

PEMBUATAN MIKROKAPSUL DARI UREA-FORMALDEHID: PENGARUH pH DAN SUHU PADA PEMBUATAN RESIN TERHADAP PROSES MIKROENKAPSULASI

Bernadeta Ariane Amanda, Rochmadi, Agus Prasetya, dan Wahyu Hasokowati
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM
Jl. Grafika no. 2, Bulaksumur, Yogyakarta Telp. (0274) 902171/Fax. (0274) 902170

Abstrak

Mikroenkapsulasi merupakan salah satu cara pengkapsulan suatu bahan aktif dalam ukuran mikron yang saat ini sudah sangat banyak digunakan, contohnya pada bidang farmasi dan pertanian. Penelitian ini dimulai dengan pembuatan resin prepolimer urea-formaldehid, emulsifikasi minyak, dan pembentukan dinding mikrokapsul. Yang dipelajari dalam penelitian ini adalah pengaruh pembuatan resin terhadap hasil mikrokapsul. Resin urea-formaldehid dibuat dari reaksi urea dengan formaldehid 37% pada berbagai variasi suhu (60-80°C), pH 8-10, selama 1 jam dengan perbandingan reaktan urea:formaldehid=1:3,6. Proses mikroenkapsulasi dilakukan dengan mencampur minyak-larutan resin urea-formaldehid pada suhu 55°C, menggunakan homogenizer. Setelah itu pH campuran dibuat menjadi 3 dan campuran diaduk selama 3 jam. Pada akhir proses, campuran ditambah air dan es, kemudian padatan mikrokapsulnya dipisahkan dan dikeringkan. Kadar minyak dianalisis dan mikrokapsul diamati dengan mikroskop digital. Hasil penelitian menunjukkan bahwa urea-formaldehid, resin yang dibuat pada pH 10, menghasilkan mikrokapsul yang baik, sedangkan pada pH 8-9, hasil mikrokapsulnya lebih sedikit dengan diameter rata-rata yang lebih besar. Semakin tinggi pH, diameter rata-rata mikrokapsul dan kadar minyak cenderung semakin kecil namun efisiensi resin semakin tinggi. Pada suhu 60°C, hampir tidak ada mikrokapsul yang terbentuk, sementara jumlah mikropartikel sangat banyak. Hasil yang hampir sama diperoleh pada suhu 80°C. Mikrokapsul yang terbentuk sangat sedikit dengan ukuran yang kecil dan jumlah mikropartikel banyak. Hasil mikrokapsul yang baik diperoleh pada suhu 70°C. Mikrokapsul yang terbentuk pada suhu 70°C memiliki diameter yang cukup besar dengan jumlah yang banyak. Semakin tinggi suhu pembuatan resin, diameter, kadar minyak, dan efisiensi resin juga cenderung semakin besar. Hasil mikrokapsul dari beberapa kondisi proses yang telah dilakukan mempunyai diameter berkisar antara 20-130 µm, kadar minyak 10-43%, dan efisiensi resin 40-76%.

Kata kunci: emulsifikasi; mikroenkapsulasi; resin urea-formaldehid

Pendahuluan

Keinginan dan kebutuhan adalah hal yang mendasari hampir seluruh penemuan dan rekayasa yang dilakukan manusia. Dari sinilah mulai berkembang usaha dari kegiatan inovasi dan rekayasa teknologi yang salah satunya membuahkan suatu teknologi pengkapsulan bahan dalam ukuran mikron, atau lebih familiar dengan sebutan *microencapsulation*. Salah satu contoh penggunaan pada bidang pertanian adalah enkapsulasi pestisida yang bersifat *slow release*. Para pengguna pestisida umumnya menyemprotkan pestisida, yang kadang-kadang dalam dosis berlebihan. Dengan cara ini, konsentrasi pestisida hanya tinggi pada saat awal penyemprotan, setelah itu turun. Adanya hujan mempercepat penurunan konsentrasi pestisida. Dalam hal ini, *residual effect* pestisida menjadi jauh berkurang. Agar pestisida bekerja efektif, penyemprotan harus sering dilakukan. Tetapi penggunaan pestisida dengan cara ini menjadi boros. Selain itu, konsentrasi pestisida yang tinggi dapat mencemari lingkungan hidup. Dengan enkapsulasi pestisida dalam ukuran mikro, di mana dinding mikrokapsul berfungsi sebagai pengatur keluarnya pestisida dari mikrokapsul, pelepasan pestisida keluar (ke lingkungan) dapat dikontrol dengan baik, sehingga konsentrasi pestisida di lingkungan dapat dijaga tetap di bawah dosis yang diperbolehkan. Selain itu juga menghemat pemakaian pestisida.

Proses pembuatan mikrokapsul sangat tergantung jenis bahan dan cara pembentukan kapsul itu sendiri. Elfstrand dkk (2006) membuat mikrokapsul dari *starch*. Hasil eksperimen mereka menunjukkan bahwa *microsphere* dengan kualitas yang baik merupakan partikel padatan berbentuk bulat dengan permukaan yang kasar dan memiliki pori. Mikrokapsul ini memiliki diameter yang cukup besar. Mikrokapsul dari urea-formaldehid dibuat oleh Brown dkk (2003), di mana mikrokapsulnya mengandung *dicyclopentadiene* (digunakan

untuk reaksi dengan epoksi). Pengamatan mereka juga menunjukkan bahwa permukaan mikrokapsul relatif kasar dan dipengaruhi oleh pH reaksi. Deyrail dkk. (2004) membuat mikrokapsul dari polikarbonat (PC) yang berisi *dibutyltin dilaurate* (DBTDL) sebagai katalisator untuk *crosslinking* EVA – ester silane. Penelitian mereka menunjukkan bahwa reaksi *crosslinking* dikontrol oleh kecepatan difusi DBTDL dari mikrokapsul.

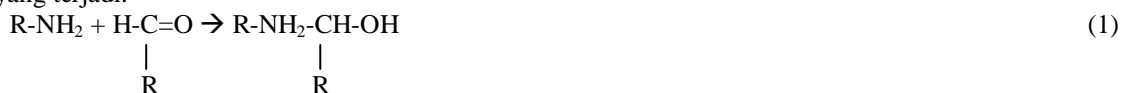
Dalam penelitian ini, dinding mikrokapsul dibuat dari resin urea-formaldehid. Prepolimer dari resin urea-formaldehid digunakan karena merupakan resin yang tidak begitu *toxic*, murah, mudah diperoleh bahannya, serta memberikan *yield* mikrokapsul yang paling tinggi dibanding bahan *coating* lainnya, seperti *polysulfone* dan *polycarbonate*. Proses mikroenkapsulasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah polimerisasi langsung di permukaan (*interfacial polymerization*), atau *in situ polymerization*. Sebelum proses polimerisasi dilakukan, minyak nabati diemulsifikasi dulu dalam larutan resin urea-formaldehid. Minyak nabati digunakan sebagai pelarut pestisida.

Prepolimer dari resin urea-formaldehid digunakan karena merupakan resin yang tidak begitu *toxic*, murah, mudah diperoleh bahannya, serta memberikan *yield* mikrokapsul yang paling tinggi dibanding bahan *coating* lainnya, seperti *polysulfone* dan *polycarbonate*.

Pada proses pembuatan mikrokapsul, terdapat dua langkah pokok, yakni tahap pembuatan prepolimer urea-formaldehid dan tahap pembuatan mikrokapsul (*encapsulating*).

Secara umum, senyawa amino pada senyawa organik dapat direaksikan dengan berbagai senyawa aldehid yaitu melalui reaksi polikondensasi yang menghasilkan suatu polimer yang kompleks.

Reaksi yang terjadi:



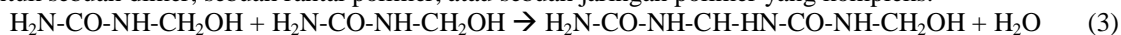
Dalam penelitian ini digunakan urea sebagai senyawa amino dan formaldehid sebagai senyawa aldehid. Reaksi polikondensasi sendiri atas 2 langkah, yaitu reaksi adisi dan reaksi kondensasi.

Pada reaksi adisi terjadi reaksi antara formaldehid dengan gugus hidroksil. Reaksi ini disebut metilolisasi atau hidroksi metilisasi yang akan membentuk monometilol urea dan dimetilol urea. Reaksi adisi terjadi sebagai berikut.



Gugus aldehid menarik satu atom H dari gugus NH_2 , menjadi gugus metilol. Urea mempunyai 4 atom H di gugus amina, maka dimungkinkan hasil reaksinya berbentuk monometilol sampai tetrametilol urea. Reaksi ini dapat terjadi dalam suasana asam atau basa.

Selanjutnya terjadi reaksi kondensasi antara unit monomer yang disertai pembebasan H_2O untuk membentuk sebuah dimer, sebuah rantai polimer, atau sebuah jaringan polimer yang kompleks.



Gugus $-\text{OH}$ dari metilol bereaksi dengan $-\text{H}$ dari $-\text{NH}_2$ atau $-\text{NH}-$ urea dan menghasilkan H_2O . Reaksi ini berlangsung terus, sehingga membentuk rantai yang panjang, bahkan beberapa posisi menjadi rantai cabang. Reaksi ini yang membentuk polimer urea-formaldehid, dengan ikatan antar urea dihubungkan oleh gugus metilen ($-\text{CH}_2-$). Makin besar ukuran polimer atau panjang rantai yang terbentuk, polimer ini makin sukar larut dalam air. Adanya ikatan rantai cabang (*network*) karena reaksi *crosslink* membuat polimer yang terjadi semakin keras. Reaksi kondensasi ini dipengaruhi oleh tingkat keasaman larutan. Pada kondisi asam ($\text{pH} < 7$), kecepatan reaksi sebanding dengan konsentrasi ion hidrogen, tetapi pada kondisi basa, reaksi kondensasi berjalan lambat. Dengan turunnya pH, kecepatan polimerisasi meningkat dengan cepat sehingga viskositas larutan juga semakin besar (Mehdiabadi, 1998).

Dalam penelitian ini, resin urea-formaldehid (UF) yang digunakan masih berbentuk prepolimer, yaitu resin urea-formaldehid yang masih larut dalam air. Pembuatannya dilakukan pada kondisi basa, agar resinnya hanya mengandung metilol urea (hasil reaksi adisi), dengan sedikit mengandung polimer hasil reaksi kondensasi.

Pembuatan mikrokapsul dimulai dengan pembentukan emulsi minyak di dalam larutan resin UF. Dua cairan yang *immiscible* diaduk dengan kuat (menggunakan *homogenizer*), menghasilkan gelembung atau butiran minyak dalam air (fase terdispersi).

Reaksi pembentukan emulsi dijalankan hingga stabil, atau tidak terjadi pemisahan fasa lagi. Pada saat minyak mengalami kestabilan formasi terdispersi, polimerisasi lanjutan berlangsung pada *interphase* minyak-prepolimer. Reaksi *crosslinking* mengalami penyempurnaan di tahap ini sehingga membentuk lapisan yang memisahkan kedua fase. Proses pengkapsulan berakhir dengan memadatnya lapisan resin pada *interphase*. Penambahan asam sitrat dilakukan untuk memberikan suasana asam untuk mempercepat reaksi *crosslinking*.

Reaksi *crosslinking* adalah reaksi pembentukan jaringan polimer di mana rantai-rantai polimernya, baik yang linier maupun yang bercabang akan bergandengan oleh ikatan kovalen. Dengan adanya *crosslinking* ini, rantai-rantai polimer dari jaringan polimer itu akan kehilangan kemampuannya untuk melewati satu sama lain. Sebagai akibatnya, senyawa polimer itu akan susah dilelehkan. Selain itu *crosslinking* juga akan meningkatkan berat molekul dari senyawa sehingga bisa menjadi keras (Flory, 1969).

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah urea, formaldehid, dan minyak nabati. Penelitian diawali dengan proses pemurnian urea teknis sebagai bahan dasar resin dengan metode rekristalisasi. Formaldehid yang digunakan adalah larutan 37%. Minyak nabati yang digunakan adalah minyak kelapa sawit untuk minyak goreng.

Larutan prepolimer kemudian dibuat dengan mereaksikan urea murni sebanyak 60 gram dalam 100 ml larutan formaldehid 37% dalam labu leher tiga. Campuran ini kemudian dipanaskan hingga suhu 70°C sambil memutar pengaduk pelan. Setelah suhu tercapai dan campuran homogen, larutan NaOH 0,1N kemudian ditambahkan ke dalam larutan urea-formaldehid untuk menciptakan suasana basa dengan pH sekitar 8,0-8,3. Reaksi dijalankan selama 1 jam dengan suhu dipertahankan sekitar 70°C. Larutan prepolimer yang terbentuk kemudian diencerkan dengan *aquadest* hingga volume 250 ml. Resin ini kemudian didinginkan dan disimpan pada suhu kamar. Percobaan diulangi dengan beberapa variasi yaitu pH 7-9 dan suhu 60-80°C dengan perbandingan urea : formaldehid = 1:3,6 selama 1 jam.

Minyak nabati ditakar sebanyak 15 gram untuk kemudian dicampur dengan 50 mL larutan resin urea-formaldehid dalam gelas beker 500 mL dan diaduk dengan *homogenizer* pada kecepatan tinggi selama 1 jam pada suhu 55°C. Emulsi yang terbentuk kemudian ditetesi dengan larutan asam sitrat 10% untuk membuat pH emulsi sekitar 3. Reaksi dijalankan selama 3 jam. Setelah reaksi selesai, hasil suspensi mikrokapsul didinginkan dengan *aquadest* dan es. Hasil padatan (mikrokapsul) dipisahkan dengan menyaring, lalu dikeringkan pada suhu rendah dengan eksikator hampa. Hasil mikrokapsul ditimbang dan ditentukan kadar minyaknya. Sampel hasil mikrokapsul dihaluskan, lalu ditambah dengan dengan n-heksana untuk melarutkan minyaknya. Setelah itu padatan sisa disaring dan dikeringkan pada suhu 100°C, lalu ditimbang. Selisih antara berat mikrokapsul awal dengan berat padatan sisa merupakan berat minyak di dalam mikrokapsul.

Hasil mikrokapsul diamati dengan menggunakan mikroskop. Sampel preparat dibuat dengan mengoleskan pasta mikrokapsul ke permukaan gelas *slide* mikroskop. Mikroskop yang digunakan yaitu mikroskop optik yang dilengkapi kamera digital. Dengan mikroskop ini, sampel preparat mikrokapsul diamati dan diambil gambarnya. Kemudian diameter mikrokapsul diukur dengan menggunakan *software* Image Pro Plus.

Hasil dan Pembahasan

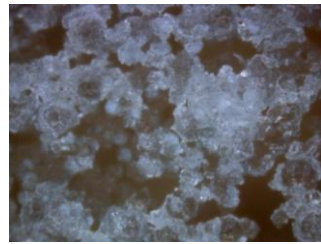
Saat hasil emulsifikasi didinginkan dengan akuades dingin dan es, umumnya timbul dua jenis lapisan suspensi padatan, yaitu lapisan atas (terapung di dekat permukaan) dan lapisan bawah (mengendap di dasar). Suspensi lapisan atas dinamakan hasil atas, merupakan mikrokapsul dengan rapat massa < 1 g/cm³. Suspensi lapisan bawah disebut dengan hasil bawah. Dari pengamatan visual (dengan mikroskop), mikrokapsul hasil atas umumnya berbentuk bola dengan permukaan yang relatif halus, sementara hasil bawah ternyata merupakan campuran mikrokapsul (yang berbentuk bola) dan padatan mikropartikel (yang bentuknya tak teratur). Padatan mikropartikel ini adalah polimer urea-formaldehid yang mengendap, umumnya menempel di permukaan mikrokapsul. Karena mikropartikel ini banyak yang menempel di permukaan mikrokapsul, mikrokapsul ini cenderung mengendap.

Resin prepolimer urea-formaldehid merupakan larutan yang larut dalam air dan bersuasana basa (pH > 7). Minyak kemudian diemulsifikasikan dalam larutan resin ini. Setelah emulsi minyak-resin terbentuk, suasana larutan dibuat menjadi asam (pH < 7) dengan menambah asam sitrat. Reaksi kondensasi berjalan sangat cepat pada kondisi asam. Reaksi kondensasi urea-formaldehid di larutan menghasilkan mikropartikel, sedangkan resin urea-formaldehid yang ada di permukaan gelembung minyak menjadi dinding mikrokapsul. Dengan penyederhanaan, kecepatan reaksi keseluruhan polimerisasi urea-formaldehid (R_p) dapat dituliskan sebagai berikut.

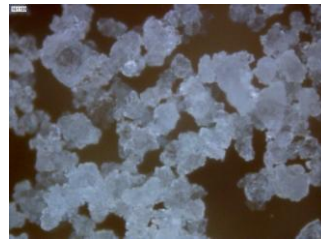
$$R_p = k_r(C_{UF})^2 + k_c a(C_{UF} - C_{UF,s}) \quad (4)$$

di mana k_r adalah konstante kecepatan reaksi kondensasi di larutan, $k_c a$ adalah koefisien transfer massa, C_{UF} adalah konsentrasi resin prepolimer urea-formaldehid di larutan, dan $C_{UF,s}$ adalah konsentrasi resin prepolimer di permukaan mikrokapsul. Suku $k_r(C_{UF})^2$ menunjukkan kecepatan pembentukan mikropartikel polimer urea-formaldehid, dan $k_c a(C_{UF} - C_{UF,s})$ mewakili kecepatan pembentukan dinding mikrokapsul.

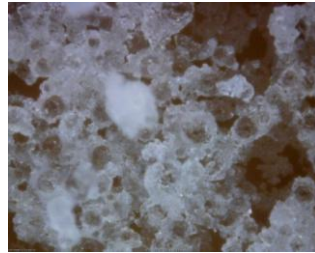
Pada eksperimen ini, pH pada pembuatan resin divariasikan antara 8-10. Percobaan dijalankan pada suhu 70°C, perbandingan urea:formaldehid=1:3,6 selama 1 jam. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa semakin tinggi pH larutan, diameter rata-rata mikrokapsul yang terbentuk cenderung semakin kecil. Hal ini dapat terjadi karena semakin tinggi pH, reaksi kondensasi pada persamaan (3) semakin lambat. Gambar 1 menunjukkan bahwa pada pH=8, hasil mikrokapsul yang terbentuk sedikit dengan diameter rata-rata yang besar. Pada pH=9, hasil bawah terlihat banyak padatan putih yang merupakan padatan resin yang mengendap. Mikrokapsul yang terbentuk juga sangat sedikit dengan diameter rata-rata yang lebih besar dari hasil mikrokapsul pada pH=10. Pada pH=10, mikropartikel banyak menyelimuti mikrokapsul yang terbentuk. Hasil mikrokapsul pada pH ini lebih banyak namun ukurannya lebih kecil jika dibandingkan dengan hasil pada variasi pH yang lain.



Hasil bawah pada pH=8

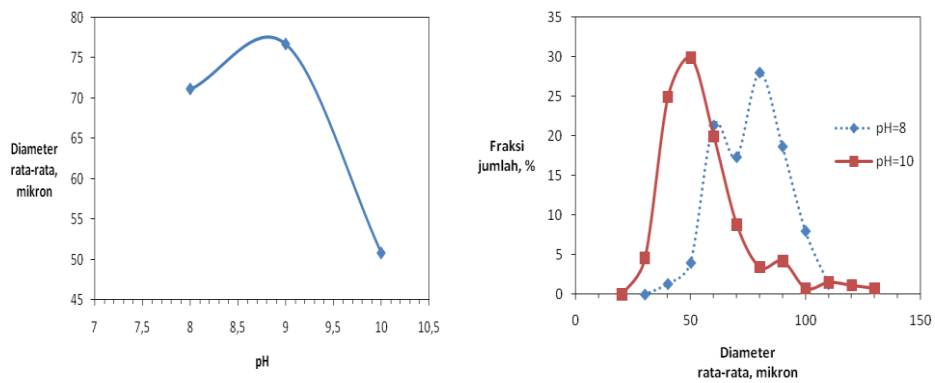


Hasil bawah pada pH=9

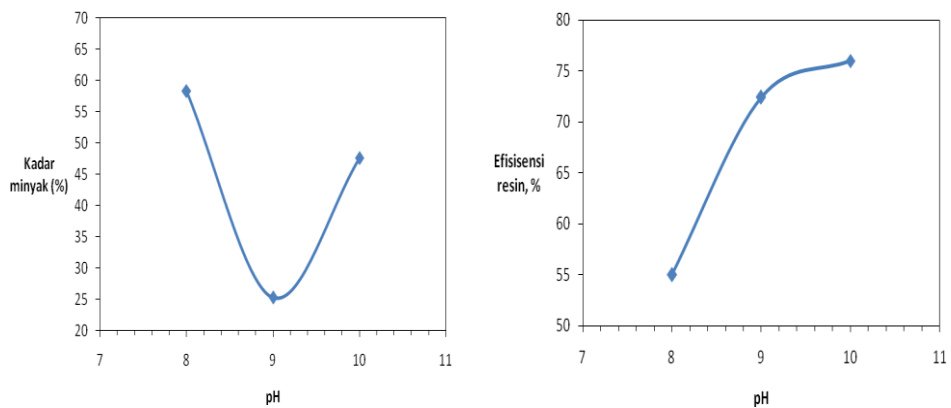


Hasil bawah pada pH=10

Gambar 1. Pengaruh pH pada hasil mikrokapsul



Gambar 2. Pengaruh pH pada diameter rata-rata mikrokapsul



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap kadar minyak dan berat hasil bawah mikrokapsul

Kadar minyak didefinisikan sebagai fraksi minyak yang menjadi mikrokapsul terhadap berat minyak awal. Persamaannya adalah:

$$\text{Kadar minyak} = \frac{\text{berat minyak dalam mikrokapsul}}{\text{berat awal minyak}} \times 100\% \quad (5)$$

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi pH, kadar minyak cenderung semakin kecil. Hal ini disebabkan semakin kecilnya diameter rata-rata mikrokapsul dengan naiknya pH sehingga minyak yang terselubungi dinding mikrokapsul juga menjadi sedikit. Kadar minyak yang dihasilkan pada berbagai variasi pH yaitu antara 25-60%.

Efisiensi resin merupakan fraksi resin yang berubah menjadi padatan. Persamaannya dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\text{Efisiensi resin} = \frac{\text{berat hasil bawah} \times (1 - \text{kadar minyak})}{\text{berat resin}} \times 100\% \quad (6)$$

Semakin tinggi pH, efisiensi resin cenderung semakin tinggi namun kadar minyak semakin kecil. Hal ini berarti semakin banyak mikropartikel yang terbentuk. Efisiensi resin pada beberapa kondisi pH 8-10 yaitu antara 55-76%.

Pembuatan resin dilakukan pada suhu 60-80°C selama 1 jam pada pH 8 dengan perbandingan urea:formaldehid=1:3,6. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, mikropartikel yang terbentuk juga semakin banyak seperti yang ditunjukkan oleh gambar 4. Hal ini dapat dijelaskan dengan persamaan (4) di atas. Semakin tinggi suhu reaksi, semakin besar kecepatan reaksi $k_r(C_{UF})^2$, sehingga jumlah mikropartikel juga semakin banyak. Pada suhu 60°C, hampir tidak ada mikrokapsul yang terbentuk, sementara jumlah mikropartikel sangat banyak. Hasil yang hampir sama diperoleh pada suhu 80°C. Mikrokapsul yang terbentuk sangat sedikit dengan ukuran yang kecil dan jumlah mikropartikel banyak. Hasil mikrokapsul yang baik diperoleh pada suhu 70°C. Mikrokapsul yang terbentuk pada suhu 70°C memiliki diameter yang cukup besar dengan jumlah yang banyak. Semakin tinggi suhu, diameter rata-rata mikrokapsul cenderung semakin besar dan kadar minyaknya juga semakin besar. Kadar minyak pada berbagai variasi suhu berkisar antara 18-45%. Dengan naiknya suhu, efisiensi resin cenderung semakin besar atau dengan kata lain semakin banyak resin yang berubah menjadi padatan berupa dinding mikrokapsul yang menyelimuti minyak maupun menjadi mikropartikel. Efisiensi resin pada suhu 60-80°C berkisar antara 56-62%.

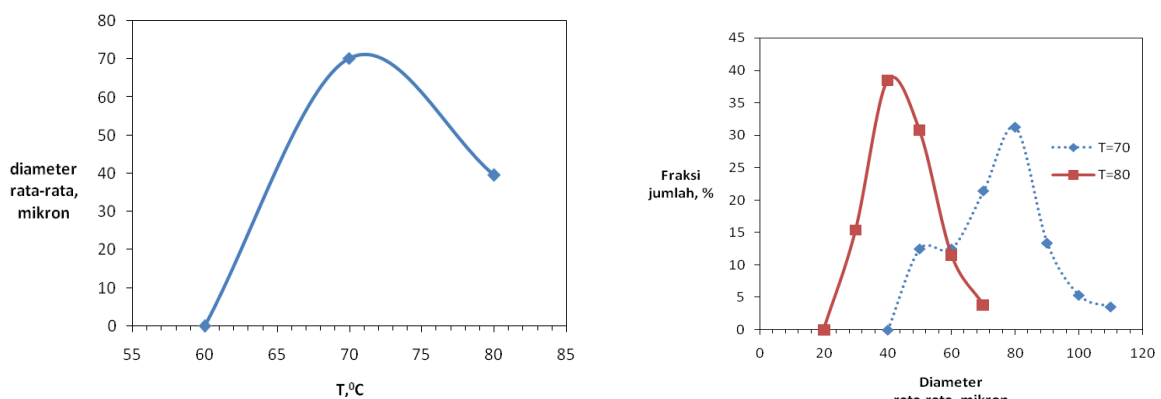


Hasil bawah pada suhu 70°C

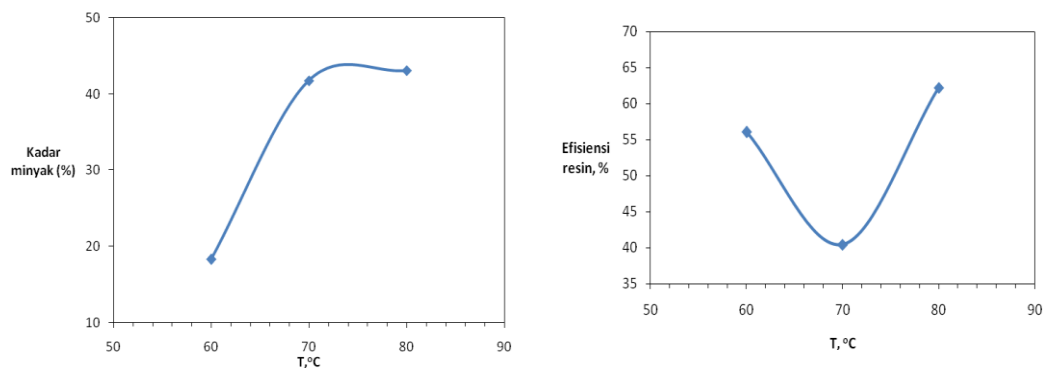


Hasil bawah pada suhu 80°C

Gambar 4. Pengaruh suhu pada hasil mikrokapsul



Gambar 5. Pengaruh suhu terhadap diameter rata-rata mikrokapsul



Gambar 6. Pengaruh suhu terhadap kadar minyak dan berat hasil bawah mikrokapsul

Kesimpulan

Pembuatan resin pada pH 10 menghasilkan mikrokapsul yang baik, sedangkan pada pH 8-9 hasil mikrokapsulnya sedikit dengan diameter rata-rata yang lebih besar. Semakin tinggi pH, diameter rata-rata mikrokapsul cenderung semakin kecil. Pada suhu 60°C, hampir tidak ada mikrokapsul yang terbentuk, sementara jumlah mikropartikel sangat banyak. Hasil yang hampir sama diperoleh pada suhu 80°C. Mikrokapsul yang terbentuk sangat sedikit dengan ukuran yang kecil dan jumlah mikropartikel banyak. Hasil mikrokapsul yang baik diperoleh pada suhu 70°C. Mikrokapsul yang terbentuk pada suhu 70°C memiliki diameter yang cukup besar dengan jumlah yang banyak. Semakin tinggi suhu, diameter cenderung semakin besar. Hasil mikrokapsul dari beberapa kondisi proses yang telah dilakukan mempunyai diameter berkisar antara 20-130 µm. Kadar minyak pada berbagai variasi berkisar antara 18-60%. Berat hasil bawah mikrokapsul bervariasi antara 35-56 gram.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih ditujukan kepada Universitas Gadjah Mada, atas pemberian dana penelitian Hibah Fundamental ini, serta Jurusan Teknik Kimia atas fasilitas laboratoriumnya.

Daftar Notasi

- C_{UF} : konsentrasi resin urea-formaldehid di larutan
 $C_{UF,s}$: konsentrasi resin urea-formaldehid di permukaan mikrokapsul
 $k_c a$: koefisien perpindahan massa resin dari larutan ke permukaan mikrokapsul
 k_r : konstante kecepatan reaksi polimerisasi urea-formaldehid

Daftar Pustaka

- Brown, E.N., Kessler, M.R., Sottos, N.R., dan White, S.R., (2003), "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of Dicyclopentadiene", *J Microencapsul*, 6, hal.719-730.
 Elfstrand, L., Eliasson, A.C., Jonsson, M., Reslow, M., dan Wahlgren, M., (2006), "From starch to starch microspheres quality", *Starch J*, 58, hal. 389.
 Flory, P.J., 1969, "Principles of Polymer Chemistry", edisi 7, Cornell University Press, London, hal. 32-34, 390.
 Deyrail, Y., Zydowicz, N., dan Cassagnau, P., (2004), "Polymer crosslinking controlled by release of catalyst encapsulated in polycarbonate micro-spheres", *Polymer*, 45, hal.6123-6131.
 Mehdiabadi, S., Nehzat, M.S. dan Bagheri, R., (1998), "Correlating viscosity in urea-formaldehyde polymerization", *J Microencapsul*, 14, hal. 489-499.
 Yang, C.C. dan Pan, I.H., (1996), "Preparation of Pesticide Microcapsule", *U.S. Patent No. 5,576,008*.