

STUDI PROSES HIDROGENASI PADA KOMPONEN KIMIA CNSL (Cashew Nut Shell Liquid)

Hernani dan Edy Mulyono

Balai Penelitian Tanaman Rempah dan Obat

ABSTRAK

Dalam upaya peningkatan daya guna dan hasil guna dari CNSL telah dilakukan hidrogenasi terhadap CNSL komersial dan CNSL ekstrak toluen, menggunakan katalis Pd/C (Paladium/karbon), dan gas hidrogen pada suhu dan tekanan atmosfer. Dari komponen mutu yang diperoleh menunjukkan bahwa terjadi penurunan bilangan iod dan bilangan hidroksil relatif. Sedangkan untuk bilangan penyabunan dan bilangan asam dapat dikatakan tidak berubah. Hasil analisis secara GC-MS menunjukkan bahwa kardanol yang terdapat dalam CNSL tersebut telah terhidrogenasi secara sempurna.

Kata Kunci : CNSL, hidrogenasi, karakterisasi, katalis.

Study on the hydrogenation of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) chemical components

ABSTRACT

Hydrogenation was carried out to improve the efficiency and utilization of extract and commercial CNSL. For this experiment, Pd/C catalyst, and hydrogen gas were used at temperature and atmosphere pressure. Characterization of quality showed that iodine value and hydroxyl value relatively decreased, however the saponification number and acid value have no changed. The spectra of GCMS show that cardanol in CNSL was completely hydrogenated.

Key word : CNSL, hydrogenation, characterization, catalyst.

PENDAHULUAN

Hasil samping dari pengolahan kacang mete adalah suatu cairan yang terdapat pada perikrap, yang dikenal sebagai CNSL (Cashew Nut Shell Liquid). Untuk pengolahan CNSL dalam jumlah besar, perlu diperhatikan kondisi penanganan bahan bakunya, karena perbedaan proses akan berpengaruh terhadap keseragaman sifat-sifat fisika dan kimianya. Senyawa-senyawa kimia yang terdapat dalam CNSL adalah turunan-turunan dari asam anakardat, kardol, 2-metil kardanol dan kardanol, yang berbeda pada ikatan rantai C15, yaitu ikatan jenuh, monoene, diene dan triene.

Tinggi rendahnya kandungan kardanol dan kandungan komponen lainnya tergantung pada metode pengolahan awal bahan baku CNSL, yaitu gelondong mete. Bila pengolahan gelondong dilakukan dengan cara panas, maka kandungan utama CNSL adalah kardanol dan kardol; tetapi bila dilakukan secara dingin, maka komponen utamanya adalah asam anakardat, kardol dan kardanol dalam jumlah sedikit (Tyman *et al.*, 1979). Akan tetapi kardanol dapat ditingkatkan dengan cara dekarboksilasi CNSL pada suhu diatas 200°C.

Kegunaan utama dari CNSL adalah dalam industri pembuatan lak, vernis dan email, dimana fungsinya akan memberikan warna yang lebih baik. Dari beberapa hasil penelitian dikatakan bahwa derivat-derivat CNSL, terutama yang telah terhidrogenasi juga mempunyai banyak kegunaan, antara lain sebagai bakterisida, fungisida, desinfektan, herbisida dan lain-lainnya (Murthy *et al.*, 1984). Selain itu, CNSL yang telah dihidrogenasi bisa digunakan dalam pembuatan zat warna sebagai *coupling agent* dan dalam *surfactants*. Sampai sejauh ini, spesifikasi mutu untuk CNSL terhidrogenasi belum ada ketentuan.

Hidrogenasi adalah suatu proses kimia penambahan hidrogen pada ikatan tak jenuh, seperti ikatan rangkap pada kelompok karbon, karbonil atau aromatik dengan adanya logam sebagai katalis. Logam yang digunakan sebagai katalis tergantung pada senyawa yang akan dihidrogenasi, juga suhu dan tekanannya (Carruthers, 1990). Untuk hidrogenasi pada suhu dan tekanan rendah, katalis yang digunakan, antara lain Pt, Pd dan Ra-Ni; sedangkan pada suhu dan tekanan tinggi, logam katalis yang digunakan Cu, Co atau Fe (Ferguson, 1970).

Dalam upaya meningkatkan kegunaan dari CNSL, maka hidrogenasi merupakan langkah awal untuk mendayagunakan manfaatnya. Untuk dimasa mendatang CNSL terhidrogenasi dapat dimanfaatkan pada pembuatan suatu formula pestisida nabati.

Tujuan penelitian adalah untuk memecah ikatan tak jenuh senyawa-senyawa dari CNSL menjadi ikatan jenuh dengan katalis Pd/C pada suhu dan tekanan rendah dan mengetahui karakteristik mutunya.

BAHAN DAN METODE

Bahan baku yang digunakan adalah CNSL komersial dan CNSL hasil ekstraksi dengan pelarut toluen; sebagai katalis digunakan Paladium/karbon (Pd/C) dan pelarut etil asetat. CNSL komersial diperoleh dari hasil pengepresan kulit biji mete dan telah mengalami tahap penyaringan dan pemanasan yang dilakukan oleh pabrik yang memproduksi kacang mete. Sedangkan CNSL hasil ekstraksi adalah dengan mengekstraksi kulit mete secara berkesinambungan menggunakan pelarut toluen pada suhu 70-80°C. Kemudian pelarut diuapkan dengan vakum evaporator sampai dihasilkan ekstrak kental.

Metode

Metode hidrogenasi yang digunakan adalah dengan suhu dan tekanan atmosfer menggunakan gas hidrogen dengan lama hidrogenasi sekitar 10 jam.

1. Hidrogenasi

Ditimbang CNSL sebanyak 150 gram dalam labu leher tiga, tambahkan pelarut etil asetat sebanyak 150 ml, katalis Pd/C sebanyak 8 g. Kemudian hubungkan labu dengan gas hidrogen, menggunakan balon, lalu labu ditutup rapat. Agar proses

hidrogenasi dapat berlangsung secara sempurna, larutan harus diaduk secara magnetis. Untuk mengetahui apakah reaksi telah berjalan sempurna, setiap 60 menit reaksi dimonitor dengan menggunakan kromatografi lapis tipis. Setelah hidrogenasi selesai pelarut diuapkan kembali. Masing-masing dilakukan 2 ulangan.

2. Analisis

Analisis mutu dilakukan terhadap CNSL sebelum dan sesudah hidrogenasi. Komponen-komponen yang dianalisis meliputi : berat jenis, bilangan Iod, bilangan asam, bilangan penyabunan dan bilangan hidroksil

3. Analisis komponen secara Spektrofotometri massa terhadap CNSL hasil hidrogenasi untuk mengetahui, apakah hidrogenasi telah sempurna.

Analisis secara GCMS yang digunakan adalah

Kolom : metil silikon 5%
Gas : helium
Laju gas pembawa : 10 ml/menit
Suhu kolom : 300°C
Panjang kolom : 20 M

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis mutu terhadap CNSL komersial dan ekstrak toluen sebelum dan sesudah hidrogenasi menunjukkan perbedaan yang berarti dalam hal berat jenis, bilangan asam dan bilangan hidroksil (Tabel 1 dan 2).

Bila dilihat dari segi mutu, CNSL komersial dapat dikatakan telah

memenuhi kriteria standar, meskipun satu komponen, yaitu bilangan penyabunannya jauh lebih tinggi (Tabel 1). Sedangkan untuk CNSL ekstrak toluen tidak memenuhi kriteria, dikarenakan ada 3 hal, yaitu berat jenis jauh lebih tinggi, bilangan iod dan bilangan asam sangat rendah dibandingkan standar. Hal ini karena banyaknya resin yang terlarut pada waktu proses ekstraksi berlangsung. Semakin banyak resin yang terlarut akan meningkatkan berat jenis serta merendahkan nilai bilangan asam dan bilangan iod.

Setelah proses hidrogenasi, terjadi penurunan bilangan Iod terhadap CNSL, berarti ikatan rangkap tak jenuh telah teraddisi menjadi ikatan jenuh. Hal ini sesuai dengan perlakuan hidrogenasi, dimana tujuannya memasukkan gugusan hidrogen; dengan terjadinya perubahan bilangan Iod, dapat dikatakan senyawa telah terhidrogenasi secara sempurna. Bilangan Iod merupakan salah satu parameter untuk mengetahui ketidakjenuhan dalam suatu senyawa. Sedangkan karakteristik mutu untuk CNSL hasil hidrogenasi sampai saat ini belum ada.

Dari kedua contoh CNSL yang dihidrogenasi, ternyata menunjukkan pola yang sama, yaitu ada penurunan berat jenis, bilangan Iod dan bilangan hidroksil. Berarti proses hidrogenasi terjadi juga pada CNSL ekstrak toluen. Perlakuan hidrogenasi pada ekstrak toluen hanya sebagai perbandingan, karena penelitian ini baru dalam tahap penelitian pendahuluan.

Tabel 1. Mutu CNSL komersial sebelum dan sesudah hidrogenasi
 Table 1. The quality of commercial CNSL before and after hydrogenation

Kriteria/Chrteria	Sebelum hidrogenasi/ Before hydrogenation	Standar IS 840-1972/ IS 840-1972 standard	Sesudah Hidrogenasi/ After hydrogenation
Berat jenis <i>Spesific gravity</i>	0,9643	0,92-0,98	0,9483
Bilangan Iod <i>Iod Value</i>	270,85	220-270	180,43
Bilangan penyabunan <i>Saponification number</i>	53,10	18-30	53,91
Bilangan asam <i>Acid value</i>	10,82	8-20	11,10
Bilangan hidroksil <i>Hydroxyl value</i>	218,91	-	167,60

Tabel 2. Mutu CNSL ekstrak toluen sebelum dan sesudah hidrogenasi
 Table 2. The quality of extract toluen of CNSL before and after hydrogenation

Kriteria/Chrteria	Sebelum hidrogenasi/ Before hydrogenation	Standar IS 840-1972/ IS 840-1972 standard	Sesudah Hidrogenasi/ After hydrogenation
Berat jenis <i>Spesific gravity</i>	1,0177	0,9958-0,9998	0,9721
Bilangan Iod <i>Iod Value</i>	208,47	220-230	156,28
Bilangan penyabunan <i>Saponification number</i>	113,67	100-118	113,37
Bilangan asam <i>Acid value</i>	75,13	104-110	74,33
Bilangan hidroksil <i>Hydroxyl value</i>	254,78	-	128,04

Perubahan ikatan dalam suatu senyawa juga akan mempengaruhi kekuatan ikatan antar gugus atom, sehingga terlihat adanya perubahan bilangan hidroksil. Sedangkan untuk bilangan penyabunan dan bilangan asam dapat dikatakan tetap.

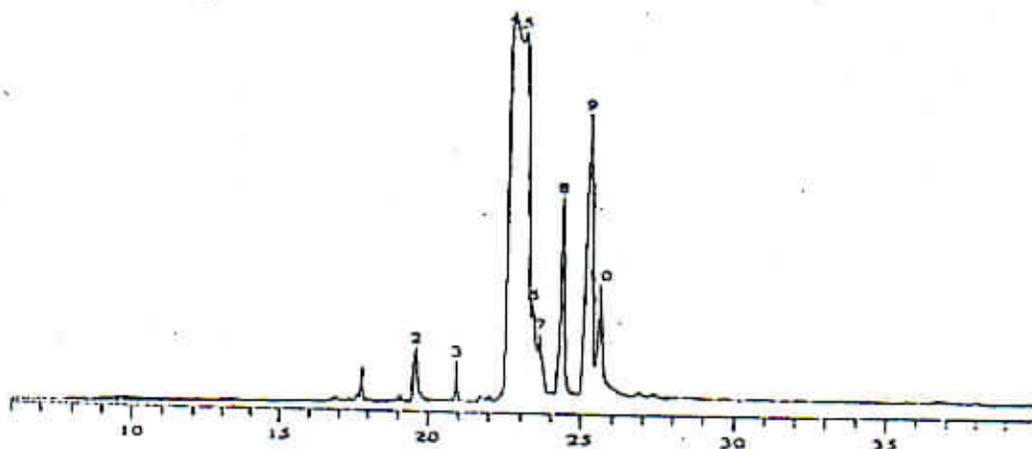
Analisis secara GCMS dilakukan untuk meyakinkan apakah senyawa-senyawa dalam CNSL sudah terhidrogenasi atau belum. Hal ini bisa dilihat berdasarkan hasil fragmentasi dan informasi *NIST Library* dari alat.

Hasil analisis secara GCMS menunjukkan bahwa prosentase kardanol cukup tinggi, yaitu 71,38% dalam komposisi CNSL (Gambar 1 dan Tabel 3) dan telah terhidrogenasi secara sempurna dengan ion induk pada m/z 304. Sedangkan senyawa kardol dan asam anakardat belum terhidrogenasi secara sempurna, hal ini ditunjukkan dengan variasi massa ionnya. Menurut Kubo *et al.* (1986), senyawa kardanol dan kardol mempunyai daya aktivitas sebagai moluska. Tetapi rantai ketidak jenuhan pada rantai samping tidak



mempengaruhi daya aktivitas, yang mempengaruhi adalah gugusan hidrofilik pada cincin benzen. Bahkan adanya gugusan karboksi akan meningkatkan aktivitasnya. Urutan aktivitasnya adalah kardol >2-metil kardol >>kardanol.

Kardanol yang terhidrogenasi bisa digunakan sebagai bahan pendukung dalam pembuatan suatu formula pestisida. Selain itu, kardanol terhidrogenasi mempunyai kemampuan dapat bercampur dengan senyawa organik, tidak berwarna dan tidak



Gambar 1. Kromatogram CNSL hasil hidrogenasi
Figure 1. Chromatogram of CNSL after hydrogenation

Tabel 3. Komposisi kimia CNSL hasil hidrogenasi
Table 3. Composition of CNSL after hydrogenation

No./ No	Waktu retensi/ Retention time	m/z	Identifikasi senyawa/ Compound identification	% total % total
1.	17,786	344	Asam anakardat	0,33
2.	19,603	346	Asam anakardat	1,35
3.	20,930	348	Asam anakardat	0,63
4.	22,765	304	Kardanol	45,34
5.	23,168	304	Kardanol	20,02
6.	23,417	304	Kardanol	3,71
7.	23,683	304	Kardanol	2,31
8.	24,385	334	2-Metil kardanol	6,30
9.	25,289	318	Kardanol	15,78
10.	25,614	320	Kardanol	4,22

mudah menguap (titik didih 380°C). Dengan selulosa asetat, kardanol terhidrogenasi dapat digunakan sebagai bahan plastik dan bahan cetakan. Alkil eter dari kardanol terhidrogenasi merupakan cairan yang stabil pada titik didih tinggi, dan bermanfaat sebagai pengganti air raksa dalam ketel dua cairan, seperti halnya untuk penerapan pindah panas. Untuk senyawa kardol, reaksi hidrogenasi masih belum sempurna juga, karena masih terdapat kardol dengan ion induk pada m/z 318. Kemungkinan waktu reaksi perlu diperpanjang atau rasio katalis yang ditambahkan harus ditingkatkan, sehingga komponen kimia CNSL bisa terhidrogenasi secara sempurna.

KESIMPULAN

Hidrogenasi CNSL dapat dilakukan dengan menggunakan katalis palladium karbon, gas hidrogen dan pada suhu dan tekanan atmosfer. Hidrogenasi akan dinilai sempurna, bila terjadi perubahan bilangan Iod dan hidroksil. Dari senyawa-senyawa CNSL, yang telah terhidrogenasi secara sempurna adalah kardanol, sedangkan untuk asam anakardat dan kardol perlu dilakukan penelitian lebih lanjut.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terma kasih kepada Saudara Joko Supoyo atas peran sertanya dalam penelitian ini. Tak lupa pula pada Bapak Dr. Chairul (Puslitbang Botani-LIPI) atas sumbang saran yang diberikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Carruthers, W. 1990. Some modern methods of organic synthesis. 3rd Ed.. Billings & Sons, Ltd., Worcester. England. 526 p.
- Ferguson, L.N. 1970. Textbook of organic chemistry. 2nd Ed. Van Nostrand Co., New York.. 755 p.
- Kubo, I.S. Komatsu and M. Ochi. 1986. Molluscicides from the cashew *Anacardium occidentale* and their large-scale isolation. J. Agric. Food Chem. 34:970-973.
- Murthy, B.G.K and M.A Sivasamban. 1984. Recent trends in CNSL utilization. In cashew research and development. Proceedings of the International Cashew Symposium. Kerala, India. 201-207.
- Tyman, J.H.P and France, A.P. 1979. Compositional studies on natural Indian cashew nutshell liquid. Proceedings of the International Cashew Symposium Cochin. Kerala. India. 196-200