

Isolasi dan Identifikasi Senyawa Terpene Hasil Pirolisis Getah Karet Alam (*Hevea brasiliensis*)

Johanis Wairata, Sabirin Matsjeh, Winarto Haryadi

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

Isolation and identification of terpenes obtained from the pyrolysis of natural rubber (*Hevea brasiliensis*) latex have been conducted. The latex was pyrolyzed under reduced pressure without any solvent. The pyrolysis products contains water, protein and rubber oil. The rubber oil was separated and identified using GC-MS.

The results showed that the rubber oil contained 22 compounds. According to literature review, 12 compounds were identified as terpene, including monoterpene, sesquiterpene and diterpene. Monoterpene compounds were isolimonene, l-limonene, P-felandrene, d-limonene and camphene. The identified sesquiterpenes were 2,4a,8,8-tetramethyl-1,1a,4,4a,5,6,7,8-octahydrocyclopropane [d] naphthalene, P-farnasene, a-amorphene, y-amorphene and bisabolene. The analyzed diterpenes were abietadiene and kaurene. The dominant terpene was d-limonene. The d-limonene was isolated using fractional distillation and had the purity of 96.79%.

Keywords: Pyrolysis, natural rubber latex and terpene.

I. PENDAHULUAN

Indonesia sejak zaman Penjajahan Belanda sudah terkenal sebagai Negara penghasil Karet. Karet alam yang berada di Indonesia saat ini pertama kali diperkenalkan oleh Belanda yang dirintis oleh H. A. Wickham yang dibawa dari pedalaman Amerika Selatan pada tahun 1864 dan merupakan cikal bakal dari tanaman karet di kawasan Asia tenggara. Tanaman karet pertama kali ditanam di Kebun Raya Bogor dengan tujuan untuk menjadi koleksi, namun selanjutnya dikembangkan menjadi tanaman perkebunan dan tersebar di beberapa daerah. Hasil yang diambil dari tanaman karet adalah lateks yang diolah menjadi lateks pekat dan karet remah. Lateks dapat diperoleh dengan cara menyadap antara kambium dan kulit pohon karet yaitu merupakan cairan putih atau kekuning-kuningan (Anonim, 2008).

Karet alam merupakan salah satu hasil pertanian yang penting baik dalam lingkup internasional dan bagi Indonesia. Di Indonesia karet merupakan salah satu hasil pertanian terkemuka karena banyak menunjang perekonomian negara. Indonesia memiliki perkebunan karet rakyat yang terbesar di dunia sebesar 3,3 juta hektar (ha) yang terdiri dari 84 persen milik rakyat, dan 16 persen perusahaan besar. Total produksi pada tahun 2005 adalah 2,27 juta ton, kedua yang tertinggi di dunia setelah Thailand. Pada tahun 2015 dan 2020 diproyeksikan Indonesia menghasilkan 3,5 juta ton 3,8 juta ton karet alam (Anonim, 2006).

Karet alam sering disebut poliisoprena yang merupakan polimer dari 2-metil-1,3-butadiena (isoprena). Karet alam yang baru disadap dari pohon disebut lateks. Lateks pekat adalah jenis karet yang berbentuk cairan pekat, tidak berbentuk lembaran atau padatan. Hampir semua karet alam diperoleh sebagai lateks yang terdiri dari sekitar 32-35% karet dan sekitar 5% senyawa lain, termasuk asam lemak, gula protein, sterol ester

dan garam (Stevens, 2001). Lateks pekat yang dijual di pasaran ada yang dibuat melalui proses pendidihan atau Creamed Lateks dan melalui proses *Centrifuge* lateks.

Lateks termasuk polimer dengan berat molekul sangat tinggi. Struktur polimer dapat dideduksi melalui pemanasan tanpa udara menghasilkan hidrokarbon tak jenuh yaitu isoprena. Karet alam larut sedikit demi sedikit dalam benzene, akan tetapi bila mana karet alam divulkanisasi, yakni dipanasi bersama sedikit belerang (sekitar 2%) terjadi perubahan sifat fisik. Karet yang belum divulkanisasi bersifat regas ketika diregang yakni makin melunak karena rantainya pecah pecah dan kusut. Getah Karet alam jika dipirolisis menjadi lunak dan lekat, kemudian dapat mencair menjadi minyak karet. (Cowd, 1991)

Proses pirolisis meliputi perubahan-perubahan fisik dan kimiawi yang kompleks dan dipengaruhi oleh beberapa variabel, seperti ukuran bahan, suhu, tingkat, pemanasan, tekanan (Yang *et. al*, 1995) dan waktu pemanasan (Warnijati, 1995). Bila bahan mengandung air bebas, maka yang pertama menguap adalah air, kemudian disusul oleh penguraian zat-zat lainnya. Othmer dan Schurig (1941) berpendapat bahwa penguraian air bebas terjadi hingga 120 °C. Setelah suhu mencapai 175 °C getah karet mengalami peleburan (Warnijati, 1995). Reaksi eksotermik mulai terjadi pada suhu 180 °C hingga suhu 375 °C, sedangkan reaksi endotermik terjadi pada suhu 400 °C hingga proses berakhir (Yang *et.al*, 1995). Proses karbonisasi mulai terjadi pada suhu 210 °C dan akan sempurna setelah suhu mencapai 450 °C (Balci *et. al*, 1993). Perubahan itu tergantung pada ukuran bahan dan jenis bahan baku.

Pirolisis terhadap lignin berlangsung pada suhu 400 °C sampai 600 °C akan terbentuk gas CO₂, CO, H₂ hidrokarbon rendah, dan senyawa hidrokarbon yang mempunyai ikatan rantai karbon lebih panjang. Jika pemanasan dilanjutkan pada suhu yang lebih tinggi akan terjadi penguraian dan pemecahan hidrokarbon lignoselulosa menjadi senyawa lebih pendek. Penguraian senyawa lignoselulosa disertai dengan pengeluaran kalor. Peristiwa ini terjadi pada suhu yang berbeda-beda, tergantung pada jenis bahan baku (Warnijati, 1995). Pirolisis yang sering dilakukan menggunakan suhu tinggi atau menggunakan katalis dan pada tekanan 1 atm. Pirolisis yang digunakan pada penelitian getah karet ini menggunakan pengurangan tekanan. Manfaat dari pengurangan tekanan dapat menurunkan suhu pirolisis, waktu pirolisis lebih cepat dan hasil pirolisis menjadi lebih banyak.

Karet alam adalah politerpena, maka apabila dipirolisis dengan menggunakan tekanan rendah akan mengalami pemutusan politerpena menjadi terpena yang lebih sederhana. Minyak atsiri terdiri dari dua golongan senyawa yakni golongan terpena dan golongan non terpena. Minyak atsiri golongan terpena terdiri dari monoterpena dan seskuiterpena. Oleh karena itu sangat mungkin hasil pirolisis karet alam dapat menghasilkan campuran monoterpena dan seskuiterpena (minyak atsiri). Minyak atsiri pada umumnya berbau harum sehingga dapat dijadikan bahan baku parfum.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Pirolisis Lateks Karet Alam

Pirolisis dilakukan menggunakan alat distilasi dan proses pirolisis hampir sama dengan proses vakum distilasi. Ditimbang 200 gram sampel getah karet yang sudah dirajang/diiris kecil-kecil. Kemudian disiapkan alat distilasi dan dimasukkan sampel karet tanpa menggunakan pelarut. Selanjutnya dilakukan pirolisis dengan pengurangan tekanan dengan suhu antara 50-200 °C selama 2 jam. Destilat yang diperoleh berupa campuran air, protein, dan minyak. Lapisan minyak dipisahkan dengan menggunakan

corong pisah. Hasil minyak yang diperoleh selanjutnya dicuci dengan aquades untuk mendapatkan minyak yang bersih dari pengotor, selanjutnya dikeringkan dengan menambahkan Na_2SO_4 untuk mengikat sisa air dalam minyak, minyak kering yang diperoleh di timbang beratnya.

2.2 Identifikasi Kandungan Senyawa Melalui GC-MS

Untuk mengidentifikasi senyawa terpena yang terdapat di dalam minyak karet hasil pirolisis, dilanjutkan dengan GC-MS berdasarkan *library reference compound* yaitu Wiley dan National Institut of Standardization and Technology (NIST).

Spesifikasi alat yang digunakan untuk GC-MS adalah kolom Rastex Rxi-5MS (95% Methylpolysiloxane 5% Phenyl polysiloxane), panjang 30 meter, ID: 0,25 mm, gas pembawanya helium dan pengion EI. Temperatur oven kolom 60 °C dan suhu akhir 310 °C dengan total aliran 81,5 mL / min, dan tekanan 12,0 kPa. Suhu awal 60 °C dan suhu akhir 305 °C dengan kenaikan suhu 10 °C per menit. Hasil analisis yang dihasilkan berupa gambar profil kromato-gram, senyawa teridentifikasi, indeks retensi dan struktur tiap senyawa.

2.3 Isolasi Terpena Hasil Pirolisis Minyak Karet Melalui Distilasi Fraksinasi

Selanjutnya dilakukan distilasi fraksinasi untuk memisahkan komponen senyawa yang dominan untuk mendapatkan senyawa murni. Ditimbang 196,53 gram sampel minyak karet yang kering. Selanjutnya dilakukan distilasi fraksinasi pada suhu 30-110 °C selama 2 jam. Distilat yang diperoleh berupa II fraksi, fraksi II yang merupakan senyawa terpena murni. Selanjutnya kemurnian senyawa diuji dengan menggunakan GC, GC-MS dan strukturnya ditentukan dengan menggunakan IR.

3. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

3.1. Isolasi Getah Karet Alam

Hasil isolasi yang diperoleh dari getah karet alam dengan penurunan tekanan tanpa menggunakan pelarut. Hasil isolasi diperoleh tiga lapisan, dimana lapisan bawah merupakan air, lapisan tengah merupakan lapisan protein dan lapisan atas adalah minyak karet. Selanjutnya ketiga lapisan tersebut dipisahkan dengan menggunakan corong pisah untuk memisahkan minyak dari air dan protein. Minyak yang diperoleh dapat disajikan dalam tabel 3.1.

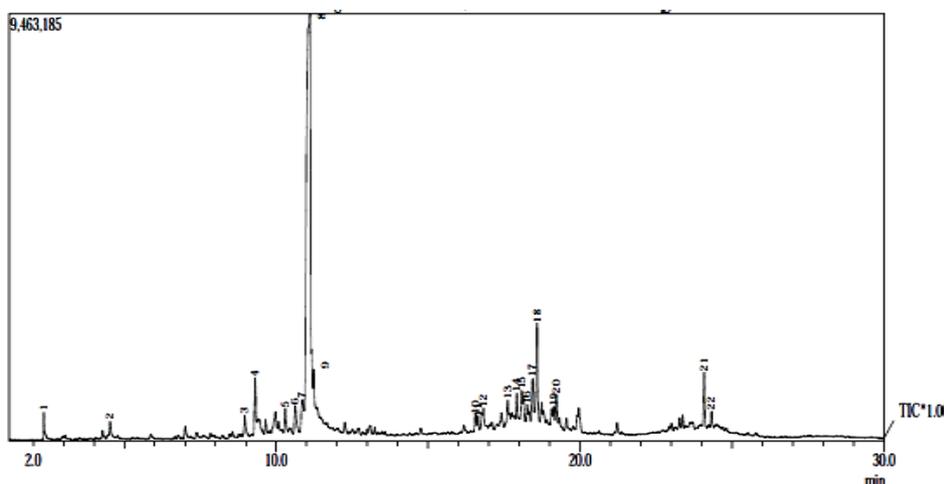
Lapisan minyak dicuci dengan aquades untuk membersihkan kotoran yang terdapat dalam minyak, lapisan minyak tersebut di tambahkan natrium sulfat anhidrous untuk mengikat sisa air yang terdapat dalam minyak karet tersebut kemudian disaring dan dilakukan uji GC-MS untuk menentukan jumlah komponen senyawa yang terdapat dalam minyak karet tersebut.

Tabel 3.1 Hasil isolasi getah karet alam

| | |
|--------------------|------------------|
| Bentuk | Cairan |
| Warna | Kuning kemerahan |
| Berat bahan mentah | 200 g |
| Berat minyak | 50 g |
| persentase | 25% |

3.2. Analisis Minyak Karet dengan GCMS

Komponen senyawa yang terdapat dalam hasil isolasi minyak karet dianalisis dengan GC-MS. Hasil kromatogram minyak karet memiliki 22 puncak, dan dari 22 puncak tersebut terdapat 12 puncak yang tergolong senyawa terpena karena mengikuti aturan kerangka unit isoprena C_5H_8 (C_{10} monoterpena, C_{15} seskuiterpena, C_{20} diterpena) kromatogram senyawa hasil isolasi dapat ditampilkan pada gambar 3.1.



Gambar 3.1 Kromatogram isolasi minyak karet dengan GC-MS

3.3. Identifikasi Senyawa Terpena Hasil Isolasi Getah Karet Alam

Fragmentasi puncak-puncak kromatogram hasil isolasi getah karet alam ditampilkan dalam tabel 3.2. berdasarkan spektra massa dari tiap puncak, tetapi setelah dilakukan pelacakan dan pendekatan pustaka, maka terdapat 12 puncak senyawa terpena yang mengikuti kerangka isoprena yang dapat diidentifikasi yang terdiri dari golongan monoterpena, seskuiterpena dan diterpena.

Pada pirolisis getah karet *Hevea brasiliensis* menghasilkan lima senyawa yang tergolong dalam kelompok monoterpena yaitu isolimonena, l-limonena, β -felandrena, d-limonena (puncak dominan dengan kelimpahan 61,72%) dan kamfena kelima senyawa monoterpena ini terbentuk lewat proses pemanasan dengan suhu yang tinggi menyebabkan terputusnya 2 kerangka isoprena secara langsung dari poliisoprena dan menghasilkan suatu karbokation yang memungkinkan terjadinya reaksi siklisasi seperti yang terjadi pada senyawa terpena di alam melalui beberapa reaksi kimia organik. Pembentukan kerangka monoterpena lainnya melibatkan penataan ulang Wagner-Meerwein membentuk kerangka fenchyl dari kation pinil. Siklisasi lainnya dari kation terpinil adalah penutupan siklik pada C5 dan C7 untuk membentuk cincin cyclopropil yang mengarah untuk membentuk car-3-ene. Monoterpen dengan cincin cyclopropil terjadi juga melalui rute pergeseran 1,2 hidrida dari kation terpenyl diikuti dengan penutupan pada C2 dan C6 dan menghasilkan kation sabinil dan senyawa monoterpena. (Degenhardt. *et al*, 2009)

Tabel 3.2 Fragmentasi dan identifikasi senyawa terpen kromatogram isolasi getah karet alam

| Puncak | SI | M ^r | Karakter Spektre Massa, dan kelimpahan relatif ion, m/z' (%) | Senyawa | Struktur |
|--------|----|----------------|--|--|----------|
| 3 | 88 | 136 | 136,121,107,94,79 BasePeak, 67,53,41,28 | isolimonena | |
| 4 | 93 | 136 | 136, 121, 107, 93, 79, 68 basePeak, 53, 41, 28 | <i>l</i> -limonena | |
| 6 | 87 | 136 | 136,134,121,107,91 BasePeak, 79, 67, 53, 41, 28 | β -felandrena | |
| 8 | 94 | 136 | 136,121,107,93,79,68 BasePeak, 53, 41, 28 | <i>d</i> -limonena | |
| 9 | 91 | 136 | 136, 121, 107, 93 BasePeak, 79, 67, 53, 41, 28 | kamfena | |
| 13 | 83 | 204 | 204, 189, 175, 158, 147, 134, 119 BasePeak, 107, 93, 79, 67, 55, 41, 28 | 2,4a,8,8-tetra metil-1,1a,4,4a ,5,6,7,8- oktahi dro-cyclo propa [<i>d</i>]naftalena | |
| 16 | 87 | 204 | 204, 189, 161, 147, 134, 119, 107, 93, 81, 69 BasePeak, 55, 41, 28 | β -farnesena | |
| 17 | 89 | 204 | 204, 189, 175, 162, 147, 134, 119 BasePeak, 105, 93, 79, 69, 55, 41, 28 | α amorfena | |
| 18 | 87 | 204 | 204, 189, 175, 162, 147, 133, 119 BasePeak, 105,93,79,67, 55, 41, 28 | γ amorfena | |
| 19 | 88 | 204 | 204, 189, 176, 161, 147, 135, 119, 107, 93 BasePeak, 79, 67, 55, 41,28 | bisabolena | |
| 21 | 86 | 272 | 272, 229, 175, 161, 149, 134, 121, 107, 93 BasePeak, 79, 67, 55, 41, 28 | abietadiena | |
| 22 | 88 | 272 | 272, 257, 229, 215, 202, 187, 175, 161, 147, 134, 121, 107, 93 BasePeak, 81, 67, 55, 41, 28 | kaurena | |

3.4. Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan Komponen Dominan *d*-limonena Minyak Karet Alam

Hasil distilasi fraksinasi minyak karet alam pengurangan tekanan diperoleh dua fraksi berupa cairan berwarna kuning kehijauan, ditunjukkan pada Tabel 3.3

Tabel 3.3 Hasil redistilasi *d*-limonena, tekanan 25 mmHg

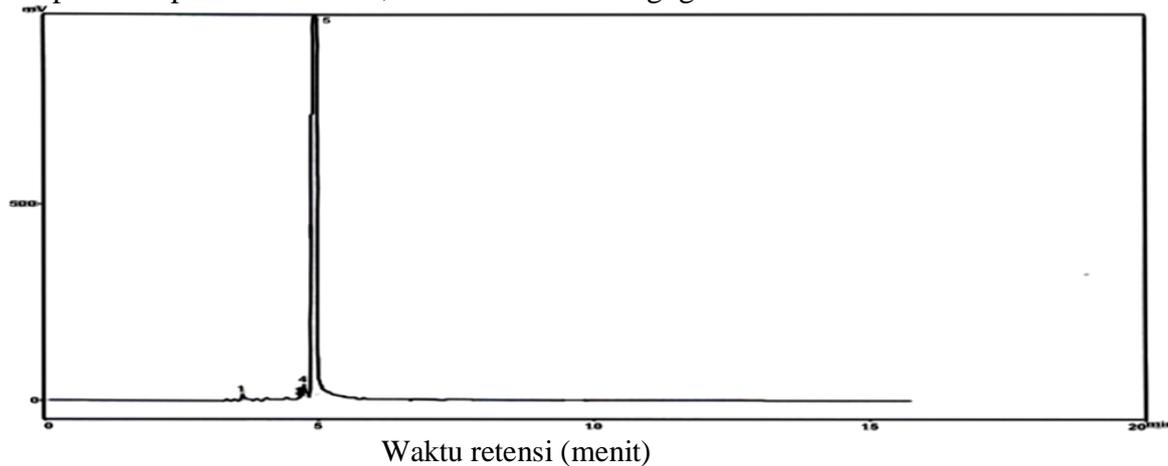
| No | Fraksi | Titik didih (°C) | Hasil (g) |
|----|--------|------------------|-----------|
| 1 | I | 61 | 12,87 |
| 2 | II | 63 | 45,05 |

3.5. Identifikasi *d*-limonena hasil Distilasi Fraksinasi pengurangan tekanan.

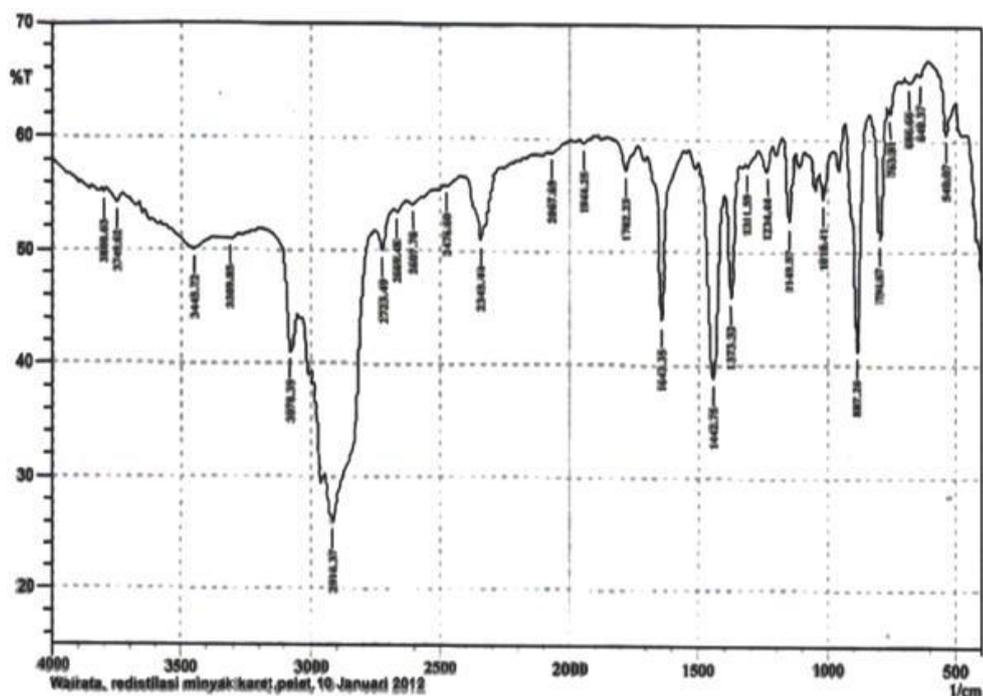
Kromatogram hasil analisis dengan kromatogram menunjukkan bahwa *d*-limonena (*t*_R = 4,970 menit) dengan kemurnian 96,79% dan dengan kemurnian tersebut telah dapat dipakai sebagai bahan baku dalam sintesis selanjutnya. Gambar 3.2 Menyajikan kromatogram GC hasil redistilasi.

Untuk memastikan bahwa hasil redistilasi fraksi ke 2 adalah senyawa *d*-limonena, maka dilakukan analisis MS. Hasilnya menunjukkan bahwa spektra massa line 5 dengan *m/z* 136 mempunyai tingkat kemiripan dengan dengan spektra massa *d*-limonena baku dari *library* (basis data NIST dan WILEY).

Berdasarkan puncak-puncak fragmen-tasi molekul spektra MS dan pola fragmentasinya, maka diduga senyawa fraksi II dengan puncak tertinggi adalah *d*-limonena. Untuk memperkuat dugaan senyawa fraksi II selanjutnya di analisis dengan FTIR. Spektra hasil analisis dengan menggunakan spektrofotometer inframerah dan interpretasinya disajikan pada gambar 3.3 Dan tabel 3.4. Hasil analisis dengan spektrum IR menunjukkan adanya serapan tajam pada daerah $3072,4\text{ cm}^{-1}$ karakteristik untuk rentangan C-H tidak jenuh. Hal ini di dukung oleh adanya serapan pada $1645,2\text{ cm}^{-1}$ untuk C = C alifatik. Serapan pada $2835,2$ dan $2725,2\text{ cm}^{-1}$ karakteristik untuk CH_2 dan CH_3 . Hal ini di dukung oleh adanya serapan pada daerah $1436,9\text{ cm}^{-1}$ dan $1377,1\text{ cm}^{-1}$. Serapan kuat pada daerah $887,2\text{ cm}^{-1}$ karakteristik gugus dari vinillidin.



Gambar 3.2 Kromatogram GC hasil redistilasi



Gambar 3.3 Spektra FTIR senyawa *d*-limonena hasil isolasi

Tabel 3.4 Intrespretasi data IR *d*-limonena

| Bilangan gelombang (cm ⁻¹) | Gugus karakteristik |
|--|---|
| 3072,4 | C-H _{str} dari gugus karbon tak jenuh |
| 2835,2 dan 2725,2 | Rentangan C-H dari gugus -CH ₂ dan -CH ₃ |
| 887,2 | Serapan C=CH ₂ , vanillidin |
| 1645,2 | Gugus C=C alifatik |
| 1436,9 dan 1377,1 | Memperkuat rentangan C-H dan -CH ₂ dan CH ₃ |

Berdasarkan interpretasi data hasil analisis baik dengan MS maupun FTIR menunjukkan bahwa senyawa fraksi II hasil redistilasi adalah senyawa *d*-limonena dengan kemurnian yang cukup tinggi (96,79%).

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan terhadap getah karet alam dapat di ambil beberapa kesimpulan yaitu :

1. Hasil pirolisis getah karet alam menghasilkan fraksi minyak karet dengan rendemen 25%.
2. Hasil analisis fraksi minyak karet dengan menggunakan GC-MS terdapat 22 puncak senyawa didalam fraksi minyak karet, hasil pelacakan dan pendekatan pustaka dapat diidentifikasi 12 puncak, di antaranya termasuk golongan senyawa terpen.
3. Hasil identifikasi senyawa terpena, terbagi dalam 3 golongan senyawa terpen yaitu : 5 senyawa golongan monoterpena isolimonena, *l*-limonena, β -felandrena, *d*-limonena dan kamfena , 5 senyawa golongan seskuiiterpen yaitu : 2,4a,8,8-tetra metil-1,1a,4,4a ,5,6,7,8- oktahidrocyclo propa [*d*] naftalena, β -farnesena, α -amorfena, γ -amorfena dan bisabolena dan 2 senyawa golongan diterpena abietadiena dan kaurena.
4. Distilasi fraksinasi pengurangan tekanan terhadap komponen dominan *d*-limonena menghasilkan senyawa murni dengan kemurnian 96,79%.

DAFTAR PUSTAKA

- Agusta, A., 2000, *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia*, ITB, Bandung.
- Anonim. 2006. Priority Integration Sector Specialist–Rubber Based Products (Pss – Rubber-Based), The ASEAN Secretariat – UNDP Partnership Project 2006. Bogor Research Center for Rubber Technology. Bogor
- Anonim, 2008. *Produksi Tanaman Perkebunan Indonesia*. Ditjen Bina Produksi Perkebunan. Jakarta.
- Balci, S., Dogu, T., and Yucel, H., 1993, Pyrolysis Kinetics Of Cellulosic Material, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32,2573-2579
- Bergonzelli G.E., Donnicola D., Porta N and Theulaz I.E.C., 2003, Essential Oils as Components of a Diet-Based App-roach to Management of *Helicobacter* Infektion, *Journal Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 9
- Buchori L, Anggoro D.D, Sasongko S.B dan Aryanti N., 2010., Pembuatan bahan bakar cair dari tremboso (sisa sadapan lateks) menggunakan Katalis zeolit HY dan ZSM-5, *Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses*, ISSN : 1411-4216
- Budiman, S., 1974, *Jenis-jenis Karet Alam dan Karet Sintesis. Kursus Teknologi Karet*. Balai Penelitian Perkebunan Bogor. Bogor.
- Cowd, M.A., 1991, *Kimia Polimer* ISBN 979-800-1-49-4 ITB Bandung

- Degenhardt J., Tobias G. Köllner, Jonathan Gershenzon., 2009, Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants, *Elsevier, Phytochemistry* 70, 1621-1637.
- Dewick, P.M. 2002, *Medicinal Natural Products : A Biosynthetic Approach*, Third Edition. Jhon Wiley & Sons Ltd, West Sussex. P. 7-11.
- Guenther, E., 1948, *The Essential Oils*, Volume I, Van Nostrand Reinhold Company. New York.
- Harborne, J.B., 2006., *Metode Fitokimia, Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan* (terj. Kosasih Padmawinata). Edisi 4. Penerbit ITB, Bandung.
- Matsjeh, S.,1987, *Biosintesis Flavonoid, Terpenoid dan Alkaloid*, Hand Out Kimia Bahan Alam, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Ompusunggu, M., 1987, *Pengolahan Lateks Pekat*, Sungei Putih : Balai Penelitian Perkebunan.
- Othmer, D.F. and Schurig, W.F., 1941, Destructive Distillation of Mapla Wood, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 188-196.
- Sastrohamidjojo, H., 1988, *Interpretasi Spektra Mass*, GMU Press, Yogyakarta (Terjemahan dari McLafferty, 1980, “ interpretation of Mass Spectra”, third edition, University Science Book).
- Spillane, J.J., 1989, *Karet Industri Dan Perdagangan* Penerbit Kanisius, Yogyakarta
- Sudjoko, D., Agra, I. B., dan Warnijati, S., 1989, Pirolisis Minyak Biji Karet dengan Katalisator Larutan Soda Api Menjadi Bahan Dasar Sejenis Minyak Solar, *BPPS. UGM.*, 2, 243-259.
- Steven M.P, 2001, *Kimia Polimer* Pradya Paramita Jakarta.
- Warnijati, S., 1995, Pirolisis Getah Beberapa Jenis Tanaman Untuk Membuat bahan Bakar Cair Pengganti bahan Bakar Minyak Bumi, *Disertasi Ilmu Teknik* di Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Yang, J.P.A., Tanguy, P. A., and Roy, C., 1995, Head Transfer, Mass Transfer and Kinetic Study of The Vacuum Pyrolysis of A Large Used Tire Particle, *Chem. Eng. Sci.*, 50., 1909-1922.