

Bead Gel sebagai Controlled Release Urea: Model Matematis dan Pengaruh Konsentrasi Crosslinker Glutaraldehyde

Rara Ayu Lestary^{a,1,*}, Laili Nurin Jazlina^{b,2}, Sperisa Distantina^{b,3}

^aProgram Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami No. 36 A, Kentingan, Surakarta 57126
1 sperisa_distantina@staff.uns.ac.id

ARTICLE INFO

Article history

Received May 27, 2018
Revised October 28, 2018
Accepted October 28, 2018

Keywords

Carboxymethylcellulose/Carrageenan
Beads gel
Crosslinking
Glutaraldehyd

ABSTRACT

The structure of carboxymethylcellulose (CMC)-carrageenan mixture was chemically modified using glutaraldehyde in order to prepare bead hydrogel form. The obtained beads gel was applied to control the urea release rate. The aim of this research was to compose mathematical model describing the mass transfer rate of urea release and determine the effect of concentration glutaraldehyde on the bead gel endurance in water as a medium release. The bead gels (CMC/carrageenan mass ratio = 1 and 2) were physic crosslinked with a CaCl₂ solution and then followed by chemically crosslinked with glutaraldehyde solution (4% & 1%) using immersion method and thermal curing at 110 °C for 25 minutes. After being washed and dried, the beads gel was immersed in the urea solution. The rate release of urea from dried crosslinked beads gel in water was determined by measuring the concentration of urea in various time of immersion. The result showed that the mathematical model arranged could describe the mass transfer rate of urea release. The higher glutaraldehyde concentration on beads gel, the higher beads gel endurance in the water.

This is an open access article under the [CC-BY-SA](#) license.



1. Pendahuluan

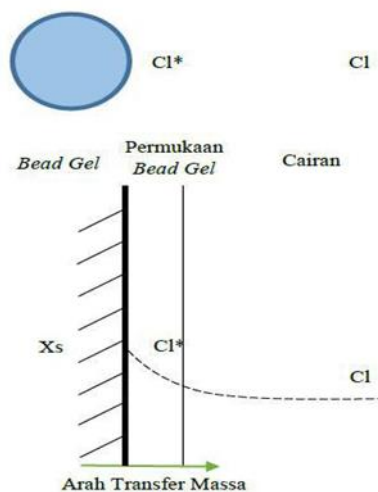
Indonesia memiliki areal pertanian yang luas dengan hasil melimpah dan tersebar merata di berbagai penjuru nusantara. Pada tahun 2015, tercatat Indonesia memiliki areal pertanian seluas 8.087.393 hektar [1]. Oleh karena itu, sektor pertanian menjadi salah satu sektor penting yang mendukung perekonomian nasional. Terkait hal tersebut salah satu faktor produksi yang penting bagi pertanian adalah pupuk. Penggunaan pupuk dengan dosis tinggi karena penyerapan sangat rendah (20-30%) pada tanaman menyebabkan sebagian besar urea terbuang ke lingkungan [2]. Penggunaan pupuk urea dengan cara ini dapat menyebabkan pencemaran pada tanah dan lingkungan, emisi gas beracun dan mempercepat kejenuhan tanah. Sistem pengendali pelepasan pupuk atau *controlled release* urea dapat menjadi solusi dalam mengatasi masalah tersebut. *Controlled release* urea memiliki kemampuan melepaskan kandungan nutrisi secara terkendali, menunda pelepasan nutrisi sesuai dengan kebutuhan tanaman dan menyediakan nutrisi tambahan yang dapat digunakan semasa tanaman itu hidup [3]. *Controlled release* urea yang telah dikomersilkan terbuat dari polimer dan resin yang sulit terdegradasi, seperti polivinil alkohol [4], poliakrilat [5], akrilamida [6], dan polyurethane [7] sehingga beberapa tahun terakhir banyak penelitian mengenai pembuatan *controlled release* urea berbahan dasar yang ramah lingkungan dan melimpah sehingga bernilai ekonomis.

Studi pembuatan *controlled release* urea pada penelitian ini dilakukan dengan mencampurkan *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) dan kappa karagenan sehingga membentuk bead gel. Kombinasi CMC dan karagenan akan membentuk struktur hidrogel yang mempunyai kemampuan mengembang (swelling) dalam air tetapi tidak larut dalam air, serta mempunyai kemampuan mempertahankan

bentuk asalnya. Karagenan memiliki kemampuan untuk membentuk gel secara thermo-reversible sehingga banyak dimanfaatkan sebagai pembentuk gel, pengental, dan bahan penstabil di berbagai industri seperti pangan, farmasi, kosmetik, percetakan, dan tekstil [8]. CMC memiliki sifat biokompatibel, biodegradable, dan non-toksikitas. Struktur CMC merupakan rantai polimer yang terdiri dari unit molekul selulosa. CMC telah dipelajari sebagai pengendali pelepasan obat, hidrogel yang dihasilkan memiliki morfologi macroporous dengan derajat swelling hampir 6000% [9]. Struktur hidrogel dari CMC dan karagenan dibentuk melalui *crosslinking* secara fisis menggunakan CaCl_2 , untuk memperkuat struktur gel agar stabil di media berair dan lebih rigid dilakukan melalui *crosslinking* secara kimiawi menggunakan *crosslinker* berupa glutaraldehid. Konsentrasi glutaraldehid divariasikan sehingga dapat diketahui pengaruhnya terhadap ketahanan bead gel. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari model matematis yang dapat digunakan untuk mendeskripsikan peristiwa pelepasan urea dari *controlled release* urea berbasis CMC – karagenan di media air dan mempelajari pengaruh konsentrasi *crosslinker* glutaraldehid pada ketahanan bead gel sebagai *controlled release* urea.

Pada penelitian ini, peristiwa release urea dari controlled release urea dilakukan dengan cara memasukan urea ke dalam bead gel, kemudian bead gel tersebut direndam dalam air sebagai media release. Model matematis peristiwa release urea dari controlled release urea secara batch selanjutnya disusun. Peristiwa pelepasan urea dari controlled release urea merupakan rangkaian peristiwa transfer massa yaitu difusi urea dari dalam bead gel ke permukaan bead gel, dan transfer massa antar fase dari permukaan padatan ke cairan. Model matematis peristiwa pelepasan urea pada penelitian ini mengambil beberapa asumsi sebagai berikut :

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

$$N_A = k_C a (C_1^* - C_1) \quad (1)$$

Hubungan keseimbangan antara konsentrasi urea di cairan (C_1^*) dengan konsentrasi urea di permukaan bead gel (X_s^*) dapat dianggap mengikuti Hukum Henry (2).

$$C_1^* = H X_s^* \quad (2)$$

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

$$X_s = \frac{X_0 M + C_1 V}{M} \quad (3)$$

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

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

dengan,

$a = kCa \cdot H \cdot (V/m1) + kCa$

$b = kCa \cdot H \cdot X_o$

$kCa =$ Koefisien transfer massa volumetris (1/menit)

$Cl =$ Konsentrasi urea di cairan (g urea/mL)

$Cl^* =$ Konsentrasi urea di cairan yang berkesetimbangan dengan konsentrasi urea dipermukaan padatan (g urea/mL)

$H =$ Konstanta Henry (g padatan/mL larutan)

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

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

$X_o =$ Kadar urea mula-mula dalam padatan (g urea/g padatan)

$m1 =$ Massa padatan (g)

$V =$ Volume air (mL)

2. Metode Penelitian

2.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah carboxymethylcellulose (CMC), kappa karagenan yang diekstraksi dari rumput laut merah, glutaraldehid 25% w, etanol, CaCl₂, aquadest dan air.

3. Proses Pembuatan *Controlled Release Urea*

3.1. Tahap Ekstraksi Rumput Laut

Sepuluh gram rumput laut *Eucheuma cottonii* kering direndam dalam KOH 0,3 N 24 jam, kemudian dipanaskan pada suhu 60 °C selama 30 menit. Rumput laut dicuci dengan air sampai pH netral. Aquadest 500 mL dipanaskan dalam gelas beaker sebagai pelarut. Setelah suhu mencapai 80°C, rumput laut ditambahkan ke dalam pelarut, dan waktu ekstraksi mulai dihitung. Rasio berat rumput laut dan volume pelarut dijaga konstan (1/50 g/mL) dengan menambahkan air panas. Setelah 1 jam ekstraksi, filtrat dipisahkan dari residu dan segera dituangkan ke dalam gelas beaker yang berisi etanol teknis 1500 mL dengan suhu ±5 °C yang menyebabkan pengendapan polisakarida. Karagenan yang mengendap dikumpulkan dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 60 °C selama 24 jam (berat konstan).

3.2. Tahap pembuatan bead gel CMC-karagenan

Bead Gel CMC-Karagenan dibuat dengan mencampurkan CMC dan karagenan dengan berat total bead gel 2 gram. Variasi bead gel disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Variasi komposisi bead gel

Kode Sampel	Rasio Berat CMC-Karagenan	Berat CMC (gr)	Berat Karagenan (gr)	Konsentrasi GA
Bead Gel A	1 : 0	2	0	4%
Bead Gel B	1 : 0.5	1,66	0,33	4%
Bead Gel A'	1 : 0	2	0	1%
Bead Gel B'	1 : 0.5	1,66	0,33	1%

Campuran CMC - karagenan dimasukkan ke 100 mL aquadest 85 °C. Setelah homogen larutan diteteskan ke dalam larutan CaCl₂ 0,2 M dengan pelarut etanol (70%). Butiran yang terbentuk didiamkan selama 15 menit setelah itu disaring. Bead gel direndam dalam larutan etanol teknis 100 mL selama 4 jam. Kemudian ditiriskan dan dikeringkan pada suhu kamar sampai berat konstan.

3.3. Tahap crosslinking bead gel CMC-karagenan

Bead Gel CMC - karagenan dilakukan crosslinking dengan crosslinker berupa glutaraldehyd. Bead gel CMC - Karagenan direndam ke dalam varisasi larutan GA yaitu 4% dan 1% selama 2 menit, kemudian dipanaskan menggunakan oven pada suhu 110 °C selama 30 menit. Bead gel dicuci dengan aquadest dan direndam dalam etanol selama 4 jam. Setelah itu ditiriskan dan dikeringkan sampai berat konstan.

3.4. Tahap Loading Urea ke dalam Bead gel CMC-karagenan

Proses ini dilakukan untuk menentukan kadar urea yang terkandung dalam bead gel mula-mula. Bead gel ditimbang dan dicatat beratnya (berat kering) lalu direndam dalam larutan urea 0,74 gr/mL. Bead gel diambil dan ditimbang beratnya (berat basah) setelah 30 menit.

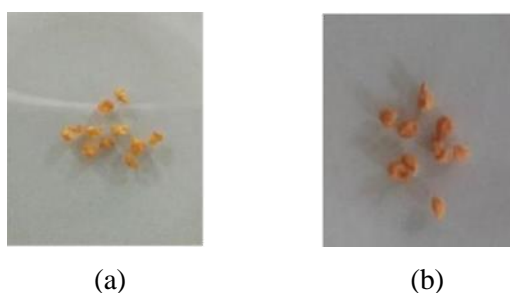
3.5. Uji Pelepasan urea

Bead gel yang telah melalui tahap loading direndam dalam air sebanyak 100 mL. Setiap 15 menit sekali, sampel larutan diambil sebanyak 4 mL dan ditambahkan reagen ehrlich sebanyak 1 mL. Nilai absorbansinya diperiksa menggunakan spektrofotometri UV VIS dengan panjang gelombang 420 nm. Sebelumnya, disusun kurva standar hubungan absorbansi dengan konsentrasi larutan urea. Langkah pengambilan sampel dilakukan sampai menit ke-60, kemudian sampel diambil lagi pada saat 24 jam (1440 menit). Reagen ehrlich digunakan dalam metode untuk menentukan urea. Reagen ehrlich dibuat dengan cara 5 gr P-Dimethylamino benzaldehyde dilarutkan dalam 20 ml asam klorida pekat lalu diencerkan sampai 100 mL [10].

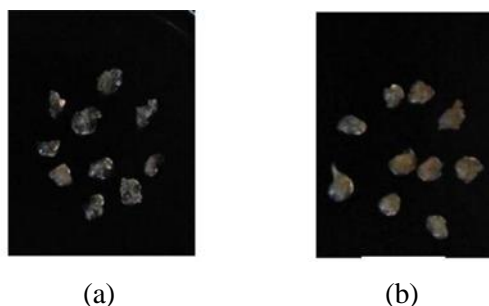
4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Struktur Bead Gel

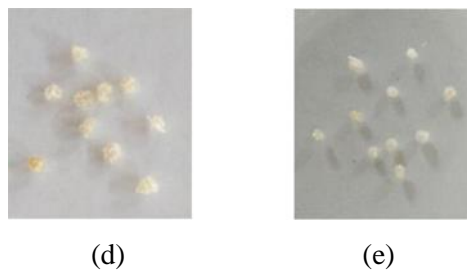
Bead gel kering yang telah terbentuk pada tahap pembuatan bead gel CMC-karagenan disajikan pada Gambar 2 dan 4 sedangkan bead gel yang telah mengalami tahap loading disajikan pada Gambar 3 dan 5. Gambar 6 menunjukkan bead gel yang telah mengalami tahap release selama 30 hari.



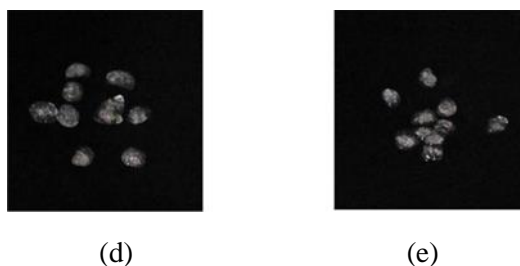
Gambar 2. Bead Gel Sebelum Loading: (a) Bead Gel A dan (b) Bead Gel B



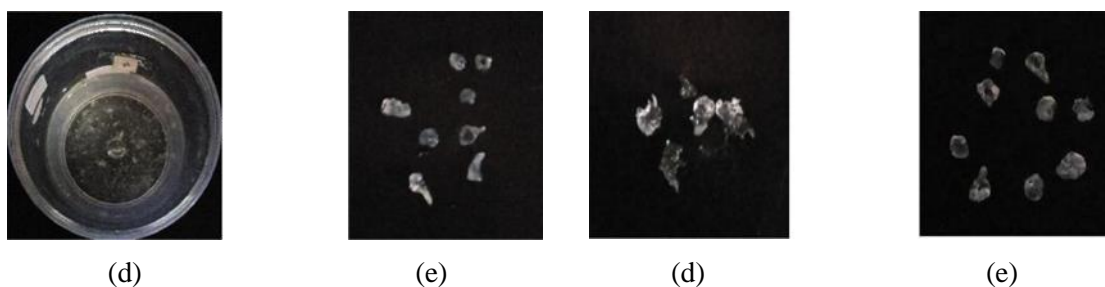
Gambar 3. Bead Gel Setelah Loading: (a) Bead Gel A dan (b) Bead Gel B



Gambar 4. Bead Gel Sebelum Loading: (d) Bead Gel A' dan (e) Bead Gel B'



Gambar 5. Bead Gel Setelah Loading: (d) Bead Gel A' dan (e) Bead Gel B'

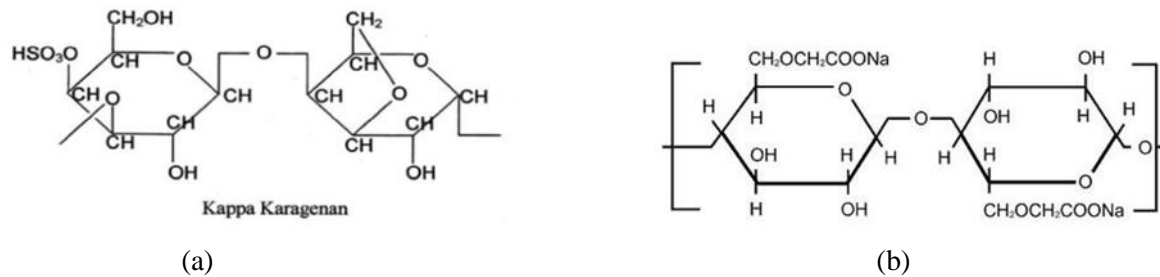


Gambar 6. Bead Gel Setelah Release Selama 30 hari (a) Bead Gel A, (b) Bead Gel B, (c) Bead Gel A', dan (d) Bead Gel B'

Saat tahap loading terjadi peristiwa *swelling*, yaitu pengikatan air oleh gugus hidroksil, sehingga urea yang larut dalam air ikut mendifusi ke matrik. Saat uji release dalam air, matrik mengalami *swelling* sehingga air melarutkan urea dan menyebabkan urea mendifusi keluar dari matrik. Berdasarkan Gambar 3 dan 5 dapat dilihat bahwa bead gel mengalami peningkatan ukuran (*swelling*) dari ukuran semula pada Gambar 2 dan 4. Bead gel CMC murni (bead gel A dan A') mengalami *swelling* lebih tinggi dibanding bead gel B dan B' karena struktur CMC memiliki gugus hidrofilik yang lebih kuat dibanding pada karagenan. *Crosslinking* bead gel dengan GA akan mengurangi gugus hidrofilik, karena gugus aktif pada GA akan menggabungkan rantai polimer pada bead gel, menjadikan *swelling* bead gel semakin berkurang.

Gambar 6 menunjukkan bentuk bead gel setelah release selama 30 hari. Dari Gambar tersebut terlihat bahwa bead gel A dan B telah terdegradasi sebagian kecil, bead gel B' terdegradasi sebagian besar, dan bead gel A' telah terdegradasi seluruhnya hingga larut dalam air. Hal ini menunjukkan bahwa seiring peningkatan konsentrasi *crosslinker* GA akan meningkatkan ketahanan bead gel.

Struktur molekul bahan baku pembuatan bead gel akan mempengaruhi sifat bead gel yang terbentuk. Pada penelitian ini digunakan CMC dan karagenan sebagai bahan baku pembuatan bead gel. Struktur CMC memiliki gugus hidrofilik COONa yang lebih kuat dibanding gugus OH pada karagenan, sehingga kemampuan menarik air lebih tinggi. Struktur molekul karagenan dan CMC ditunjukkan pada Gambar 7 dan 8.



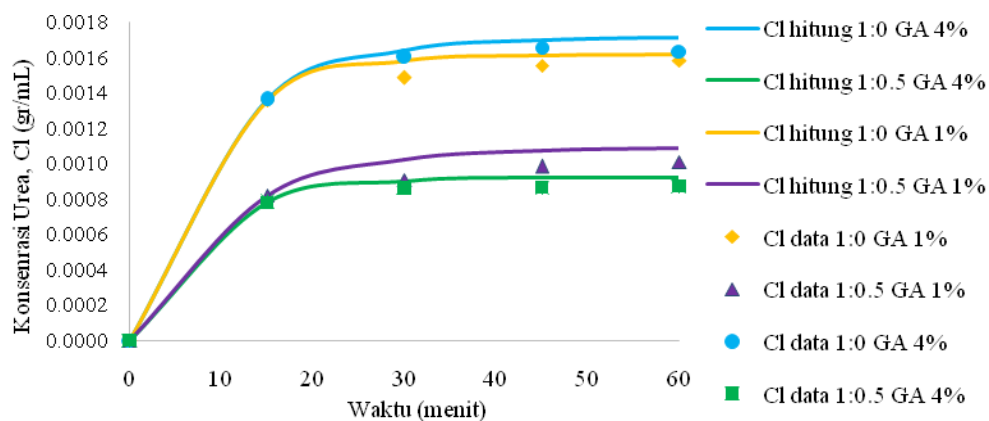
Gambar 7. (a) Struktur Molekul Kappa Karagenan, (b) Struktur Kimia CMC

4.2. Hubungan CI data dan CI hitung

Hasil perhitungan dan hubungan hasil percobaan CI data dan CI hitung menggunakan model matematis diperoleh hasil yang disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 8.

Tabel 2. Hasil perhitungan kCa dan ralat relative antara Ca data dan Ca model

Variasi <i>Bead Gel</i> (Konsentrasi Cross-linker GA)	4%	1%
Variasi <i>Bead Gel</i> (rasio CMC : Karagenan)	1 : 0	1 : 0,5
Kode <i>Bead Gel</i>	A	B
kCa (1/menit)	0,052844	0,047480
Ralat Relatif (%)	10	17,265



Gambar 8. Grafik Hubungan CI data dan CI hitung pada Berbagai Variasi *Bead gel*

Gambar 8 merupakan grafik hubungan konsentrasi urea dalam air sebagai fungsi waktu pada berbagai rasio berat CMC-karagenan. Berdasarkan Gambar 8, tampak bahwa CI hitung mendekati CI data. Oleh karena itu, model matematis yang diusulkan pada penelitian ini dapat digunakan untuk menghitung kecepatan pelepasan urea dari bead gel ke air.

Berdasarkan Gambar 8 dapat dilihat bahwa konsentrasi urea yang mendifusi ke air paling tinggi ditunjukkan pada bead gel CMC murni (bead gel A dan A'). Konsentrasi urea yang mendifusi ke air paling sedikit ditunjukkan oleh bead gel C. Sering penambahan karagenan pada bead gel CMC, akan menurunkan konsentrasi urea yang mendifusi ke air. Hal tersebut dikarenakan struktur dari CMC yang lebih hidrofilik dibandingkan dengan karagenan, sehingga bead gel CMC lebih banyak menyerap air dan mudah melepas urea. Hal ini didukung oleh penelitian Muhammad [11] dalam risetnya menggunakan genipin sebagai *crosslinker* untuk meminimasi pelepasan β -caroten dari bead gel karagenan-CMC, menyatakan bahwa pelepasan β -caroten dikontrol oleh modifikasi polimer karagenan-CMC

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan dapat diambil beberapa kesimpulan yaitu :

1. Model matematis yang disusun dapat digunakan untuk mendeskripsikan peristiwa pelepasan urea dari bead gel ke air sebagai media release.
2. Peningkatan konsentrasi *crosslinker* GA pada bead gel akan meningkatkan ketahanan bead gel

Ucapan Termakasih

Tim peneliti menyampaikan terima kasih kepada Universitas Sebelas Maret yang telah mendanai sebagian kegiatan ini melalui Skim Penelitian Hibah Fundamental PNBPNB UNS 2018.

Daftar Pustaka

- [1] BPS. 2018. Luas Lahan Sawah Menurut Provinsi (ha), 2003–2015.
- [2] Tong, Z., Yuhai, L., Shihuo, Y., and Zhongyi, H. 2009. Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled release of urea: experiments and a mathematical model describing the release rate. *Bio. Engineering*. 2: pp. 44-50.
- [3] Azeem, B., Kushaari, K., Man, Z.B., Basit, A., and Thanh T.H.. 2014. Review on Materials and Methods to Produce Controlled Release Coated Urea Fertilizer. *Journal Of Controlled Release*. 181, 11-21.
- [4] Yenni, A., Purbasari, A., and Sandra, C. S. 2009. Pembuatan Slow Release Fertilizer Dengan Menggunakan Polimer Amilum Dan Asam Akrilat Serta Polivinil Alkohol Sebagai Pelapis Dengan Menggunakan Metoda Fluidized bed. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi ke-3*. pp. 34–39. Universitas Wahid Hasyim, Semarang.
- [5] Zhou, Z., Du, C., Li, T., Shen, Y. and Zhou, J. 2015. Thermal post-treatment alters nutrient release from a controlled-release fertilizer coated with a waterborne polymer. *Scientific Reports*. 5, 13820.
- [6] Kurnia, A. T. Sintesis Dan Karakterisasi Hidrogel CRF Berbasis Akrilamida Dan Crosslinker N,N'-Metenilbisakrilamida Dengan Penambahan Ekstrak SDT. Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia, Laporan thesis, 2014.
- [7] Xiangdong, Y. 2008. Method For Producing Controlled-Release Fertilizer Coated. US patent 20150040630 A1. 1(19).
- [8] Knutsen, S. H., Usov, A. I., Rollema, H. S. and Cerezo, A. S. 2002. H And 13 C High Resolution NMR Spectroscopy of Carrageenans : Application in Research and Industry. *Food Science and Technologi*. 13, 73–92.
- [9] Buhus, G., Popa, M., & Desbrieres, J. 2009. Hydrogels based on Carboxymethylcellulose and Gelatin for Inclusion and Release of Chloramphenicol. *Bioactive and Compatible Polymers*. 24, 525-545.
- [10] Yatzidis, H., Garidi, M., Vassilikos, C., Mayopoulou, D., and Akilas, A. 1964. An improved method for the simple and accurate colorimetric determination of urea with Ehrlich's reagent. *Journal of Clinical Pathology*. 2, 163-164.
- [11] Muhamad, I. I., Fen, L. S., Hui, N. H. and Mustapha, N. A. 2011. Genipin-cross-linked kappa-carrageenan/carboxymethyl cellulose beads and effects on beta-carotene release. *Carbohydrate Polymers*. 83(3), 1207–1212.