



## **Bead Gel dari Karagenan-Carboxymethylcellulose dengan Crosslinking Glutaraldehyd sebagai Controlled Release Urea**

**Sperisa Distantina<sup>\*</sup>, Faramitha Rahayu, dan Tamara Hanum Ghina Zalfa**

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret,  
Jl. Ir. Sutami No.36A, Surakarta, Jawa Tengah 57126

\*E-mail: [sperisa\\_distantina@staff.uns.ac.id](mailto:sperisa_distantina@staff.uns.ac.id)

### **Abstract**

*This research made bead gel as controlled release fertilizer (CRF) to control the release of urea to the environment. Bead gel was made from carrageenan and carboxymethylcellulose (CMC) and the bead gel was crosslinked with glutaraldehyde. The aims of this research were to study the effect of carrageenan-CMC ratio in the mixture towards the bead gel ability to absorb urea and to study the concentration of glutaraldehyde effect on the bead gel stability. K-Carrageenan extracted from *Eucheuma cottonii* was mixed with CMC to prepare bead gel with the weight ratio of 1:0, 1:0,5, and 1:1. The mixture was dropped into aqueous KCl-CaCl<sub>2</sub> to form bead gel and then dried. The dried bead gel was soaked in glutaraldehyde solution (1% or 4%wt), and then the bead gel was heated at 110°C for 25 minutes. The crosslinked bead gel was loaded with urea in a beaker glass containing urea solution. After loading process, the bead gel was put into water to release the urea from the bead gel. The results showed that the highest amount of urea adsorbed was obtained by the weight ratio of carrageenan-CMC 1:1. Bead gel with concentration of glutaraldehyde 4% was more stable in aqueous solution.*

**Keywords:** bead gel, CRF, carrageenan, CMC, crosslinking, glutaraldehyde.

### **Pendahuluan**

Indonesia merupakan negara agraris dengan hasil pertanian yang melimpah sehingga sektor pertanian memiliki peranan penting dalam mendukung perekonomian nasional. Salah satu faktor produksi yang penting bagi pertanian adalah pupuk. Pupuk berisi satu atau lebih unsur hara yang ditambahkan pada tanaman untuk menggantikan unsur yang terhisap oleh tanaman. Salah satu dari banyak jenis pupuk yang digunakan yaitu pupuk urea.

Tong dkk. (2009) menyebutkan bahwa penggunaan pupuk dengan dosis tinggi meskipun penyerapan sangat rendah (30-35%) pada tanaman menyebabkan sebagian besar pupuk (urea) terbuang ke lingkungan. Penggunaan pupuk urea dengan cara ini dapat menyebabkan pencemaran pada lingkungan. Permasalahan ini dapat diatasi dengan sistem pengendali pelepasan pupuk atau *controlled release fertilizer*.

Shaviv (2005) menyatakan bahwa *Controlled Release Fertilizer (CRF)* adalah pupuk yang sengaja dirancang yang melepaskan nutrisi aktif secara terkontrol sesuai dengan kebutuhan tanaman, sehingga dapat meningkatkan efisiensi nutrisi yang terserap dan produktivitas tanaman pangan. Hidrogel memiliki permeabilitas air yang cukup tinggi sehingga dapat digunakan sebagai matriks untuk mengontrol pelepasan urea sebagai CRF.

Indonesia merupakan negara kepulauan yang 2/3 wilayahnya berupa perairan laut. Negara dengan luas laut sedemikian besar memiliki banyak potensi hasil laut yang melimpah seperti rumput laut. Beberapa jenis rumput laut yang dikenal antara lain *Eucheuma spinosum*, *Eucheuma muricatum*, *Eucheuma cottonii*, *Gracilaria spp.*, *Gelidium spp.*, dan *Sargassum spp.* Dari berbagai jenis rumput laut, yang umumnya telah dibudidayakan adalah rumput laut merah (*Eucheuma cottonii*). Rumput laut merah telah dimanfaatkan sebagai bagian komposisi dari makanan, minuman, dan pengobatan. Dahuri (2003) menyatakan bahwa seiring dengan perkembangannya, penggunaan rumput laut merah semakin luas diantaranya sebagai pembuat gel, *stabilizer*, pengental sup, sebagai obat-obatan dalam industri farmasi, dan medium kultur bakteri. Rumput laut merah (*Eucheuma cottonii*) dapat diekstrak untuk diambil karagenan (κ-karagenan) yang kemudian dijadikan bahan baku pembuatan hidrogel.

Van de Velde et al. (2002) menyatakan bahwa 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. Sementara itu, carboxymethylcellulose (CMC) merupakan turunan dari selulosa yang dikarbokmetilasi. Adel dkk. (2010) menyatakan bahwa CMC telah diproduksi dalam skala besar dan diaplikasikan sebagai bahan aditif diberbagai bidang seperti bidang pangan, kimia, perminyakan, pembuatan kertas, tekstil, dan bangunan. Kombinasi karagenan dan CMC akan membentuk struktur hidrogel yang mempunyai kemampuan menyerap air.





Untuk mendapatkan struktur hidrogel, karagenan perlu dimodifikasi terlebih dahulu yaitu dengan metode *crosslinking*. Proses *crosslinking* terdiri atas 2 tipe, yaitu secara fisik dan kimia. *Crosslinking* secara fisik terjadi dari interaksi secara ionik yang bersifat dapat balik (*reversible*). *Crosslinking* secara fisik perlu dilakukan untuk membuat bentuk butiran (*bead gel*) dengan KCl-CaCl<sub>2</sub>. Ebara, dkk (2014) menyatakan bahwa *crosslinking* secara kimia terjadi dari ikatan kovalen yang bersifat tidak dapat balik (*irreversible*) sehingga perlu dilakukan untuk memperkuat struktur *bead gel* agar stabil di media berair. *Crosslinking* secara kimiawi menggunakan glutaraldehid (GA) sebagai *crosslinker*. Senyawa *crosslinker* glutaraldehid banyak digunakan dalam penelitian karena senyawa ini merupakan pengantar ikatan antara molekul kovalen dengan rantai polimer sehingga menghasilkan polimer menjadi lebih rigid.

Penelitian ini mencampur kappa karagenan yang diekstrak dari rumput laut Indonesia (*Eucheuma cottonii*) dengan CMC untuk membuat *bead gel* yang dapat diaplikasikan sebagai hidrogel pengontrol sistem pelepasan urea. Rasio berat Karagenan-CMC dan konsentrasi glutaraldehid (GA) divariasikan sehingga dapat diketahui pengaruhnya terhadap kemampuan dalam menyerap urea dan kekuatan *bead gel*.

## Metode Penelitian

Penelitian ini menggunakan bahan-bahan seperti rumput laut merah *Eucheuma cottonii*, *carboxymethyl cellulose* (CMC), glutaraldehid 25% berat, etanol, KCl-CaCl<sub>2</sub> 0,2 M, dan air suling. Tahapan untuk membuat CRF sebagai berikut.

### Tahap Ekstraksi Karagenan dari Rumput Laut

Sepuluh gram rumput laut kering direndam dalam KOH 0,3 N semalam, kemudian dipanaskan pada suhu 60°C selama 30 menit. Rumput laut dicuci dengan air keran sampai pH netral lalu disaring. Air suling 500 ml dipanaskan dalam gelas beaker sebagai pelarut. Setelah suhu mencapai 80°C, rumput laut dimasukkan 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 *beaker glass* yang berisi etanol teknis (90% berat) dengan suhu ±5°C yang menyebabkan pengendapan polisakarida. Karagenan yang mengendap dikumpulkan dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 60°C selama 24 jam.

### Tahap Pembuatan *Bead gel* Karagenan-CMC

*Bead gel* karagenan-CMC dibuat dengan mencampurkan CMC dan karagenan dengan berat total *bead gel* 3 gram. Variasi sampel pada penelitian ini disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Variasi rasio berat karagenan-CMC dan konsentrasi GA

Kode Sampel	Rasio berat Karagenan-CMC	Berat Karagenan (gr)	Berat CMC (gr)	Konsentrasi GA
Bead Gel A	1 : 1	1,5	1,5	4%
Bead Gel B	1 : 0,5	2	1	4%
Bead Gel C	1 : 0	3	0	4%
Bead Gel B'	1 : 0,5	2	1	1%
Bead Gel C'	1 : 0	3	0	1%

Seratus milliliter air suling dicampur dengan 3 gr campuran karagenan-CMC kemudian dipanaskan hingga suhu 85°C dan diaduk dengan *stirrer* sampai larutan homogen. Kemudian larutan diteteskan menggunakan *syringe* ke dalam larutan KCl-CaCl<sub>2</sub> 0,2 M 200 mL dalam penangas es. Larutan KCl-CaCl<sub>2</sub> 0,2 M dibuat dengan melarutkan 2,2 gr CaCl<sub>2</sub> dan 1,49 gr KCl masing-masing dalam air suling hingga volume menjadi 100 mL. Butiran yang terbentuk didiamkan selama 15 menit setelah itu disaring. Kemudian butiran *bead gel* direndam dalam air suling 200 mL selama 2 menit sambil diaduk sesekali. Selanjutnya butiran *bead gel* disaring dan direndam dalam larutan etanol teknis 200 mL selama 4 jam. Kemudian ditiriskan dan dikeringkan pada suhu kamar sampai berat konstan.

### *Crosslinking* *Bead gel* Karagenan-CMC

Oven dinyalakan sampai suhu stabil 110°C (dicek dengan termometer). *Crosslinking bead gel* menggunakan Glutaraldehid (GA) 25% w dengan variasi konsentrasi larutan GA 4% dan 1%. Pembuatan larutan GA 4% yaitu dengan cara 1,6 ml GA 25% dimasukkan dalam gelas ukur kemudian ditambahkan air suling sampai tanda batas 10 mL lalu aduk hingga homogen. Untuk membuat larutan Glutaraldehid (GA) 1% yaitu dengan cara 0,4 ml GA 25% dimasukkan dalam gelas ukur kemudian ditambahkan air suling sampai tanda batas 10 mL lalu aduk hingga homogen. Larutan disimpan dalam wadah plastik tertutup. *Bead gel* karagenan-CMC direndam ke dalam larutan GA selama 2 menit (tepat), setelah itu ditiriskan dan dilap dengan tisu. *Bead gel* karagenan diletakkan dalam cawan porselen dan ditutup dengan tisu untuk mengurangi penguapan. Jika suhu oven sudah stabil 110°C, cawan porselen



dimasukkan ke dalam oven dan waktu *crosslinking* mulai dihitung. Setelah 25 menit, semua *Bead gel* dicuci dalam 50 mL air suling dalam satu wadah, sambil diaduk selama 1 menit. Semua *Bead gel* ditiriskan dan dimasukkan ke dalam larutan etanol 50 mL, diaduk selama 1 menit dan didiamkan selama 4 jam. Setelah 4 jam direndam dalam etanol, *bead gel* ditiriskan, dilap dengan tisu dan dikeringkan pada suhu kamar sampai berat konstan. *Bead gel* kering yang dihasilkan disimpan dalam plastik dan diberi tanggal.

### Penentuan Kadar Urea dalam *Bead gel* Karagenan-CMC Mula-mula ( $X_o$ ) atau *Loading* Urea ke dalam *Bead gel*

Urea 7,4 gram dilarutkan dengan air suling hingga 10 mL yang akan digunakan sebagai *medialoading*. Sebanyak 10 buah *bead gel* ditimbang dan dicatat sebagai berat pada waktu mula-mula ( $m_1$ ). *Bead gel* tersebut direndam ke dalam 10 mL larutan urea selama 30 menit. *Bead gel* diambil dan permukaannya dilap menggunakan kain atau tisu, kemudian segera ditimbang dan dicatat beratnya sebagai berat *bead gel* nya ( $m_2$ ). Nilai  $X_o$  dievaluasi menggunakan persamaan (1), (2) dan (3).

$$X_o = \frac{\text{massa urea dalam padatan setelah loading}}{\text{massa padatan mula-mula}} = \frac{m_4}{m_1} \quad (1)$$

$$m_4 = \frac{m_3}{\rho_{as}} \times C_{as} \quad (2)$$

$$m_3 = m_2 - m_1 \quad (3)$$

dengan,

$X_o$  = kadar urea mula-mula (gr urea /gr padatan)

$m_1$  = massa mula-mula *bead gel* sebelum *loading* (gr padatan)

$m_2$  = massa *bead gel* setelah *loading* selama t jam (gr padatan)

$m_3$  = massa cairan yang masuk ke dalam *bead gel* (grcairan)

$m_4$  = massa urea dalam *bead gel* setelah *loading* (grurea)

$\rho_{as}$  = massa jenis urea (gram/mL)

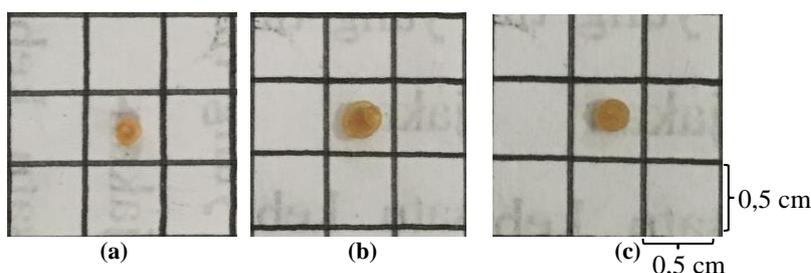
$C_{as}$  = konsentrasi urea dalam air (gram/mL)

### Tahap *Release* Urea dari *Bead gel* ke Air

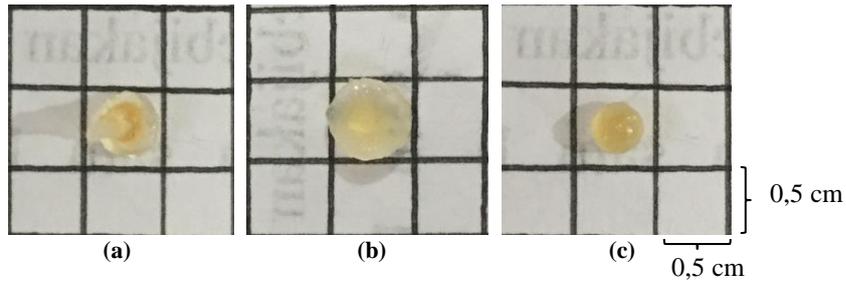
Sepuluh buah *bead gel* yang sudah dilakukan proses *loading* selanjutnya direndam dalam 100 mL air. Setelah 24 jam, dilihat perubahan bentuk *bead gel*.

### Hasil dan Pembahasan

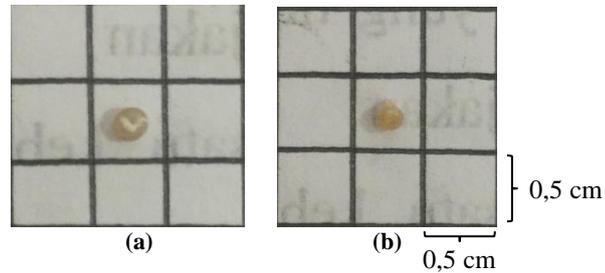
Pada pembuatan *bead gel* perlu dilakukan *crosslinking* secara fisis maupun kimiawi. *Crosslinking* secara fisis terjadi pada saat larutan campuran karagenan-CMC diteteskan ke dalam larutan KCl-CaCl<sub>2</sub> sehingga terbentuk struktur *bead gel*. Ebara dkk. (2014) menyatakan bahwa ion K dan Ca berikatan ionik dengan polisakarida namun struktur gel tidak stabil apabila ada *chelating agent* yang menyebabkan ion K dan Ca terlepas dari polisakarida sehingga struktur *bead gel* berubah. Agar *bead gel* mempertahankan strukturnya perlu dilakukan *crosslinking* secara fisis sehingga *bead gel* mempertahankan bentuknya dan tidak larut dalam air. *Bead gel* yang telah dilakukan *crosslinking* kemudian dilakukan proses *loading* urea. Pengaruh rasio karagenan-CMC terhadap kemampuan *bead gel* menyerap urea pada saat proses *loading* ditunjukkan pada Gambar 1,2,3,4 dan Tabel 2, sedangkan pengaruh konsentrasi GA terhadap kekuatan *bead gel* ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6.



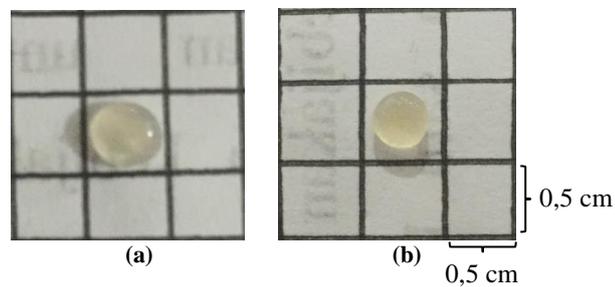
Gambar 1. *Bead gel* (GA 4%) sebelum dilakukan *loading* (a) *bead gel* A (b) *bead gel* B (c) *bead gel* C



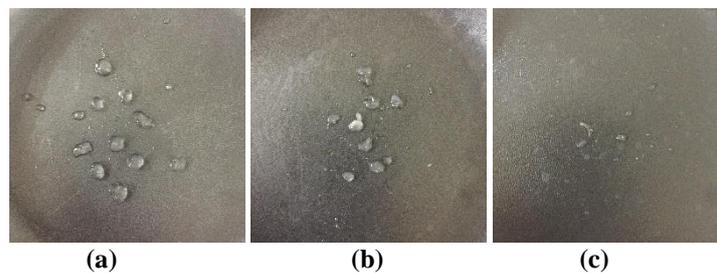
**Gambar 2.** *Bead gel* (GA 4%) setelah dilakukan *loading* (a) *bead gel* A (b) *bead gel* B (c) *bead gel* C



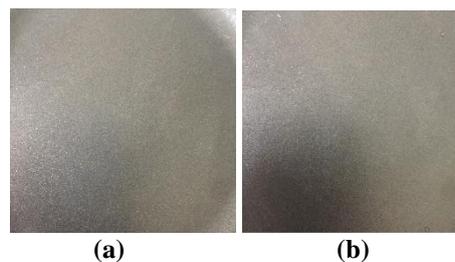
**Gambar 3.** *Bead gel* (GA 1%) sebelum dilakukan *loading* (a) *bead gel* B' (b) *bead gel* C'



**Gambar 4.** *Bead gel* (GA 1%) setelah dilakukan *loading* (a) *bead gel* B' (b) *bead gel* C'



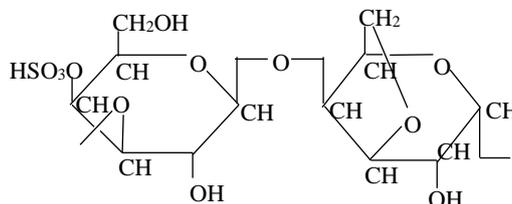
**Gambar 5.** *Bead gel* (GA 4%) setelah dilakukan *release* 24 jam (a) *bead gel* A (b) *bead gel* B (c) *bead gel* C



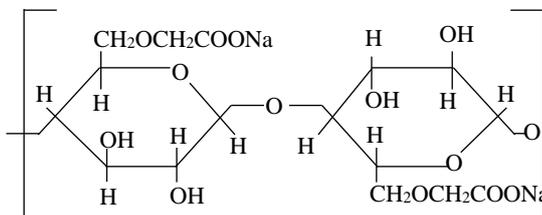
**Gambar 6.** *Bead gel* (GA 1%) setelah dilakukan *release* 24 jam (a) *bead gel* B' (b) *bead gel* C'

**Tabel 2.** Parameter  $X_o$  untuk berbagai variasi *bead gel*

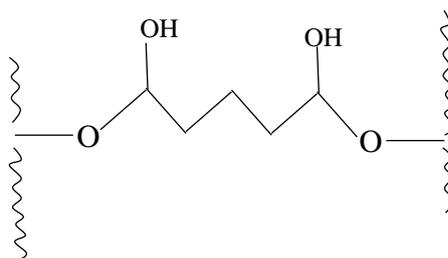
Konsentrasi GA	4%			1%	
Rasio berat Karagenan : CMC	1:1	1:0,5	1:0	1:0,5	1:0
Kode Sampel	A	B	C	B'	C'
$X_o$ (gr urea/gr padatan)	7,4390	3,7654	2,9503	3,3863	1,4127



**Gambar 7.** Struktur kappa karagenan



**Gambar 8.** Struktur CMC



**Gambar 9.** Struktur polimer ketika dilakukan *crosslinking*

Pada Gambar 1,2,3, dan 4 dapat dilihat bukti keberhasilan *crosslinking* yaitu *bead gel* dapat mempertahankan bentuknya saat sebelum maupun setelah proses *loading*. *Bead gel* ini kemudian diamati perbedaan bentuknya saat sebelum dan setelah proses *loading*. Dapat dilihat bahwa setelah dilakukan proses *loading* terjadi pembengkakan pada *bead gel* bila dibandingkan dengan Gambar 1 dan 3. Pembengkakan ini menunjukkan adanya urea yang masuk ke dalam *bead gel*. Pada Gambar 2 dan 4 memiliki kecenderungan yang sama yaitu dengan penambahan CMC ukuran *bead gel* lebih besar dibandingkan tanpa penambahan CMC. Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan CMC pada *bead gel* akan membuat urea lebih banyak masuk ke dalam *bead gel* pada saat proses *loading*. Hal ini juga dibuktikan pada Tabel 1. Dapat dilihat bahwa *bead gel* C mempunyai nilai  $X_o$  yang lebih rendah dibandingkan *bead gel* A dan B dengan adanya penambahan CMC.  $X_o$  menunjukkan banyak urea yang tersimpan dalam *bead gel*. Sehingga dapat disimpulkan *bead gel* dengan adanya penambahan CMC lebih banyak menyerap urea. Nilai  $X_o$  pada kombinasi *bead gel* karagenan-CMC dengan *crosslinking* GA 4% dan *crosslinking* GA 1% mempunyai kecenderungan yang sama yaitu  $X_o$  *Bead gel* A > C1 *Bead gel* B > C1 *Bead gel* C. Hal ini disebabkan karena gugus karboksimetil sangat hidrofilik dibandingkan hidroksil di karagenan. Struktur karagenan dan CMC dapat dilihat pada Gambar 7 dan 8.



Pada penelitian ini GA digunakan sebagai *crosslinker* untuk modifikasi ikatan silang (*crosslinking*) secara kimiawi karena senyawa ini merupakan pengatur ikatan antara molekul kovalen dengan rantai polimer. GA akan berikatan dengan gugus OH pada polimer yang menyebabkan struktur *bead gel* rigid. Dengan semakin banyaknya konsentrasi GA, maka semakin banyak pula GA yang berikatan dengan gugus OH pada polimer sehingga *bead gel* yang dilakukan modifikasi dengan GA 4% lebih kuat dibandingkan *bead gel* yang dilakukan modifikasi GA 1%. Dapat dilihat pada Gambar 9 bahwa semakin banyak *crosslinker* maka ikatan antara polimer akan lebih kuat. Hal ini dibuktikan pula dengan Gambar 5 dan 6. Dapat dilihat bahwa dengan adanya peningkatan konsentrasi GA sebagai *crosslinker*, *bead gel* mempertahankan bentuknya. *Bead gel* yang telah dimodifikasi dengan metode *crosslinking* GA 1% setelah 24 jam sudah hancur dan tidak dapat disaring karena sudah terdegradasi sedangkan *bead gel* yang dimodifikasi dengan metode *crosslinking* GA 4% masih mempertahankan bentuknya. Pada Gambar 5 juga ditunjukkan bahwa dengan adanya penambahan CMC *bead gel* lebih mempertahankan bentuknya.

## Kesimpulan

*Bead gel* yang telah dilakukan proses *loading* mengalami pembengkakan yang menunjukkan adanya urea yang masuk ke dalam *bead gel*. *Bead gel* dengan rasio karagenan-CMC 1:1 paling banyak menyerap urea dan *bead gel* dengan konsentrasi GA 4% bentuknya lebih stabil pada media cair. Dengan adanya penambahan CMC pada *bead gel* akan semakin banyak jumlah urea yang masuk ke dalam *bead gel*. Penambahan konsentrasi *crosslinker* GA akan memperkuat struktur *bead gel*.

## Daftar Pustaka

- Tong, Z., Yuhai, L., Shihuo, Y., Zhongyi, H. Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled release of urea: experiments and a mathematical model describing the release rate. *Bio Engineering* 2009; 44-50.
- Shaviv, A. Controlled Release Fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers. 2005.
- Dahuri, D. Membangun kembali perekonomian Indonesia melalui Sektor Perikanan dan Kelautan. LIPI. Jakarta. 2003.
- Van de Velde, F., Knutsen, S.H., Usov, A.I., Rollema, H.S., Cerezo, A.S. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C High Resolution NMR Spectroscopy of Carrageenans: Application in Research and Industry. *Trend in Food Science and Technology*. Australia. 2002.
- Adel, A. M., Abou-Youssef, H., El-Gendy, A.A., Nada, A.M. Carboxymethylated Cellulose Hydrogel; Sorption Behavior and Characterization. Cellulose and Paper Department. National Research Centre. 2010.
- Ebara, M., Kotsuchibashi, Y., Narain, R., Idota, N., Kim, Y.J., Hoffman, J.M. Uto, K., Aoyagi, T. *Smart Biomaterials*. Springer. 2014.





## Lembar Tanya Jawab

**Moderator** : **Zainal Arifin (Politeknik Negeri Samarinda)**  
**Notulen** : **Shafira Rahma Firdausy (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Endang Sriharti (UBAYA)  
Pertanyaan : Seberapa banyak urea yang terserap?  
Saran : dapat dilakukan penelitian lanjutan mengenai seberapa banyak konsentrasi urea yang dapat terserap  
Jawaban : Didapatkan nilai  $X_o$  nya dengan cara menghitung berat mula-mula bead gel dan berat setelah dilakukan loading
2. Penanya : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan : Bagaimana aspek ekonominya mengingat harga pupuk mahal?  
Jawaban : Memang lebih mahal, akan tetapi kestabilannya tetap terjaga sebelum di loading. Namun saat di loading kestabilannya mulai berkurang kecuali ditambahkan crosslinkernya.