

HIDROLISAT KOLAGEN DARI LIMBAH PADAT KULIT SAMAK SEBAGAI COATING SUPERABSORBENT PADA PUPUK LAMBATURAI: SEBUAH LITERATUR REVIEW

UTILIZATION OF COLLAGEN HYDROLYSATE FROM LEATHER TANNING SOLID WASTE AS A SUPERABSORBENT COATING IN SLOW RELEASE FERTILIZER: A LITERATURE REVIEW

Febriani Purba^{1*}), Ono Suparno¹⁾, Ani Suryani¹⁾, Is Fatimah²⁾

¹⁾Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor
Kampus IPB Dramaga, Bogor 16680, Indonesia

²⁾Program Studi Ilmu Kimia, Universitas Islam Indonesia
Jl. Kaliurang KM 14.5, Sleman, Yogyakarta 55584, Indonesia

*E-mail: purba_febriani@apps.ipb.ac.id

Makalah: Diterima 2 Januari 2018; Diperbaiki 4 April 2018; Disetujui 10 April 2018

ABSTRACT

The leather tanning industry is identical with eco-unfriendly due to the high production of waste. There are two types of solid waste, namely chromium-containing solid waste and chromium-free solid waste. This review discussed the latest studies that have been done in the utilization of chromium-containing solid waste, superabsorbent, and slow release fertilizer. Hydrolyzed collagen (h-collagen) is a major ingredient in this solid waste. H-collagen has the potential to be used as the second coating on the engineering of slow-release fertilizer so it has the power as superabsorbent (SAP). H-collagen has many reactive hydrophilic groups which can be modified to increase its hydrophilicity thus replacing synthetic polymers in the SAP manufacturing. The separation of chromium from the solid waste is the first thing to do before the utilization of the collagen contained therein. H-collagen utilization from the solid waste of leather is expected to produce a natural SAP at a cheaper price and environmentally friendly.

Keywords: leather-tanning solid waste, collagen hydrolysates, superabsorbent, slow release fertilizer

ABSTRAK

Industri kulit samak dikenal sebagai industri yang tidak ramah lingkungan karena menghasilkan limbah dalam jumlah yang besar. Terdapat dua jenis limbah padat yang dihasilkan, yaitu limbah padat yang tidak mengandung kromium dan limbah padat yang mengandung kromium. Review ini membahas tentang penelitian-penelitian terkini yang telah dilakukan dalam hal pemanfaatan limbah padat kulit samak yang mengandung kromium, pengertian *superabsorbent*, dan tentang pupuk lambat urai. Hidrolisat kolagen (h-kolagen) merupakan kandungan utama dalam limbah padat jenis ini. H-kolagen memiliki potensi untuk digunakan sebagai *coating* kedua pada pembuatan pupuk lambat urai, sehingga memiliki kekuatan sebagai *superabsorbent* (SAP). H-kolagen memiliki banyak gugus hidrofilik reaktif yang dapat dimodifikasi untuk meningkatkan hidrofilisitasnya, sehingga dapat menggantikan penggunaan polimer sintetik dalam pembuatan SAP. Untuk memperoleh h-kolagen murni terlebih dahulu dilakukan pemisahan antara hidrolisat kolagen dan kromium. Pemanfaatan h-kolagen dari limbah padat kulit samak diharapkan akan mampu menghasilkan SAP dengan harga yang lebih murah dan ramah lingkungan.

Kata kunci: limbah padat kulit samak, hidrolisat kolagen, *superabsorbent*, pupuk lambat-urai

PENDAHULUAN

Industri kulit samak menghasilkan limbah padat sebesar 50-60% dari bobot bahan baku yang digunakan (Matyasovsky *et al.*, 2012; Alexander *et al.*, 1992; Hüffer dan Teager, 2004). Di Indonesia rata-rata jumlah bahan baku kulit sapi dan kulit kambing yang digunakan setiap tahun sejak tahun 1999-2014 adalah sekitar 264 ribu ton. Hal ini berarti dihasilkan sekitar 145 ribu ton limbah padat setiap tahun. Limbah padat dihasilkan dari proses *fleshing*, *shaving*, *trimming* dan *buffing*. Sebanyak 18% - 57% dari total limbah padat mengandung kromium dan pada umumnya ditangani dengan dibuang ke *landfills* (Wionczyk *et al.*, 2011) atau dibakar secara *open dumping*. Kolagen merupakan

komponen utama limbah padat industri kulit samak. Apabila kolagen dan bahan kimia yang terikat didalamnya tidak ditangani dengan tepat akan membahayakan lingkungan (Kanagaraj *et al.*, 2006). Kromium (III) dalam limbah padat kulit samak dapat teroksidasi menjadi senyawa karsinogenik kromium (VI) apabila terjadi hujan asam dan terdapat bahan pengoksidasi seperti MnO₂ dan klorin yang dapat menyebabkan pencemaran air tanah (Wionczyk *et al.*, 2011; Matyasovsky *et al.*, 2010). Limbah padat kulit samak dapat dihidrolisis untuk memperoleh Hidrolisat kolagen (h-kolagen) yang memiliki potensi ekonomi yang tinggi dan dapat digunakan untuk berbagai produk (Heidemann, 1993; Cabeza *et al.*, 1998).

Polimer *superabsorbent* dapat menyerap air dalam jumlah besar dan mempertahankannya di bawah tekanan tertentu (Hogari dan Ashiya, 1994). Polimer *superabsorbent* banyak digunakan pada bidang pertanian (Mohana dan Padmanabha, 2001). Hasil-hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan komposit *superabsorbent* dari bahan yang murah sebagai *coating* pada pupuk lambat urai (*slow release fertilizer*/SRF) memberikan manfaat yang lebih dibanding dengan penggunaan pupuk konvensional, seperti: meningkatkan retensi dan efisiensi pupuk, mengurangi laju kehilangan pupuk akibat tersapu air hujan atau irigasi sehingga mengurangi pencemaran lingkungan, menyediakan pasokan nutrisi yang berkelanjutan untuk waktu yang lama, mengurangi frekuensi aplikasi pupuk, meningkatkan pertumbuhan tanaman dan mengurangi kematian tanaman akibat overdosis pupuk, dan mengurangi konsumsi air dan frekuensi irigasi terutama di daerah rawan kering sehingga dianggap ekonomis (Jesus *et al.*, 2001; Ge *et al.*, 2002; Shimomura, 1993; Akiyama *et al.*, 2010; Zhan *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 2001). H-kolagen dari limbah padat kulit samak memiliki potensi yang besar untuk dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam pembuatan polimer *superabsorbent* dalam proses produksi pupuk lambat urai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Limbah Padat Kulit Samak

Penyamakan merupakan proses mengkonversi protein kulit mentah menjadi kulit samak yang stabil, tidak mudah membusuk, dan cocok untuk beragam kegunaan. Terdapat tiga proses utama dalam industri penyamakan kulit, yaitu proses *beamhouse*, *tanning*, dan *finishing*. Limbah padat yang dihasilkan dari industri kulit samak sebagian besar sulit terurai karena telah membentuk ikatan yang kompleks dengan berbagai jenis bahan kimia selama proses penyamakan (Han *et al.*, 2001). Para peneliti pada tahun 1969 sampai 1988 telah menerbitkan dan mematenkan metode dalam menghidrolisis kolagen untuk mengisolasi asam amino yang selanjutnya digunakan untuk pakan ternak dan pupuk. Selain itu, berkembang pula penelitian yang mengarah pada pemisahan kromium (*de-chroming*) dengan berbagai metode seperti *wet air oxidation*, *peroxide treatments* dan insenerasi.

Limbah Padat Tidak Mengandung Kromium

Kulit hewan memiliki struktur morfologi yang kompleks, terdiri atas epidermis, dermis dan subkutis. Dermis dimanfaatkan dalam pembuatan kulit samak. Dermis disusun oleh jaringan penghubung yang tipis, terikat ke tubuh oleh jaringan ikat fibril yang longgar yang mengandung *bundle* kolagen dan serat elastin. Jaringan terakhir ini mewakili bagian subkutis. Selama proses penyamakan lapisan subkutis dilepaskan dan

dibuang. Lapisan ini potensial untuk dimanfaatkan menjadi produk yang bernilai tambah. Pabrik kulit samak kapasitas sedang (100 ton per hari) menghasilkan sekitar 30 ton limbah padat jenis ini yang jika tidak ditangani dengan baik dapat menjadi masalah lingkungan. Limbah padat yang tidak mengandung krom adalah limbah padat yang dihasilkan sebelum proses penyamakan dilakukan.

Kolagen yang tidak mengandung krom lebih mudah ditangani daripada kolagen yang mengandung krom. Kolagen ini dapat dimanfaatkan pada pembuatan *glue* (Hastutiningrum, 2009; Kusmartono dan Noya, 2008), polimer bio-komposit (Matyasovsky *et al.*, 2012), sarung tangan (Stoessel *et al.*, 2015), bahan untuk penanganan limbah krom (Lu *et al.*, 2008), dan penggunaan kembali pada tahap *tanning* dan *retanning/dyeing/fatliquoring* (Puccini dan Castiello, 2014; Puccini dan Castiello, 2015).

Limbah Padat Mengandung Kromium

Penyamakan kromium merupakan teknik yang paling banyak digunakan di seluruh dunia karena harganya murah, ketersediaan besar, dan menghasilkan kulit samak dengan kualitas yang baik. Namun demikian penyamakan dengan kromium menghasilkan limbah padat sekitar 20% dari total limbah padat yang dihasilkan oleh satu industri kulit samak. Limbah yang mengandung kromium pada umumnya berukuran kecil, dihasilkan selama proses *shaving*. Di Amerika Serikat (USA) dihasilkan sekitar 60.000 metrik ton limbah padat ini dan diperkirakan 10 kali lipat di seluruh dunia (Cabeza *et al.*, 1998).

Limbah padat yang mengandung bahan kimia dari *shaving*, *trimming*, dan *splitting* biasanya ditangani dengan dibuang ke *landfill* atau dibakar/diinsenerasi untuk mengurangi residu bahan organik dan mengurangi volume limbah (Rao *et al.*, 2002). Penanganan dengan pembakaran merupakan teknik yang berbahaya karena selama proses pembakaran Cr^{3+} dikonversi menjadi Cr^{6+} yang beracun dan mudah larut di udara (Wang *et al.*, 2001; Kirk *et al.*, 2002). Oleh sebab itu limbah padat kulit samak yang mengandung krom tidak boleh dibakar. Limbah padat yang mengandung krom dapat dimanfaatkan secara langsung tanpa perlu melalui proses *de-chroming* terlebih dahulu. Beberapa peneliti telah memanfaatkan dalam pembuatan *bonded leather* (Kirk *et al.*, 2002), *leather boards* (APHA, 1989), *fibrous sheet* yang di-*grafted* dengan akrilat (Abu-Zied, 2000), insulator dan bahan bangunan setelah direaksikan dengan poliisosiyanat (Hoang *et al.*, 1997), komposit untuk produk alas kaki (El-Awad dan Abu-Zied, 2001) dan bahan untuk atap kedap suara (Miller *et al.*, 1952).

Proses-Proses De-chroming

De-chroming dengan Basa

Mu *et al.* (2003) melakukan *de-chroming* tiga tahap menggunakan beberapa jenis alkali

(Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ dan NaOH) dan enzim (*alkaline protease*). Pertama limbah padat dihidrolisis dengan alkali pada suhu 70–80°C selama 3,5 jam, kemudian disaring untuk memisahkan gelatin dan *sludge*. Kedua *sludge* dihidrolisis kembali dengan alkali pada suhu yang lebih tinggi, 97–99°C selama 3–4 jam, dan dilanjutkan dengan filtrasi untuk memisahkan h-kolagen dan *chrome cake*. Selama proses pH dikontrol pada kisaran 9-10 agar kromium tidak larut. Ketiga *chromium cake* dilarutkan dalam larutan asam sulfat pada pH 1,0–2,0 suhu 97–99°C selama 3-5 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa alkali CaO memiliki kemampuan hidrolisis yang lebih baik dari jenis enzim dan alkali lainnya. Pengujian komposisi asam amino yang dilakukan pada *chromium cake* menunjukkan bahwa residu protein sulit untuk dihidrolisis secara sempurna pada kondisi alkalikarena interaksi *hydrophobic, covalent bridges*, atau *cross-linking* yang disebabkan oleh kromium/kompleks gugus karboksil.

Beltran-Prieto *et al.* (2011) melakukan optimasi *de-chroming* dengan *Respon Surface Model* (RSM). RSM mengembangkan pendekatan bagi hubungan fungsional antar variabel independen (suhu, waktu rekasi, rasio *solid/liquid* dan konsentrasi asam atau basa) dan variabel respon. Penentuan jenis penghidrolisis terbaik dilakukan dengan menguji beberapa jenis asam (H₂SO₄, HCl, CH₃COOH) dan basa (NaOH, KOH, H₂O₂). Hasil pengujian menunjukkan bahwa proses hidrolisis dengan basa lebih menguntungkan dibanding dengan hidrolisis asam. Pada hidrolisis basa, Cr₂O₃ berada pada fase endapan dan h-kolagen pada fase *liquid*, sedangkan pada hidrolisis asam masih terdapat h-kolagen pada fase endapan. Proses *de-chroming* meningkat dari 84% (kadar Cr₂O₃ 29,9% pada fase endapan dengan 2,5% NaOH pada suhu 70°C) menjadi 88% dan 91%.

Wionczyk *et al.* (2011) melakukan pemisahan kromium (III) dua tahap. Pertama hidrolisis dengan basa NaOH. Kedua ekstraksi kromium (III) dengan *trioctyl-methylammonium-chloride* (Aliquat-336). Suhu dan konsentrasi NaOH yang lebih tinggi pada proses hidrolisis mampu memperpendek waktu proses. 90% Kromium (III) dapat larut sebagai kompleks *hydroxochromate* (III) dalam larutan hidrolisat basa menggunakan 0,2 M larutan NaOH selama satu jam pada suhu 60°C dengan rasio fasa *liquid/solid* sebesar 80 cm³/g. Dibawah kondisi ini, kolagen dapat secara menyeluruh dihidrolisis dan larut dalam larutan hidrolisat basa. Pada tahap ekstraksi, 99% kromium (III) dapat dipisahkan dari hidrolisat basa menggunakan Aliquat-336 pada kondisi suhu 50°C dan rasio volume fasa *aqueous/organic* sebesar 5/1. Kromium(III) hampir dapat dipisahkan secara menyeluruh dari fasa *organic* menggunakan 0,5 M larutan asam sulfat pada suhu 25°C dan rasio volume fasa sama dengan 1.

Ekstraksi/*de-chroming* dengan teknik *liquid-liquid* extraction menggunakan Aliquat-336 didasarkan pada penelitian terdahulu. Aliquat-336 diketahui mampu memisahkan kromium (III) dari larutan basa (Wionczyk dan Apostoluk, 2005). Pada penelitian Wionczyk *et al.*, (2006) Aliquat 336 digunakan untuk memisahkan kromium (III) dari limbah cair industri kulit samak sehingga kromium (III) dapat dimanfaatkan kembali pada proses penyamakan. Prinsip ini digunakan dalam tahap pemisahan kromium (III) dari hidrolisat limbah padat kulit samak.

De-chroming dengan Asam

Hidrolisis asam dapat digunakan untuk memisahkan kromium dari matriks kolagen pada limbah padat kulit samak. Ferreira *et al.*, (2010) melakukan pengujian terhadap H₂SO₄. Seperti penelitian yang telah dilakukan peneliti lainnya, hidrolisis asam menghasilkan *yield* yang lebih rendah dibanding dengan hidrolisis basa. Perendaman limbah padat dalam 25 ml H₂SO₄ dalam 1 L air dengan rasio perbandingan cairan/padatan diantara 5 dan 10 (w/w), pada suhu 23°C selama 6 hari, diikuti dengan pemisahan padatan dan pencucian residu hanya mampu memisahkan sekitar 35% kromium. *De-chroming* dapat ditingkatkan menjadi 55-60% dengan meningkatkan suhu proses menjadi 40°C selama 3-6 hari.

De-chroming dengan Agen Pengkhelat

Malek *et al.* (2009) menguji beberapa jenis agen pengkhelatorganik (*potassium-oxalate, potassium-tartrate, citric-acids* dan *acetic-acid*) untuk memisahkan kromium dari limbah padat kulit samak. Agen pengkhelat mampu membentuk struktur seperti cincin dengan logam kromium sehingga dapat dipisahkan. Pemisahan dilakukan dalam tiga jenis medium yang berbeda yakni asam (H₂SO₄ 0,5 M), alkalin NaOH 0,5 M), dan air. *Potassium-oxalate, potassium-tartrate* menghasilkan *yield* kromium lebih besar dibanding asam organik. Teknik ini memiliki efisiensi *de-chroming* sampai dengan 95% dalam kondisi basa (NaOH 0,25 M) pada suhu ruang dengan waktu kontak selama 72 jam.

Pemanfaatan

H-kolagen yang telah melalui *de-chroming* dapat dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi. H-kolagen memiliki berat molekul yang sangat rendah dibanding dengan gelatin (h-kolagen ~2000/20.000 Da, gelatin ~80.000-200.000Da), larut di dalam air dan dapat terurai secara biologis (*biodegradable*) (Zohuriaan-Mehr *et al.*, 2009). Keberadaan kelompok asam amino reaktif dalam h-kolagen memungkinkan kita untuk mengubah sifat h-kolagen. Hidrofilisitas atau hidrofobisitas h-kolagen dapat ditingkatkan dengan modifikasi secara kimiawi dengan *cross-linking* (Mokrejs *et al.*, 2010). Ada banyak gugus hidrofilik reaktif pada h-kolagen,

seperti amino (-NH₂), karboksil (-COOH), imino (-NH-), dan hidroksil (-OH-) (Tang *et al.*, 2010). (Aslan *et al.*, 2007).

H-kolagen dapat dimanfaatkan sebagai bahan substitusi pada pembuatan perekat polikondensat pada pembuatan kayu lapis. H-kolagen tersebut cocok diaplikasikan ke perekat *Urea-Formaldehida/UF* dengan kadar optimum 5% dan telah memenuhi baku mutu yang berlaku. Penambahan h-kolagen dapat menurunkan penggunaan UF, dan menurunkan emisi formaldehid dari penggunaan bahan perekat kayu lapis (Sedliacik *et al.*, 2011). Mokrej *et al.* (2010) menghasilkan *biodegradable* film tanpa melalui proses *de-chroming*. Setelah kolagen dihidrolisis dengan enzim, dilakukan percobaan untuk melihat pengaruh penambahan *plasticizer* (gliserol), *cross-linking agent* (*dialdehyde-starch*) serta pengaruh pemanasan terhadap sifat *biodegradable* film. Film yang tidak diberi *plasticizer* rapuh dan memiliki tingkat fleksibilitas yang rendah.

Polimer Superabsorbent

Polimer *superabsorbent* (SAP) merupakan jaringan polimer tiga dimensi yang dapat menyerap dan mempertahankan air dan larutan *aqueous* dalam jumlah besar (Buchholz *et al.*, 1998; Brannon-Peppas dan Harland, 1990). SAP sebagai hidrogel dapat menyerap air terdeionisasi sampai dengan 1.000-100.000% (10-1000 g/g) sedangkan kapasitas penyerapan hidrogel pada umumnya tidak lebih dari 100% (1 g/g). Kemampuan SAP untuk menyerap air terbentuk karena adanya gugus fungsional hidrofilik yang melekat pada *backbone* polimer sedangkan kemampuan untuk tidak larut berasal dari ikatan *cross-link* antar *network* dalam rantai.

Bentuk partikel SAP (granula, serat, film, dll) pada dasarnya dipertahankan setelah penyerapan air dan pengembangan terjadi. Gel yang telah mengembang harus memiliki kekuatan cukup tinggi untuk mencegah terjadinya *loosening*, *mushy* atau *slimmy state*, hal ini merupakan faktor utama yang membedakan SAP dari hidrogel lainnya. Sifat utama dari SAP adalah daya serap air dan modulus elastisitas dari *crosslinked*-gel yang mengembang, kedua sifat ini berkaitan dengan densitas ikat-silang jaringan (Wu *et al.*, 2008). *Crosslinker* sangat penting dalam pembentukan struktur jaringan tiga dimensi dalam proses polimerisasi. Semakin besar jumlah *crosslinker* maka densitas silang dari hidrogel akan semakin tinggi (Ni *et al.*, 2009). Karakteristik SAP yang diharapkan adalah yang memiliki kapasitas penyerapan air yang tinggi, kecepatan penyerapan yang tinggi, kekuatan gel yang tinggi saat mengembang (*high absorbancy under load*), kapasitas penyerapan dalam larutan dengan tingkat salinitas tinggi, dan kandungan gel yang tinggi (Pourjavadi dan Salimi, 2008).

SAP yang diproduksi secara komersial saat ini terbuat dari polimer sintetik yang memiliki

karakteristik penyerapan air yang sangat baik seperti poliakrilat. SAP jenis ini memiliki sisi negatif seperti toksisitas, non-biodegradable yang dapat menimbulkan masalah lingkungan pada jangka panjang, dan keterbatasan penerapannya untuk *drug delivery system* dan *consumer product* (Rathna dan Damodaran, 2001).

SAP telah banyak menarik perhatian dalam aplikasinya di dunia industri seperti dalam pembuatan *hygienic product* (pembalut wanita dan popok bayi), hortikultura, gel *actuators*, *drug-delivery systems*, dan *coal dewatering*. Trend penelitian terkini pada pupuk lambat urai banyak difokuskan pada penggunaan SAP sebagai *coating* kedua. SAP yang sering digunakan seperti *cross-linked sodium alginate-polyacrylicacid/acrylamide* (Guo *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2007), *starch-polyacrylicacid/polyacrylamide* (Wu *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2005; Qiao *et al.*, 2016), *chitosan-polyacrylicacid* (Zhang *et al.*, 2007), *gelatin-acrylamide* (Ibrahim *et al.*, 2015). Ringkasan penelitian SAP dan hidrogel disajikan pada Tabel 1.

Pupuk Lambat-Urai

Menurut AAPFCO (1997), tidak ada perbedaan resmi antara *controlled release fertilizer* (CFR) dan *slow release fertilizer* (SRF) sehingga mendefinisikan SRF atau CRF (selanjutnya disebut dengan SRF) sebagai pupuk yang mengandung unsur hara bagi tumbuhan dalam bentuk yang tidak dapat diserap secara langsung. Proses penyerapan berlangsung secara lambat sehingga SRF dapat menyediakan unsur hara bagi tanaman dalam waktu yang lebih lama dibanding dengan pupuk konvensional. Proses pelepasan secara bertahap ini dapat dicapai dengan berbagai perlakuan seperti *coatingsemi-permeable*, oklusi, penggunaan bahan protein atau bahan kimia lainnya, penggunaan senyawa dengan berat molekul rendah yang terhidrolisis dengan lambat, atau dengan cara lain yang belum diketahui. Menurut Shaviv (2005): "Istilah CRF digunakan untuk pupuk di mana faktor-faktor yang mempengaruhi tingkat, pola dan durasi rilis diketahui dengan pasti dan dapat dikendalikan selama proses pembuatan CRF". CRF biasanya dilapisi atau dienkapsulasi dengan bahan organik atau anorganik yang dapat mengontrol laju, pola, dan durasi pelepasan unsur hara. Tingkat pelepasan unsur hara pada CRF dirancang dalam pola yang disinkronisasi dengan perubahan kebutuhan hara tanaman yang berbeda pada setiap periode.

SRF melepaskan nutrisi pada laju yang lebih lambat daripada biasanya, tetapi tingkat, pola dan durasi rilis tidak terkontrol dengan baik. Dalam pembahasan paper ini istilah '*slow release fertilizer*' digunakan untuk kedua istilah tersebut. Perkembangan dan evolusi SRF dimulai di awal tahun 1960-an.

Tabel 1. Penelitian pembuatan SAP dan hydrogel terkini

Tahun	Peneliti	Backbone	Monomer	Clay mineral	Metode	Water absorbency	Ket.
2001	Lin <i>et al.</i>	-	Acrylic acid (AA)	Mica	Graft-polymerization	>1.100g/g	SAP
2001	Liu & Guo	-	AA	-	Inverse-suspension-polymerization	445g/g	SAP
2003	Wu <i>et al.</i>	Potato starch	Acrylamide (AM)	Kaolinite	Graft-polymerization	4.000g/g	SAP
2004	Kabiri & Zohuriaan-Mehr	-	AA	Kaolin	Simultaneous-polymerization-foaming		
2005	Lee & Chen	-	AA	Mica	Inverse-suspension	225 g/g	SAP
2005	Li dan Wang	-	AA, AM	Attapulgit	Solution-polymerization	1.400 g/g	SAP
2005	Yoshimura <i>et al.</i>	Chitin	Succinic anhydride	-	Without crosslinker	300 g/g	SAP
2006	Pourjavadi <i>et al.</i>	H-kolagen	AA	-	Graft-polymerization	920 g/g	Hidrogel
2007	Zhang <i>et al.</i>	Chitosan	AA	Attapulgit	Graft polymerization	159.6 g/g	SAP
2007	Pourjavadi <i>et al.</i>	H-kolagen	AM, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS)	-	Graft polymerization	342 g/g	Hidrogel
2007	Pourjavadi <i>et al.</i>	H-kolagen	AA	-	Graft-polymerization	920 g/g	Hidrogel
2008	Pourjavadi <i>et al.</i>	H-kolagen	AA, AMPS	-	Graft-polymerization	~500 g/g	Hidrogel
2008	Pourjavadi & Salimi	H-kolagen	AA, 2-hydroxyethyl acrylate (HEMA)	-	Graft-polymerization	364 g/g	Hidrogel
2010	Sadeghi & Hosseinzadeh	Kappa karagenan	HEMA	-	Graft-polymerization	Tidak diuji	Hidrogel
2011	Marandi <i>et al.</i>	H-kolagen	AMPS, AM	Sodium-montmorillonite	Graft-polymerization	~650 g/g	Hidrogel
2011	Saarai <i>et al.</i>	Sodium alginate, gelatin	-	-	Graft-polymerization	Swelling capacity ~400%	Hidrogel
2012	Sadeghi <i>et al.</i>	Karagenan	AA	Kaolin	Graft-polymerization	370 g/g	SAP
2015	Ibarhim <i>et al.</i>	Gelatin	AM	-	Graft-polymerization	Swelling capacity >800%	Hidrogel
2016	Tian <i>et al.</i>	H-kolagen	-	-	Crosslinking-polymerization	-	Hidrogel

Pada awalnya, sulfur dan *polyethylene* digunakan sebagai *coating*. Seiring dengan perjalanan waktu berbagai jenis bahan polimer, agen pelapis alami, bahan *superabsorbent* multifungsi, dan bahkan nano-komposit telah digunakan sebagai bahan pelapis SRF. Penelitian SRF terkini disajikan pada Tabel 2.

Klasifikasi SRF

Proses pengklasifikasian SRF secara komprehensif telah dilakukan oleh Shaviv (2005), Trenkel (2010), dan Rose (2002). SRF dapat diklasifikasikan ke dalam tiga kategori utama, yaitu: (1) Senyawa organik, diklasifikasikan menjadi

senyawa organik alami (kotoran hewan, limbah lumpur dll) dan senyawa organik-nitrogen yang diproduksi secara sintesis dengan kelarutan yang rendah (produk kondensasi dari urea dan asetaldehida). Senyawa ini dapat dibagi lagi menjadi senyawa biologis yang dapat terdekomposisi misalnya *urea-formaldehyde* (UF), dan senyawa kimia yang dapat terdekomposisi seperti *isobutylidene-diurea* atau *urea-asetaldehida/cyclo-diurea*. (2) Pupuk larut air dengan pengendalian laju pelepasan hara melalui hambatan fisik. Dapat berupa butiran/*core* yang dilapisi dengan polimer hidrofobik atau matriks dari bahan hidrofobik.

Tabel 2. Penelitian SRF terkini

Tahun	Peneliti	Bahan membran	Jenis pupuk	Teknik	Keterangan
2002	Tomaszewska <i>et al.</i>	Polysulfone, cellulose-acetate, polyacrlonitrile (PAN)	NPK	Phase-inversion	SRF
2005	Guo <i>et al.</i>	Starch, acrylic-acid (AA), acrylamide (AM)	Urea	Phase-inversion	SRF with superabsorbent ability
2006	Guo & Niu	Sodium alginate, AA	Urea	Inverse-phase-polymerization	SRF with superabsorbent ability
2007	Wu & Liu	Alginate, AA, AM, kaolin	Potassium silicate	Inverse-phase-polymerization	SRF with superabsorbent ability
2007	Xu-sheng <i>et al.</i>	AA	Urea	Copolymerization in 60°C	SRF with water absorbent ability
2008	Wu <i>et al.</i>	Chitosan, AA, diatomite	NPK	Inverse-phase-polymerization	SRF with water absorbent ability
2009	Han <i>et al.</i>	Starch, poly-vinyl-alcohol (PVA)	Urea	Graft-polymerization	SRF
2012	Ni <i>et al.</i>	Guar-gum, attapulgit, AM, humic-acid	Urea, KH ₂ PO ₄	Inverse-phase-polymerization	SRF with superabsorbent ability
2012	Wang <i>et al.</i>	Keratin, oxidized-starch, superabsorbent polymer	Urea	Graft-polymerization	SRF with superabsorbent ability
2014	Rashidzadeh & Olad	Sodium-alginate, AA, AM, montmorillonite	Urea	Graft-polymerization	SRF with superabsorbent ability
2015	Rashidzadeh <i>et al.</i>	Sodium-alginate, AM, AA, clinoptilolite zeolite	NPK	Graft-polymerization	SRF
2016	Lum <i>et al.</i>	Tapioca starch, PVA, boric-acid	Urea	Casting-method	SRF
2016	Qiao <i>et al.</i>	Ethyl-cellulose, starch, AM	Urea	Inverse-phase-polymerization	SRF with superabsorbent ability

SRF lebih sering dihasilkan dengan teknik *coating* dibanding teknik matriks. Berdasarkan jenis *coating agent* yang digunakan, SRF dibedakan menjadi dua, yaitu polimer organik (termoplastik, resin, dll) dan polimer inorganik (sulfur, mineral, dll). SRF yang dihasilkan dengan teknik matriks dapat dihasilkan dengan menggunakan material hidrofobik seperti polyolefin, karet, dll atau polimer yang dapat membentuk gel atau disebut dengan hydrogel. Hydrogel bersifat hidrofilik dan kelarutan pupuk dalam hydrogel dibatasi oleh kemampuan hydrogel untuk mengembang/menahan air. (3) Senyawa anorganik dengan kelarutan yang rendah dalam air yang meliputi logam ammonium fosfat, misalnya KNH₄PO₄ dan MgNH₄PO₄, dan sebagian yang ditambah dengan asam fosfat (*partially acidulated-phosphate-rock/PAP*).

Teknologi SRF

Fertilizer best management practice untuk aplikasi pupuk pada tanaman adalah menghindari pemberian pupuk secara berlebihan. Hal ini bertujuan untuk meningkatkan efisiensi penggunaan unsur hara dan meminimalkan efek negatif terhadap lingkungan. Sistem akar pada sebagian besar tanaman hanya mengeksplorasi sekitar 20-25% dari

volume tanah yang tersedia dalam satu tahun. Akibatnya, jumlah nutrisi yang dapat diserap oleh tanaman di dalam tanah tidak hanya bergantung pada tahap pertumbuhan dan kebutuhan nutrisi, tetapi juga dipengaruhi oleh laju transfer nutrisi ke dalam akar melalui aliran massa dan difusi. Aplikasi pupuk nitrogen konvensional, terutama yang diaplikasikan pada satu masa saja akan mengakibatkan jumlah nutrisi terlalu banyak pada awal pertumbuhan tanaman dan terlalu sedikit pada tahap pertumbuhan selanjutnya.

Sinkronisasi antara ketersediaan unsur hara dan penyerapan oleh tanaman dapat dipenuhi dengan penggunaan SRF. Namun, untuk menemukan titik 'optimal' SRF, diperlukan prediksi terhadap laju pelepasan hara. Sebuah model konseptual untuk rilis hara dari *coated fertilizer* diberikan oleh Shaviv (2005), Shoji dan Takahashi (1999), Hara (2000) dan Wang *et al.* (2005). Pupuk yang dilapisi dengan bahan hidrofobik, terutama yang di-*coating* dengan polimer, dapat menghasilkan kontrol yang baik terhadap laju pelepasan unsur hara (Zhang, 2000) dan sensitivitas yang rendah terhadap perubahan kondisi tanah (Salman *et al.*, 1990).

Pola rilis sementara dari pupuk yang di-coating dengan polimerberagam mulai dari pola rilis parabolik (dengan atau tanpa 'ledakan'), ke pola rilis linear dan ke pola rilis sigmoidal. Pola rilis linear dan sigmoidal memiliki sinkronisasi yang lebih baik dengan serapan hara oleh tanaman daripada pola rilis parabola (Shaviv, 1996; 2001; 2005).

Pola pelepasan urea dari pupuk urea yang di-coating dengan sulfur (*Sulphur-urea coating/SCU*) biasanya mengikuti pola parabolik. Tetapi jika terdapat retakan pada permukaan coating, SCU akan segera merilis sepertiga atau lebih urea yang kadang-kadang digambarkan sebagai 'ledakan' saat kontak dengan air (Shaviv, 2005) dan sekitar sepertiga dilepaskan lama setelah tanaman membutuhkannya (efek *lock-off*) (Jiang *et al.*, 2005; Shaviv, 2001, 2005). Untuk meningkatkan ketahanan gesekan dari SCU, pelapisan ganda dengan sulfur dan polimer merupakan pilihan terbaik (Yang *et al.*, 2006).

Pola pelepasan linear dan sigmoidal memiliki model mekanisme pelepasan nutrisi secara difusi *multi-stage* (Shaviv, 2005). Menurut model ini apabila *coated fertilizer* diaplikasikan, air irigasi akan menembus lapisan coating lalu masuk ke bagian inti dan melarutkan pupuk. Selanjutnya, akibat tekanan osmotik, granula akan membengkak dan menyebabkan dua kemungkinan: pertama, ketika tekanan osmotik melampaui ambang resistensi membran, membran akan pecah dan inti granul secara spontan dilepaskan (mekanisme kegagalan). Kedua, jika membran tahan terhadap tekanan, inti pupuk diperkirakan akan dilepas secara perlahan melalui difusi akibat perbedaan konsentrasi atau tekanan gradien, atau kombinasinya (mekanisme difusi). Mekanisme kegagalan keagalan umumnya terjadi pada lapisan coating yang rapuh (misal: sulfur atau sulfur termodifikasi) sementara lapisan polimer (misalnya poliolefin) diharapkan menunjukkan mekanisme pelepasan difusi.

Penjelasan yang baik dari mekanisme rilis nutrisi diberikan oleh Fujita dan Shoji (1999) menggunakan Meister® (*encapsulated urea*) sebagai model. Meister®-7 dengan pola rilis linear membutuhkan 70 hari untuk melepaskan 80% nutrisi dalam air pada suhu 20°C, sedangkan Meister®-S7 dengan periode *lag* 35 memerlukan 35 hari untuk melepaskan 80% dari nutrisi dalam air pada suhu 20°C. Pola rilis sigmoidal menunjukkan bahwa pelepasan nutrisi hanya dimulai setelah jeda waktu tertentu.

Kelebihan dan Kekurangan SRF

Penggunaan SRF dalam bidang pertanian memberikan beberapa keuntungan, yaitu: (1) Mengurangi toksisitas (terutama untuk bibit), yang disebabkan oleh konsentrasi ion yang tinggi dari pelarutan secara cepat pupuk konvensional. Hal ini berakibat pada volume pengaplikasian yang lebih besar dalam satu waktu (mengurangi frekuensi

aplikasi). Dengan demikian dapat menghemat biaya tenaga kerja, waktu dan energi, serta membuat penggunaan pupuk lebih *convenient*. Faktor yang terakhir ini merupakan keuntungan terbesar untuk mayoritas pengguna SRF. (2) Berkontribusi pada penerapan sistem manajemen pupuk yang canggih dan sistem pertanian inovatif seperti *no-tillage farming* dengan aplikasi pupuk co-situs tunggal. (3) Memungkinkan terpenuhinya kebutuhan nutrisi tanaman yang ditanam di bawah penutup plastik, dan multi-tanam dengan aplikasi pupuk tunggal. (4) Secara signifikan mengurangi kemungkinan kehilangan nutrisi, terutama nitrogen nitrat, yang sering terjadi di antara setelah proses aplikasi dan penyerapan oleh tanaman. Juga mengurangi kehilangan amonia akibat penguapan, yang secara substansial mengurangi risiko pencemaran lingkungan. (5) Berkontribusi pada pengurangan emisi gas N₂O. (6) Mencegah gejala defisiensi mikronutrien nitrogen-induksi, yang biasanya disebabkan oleh kelebihan pasokan amonium. (7) Mengurangi bahaya pada tahap perkecambahan ketika digunakan pada dosis yang tinggi. (8) Menjaga nilai makanan biologis dengan memberikan nutrisi yang seimbang dan menghindari *flush growth*. (9) Sebagai bahan pengikat yang mencegah pencucian dan dapat juga digunakan sebagai 'lem' untuk meningkatkan penyerapan pestisida. (10) Peningkatan dekomposisi bahan organik juga dapat meningkatkan produksi humus, sehingga dapat meningkatkan kapasitas penahanan nutrisi di dalam tanah. Dengan demikian akan menyediakan perlindungan lebih lanjut untuk pelepasan nutrisi secara terkontrol dan lambat.

Selain memiliki kelebihan, SRF juga memiliki beberapa kekurangan, yaitu: (1) Belum ada metode standar yang andal untuk menentukan pola rilis nutrisi dari SRF. Ada gap data antara korelasi pengujian hasil di laboratorium dengan fungsi sebenarnya pada kondisi lapangan (Shaviv, 2005). (2) Dapat meningkatkan keasaman tanah jika SRF jenis urea dilapisi dengan sulfur. Sulfur dan urea berkontribusi untuk meningkatkan keasaman tanah. Hal ini memungkinkan penyerapan fosfor dan zat besi secara berlebihan. (3) SRF yang dilapisi dengan polimer anorganik dapat meninggalkan residu bahan sintesis. Beberapa jenis polimer terurai dengan sangat lambat atau bahkan tidak terurai sama sekali. Hal ini dapat menyebabkan akumulasi residu plastik dalam tanah, diperkirakan mencapai 50kg/ha/tahun (Hähndel, 1997). Menurut Shaviv (2005), pelapis poliolefin memiliki tingkat degradasi yang lebih rendah dari resin alkid dan resin poliuretan (tiga jenis coating utama yang biasa digunakan dalam produksi SRF). (4) Biaya produksi SRF masih tinggi dibanding biaya produksi pupuk mineral konvensional. Hal ini menjadi penghalang utama dalam penggunaannya secara luas di bidang pertanian (Goertz, 1993; Goertz, 1995). Biaya produksi yang lebih tinggi umumnya karena

beberapa jenis SRF harus melalui proses produksi yang rumit dan harga bahan pelapis yang mahal.

Produk Komersil SRF

SRF telah digunakan untuk tanaman sayuran bernilai tinggi yang ditanam dalam pot, hal ini karena adanya peningkatan yang stabil pada tanaman yang ditanam dalam pot. Beberapa produsen menawarkan produk tertentu untuk digunakan di lahan pertanian dan hortikultura: yaitu Aglukon dengan Agroblen® dan Agromaster®, Compo dengan Basacote® dan Haifa Chemicals dengan Agricote Power™. Abricote memungkinkan penurunan tingkat aplikasi mencapai 50%, direkomendasikan untuk diaplikasikan pada tanah ringan di mana pupuk konvensional mudah tercuci, dan di daerah dengan curah hujan tinggi karena hujan dapat mempercepat *leaching* unsur-unsur hara (Achillea *et al.*, 2005; Raban, 2005). Salah satu produsen SRF di Jepang, Chisso Asahi, telah memasok 'Nabako-makase' dan 'Okubyu-makase' untuk aplikasi nutrisi basal tunggal dalam pembibitan padi atau tanaman hortikultura.

Konsumsi dan Potensi Ekonomi SRF

Konsumsi dunia akan SRF pada tahun 2004/2005 diperkirakan mencapai 786.000 Mt, terjadi peningkatan sebesar 45% dibanding dengan tahun 1995-1996 (Trenkel, 2010). Konsumsi pupuk dunia mencapai 155,6Mt nutrisi pada tahun 2004/2005, setara dengan sekitar 420 Mt produk pupuk. Sehingga, diperkirakan konsumsi SRF tahun 2004/2005 (786.000 ton tanpa kapasitas Cina 1.350 metrik ton) masih berjumlah tidak lebih dari 0,20% dari total konsumsi pupuk dunia. Jika total output dari semua kapasitas produksi baru termasuk pangsa SRF maka hanya mencapai 0,47% dari total konsumsi pupuk konvensional dunia (IFA 2010). Pada tahun 2013 diperkirakan konsumsi SRF sebesar 877.409 Mt dengan asumsi persentasi konsumsi yang sama dengan sebelumnya,

Meskipun pasar untuk SRF terbilang sangat kecil, namun terjadi pertumbuhan yang cepat, seperti yang ditunjukkan oleh peningkatan yang besar dalam kapasitas produksi di Cina. Potensi peningkatan penggunaan di bidang pertanian sangat besar mengingat keuntungan yang diberikan. Penggunaan SRF meningkatkan penggunaan energi, tetapi dapat meningkatkan pendapatan melalui harga produk pertanian yang lebih tinggi, hal ini akan meningkatkan penggunaan SRF dalam bidang pertanian. Selain itu, program-program seperti yang dilakukan oleh *Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries* Jepang untuk mengurangi tingkat pemupukan dengan mengganti pupuk konvensional dengan SRF akan lebih mempromosikan penggunaannya.

USA telah menjadi pasar yang paling signifikan untuk SRF, selain itu konsumsi Cina telah meningkat secara signifikan dalam beberapa tahun

terakhir dan diproyeksikan tumbuh 12,8% per tahun selama 2014-2019. Angka-angka ini termasuk aplikasi pertanian pada skala besar. Diperkirakan pasar global akan tumbuh dengan tingkat lebih dari 5%/tahun selama tahun perkiraan, yang dipengaruhi oleh peningkatan efisiensi, penurunan jumlah limbah akibat limpasan, dan juga oleh peningkatan permintaan pangan dengan pertumbuhan populasi manusia, terutama di negara-negara dunia ketiga yang beralih ke pola makan yang lebih berbasis protein. Pasar SRF, khususnya produk *polimer-coated*, telah menjadi segmen yang tumbuh paling cepat, dan akan terus tumbuh pada tingkat yang lebih cepat daripada jenis lainnya.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

H-kolagen dari limbah padat kulit samak memiliki potensi yang besar untuk dimanfaatkan sebagai *coating* SAP dalam pembuatan SRF karena dapat menggantikan penggunaan polimer sintetik dalam pembuatan SAP. Pemanfaatan h-kolagen dari limbah padat kulit samak diharapkan akan mampu menghasilkan SAP dengan harga yang lebih murah. Selain itu h-kolagen memiliki sifat yang lebih ramah lingkungan (*biodegradable, renewable, nontoxic*) dibanding dengan penggunaan monomer dari turunan minyak bumi yang digunakan dalam skala industri saat ini. Berdasarkan data perkiraan harga minyak mentah dunia yang dirilis oleh World Bank diperkirakan bahwa harga minyak mentah dunia akan mengalami peningkatan pada tahun-tahun yang akan datang. Peningkatan ini akan mempengaruhi harga monomer turunan minyak bumi.

Penggunaan h-kolagen dari limbah padat kulit samak diharapkan akan mampu mengatasi masalah yang dihadapi oleh industri kulit samak saat ini serta di saat yang sama mampu menghasilkan SRF yang lebih ramah lingkungan. Pemanfaatan ini diharapkan dilakukan oleh pihak ketiga sehingga limbah padat tersebut akan berubah menjadi *by product* yang memiliki nilai ekonomi bagi industri kulit samak.

Penambahan jenis monomer yang berbeda dapat mempengaruhi *water absorbancy* dari SAP yang dihasilkan. Penambahan *clay* diketahui dapat meningkatkan kekuatan SAP dalam mengikat dan mempertahankan air yang diserap. Pemilihan jenis dan konsentrasi monomer dan *clay* haruslah dirancang dengan sebaik mungkin sehingga dihasilkan SRF dengan kemampuan *superabsorbent* yang maksimal.

SARAN

Dalam rangka memanfaatkan h-kolagen dari limbah padat kulit samak yang mengandung kromium ataupun yang tidak, perlu dilakukan pengujian pada skala laboratorium. Kemudian dilanjutkan dengan pengujiannya sebagai *coating*

pada pembuatan SRF dengan kemampuan superabsorbent.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia (RISTEKDITI) yang telah memfasilitasi pembiayaan penelitian ini melalui hibah Pendidikan Magister menuju Doktor untuk Sarjana Unggul (PMDSU) kontrak No. 136/SP2H/LT/DRPM/IV/2017.

DAFTAR PUSTAKA

- [AAPFCO] Association of American Plant Food Control Officials. 1997. *Official Publication No. 50*. West Lafayette: AAPFCO. Inc.
- Abu-Zied BM. 2000. Structural and catalytic activity studies of silver/chromia catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 198: 139–153.
- Akiyama H, Yan XY, dan Yagi K. 2010. Evaluation of effectiveness of enhance deficiency fertilizers as migration options for N₂O and NO emission from agricultural soil: meta analysis. *Global Change Biology*. 16: 1837-1846.
- Aslan A, Karavana HA, Gulumser G, Yasa L, Cadirci BH. 2007. Utilization of collagen hydrolysates in keratinase production from *Bacillus subtilis* ATCC 6633. *Journal America Leather Chemists Association*. 102: 129-134.
- Beltran-Prieto JC, Veloz-Rodriguez R, Perez-Perez MC, Navarrete-Bolanos JL, Vazquez-Nava E, Jimenez-Islas H, Botello-Alvarez JE. 2012. Chromium recover from solid leather waste by chemical treatment and optimisation by response surface methodology. *Chem Ecol*. 28: 89-102.
- Brannon-Peppas L dan Harland RS. 1990. *Absorbent Polymer Technology*. Amsterdam: Elsevier.
- Buchholz FL dan Graham AT. 1998 *Modern Superabsorbent Polymer Technology*. New York: WileyVCH.
- Cabeza LF, Taylor MM, DiMaio GL, Brown EM, Marmer WN, Carrio R, Celma PJ, Cot J. 1998. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. *Waste Manage*. 18: 211-218.
- Ferreira MJ, Almeida MF, Pinho AC, Santos AC. 2010. Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products. *Waste Manage*. 30: 1091-1100.
- Fujita T dan Shoji S. 1999. Kinds and properties of Meister fertilizers. Di dalam *Meister controlled release fertilizer—Properties and Utilization*. Sendai, Japan: Konno Printing Company Ltd.
- Goertz HM. 1993. Controlled Release Technology (Agricultural). Di dalam *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.7*. Michigan: Wiley.P251-274.
- Goertz HM. 1995. Technology Developments in Coated Fertilizers. *Proceedings of Dahlia Greidinger Memorial International Workshop on Controlled/Slow Release Fertilizers, Technion*. Israel Institute of Technology, Haifa, Israel. 25 Maret-1 April 1995.
- Guo M, Liu M, Liang R, Niu A. 2006. Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. *Journal Applied Polymers Science*. 99: 3230-3235.
- Guo M, Liu M, Zhan F, Wu L. 2005. Preparation and properties of slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44: 4206-4211.
- Hara Y. 2000. Estimation of nitrogen release from coated urea using the Richard function and investigation of the release parameters using simulation models. *Soil Sci Plant Nutr*. 46, 693-701.
- Hastutiningrum S. 2009. Pemanfaatan limbah kulit split industri penyamakan kulit untuk glue dengan hidrolisis kolagen. *Jurnal Teknologi*. 2(2): 208-212.
- Heidemann E. 1993. *Fundamentals of Leather Manufacturing*. Darmstadt: Roetherdruck.
- Hogari K dan Ashiya F. 1994. *Advance in Superabsorbent Polymers*. Washington DC: American Chemical Society.
- Hüffer S dan Taeger T. 2004. Sustainable leather manufacturing – a topic with growing importance. *Journal America Leather Chemists Association*. 99: 424-428.
- Ibrahim S, Nawwar GAM, dan Sultan M. 2015. Development of bio-based polymeric hydrogel: green sustainable and low cost plant fertilizer packing material. *Journal Environmental Chemical Engineering* Doi: 10.1016/j.jece.2015.10.028.
- IFA. 2010. *IFADATA Statistics – Production, imports, exports and consumption data for nitrogen, phosphate and potash 1973/74 to 2007/2008*. Paris, France: International Fertilizer Industry Association (IFA).
- Jesus N, Maria IR, dan Jose MA. 2001. Controlled release of manganese into water from coated experimental fertilizer. laboratory characterization. *Journal Agricultural Food Chemistry*. 49: 1298.
- Jiang BL, Zhang M, dan Yang YCh. 2005. Characteristics of nutrient release from sulfur-coated urea. *Journal Chemical Fertilizer Industry*. 32(1): 36-41.

- Kanagaraj J, Velappan KC, Babu NKC, Sadulla S. 2006. Solid waste generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment-a review. *Journal Scientific and Industrial Research*. 65: 541-548.
- Kirk DW, Chan CCY, dan Marsh H. 2002. Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash. *Journal Hazard Mater*. B90: 39-49.
- Kusmartono B dan Noya MA. 2008. Hidrolisis kolagen pembuatan lem dari kulit split dengan katalisator H₂SO₄. *Jurnal Teknologi*. 1(1): 78-82.
- Lammel J. 2005. Cost of the different options available to the farmers: Current situation and prospects. *Proceedings of International Fertilizer Association (IFA) - International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers*. Frankfurt, Jerman. 28-30 Juni 2005.
- Lee CH, Singla A, dan Lee Y. 2001. Biomedical applications of collagen. *Int J Pharm*. 221: 1-22.
- Liu D, Liang L, Regenstein JM, Zhou P. 2012. Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagen from fins, scales, skins, bones and swim bladders of bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*). *Food Chem*. 133: 1441-1448.
- Liu MZ, Cheng RS, dan Wu JJ. 1996. Preparation and swelling properties of superabsorbent polymer. *China Journal Polymers Science*. 14: 48.
- Liu MZ dan Guo TH. 2001. Preparation and swelling properties of crosslinked sodium polyacrylate. *Journal Applied Polymers Science*. 82: 1515.
- Liu X, Oliveira ACM, dan Su YC. 2010. Purification and characterization of pepsin-solubilised collagen from skin and connective tissue of giant red sea cucumber (*Parastichopus californicus*). *J Agric Food Chem*. 58: 1270-1274.
- Luo Z, Zhang X, Fan H, Liu Y, Shi B. 2008. Modification of collagen for high Cr (III) adsorption. *Journal America Leather Chemical Assoc*. 104: 149-155.
- Maffia GJ dan Seltzer MA. 2004. Collagen processing. *Journal America Leather Chemical Assoc*. 99: 164-176.
- Maffia GJ, Slomiana M, dan Davis JF. 2002. Recent advances in collagen based technologies. *Journal America Leather Chem Assoc*. 97: 74.
- Malek A, Hachemi M, dan Didier V. 2009. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates. Economical and environmental impacts. *J Hazard Mater*. 170: 156-162.
- Marandi GB, Mahdavinia GR, dan Ghafary Sh. 2010. Swelling behavior of novel protein-based superabsorbent nanocomposite. *Journal Applied Polymer Science*. 120: 1170-1179.
- Matmaroh K, Benjakul S, Prodpran T, Encarnacion AB, Kishimura H. 2011. Characteristics of acid soluble collagen and pepsin soluble collagen from scale of spotted golden goatfish (*Parupeneus heptacanthus*). *Food Chemical*. 129: 1179-1186.
- Matyasovsky J, Sedliacik J, Cervinkova D, Jurkovic P, Duchovic D, Gajtanska M. 2012. Polymer bio-composite based on collagen. *Journal American Leather Chemists Association*. 102: 323-335.
- Matyasovsky J, Sedliacik J, Jurkovic P, Kopny J, Duchovic P. 2010. De-chroming of chromium shavings without oxidation to hazardous Cr(IV). *Journal American Leather Chemists Association*. 105: 7-17.
- Matyasovsky J, Sedliacik J, Matyasovsky JJ, Jurkovic P, Duchovic P. 2014. Collagen and keratin colloids systems with a multifunctional effect for cosmetic and technical application. *Journal American Leather Chemists Association*. 109: 284-295.0020.
- Miller FA, Wilkins CH. 1952. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions, their use in qualitative analysis. *Analytical Chemistry*. 24: 8.
- Mohana RK, Padmanabha RM. 2001. Synthesis of novel superabsorbing copolymers for agricultural and horticultural applications. *Polymer International*. 50: 946.
- Mokrejs P, Janacova D, Svoboda P, Vasek V. 2010. Modelling the solubility of films prepared from collagen hydrolysates. *Journal Society Leather Technology Chemistry*. 94: 231-239
- Morimura S, Nagata H, Uemura Y, Fahmi A, Shigematsu T, Kida K. 2002. Development of an effective process from livestock and for utilization of collagen fish waste. *Process Biochemistry*. 37: 1403.
- Mu C, Lin W, Zhang M, Zhu Q. 2003. Towards Zero Discharge of Chromium-containing Leather Waste through Improved Alkali Hydrolysis. Waste
- Yang Y Ch, Zhang M, Chen JQ, Geng YQ, Chen HN. 2006. Nutrient Release Characteristics of Polymer-Sulphur Coated Urea. *Journal Chemical Fertilizer Industry*. 33(1): 26-30.
- Ni BL, Liu MZ, dan Liu SY. 2009. Multifunctional slowrelease urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. *Chemical Engineering Journal*. 155, 892.
- Pourjavadi A, Kurdtabar M, Mahdavinia GR, Hosseinzadeh. 2006. Synthesis and super-

- swelling behavior of a novel protein based superabsorbent hydrogel. *Polymer Bulletin*. 57: 813-824.
- Pourjavadi A dan Kurdtabar M. 2007. Collagen-based highly porous hydrogel without any porogen: syntnesis and characteristic. *European Polymer Journal*. 43: 877-889.
- Pourjavadi A, Salimi H, dan Kurdtabar M. 2007. Hydrolized collagen-based hydrogel with salt and pH-responsiveness properties. *Journal Applied Polymer Science*. 106: 2371-2379.
- Pourjavadi A dan Salimi H. 2008. New Protein-based hydrogel with superabsorbing properties: effect of monomer ratio on swelling behaviour and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47: 9206-9213.
- Puccini M dan Castiello D. 2014. Study on the Use of Fleshing-Derived Collagen in Post Tanning Operations. *Applied Mech Mater*. 597: 144-150.
- Puccini M dan Castiello D. 2015. Use of flesgings-derived collagen in chrome tanning process. *Appllied Mech Mater*. 723: 639-643.
- Qiao D, Liu H, Yu L, Bao X, Simon GP, Petinakis E, Chen L. 2016. Preparation and characterization of slow release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydr Polym*. 147: 146-154.
- Raban S. 2005. MulticoTech™: polymer coating technology for responsible plant nutrition. *Proceedings of International Fertilizer Association (IFA) - International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers*. Frankfurt, Jerman.28-30 Juni 2005.
- Rao JR, Thanikaivelan P, Sreeram KJ, Nair BU. 2002. Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. *Environment Science Technology*. 36: 1372–1376
- Rose R. 2002. Slow release fertilizers 101. Di dalam *National Proceedings: Forest and Conservation Nursery Association 1999, 2000, and 2001*. Fort Collins, Colorado. September 2002.
- Rathna GVN dan Damodaran S. 2001. Swelling behaviour of protein-based superabsorbent hydrogels treated with ethanol. *Journal Applied Polymer Science*. 81: 2190-2096.
- Sedliacik J dan Matyasovsky J. 2011. Application of collagen colloid from chrome shavings for innovative polycondensation adhesives. *Journal American Leather Chemists Association*. 106: 332-339.
- Shaviv A. 1996. Plant response and environmental aspects as affected by rate and pattern of nitrogen release from controlled N fertilizers. *Proceedings of the 8th Nitrogen Workshop-Progress in Nitrogen Cycling Studies*. Gent, Belgia. 5-8 September 1994.
- Shaviv A. 2001. *Improvement of fertilizer efficiency: Product Processing, Positioning and Application Methods (Proceedings of the International Fertiliser Society)*. York, UK: International Fertiliser Society. P23.
- Shaviv A. 2005. Controlled Release Fertilizers. *Proceedings of International Fertilizer Association (IFA) - International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers*. Frankfurt, Jerman.28-30 Juni 2005.
- Shimomura T. 1993. The preparation and application of high performance superabsorbents. *Polymer Materials Science & Engineering*. 69: 485.
- Shoji S dan Takahashi C. 1999. Innovative fertilization methods. Di dalam *Meister controlled release fertilizer-Properties and utilization*. Sendai: Konno Printing Company Ltd.
- Stoessel PR, krebs U, Hufenus R, Halbeisen M, Zeltner M, Grass RN, Stark WJ. 2015. Porous, water-resistant multifilament yarn spun from gelatin. *Biomacromolecules*. 16(7): 1997-2005.
- Taylor MM, Bumanlag L, Marmer WN, Brown EM. 2006. Use of enzymatically modified gelatin and caseinas fillers in leather processing. *Journal American Leather Chemists Association*. 101: 169.
- Trenkel ME. 2010. *Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*. Paris, France: International Fertilizer Industry Association (IFA).
- Wang KS, Sun CJ, dan Liu YC. 2001. Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal-treated municipal solid waste incinerator fly ash. *Waste Manage*. 21: 85–91.
- Wang Q, Chen S, Zhao P, Cao Y, Zhu L, Wei H. 2012. Preperation and properties of slow-release fertilizer with great coat. *Adv MaterRes*. Vol. 518-523: 4745-4748.
- Wang WM, Shi XY, Zhang M, Liu H. 2005. Method of Evaluating Nutrient Release Characteristics of Controlled-Release Nitrogen Fertilizer. *China Journal Science*. 36(4): 553-556.
- Wionczyk B, Apostoluk W, Charewicz AC, Adamski Z. 2011. Recovery of chromium (III) from waste of uncolored chromium leathers. Part II. Solvent extraction of chromium (III) from alkaline protein hydrolyzate. *Separation and Purification Technology*. 81: 237-242.
- Wionczyk B, Apostoluk W, Charewicz WA, Adamski Z. 2011a. Recovery of chromium (III) from wastes of uncolored chromium

- leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of the wastes. *Separation and Purification Technology*. 81: 223-236.
- Wionczyk B, Apostoluk W, dan Charewicz WA. 2006. Solvent extraction of chromium(III) from spent tanning liquors with Aliquat 336. *Hydrometallurgy*. 82: 83-92.
- Wionczyk B dan Apostoluk W. 2005. Equilibria of extraction of chromium (III) from alkaline solutions with trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336). *Hydrometallurgy*. 78: 116-128.
- Wu J, Wei Y, Lin J, Lin S. 2003. Study on starch-graft acrylamide/mineral powder superabsorbent composite. *Polymer*. 44: 6513-6520.
- Wu L, Liu M, dan Liang R. 2008. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention. *Bioresour. Technol.* 99: 547-554.
- Wu L dan Liu M. 2007. Slow-Release Potassium Silicate Fertilizer with the Function of Superabsorbent and Water Retention. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46: 6494-6500.
- Zhan FL, Liu MZ, Wu L, Guo MY. 2004. Preparation of Slow Release Urea Fertilizer with Preservation of Soil Moisture. *Journal Polymer Materials*. 21: 213.
- Zhang J, Wang Q, dan Wang A. 2007. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. *Carbohydrate Polymers*. 68: 367-374.
- Zhang M. 2000. *Present situation and progress of studies on slow and controlled release fertilizers. Research of Plant Nutrition-Progress and Prospect*. China: China Agricultural University Press.
- Zohuriaan-Mehr MJ, Pourjavadi A, Salimi H, Kurdtabar M. 2009. Protein-and homo poly (amino acid)-based hydrogels with super-swelling properties. *Polymers Advanced Technologies*. 20: 655-671.