpsi dilakukan secara batch menggunakan *shaker waterbath*, dengan konsentrasi awal larutan sampel urea yang digunakan yaitu 1000 , 2000 ,dan 4000 mg/L (ppm). Setengah gram karbon berpori hasil adsorpsi dimasukkan ke dalam beaker berisi 50 mL akuades. Larutan sampel dalam botol digoyang dengan kecepatan ± 180 rpm dalam variasi interval waktu 3 , 5 , 10 , 30 , dan 60 menit. Konsentrasi akhir urea dalam akuades dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. analisis dilakukan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan penambahan reagen PDAB.

Desorpsi urea darikarbon berpori mengikuti persamaan berikut :

$$\text{Difusi dari padatan ke permukaan padatan} : N_{Ax} = -D_e \frac{dC_A}{dx}$$

$$\text{Kecepatan transfer massa solut dari permukaan padatan ke cairan} : N_{Af} = k_c (C_{Af} * -C_{Af})$$

$$\text{Hubungan kesetimbangan mengikuti persamaan yang mirip hukum Henry} : C_A = H \cdot C_{Af} *$$

$$\text{Neraca massa} : \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{1}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Dengan keadaan batas :

$$C_A(r,0) = C_{A0}$$

$$-D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{(R,t)} = k_c (C_{Af} * -C_{Af}) \text{ atau } -D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{(R,t)} = k_c \left(\frac{1}{H} C_A(R,t) - C_{Af} \right)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{(0,t)} = 0 \text{ (kadar solut di pusat butir maksimum)}$$

$$\text{Neraca massa total} : N \frac{4}{3} \pi R^3 C_{A0} = V \cdot C_{Af} + N \int_0^R 4\pi r^2 C_A dr$$

Nilai difusivitas efektif (D_e), koefisien transfer massa (k_c), dan konstanta kesetimbangan (H) dapat ditentukan dengan cara memasukkan data konsentrasi urea (C_{Af}) dan waktu (t).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

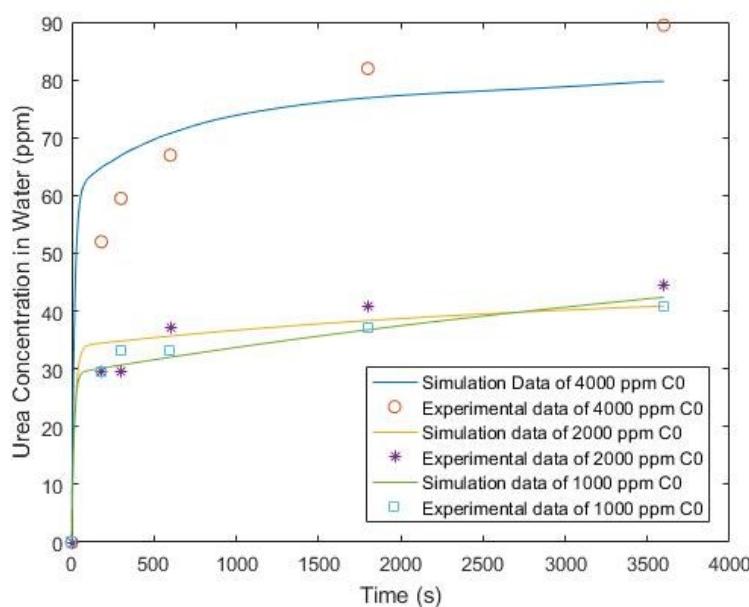
Proses desorpsi menjelaskan mekanisme regenerasi adsorbat dan adsorben dari suatu adsorpsi (Ozkaya, 2005). Untuk memperoleh pemahaman yang lebih baik mengenai mekanisme desorpsi,maka diperlukan model matematika yang sesuai untuk proses tersebut. Pada penelitian ini urea dengan variasi konsentrasi awal (C₀) yang terjerap dalam karbon berpori didesorpsi menggunakan akuades, variasi konsentrasi awal urea yang digunakan yakni 1000 , 2000, dan 4000 mg/L. Penentuan nilai H (konstanta kesetimbangan Henry), De

(koefisien difusivitas efektif), dan k_c (koefisien transfer massa) dilakukan dengan menggunakan software, diperoleh hasil yang disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Nilai parameter transfer massa proses desorpsi urea dari karbon berpori.

Konsentrasi awal urea (mg/L)	H	D_e (cm ² /s)	k_c (cm/s)
1000	0.0104	8.0040e-10	0.0293
2000	0.0104	1.0396e-09	0.0629
4000	0.0104	5.1604e-09	0.0743

Hasil tersebut menunjukkan, semakin tinggi konsentrasi awal urea dalam larutan maka nilai D_e dan k_c juga semakin besar. Pada konsentrasi awal urea 1000 mg/L, nilai $D_e = 8.004 \times 10^{-10}$ cm²/s dan $k_c = 0.0293$ cm/s, pada konsentrasi yang lebih besar nilai D_e dan k_c mengalami kenaikan secara konsisten, yakni masing-masing 5.160×10^{-9} cm²/s dan 0.0743 cm/s pada konsentrasi awal 4000 mg/L. Hal ini dapat dijelaskan dengan semakin tinggi konsentrasi urea sebagai adsorbat maka perbedaan konsentrasi antara larutan dengan permukaan adsorben semakin besar, perbedaan konsentrasi ini merupakan *driving force* proses adsorpsi sehingga urea yang terjerap juga semakin besar mengikuti model isotherm urea yang bersifat multilayer (Kameda dkk, 2016). Kuantitas urea yang terjerap selanjutnya menjadi *driving force* pada proses desorpsi, semakin banyak urea yang terjerap maka *driving force* semakin besar sehingga difusi dan transfer massa urea dari adsorben ke akuades/air juga semakin cepat.

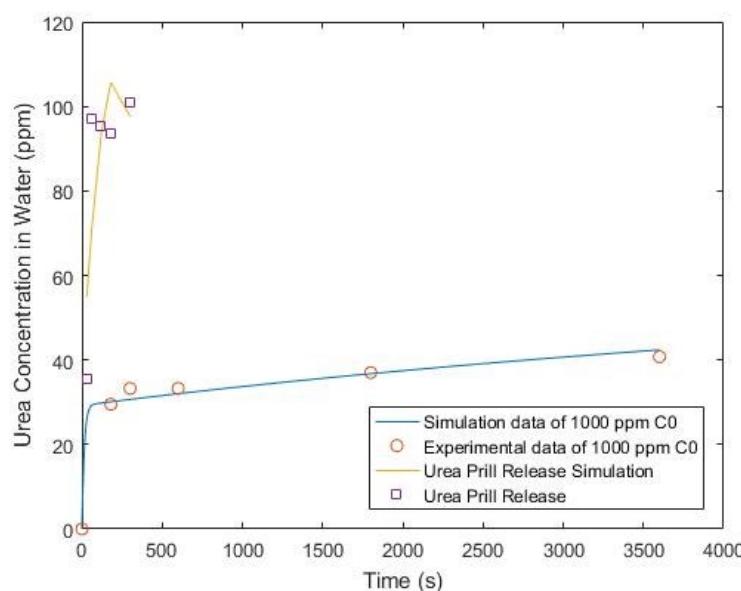


Gambar 1. Grafik konsentrasi urea dalam air vs waktu

Hasil proses desorpsi menunjukkan konsentrasi urea dalam air meningkat dengan cepat pada awal proses atau sesaat setelah karbon berpori dimasukkan ke dalam akuades/air, tetapi kemudian lajunya berangsur-angsurnya melambat hingga menjadi konstan. Penurunan laju perpindahan massa ini karena terjadi penurunan delta konsentrasi (perbedaan konsentrasi urea di adsorben dan akuades/air) sehingga *driving force*-nya

mengelil sampai tidak terjadi lagi penambahan konsentrasi dalam larutan atau tercapai kesetimbangan, yang ditunjukkan dengan nilai akhir konstan seperti ditunjukkan oleh gambar 1.

Pada penentuan laju transfer massa urea dalam karbon berpori dan urea prill, didapatkan transfer massa urea prill jauh lebih cepat dibandingkan urea dalam karbon berpori yang ditunjukkan dengan slope grafik yang lebih tajam dibanding urea dalam karbon seperti yang ditunjukkan oleh gambar 2. Dengan menentukan slope grafik maka dapat diketahui nilai kecepatan transfer massa (*release*) urea dalam akuades/air dalam satuan ppm/s. Nilai kecepatan transfer massa (*release*) urea dalam akuades/air dari karbon berpori dan dari urea prill berdasarkan nilai slope grafik masing-masing adalah 0.07 ppm/s dan 1.23 ppm/s



Gambar 2. Perbandingan kecepatan transfer massa dalam air antara urea prill dengan urea dari karbon berpori.

Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa urea dalam karbon berpotensi menjadi pupuk lepas lambat, karena memiliki kecepatan transfer massa yang lebih rendah/lambat dari pada pupuk urea konvensional (urea prill). Transfer massa yang relatif lambat dari urea teradsorpsi karbon berpori menunjukkan kemampuan karbon berpori mengikat nutrient N lebih lama sehingga mengurangi terjadinya leaching urea di dalam tanah, memperlambat konversi urea menjadi amonia yang hilang ke atmosfer dan meningkatkan efisiensi pemakaian pupuk.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Urea yang terdesorpsi dari karbon berpori yang dioksidasi asam sulfat memiliki koefisien transfer massa $k_c : 0,0293 - 0,0743 \text{ cm/s}$ dan koefisien difusivitas efektif, $De : 8 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ dengan konsentrasi urea mula-mula antara 1000 - 4000 mg/L sedangkan untuk urea prill, koefisien transfer massa, $k_c : 0,016 - 0,1 \text{ cm/s}$ dan koefisien difusivitas efektif, $De : 4,5 \times 10^{-2} - 7 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ berdasarkan referensi pustaka (Cussler, 2009). Kecepatan transfer massa urea (desorpsi) dalam air dari karbon berpori sebesar 0,07 ppm/s yakni lebih lambat dibandingkan urea prill sebesar 1,23 ppm/s.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT.Home System Indonesia untuk pemberian karbon berpori bagi penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

Cussler, E.L. (2009). *Diffusion : Mass Transfer in Fluid System* (p. 351). New York : Cambridge University Press.

Guerena, D., Lehmann, J., Hanley, K., Enders, A., Hyland, C., Riha, S. (2013). Nitrogen Dynamics Following Field Application of Biochars in A Temperate North American Maize-based Production System. *Plant Soil*, 365, 239-254.

Kameda, T., Ito, S., & Yoshioka, T. (2016). Kinetic and Equilibrium Studies of Urea Adsorption onto Activated Carbon : Adsorption Mechanism. *Journal of Dispersion Science and Technology*.

Liang, R., & Liu, M. (2006). Preparation And Properties of Coated Nitrogen Fertilizer With Slow Release and Water Retention. *Industrial Engineering Chemical Research*, 45, 8610-8616.

Niu, Y., & Li, H. (2012). Controlled Release of Urea Encapsulated by Starch-g-poly(vinyl acetate). *Industrial Engineering Chemical Research*, 51, 12173-12177.

Ozkaya, B. (2005). Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon And A Comparison of Isotherm Models. *Journal of Hazardous Materials*, B 129, 158 – 163.

Savoy, H.J. (2007). Nitrogen Sources for Pasture And Hay. *University of Tennessee Agricultural Extension Service*, W 163-7/07 08-0012.

Steiner, C., Glaser,B., Geraldes Teixeira, W., Lehmann,J., Blum, W.E., & Zech, W. (2008). Nitrogen Retention And Plant Uptake on A Highly Weathered Central Amazonian Ferralsol Amended With Compost And Charcoal. *Journal of Plant Nutrition Soil*, 171, 893-899.

Wang, B., Lehmann, J., Hanley,K., Hestrin, R., & Enders, A. (2015). Adsorption And Desorption of Ammonium by Maple Wood Biochar as A Function of Oxidation And pH. *Chemosphere*, 138, 120-126.

Zwielen, L., Kimber, S., Downie, A., Morris, S., Petty, S., Rust, K.Y.J. (2010). A Glasshouse Study on The Interaction of Low Mineral Ash Biochar With Nitrogen in A Sandy Soil. *Australian Journal of Soil Research*, 48, 569-576.