



Kecepatan Release Asam Salisilat dari *Crosslinked Carrageenan Film* : Pengaruh Konsentrasi Glutaraldehid sebagai *Crosslinker*

Steffy Devi Intan Permatasari Putri, Christine Melani, dan Sperisa Distantina

Program Studi Sarjana Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret

Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta

Email: steffydevi@gmail.com

Abstract

Carrageenan which was extracted from seaweed Eucheuma cottonii has a potential to be modified into hydrogel. In this research, carrageenan was modified with a crosslinking method using glutaraldehyde as the crosslinker and the obtained film was applied to control the substance release rate, namely salicylic acid. The goal of this research was to determine the effect of glutaraldehyde concentration on the parameters of release rate of salicylic acid from the carrageenan film in buffer solution (pH=7,4). The carrageenan was crosslinked using glutaraldehyde solution (1-5%) using film immersion method and thermal curing at 110°C for 25 minutes. Salicylic acid was loaded in the film by immersing film in salicylic acid-aceton solution. The rate release of salicylic acid from crosslinked carrageenan film in buffer solution was determined by measuring the concentration of salicylic acid in various time of immersion. It was found that the mathematical model arranged could describe the mass transfer rate of salicylic acid release. The higher the concentration of glutaraldehyde, the concentration of salicylic acid in the film and the constant mass transfer rate tend to be lower, the range around 0,02/minute until 0,015/minute, while the equilibrium constant was higher, the range around 0,0842 until 0,1849 gram of solid/liter.

Keywords : Carrageenan, Carrageenan film, Crosslinking, Hydrogel, Glutaraldehid, Salicylic Acid Release Rate

Pendahuluan

Sebagian besar wilayah Indonesia adalah berupa wilayah perairan yang berupa lautan. Lautan di Indonesia memiliki berbagai macam jenis rumput laut. Salah satu jenis rumput laut dengan kandungan karagenan yang cukup banyak adalah rumput laut merah. Rumput laut merah *Eucheuma cottonii* diekstrak untuk diambil karagenan yang kemudian dijadikan bahan baku pembuatan hidrogel. Hidrogel merupakan polimer hidrofilik yang mempunyai kemampuan mengembang (swelling) dalam air, tetapi tidak larut dalam air, serta mempunyai kemampuan mempertahankan bentuk asalnya (Rosiak J, 1991). Untuk mendapatkan hidrogel, karagenan perlu dimodifikasi terlebih dahulu. Salah satu cara memodifikasi adalah dengan cara *crosslinking*.

Proses yang digunakan dalam pembuatan hidrogel adalah dengan metode *crosslinking*. Metode *crosslinking* ialah metode penggabungan dua atau lebih molekul oleh ikatan kovalen. *Crosslinkers* adalah molekul yang mengandung dua gugus aktif atau lebih yang mampu mengikat kelompok gugus fungsional tertentu, sehingga terbentuk matrik hidrogel. Bahan kimia yang dapat terjerap ke dalam hidrogel dapat berupa pupuk atau obat-obatan.

Pada penelitian ini *crosslinker* yang digunakan adalah berupa glutaraldehid. Senyawa *crosslinking agent* glutaraldehid banyak digunakan dalam penelitian dikarenakan senyawa ini merupakan pengatur ikatan antara molekul kovalen dengan rantai polimer sehingga menghasilkan polimer menjadi lebih rigid untuk digunakan sebagai bahan inti dalam penelitian tentang sistem pelepasan obat asam salisilat secara terkendali.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan pengaruh variasi konsentrasi *crosslinker* glutaraldehid terhadap parameter-parameter dalam kecepatan release asam salisilat, yaitu kadar asam salisilat dalam film (X_0), nilai konstanta keseimbangan (H), dan konstanta kecepatan transfer massa (kCa). Variabel percobaan dari pengoptimalan asam salisilat dalam hidrogel dari ekstrak karagenan ini adalah konsentrasi *crosslinker* berupa glutaraldehid yang berbeda-beda. Asam salisilat dalam dunia medis bermanfaat sebagai obat kulit.

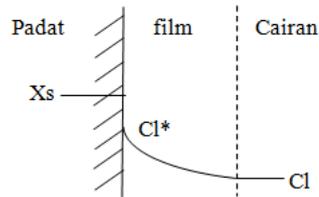
Untuk menganalisis pelepasan asam salisilat dari dalam film yang telah *crosslinking*, dilakukan dengan cara merendam film yang telah berisi asam salisilat ke dalam larutan *buffer* (pH= 7,4). *Release* asam salisilat ke dalam cairan dimodelkan secara matematika dengan beberapa asumsi berikut (Kistriyani, 2012) :

1. Konsentrasi awal asam salisilat pada membran adalah sama.
2. Difusi melewati salah satu sisi membran relatif cepat karena film yang tipis (0,1 cm).
3. Laju transfer massa dari permukaan membran ke larutan diperhitungkan untuk dijadikan pemodelan matematis.



4. Membran tidak mengembang maupun rusak selama proses *release*.
5. Proses terjadi secara isothermal dan volume pada sistem konstan.

Transfer massa asam salisilat dari padatan (berupa film karagenan yang *dicrosslinking*) ke cairan (berupa larutan *buffer*) ditunjukkan oleh gambar berikut:



Gambar 1. Proses Transfer Massa Asam Salisilat dari Padatan ke Larutan Buffer

Berdasarkan neraca massa asam salisilat dalam uji ini diperoleh persamaan (1).

$$kC_A \left(H \cdot \frac{X_o \cdot M - Cl \cdot V}{M} - Cl \right) = \frac{dCl}{dt} \quad (1)$$

Metode Penelitian

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah berupa karagenan yang diperoleh dari ekstraksi rumput laut merah (*Eucheuma cottonii*), glutaraldehid 25% w, KOH, larutan buffer, dan aquadest.

a. Tahap Ekstraksi Rumput Laut

Ekstraksi rumput laut dilakukan dengan mengekstrak rumput laut sehingga menghasilkan film karagenan. Dengan cara melakukan perendaman rumput laut yang sudah dikeringkan terlebih dahulu ke dalam larutan KOH 0,3 N. Kemudian dipanaskan pada suhu 60°C selama 30 menit. Rumput laut kemudian dicuci, dan diekstrak dengan memanaskan pelarut sampai suhu 80°C selama 1 jam. Kemudian, filtrat dipisahkan dengan residu dan segera dituang dalam etanol teknis (90% berat) dengan suhu 5°C. Karagenan diendapkan, dan dikeringkan sampai berat konstan.

b. Tahap Crosslinking

Proses ini dilakukan untuk menggabungkan crosslinker yang berupa glutaraldehid dengan film karagenan agar didapatkan ikatan kimia yang lebih kuat. Film karagenan direndam dalam glutaraldehid selama 2 menit kemudian dipanaskan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 25 menit. Lalu, dicuci dengan aquadest setelah itu dikeringkan sampai berat konstan.

c. Tahap Penentuan Kadar Asam Salisilat dalam Film Karagenan

Proses ini dilakukan untuk menentukan kadar asam salisilat yang terkandung dalam film karagenan mula-mula. Menimbang sebuah film karagenan dan mencatat beratnya (berat kering). Memasukkan film ke dalam media uji swelling berupa asam salisilat yang dilarutkan dalam aseton. Setelah 2 jam, mengambil film tersebut dan kemudian menimbang beratnya (berat basah).

d. Uji Release Asam Salisilat dalam Film Karagenan

Proses ini dilakukan untuk menguji kecepatan release asam salisilat yang berada dalam film karagenan. Memasukkan sebuah film karagenan yang sudah diswelling ke dalam larutan buffer kemudian setiap 20 menit melakukan pengambilan sampel untuk dicek absorbansinya. Pengambilan sampel dilakukan sampai menit ke-180.

e. Analisa Data

Menentukan X_o

X_o dapat dicari dengan :

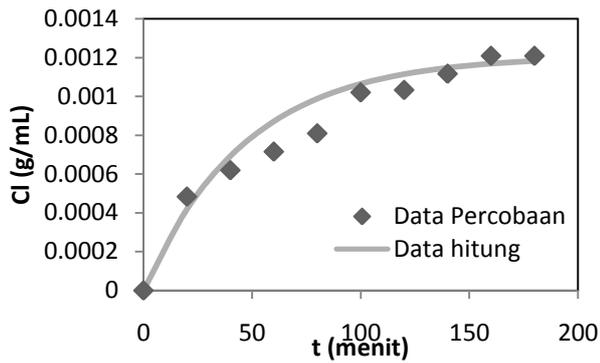
$$X_o = \frac{m_2}{m_1} \quad (2)$$

Menentukan X_s

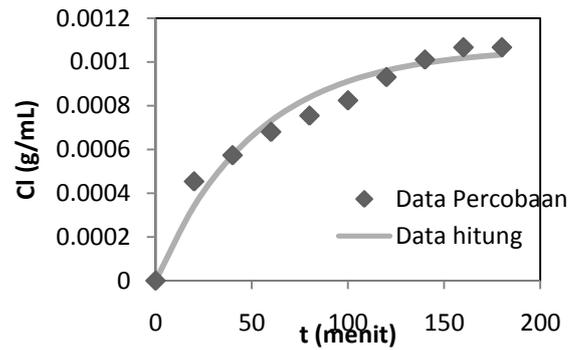
$$X_s = \frac{X_o \cdot M - Cl \cdot V}{M} \quad (3)$$

Menentukan H

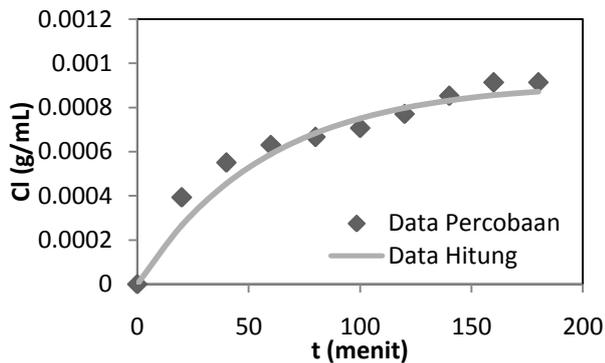
$$H = \frac{Cl^*}{X_s^*} \quad (4)$$



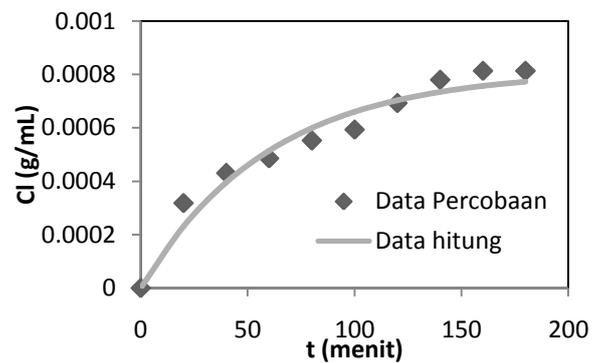
(a)



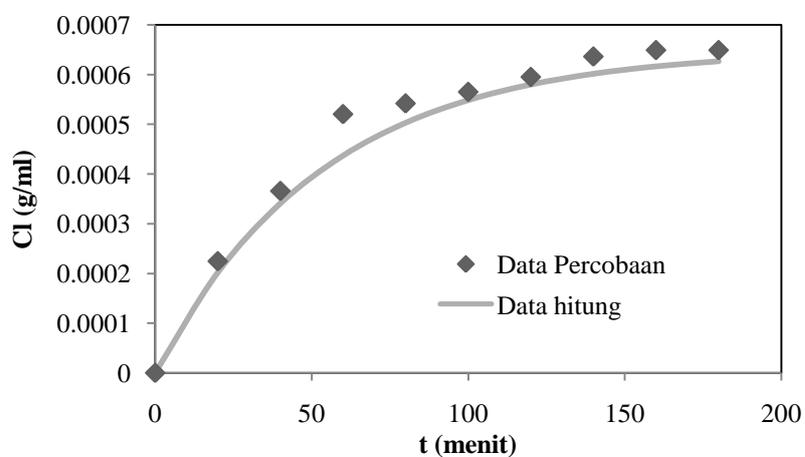
(b)



(c)



(d)



(e)

Gambar 2. Hubungan C_L data dan C_L hitung dengan t (a) Konsentrasi *Crosslinker* Glutaraldehyd 1% (b) Konsentrasi *Crosslinker* Glutaraldehyd 2% (c) Konsentrasi *Crosslinker* Glutaraldehyd 3% (d) Konsentrasi *Crosslinker* Glutaraldehyd 4% (e) Konsentrasi *Crosslinker* Glutaraldehyd 5%

Dengan :

Cl^* = Nilai Cl data saat $t = \infty$

X_s^* = Kadar asam salisilat dalam padatan setelah direndam dalam larutan buffer saat $t = \infty$

Menentukan K_{ca}

Dari persamaan (1) didapatkan :

$$b - a \cdot Cl = \frac{dCl}{dt} \quad (5)$$

Dengan,

$$a = kCa \cdot H \cdot (V/M) - kCa$$

$$b = kCa \cdot H \cdot C_0$$

$$BC : t = 0 \rightarrow Cl = 0$$

$$t = t \rightarrow Cl = Cl$$

$$Cl = \frac{b}{a} - \frac{b}{a} \exp(-a \cdot t) \quad (6)$$

Nilai kCa dicari dengan mencoba-coba nilai kCa hingga didapat SSE minimum

$$SSE = (Cl \text{ data} - Cl \text{ hitung})^2 \quad (7)$$

$$\text{Ralat relatif} = \left| \frac{Cl \text{ data} - Cl \text{ hitung}}{Cl \text{ data}} \right| \times 100 \% \quad (8)$$

Hasil dan Pembahasan

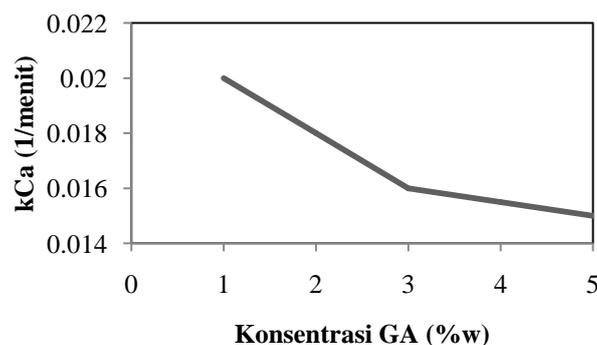
Gambar 2 hingga gambar 6 juga menunjukkan perbandingan Cl data (yang diperoleh dari percobaan) dan Cl hitungan (yang diperoleh dari persamaan (1)). Gambar 2 sampai gambar 6 menunjukkan laju *release* asam salisilat pada berbagai variasi konsentrasi. Secara keseluruhan, pemodelan menunjukkan secara kuantitatif laju *release* asam salisilat dengan relative error sebesar 4,44%.

Pengaruh konsentrasi *crosslinker* terhadap kadar asam salisilat mula-mula dalam padatan, nilai konstanta keseimbangan (H), koefisien transfer massa volumetris, serta ralat relatif kCa dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh Konsentrasi *Crosslinker* terhadap X_0 , H , dan kCa

GA (%w)	X_0 ($\frac{\text{gram asam salisilat}}{\text{gram padatan}}$)	H (g.padatan/L)	K_{ca} (1/mnt)	Ralat Relatif (%)
1	0,0152	0,0842	0,020	9,92
2	0,0113	0,1011	0,018	7,40
3	0,0081	0,1211	0,016	8,34
4	0,0057	0,1537	0,0155	8,91
5	0,0041	0,1849	0,0150	6,67

Dari tabel 1, hubungan antara konsentrasi glutaraldehid dan koefisien transfer massa dapat dilihat pada gambar 7.



Gambar 3. Grafik Hubungan Konsentrasi GA dengan nilai kC_A



Semakin tinggi konsentrasi asam salisilat, nilai koefisien transfer massa volumetris (kCa) memiliki kecenderungan menurun. Hal ini dapat terjadi karena saat karagenan bereaksi dengan glutaraldehid yang memiliki konsentrasi tinggi, akan membentuk kerapatan yang semakin kuat sehingga ikatan kimia akan jauh lebih kuat dibandingkan dengan glutaraldehid yang memiliki konsentrasi rendah. Kerapatan yang semakin kuat pada ikatan antar jaringan dari film karagenan, membuat asam salisilat yang terperap dalam film karagenan semakin sedikit dan *release* asam salisilat ke dalam larutan buffer juga semakin sedikit. Hal ini didukung oleh penelitian Lilis Kistriyani (2012), dalam risetnya menggunakan $CaCl_2$ sebagai *crosslinker* pada film pektin, menyatakan semakin tinggi konsentrasi $CaCl_2$ sebagai *crosslinker* pada film pektin, maka *release* yang terjadi juga akan semakin sedikit karena ikatan antar film pektin dan $CaCl_2$ semakin rapat.

Kesimpulan

Semakin tinggi konsentrasi glutaraldehid dalam film yang telah *dicrosslinking*, maka semakin kecil nilai konsentrasi asam salisilat dalam padatan (X_0) dengan range 0,0040 -0,01524 gram asam salisilat / gram padatan, serta nilai koefisien transfer massa volumetris (kCa) juga semakin menurun yaitu pada range 0,02/menit - 0,015/menit. Konstanta keseimbangan (H) semakin besar berbanding lurus dengan semakin besarnya konsentrasi glutaraldehid, H berada pada rentang 0,0842 gram padatan/L - 0,1849 gram padatan/L.

Ucapan Terima Kasih

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Universitas Sebelas Maret yang telah mendanai kegiatan ini melalui hibah Riset Unggulan Perguruan Tinggi 2015.

Daftar Notasi

kC_A	= Koefisien transfer massa volumetric	(1/menit)
X_0	= Kadar asam salisilat mula-mula dalam padatan	(g asam salisilat/g padatan)
V	= Volume larutan buffer	(mL)
M	= Massa film	(gram)
Cl	= Kosentrasi Asam Salisilat dalam larutan buffer	(g/mL)
H	= Konstanta keseimbangan	(g padatan / L)
t	= Waktu	(menit)
m_1	= massa mula-mula film sebelum <i>diswelling</i>	(gram padatan)
m_2	= massa asam salisilat setelah <i>release</i>	(gram asam salisilat)
X_s	= Kadar asam salisilat dalam padatan setelah direndam dalam larutan buffer selama t tertentu	(gram asam salisilat/gram padatan)

Daftar Pustaka

- Dahuri, D. 2002. *Membangun Kembali Perekonomian Indonesia Melalui Sektor Perikanan dan Kelautan*. LIPI. Jakarta.
- Distantina, S., dkk. 2013. *Preparation and Characterization of Glutaraldehyde-Crosslinked Kappa Carrageenan Hydrogel*. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Lilis, K., dkk. 2012. *Effect of Ca^{2+} to Salicylic Acid Release in Pectin Based Controlled Drug Delivery System*. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Putra, S.E. 2006. *Tinjauan Kinetika dan Termodinamika Proses Adsorpsi Ion Logam Pb, Cd, dan Cu oleh Biomassa Alga Nannochloropsis sp yang Diimobilisasi Polietilamina-Glutaraldehid*. Laporan Penelitian Universitas Lampung. Bandar Lampung.
- Rosiak J. M. and P. Ulanski. 1995. *Synthesis of Hydrogels by Irradiation of Polymers in Aqueous Solution*. Radiat Phys. Chem., 55, 139.
- Winarno, F.G. 1990. *Teknologi Pengolahan Rumput Laut*. Pustaka Sinar Harapan. Jakarta.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Dewi Triastanti (Universitas Indonesia)

Notulen : Renung R. (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Dewi T (UI)
Pertanyaan : Apakah hidrogel tersebut Glodegradable? Bagaimana jika diaplikasikan untuk menggantikan gel diapers. Apa fungsi hidrogel dalam Penelitian ini?
Jawaban : Hidrogel dilapisi film. Film di crosslinhed dengan asam salisilat kemudian direlease.
.
2. Penanya : Renung R (UPN)
Pertanyaan : Bagaiman proses ekstraksi rumput lautnya?
Jawaban : Rumput laut dikeringkan dengan matahari, dicuci direndam 2 hari dengan KOH. Dicuci dinetralkan dengan HCl, lalu dipanaskan dengan air sampai kental, disaring filtrat masuk ke larutan etanol, lalu menjadi gel langsung dipanasi lagi dan di keringkan sebagai film.
.

