

PEMISAHAN KARDANOL DARI MINYAK KULIT BIJI METE DENGAN METODE DESTILASI VAKUM

Risfaheri¹, Tun Tedja Irawadi², M. Anwar Nur², Illah Sailah²,
Zainal Alim Mas'ud² dan Meika S. Rusli²

Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian¹
Institut Pertanian Bogor²

Minyak kulit biji mete (*Cashew nut shell liquid/CNSL*) merupakan hasil samping dari pengolahan kacang mete, mengandung senyawa fenolik terutama kardanol. Kardanol merupakan senyawa monohidroksi fenolik yang mempunyai rantai panjang hidrokarbon pada posisi metanya. Kardanol memiliki potensi sebagai pengganti fenol pada berbagai produk industri kimia berbasis resin fenolik. Penelitian bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum pemisahan kardanol dari CNSL dan mengidentifikasi karakteristik kardanol serta estimasi kelayakan produksi kardanol.

Tahapan penelitian meliputi: (1) analisis sifat fisika dan kimia CNSL; (2) optimasi dekarboksilasi CNSL untuk mengkonversi asam anakardat menjadi kardanol; (3) optimasi suhu destilasi CNSL untuk pemisahan kardanol; (4) identifikasi destilat dengan GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*), HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) dan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*); serta (5) estimasi kelayakan produksi kardanol. Kondisi optimum dekarboksilasi dicapai dengan pemanasan 140°C selama 1 jam. Kardanol dapat dipisahkan dari CNSL dengan destilasi vakum (4-8 mmHg), dan suhu optimum dicapai pada 280°C dengan rendemen 74,22%. Karakteristik destilat CNSL sesuai dengan spesifikasi kardanol teknis. Komponen destilat terdiri atas: 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecatrienyl] phenol 74,25%, 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecadienyl] phenol 10,94%, dan 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecienyl] phenol 14,81%. Industri produksi kardanol layak didirikan, dengan nilai NPV = Rp 5.311.121.638, IRR = 45,79%, Net B/C = 2,46 dan PBP = 2,22 tahun.

Kata kunci: *Anacardium occidentale*, minyak kulit biji mete, senyawa fenolik

ABSTRACT. Risfaheri, Tun Tedja Irawadi, M. Anwar Nur, Illah Sailah, Zainal Alim Mas'ud and Meika S. Rusli. 2004. Isolation of cardanol from the cashew nut shell liquid using vacuum distillation method. The cashew nut shell liquid (CNSL) is a by product obtained during the cashew nut processing contained the phenolic constituents mainly cardanol. Cardanol is a monohydroxyl phenol having a long hydrocarbon chain in the meta position. It has a potential as a substitute for phenol in resin phenolic-base chemical products. The objective of the research was to find out the optimum condition in isolating the cardanol from CNSL and to identify the characteristic of cardanol and to estimate the feasibility of cardanol production.

The research was carried out in several stages as followed: (1) analyses of physico-chemistry of CNSL, (2) decarboxylic optimization of CNSL to convert anacardic acid into cardanol, (3) temperature optimization of CNSL distillation process, (4) identification of CNSL distillate using GC-MS, HPLC, and FTIR; and (5) estimation of feasibility of cardanol production. The optimal condition of the decarboxylation was heating at 140°C for 1 hour. The cardanol was obtained from CNSL by vacuum distillation process at 4-8 mmHg, and the optimal temperature was achieved at 280°C with the 74.22 % yield. The characteristics of CNSL distillate met the specification of technical cardanol. The constituent of distillate were as follow: 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecatrienyl]phenol 74.25 %, 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecadienyl]phenol 10.94 %, and 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecienyl]phenol 14.81%. The cardanol production industries was feasible to be implemented with NPV = Rp. 5.311.121.638, IRR = 45.79%, Net B/C = 2.46 and PBP = 2.22 years.

Key words: *Anacardium occidentale*, cashew nut shell liquid, phenolic compounds

PENDAHULUAN

Potensi jambu mete (*Anacardium occidentale*) di Indonesia cukup besar. Produksi jambu mete dari tahun ke tahun mengalami peningkatan. Pada tahun 1999 produksi jambu mete mencapai 88.658 ton gelondong, dan pada tahun 2002 meningkat menjadi 94.439 ton (BPS, 2002). Produksi ini akan terus meningkat, mengingat Direktorat Jenderal Bina Produksi Perkebunan telah melaksanakan berbagai program untuk memacu perluasan dan peningkatan produksi jambu mete, khususnya di Kawasan

Timur Indonesia. Tanaman jambu mete memiliki keunggulan karena dapat dikembangkan pada daerah yang memiliki kondisi agroekologi marginal dan beriklim kering, sehingga merupakan komoditas andalan di Kawasan Timur Indonesia seperti Sulawesi Tenggara, Nusa Tenggara Barat dan Nusa Tenggara Timur.

Produk utama tanaman jambu mete (*Anacardium occidentale*) adalah kacang mete, sedangkan produk ikutannya buah semu dan minyak kulit biji mete (CNSL). Sampai saat ini, baik buah semu maupun kulit mete belum dimanfaatkan secara maksimal, sebagian besar masih

merupakan limbah. Potensi produksi CNSL di Indonesia cukup besar. Menurut Muljohardjo (1990), persentase kulit mete di dalam gelondong sekitar 45-50%, dan kandungan CNSL di dalam kulit sekitar 18-23%. Bila produksi gelondong mete pada tahun 2002 sebesar 94.439 ton, akan diperoleh kulit mete sekitar 42.498-47.220 ton yang mengandung CNSL sekitar 7.650-10.861 ton.

Produksi CNSL di Indonesia masih sangat rendah dibandingkan potensinya, karena sebagian besar komoditas jambu mete diekspor dalam bentuk gelondong. Selain itu, industri pengguna CNSL belum berkembang di dalam negeri. Berdasarkan data ekspor pada tahun 2002, volume ekspor dalam bentuk gelondong 50.385 ton atau senilai 31.213 US \$, sedangkan dalam bentuk kacang 1.332 ton atau senilai 3.597 US \$ (BPS, 2002). Ekspor dalam bentuk gelondong mete akan mengurangi nilai tambah, baik dari segi penyerapan tenaga kerja maupun dari nilai tambah CNSL.

Komponen utama penyusun CNSL terdiri atas asam anakardat, kardanol dan kardol. Komponen-komponen ini merupakan senyawa fenolik yang mempunyai ikatan rangkap pada rantai cabangnya. Senyawa kardanol mempunyai struktur kimia yang mirip dengan fenol, sehingga berpeluang mensubstitusi senyawa fenol. Perbedaannya, senyawa kardanol memiliki rantai cabang tak jenuh (C_{15}) pada posisi meta dari inti fenolnya.

CNSL dan kardanol memiliki kegunaan yang luas dalam industri kimia. Resin berbasis kardanol banyak digunakan untuk kanvas rem kendaraan sebagai pengikat atau bubuk friksi, pelapis permukaan seperti cat anti karat, vernis dan laminating. Di India dilaporkan, industri laminasi menggunakan 900-1000 ton CNSL setiap tahunnya untuk memproduksi kardanol yang akan digunakan memproduksi resin laminating. Kardanol juga dapat digunakan sebagai bahan pengikat bata, beton, baja dan kayu lapis, dan memiliki sifat tahan terhadap kelembaban, asam dan alkali. (Sanoor Cashew & Adarsh Industrial Chemicals, 2003).

Produk kardanol lainnya yang telah dimanfaatkan diantaranya *sulphonated ether cardanol* sebagai *wetting agent* pada industri tekstil, dan *amino cardanol ether* sebagai aditif pada minyak mineral karena dapat memperbaiki viskositas minyak mineral, menghambat pembentukan endapan dan memiliki sifat antioksidan. Wax dengan titik lebur yang tinggi dapat dibuat dari resin kardanol, dengan mereaksikan kardanol (3 pentadecyl phenol) dengan *Dichlorobutane*. Wax tersebut lebih murah dan memiliki titik lebur 90-93 °C (Sanoor Cashew dan Adarsh Industrial Chemicals, 2003).

Kebutuhan senyawa fenol di dalam negeri cukup besar. Dengan memperkirakan produksi kayu lapis tipe eksterior sekitar 10% dari total produksi kayu lapis Indonesia tahun 2002, maka kebutuhan senyawa fenol mencapai 5.807 ton (Risfaheri et al., 2003). Kebutuhan

senyawa fenol yang sangat besar ini, belum termasuk kebutuhan untuk produk resin fenolik lainnya seperti cat dan vernis. Sampai saat ini vernis, cat dan perekat dengan bahan dasar resin fenolik umumnya menggunakan fenol yang berasal dari produk petrokimia. Harga senyawa fenol untuk industri Rp 17.500 per kg. Kardanol (komponen utama CNSL) diperkirakan memiliki harga lebih rendah dari fenol karena diproduksi dari limbah, sehingga sangat potensial dimanfaatkan untuk mensubstitusi kebutuhan senyawa fenol terutama di dalam negeri. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum pemisahan kardanol dari CNSL dan mengidentifikasi karakteristik kardanol serta estimasi kelayakan produksi kardanol.

BAHAN DAN METODE

Penelitian berlangsung pada tahun 2002-2003. Bahan baku penelitian (CNSL) diperoleh dari PT Sekar Alam di Wonogiri (Jawa Tengah). Standar untuk identifikasi kardanol diperoleh dari Sigma. Alat untuk keperluan proses meliputi pengaduk (Karl Kolb D-6072 – West Germany), pemanas *flat* 1000 Watt, termokontrol (Han Young Electronic Hy72D 0 ~ 399°C), destilasi vakum (Volume labu 2 liter, kapasitas terpakai 500 ml, tinggi pendingin dari labu 10 cm, pemanas jaket 1000 watt dan pompa vakum merek Edwards model RV12 No.A655-01-903). Alat untuk keperluan analisis diantaranya pH meter, viskosimeter (Brookfield), piknometer, HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), GC-MS (*Gas Chromatography- Mass Spectrum*) dan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

Penelitian dilaksanakan dalam beberapa tahapan yaitu:

1. Analisis sifat fisika dan kimia CNSL meliputi kadar air, kadar abu, viskositas, bobot jenis, pH, bilangan iod, bilangan penyabunan dan bilangan hidroksil.
2. Optimasi waktu dan suhu pemanasan untuk dekarboksilasi CNSL. Proses dekarboksilasi CNSL bertujuan untuk mengkonversi asam anakardat menjadi kardanol, yang diindikasikan perubahan pH dari asam menjadi basa. Percobaan dirancang dalam bentuk Rancangan Acak Lengkap (RAL) Faktorial dengan ulangan tiga kali. Sebagai perlakuan yaitu: (A) Suhu pemanasan (100, 120, 140, 160, 180, 200°C) dan (B) Lama pemanasan (0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 jam). Parameter yang diukur adalah pH. Pengamatan juga dilakukan terhadap perubahan bobot jenis selama proses dan karakteristik CNSL (pH, viskositas, bobot jenis, bilangan iod dan bilangan hidroksil) pada kondisi optimum dekarboksilasi.
3. Optimasi suhu destilasi CNSL untuk pemisahan kardanol. Destilasi CNSL dilakukan pada kondisi

Tabel 1. Karakteristik minyak kulit biji mete (CNSL)
 Table 1. Characteristics of the cashew nut shell liquid (CNSL)

Karakteristik <i>Characteristics</i>	CNSL	Standar India <i>Indian Standard</i> (IS 840) *)	Standar Brasil **) <i>Brazil Standard</i>
Kadar air (%) <i>Moisture content</i>	4,11	Maks. 1,0 <i>Max.</i>	Maks. 1,0 <i>Max.</i>
Viskositas (30°C,cP) <i>Viscosity</i>	343	Maks. 300 <i>Max.</i>	Maks. 600 (25°C) <i>Max.</i>
Bobot jenis (30°C) <i>Specific gravity</i>	1,009	0,950-0,970	0,943-0,968 (25°C)
pH	4,30	-	Min. 6
Kadar abu (%) <i>Ash content</i>	1,05	Maks.1,0 <i>Max.</i>	Maks.1,0 <i>Max.</i>
Bilangan iod <i>Iodine value</i>	206	250	Min. 200
Bilangan penyabunan <i>Saponification number</i>	132	-	-
Bilangan hidroksil <i>Hydroxyl value</i>	191	-	-

Sumber : *) Bola Raghavendra Kanath dan Sons (2003)
 Sources **) Amberwood Trading Ltd. (2003)

vakum (4-8 mmHg), dirancang dalam bentuk RAL Faktorial dengan ulangan tiga kali. Sebagai perlakuan yaitu: (A) Perlakuan CNSL sebelum destilasi (tanpa dan telah didekarboksilasi), dan (B) suhu destilasi (240, 260, 280, 300, 320°C). Parameter yang diukur adalah rendemen destilat. Pengamatan juga dilakukan terhadap perubahan karakteristik destilat meliputi bobot jenis, viskositas, bilangan iod, bilangan asam dan bilangan hidroksil.

- Identifikasi CNSL dan destilat dengan GC-MS, HPLC dan FTIR. Spesifikasi GC-MS yang digunakan untuk identifikasi CNSL dan destilat yaitu: metode BALAM, GC (Hewlet Packard (HP) type 6890 Series), MSD (Hewlet Packard (HP) type 5973), gas pembawa helium, kolom Ultra 2 (Hewlet Packard) *Methyl Siloxane* 5% 17 m x 0,20 mm x 0,11 mm, tekanan kolom 11,8 Psi. *Constanta Flow*, suhu awal 100°C, inlet 250°C, energi 70 ev. Spesifikasi HPLC yang digunakan yaitu: *Waters-Automatic Gradient Controller, detector (absorbance model 440), pump Model 510 waters*, kolom C8 Bondapac 5 µ (jenis nonpolar) Q = 3,9 x 150 mm, fase gerak methanol + asetonitril (gradient), temperatur 23°C, volume injek 10 µl; dan spesifikasi FTIR : Bio-Rad Merlin FTS 3000.
- Estimasi kelayakan industri produksi kardanol. Kriteria kelayakan yang dianalisis meliputi NPV, IRR, Net B/C dan PBP.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Analisis Sifat Fisika dan Kimia CNSL

Hasil analisis terhadap CNSL bila dibandingkan dengan spesifikasi CNSL asal India dan Brasil (Tabel 1), memiliki perbedaan terutama bobot jenis, viskositas dan bilangan iod. Perbedaan karakteristik tersebut dapat disebabkan oleh beberapa faktor diantaranya: metode ekstraksi, perbedaan varietas dan kondisi agroklimat tempat tumbuhnya. Faktor metode ekstraksi memiliki pengaruh sangat besar terhadap karakteristik CNSL. CNSL yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dengan metode pengempaan tanpa pemanasan.

Menurut Kumar *et al.* (2002), CNSL yang diperoleh dengan metode *solvent extraction* komponen utamanya: asam anakardat (60-65%), kardanol (15-20%), kardanol (10%) dan sejumlah kecil metil kardanol; sedangkan CNSL yang diperoleh dengan metode *roasting shell* komponen utamanya: kardanol (60-65%), kardanol (15-20%), *polymetric material* (10%) dan sejumlah kecil metil kardanol. Menurut Tyman *et al.* (1989), perbedaan karakteristik disebabkan CNSL mengandung asam anakardat yang mempunyai sifat termolabil, dan akan terdekomposisi menjadi kardanol dan karbondioksida akibat pengaruh pemanasan.

B. Optimasi Waktu dan Suhu Pemanasan untuk Dekarboksilasi CNSL

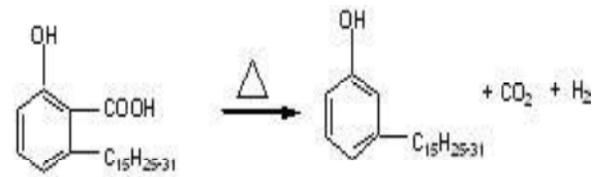
CNSL yang digunakan dalam penelitian memiliki keasaman tinggi (pH 4,30), yang mengindikasikan kandungan asam anakardat sangat dominan di dalam CNSL tersebut. Pemberian perlakuan panas terhadap CNSL, mengakibatkan asam anakardat akan terdekomposisi menjadi kardanol dan karbondioksida (Gambar 1). Perubahan tersebut dapat dideteksi dengan terjadinya perubahan pH CNSL dari kondisi asam menjadi basa (Gambar 2). Dari kurva respon pH tersebut, terlihat bahwa semakin tinggi suhu dan lama pemanasan akan meningkatkan pH CNSL. Berdasarkan hasil analisis statistik (Lampiran 1) terlihat bahwa faktor suhu pemanasan mempunyai pengaruh sangat besar yaitu 63,55 %, sedangkan pengaruh lama pemanasan 11,66 % dan interaksi kedua faktor tersebut 20,22 %.

Berdasarkan data perubahan pH terhadap pengaruh suhu dan lama pemanasan (Gambar 2) dapat disimpulkan, bahwa suhu terendah terjadinya perubahan pH CNSL menjadi basa (pH > 7) dicapai pada suhu 140°C dengan lama pemanasan 1 jam. Waktu tersingkat terjadinya perubahan pH CNSL menjadi basa dicapai pada lama pemanasan 0,5 jam, yang dicapai pada suhu pemanasan 180°C.

Perlakuan panas terhadap CNSL juga menyebabkan terjadinya penurunan bobot jenis (Gambar 3). Penurunan bobot jenis karena terjadinya pelepasan CO₂ dari asam anakardat dan membentuk senyawa kardanol yang memiliki bobot molekul lebih rendah dengan struktur ruang tetap. Bobot jenis kardanol (30°C) menurut Krisan Tradelink Private Ltd. (2002) yaitu 0,93-0,95, sedangkan bobot jenis asam anakardat dan kardanol masing-masing 1,0070 dan 0,9795 (Aggarwal, 1954 dalam Muljohardjo, 1990).

Besarnya penurunan bobot jenis CNSL setelah dekarboksilasi, dipengaruhi oleh besarnya kandungan asam anakardat di dalam CNSL dan jumlah kardanol yang terbentuk. Penurunan bobot jenis CNSL sangat kecil terjadi pada perlakuan pemanasan suhu 100°C. Diduga jumlah kardanol yang terbentuk atau asam anakardat yang mengalami dekarboksilasi sangat kecil, yang diindikasikan juga dengan kenaikan pH yang sangat kecil (Gambar 2).

Dari data karakteristik CNSL (Tabel 2), terlihat bahwa pemanasan CNSL juga menurunkan viskositas, meningkatkan bilangan iod dan bilangan hidroksilnya. Peningkatan bilangan iod dan bilangan hidroksil tersebut, disebabkan meningkatnya konsentrasi akibat berkurangnya massa CNSL dengan pelepasan CO₂ dan air pada proses dekarboksilasi. Penurunan viskositas CNSL disebabkan terjadinya perubahan asam anakardat menjadi kardanol yang memiliki viskositas lebih rendah.

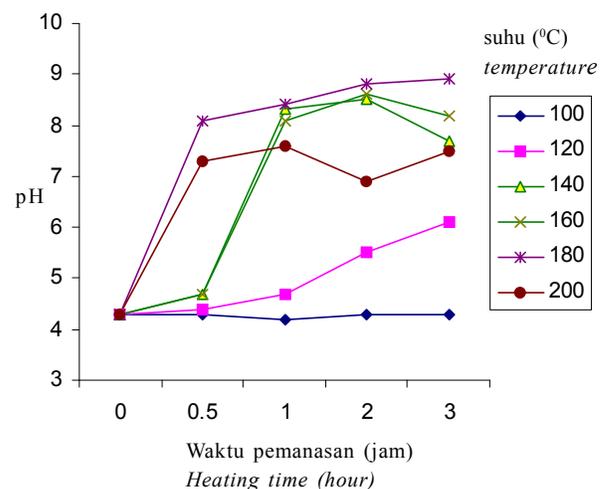


Gambar 1. Mekanisme perubahan asam anakardat menjadi kardanol

Figure 1. Mechanism of conversion of the anacardic acid into cardanol

Viskositas kardanol berkisar antara 40-60 cP (Krisan Tradelink Private Ltd. 2002).

Viskositas CNSL sebelum didekarboksilasi dipengaruhi oleh senyawa asam anakardat yang merupakan komponen terbesar didalamnya. Asam anakardat memiliki gugus karboksilat (COOH) pada posisi orto dari inti fenolnya. Menurut Fessenden and Fessenden (1991), jenis antaraksi dipol-dipol yang teristimewa kuat terjadi antara molekul yang mengandung hidrogen yang terikat pada nitrogen, oksigen atau fluor. Atom hidrogen yang parsial positif dari satu molekul ditarik oleh pasangan elektron menyendiri dari atom suatu molekul lain yang elektronegatif. Dalam keadaan cair, molekul dari senyawa ini mempunyai tarikan yang kuat satu terhadap yang lain. Pengaruh ikatan hidrogen ini merupakan salah satu penyebab tingginya viskositas CNSL yang belum didekarboksilasi. CNSL yang telah didekarboksilasi memiliki bobot jenis dan bobot molekul rata-rata yang lebih rendah dibandingkan dengan CNSL awalnya, sehingga distribusi molekul penyusun CNSL tersebut lebih renggang yang berakibat rendahnya gaya antar molekulnya. Rendahnya gaya antar molekul tersebut berdampak terhadap turunnya viskositas.



Gambar 2. Respon pH CNSL terhadap pengaruh suhu dan lama pemanasan

Figure 2. Effect of the temperature and heating time on the pH of the CNSL

Tabel 2. Karakteristik CNSL setelah dekarboksilasi
 Table 2. Characteristics of the CNSL after decarboxylation

Karakteristik Characteristics	CNSL CNSL	CNSL setelah dekar-boksilasi (140 °C, 1 jam) after decarboxylation (140°C, 1 hour)	CNSL setelah dekar-boksilasi (180 °C, 0.5 jam) CNSL after the decarboxylation (180°C, 0.5 hour)
pH	4.1	8.3	8.1
Viskositas (30°C, cP) Viscosity	343	133	103
Bobot jenis (30 °C) Specifi gravity	1.009	0,958	0,957
Bilangan Iod Iodine value	206	266	272
Bilangan Hidroksil Hydroxil value	191	215	215

C. Optimasi Suhu Destilasi untuk Pemisahan Kardanol

1. Rendemen destilat

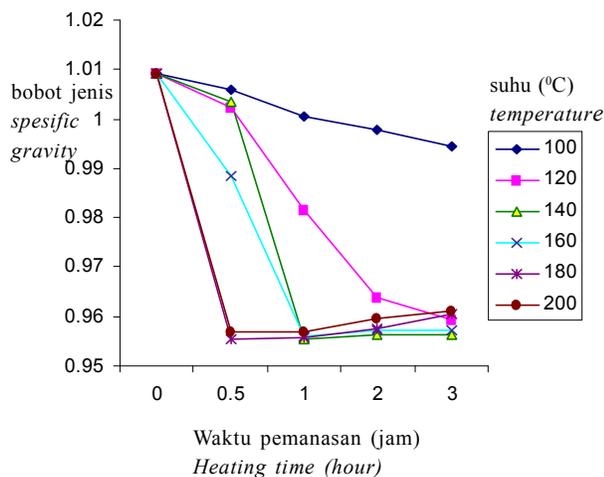
CNSL yang telah didekarboksilasi menghasilkan rendemen destilat lebih tinggi dibandingkan CNSL yang belum didekarboksilasi (Gambar 4). Pada tahap awal destilasi, CNSL yang belum didekarboksilasi mengalami proses dekarboksilasi terlebih dahulu sebelum destilat dihasilkan, sehingga mengganggu proses pembentukan fase uap yang berakibat rendahnya rendemen destilat. Berdasarkan hasil analisis statistik (Lampiran 2), perlakuan dekarboksilasi memiliki pengaruh (30,72 %), sedangkan

suhu destilasi (27,29 %) dan (40,81 %). Rendemen destilat tertinggi 74,22 % dicapai pada destilasi 280°C dari CNSL yang telah didekarboksilasi pada suhu 140°C selama 1 jam.

Pemisahan kardanol dari CNSL dilakukan berdasarkan perbedaan titik didih antara kardanol dengan kardol. Kardanol memiliki satu gugus OH dan kardol memiliki dua gugus OH pada cincin aromatiknya. Dengan demikian ikatan hidrogen yang dimiliki antar molekul kardanol lebih sedikit dari kardol sehingga titik didihnya lebih rendah dari kardol.

Ikatan hidrogen merupakan ikatan yang menghubungkan atom hidrogen suatu molekul dengan atom elektronegatif molekul lainnya (antar molekul) atau dalam molekul yang sama (intra molekul). Ikatan hidrogen ini merupakan gaya tambahan yang menjadi ciri molekul yang mengandung atom H yang terikat secara kovalen dengan atom yang sangat elektronegatif. Energi tambahan diperlukan untuk memutuskan ikatan hidrogen tersebut bila molekul tersebut akan dirubah dari fase cair ke fase gas (Crowd and Stark 1991), sehingga semakin banyak ikatan hidrogennya titik didihnya semakin tinggi.

Struktur molekul kardanol mirip fenol dengan tambahan rantai C_{15} pada posisi metanya, sedangkan struktur kardol mirip dengan *resorcinol* dengan tambahan rantai C_{15} pada posisi meta. Titik didih fenol dan *resorcinol* masing-masing 182 dan 281°C pada tekanan 1 atm, sedangkan titik didih kardanol (*pentadecylphenol*) 195°C pada tekanan 1 mm Hg (Univesite De Lausanne 2003). Berdasarkan struktur molekulnya, dan menganalogikan dengan struktur molekul fenol dan *resorcinol*, maka dapat dipastikan titik didih kardol lebih tinggi dari kardanol.



Gambar 3. Respon bobot jenis CNSL terhadap pengaruh suhu dan lama

Figure 3. Effect of the temperture and heating time on specific gravity of the CNSL

Destilasi CNSL harus dilakukan secepat mungkin, untuk menghindari perubahan CNSL menjadi kental akibat pengaruh pemanasan. Menurut Steven (2001), beberapa monomer dapat berpolimerisasi melalui pemanasan tanpa hadirnya inisiator tambahan, dimana radikal bebas yang menginisiasi dihasilkan secara *in situ*. Waktu yang dibutuhkan untuk mendestilasi sebanyak 500 ml CNSL, 10-15 menit setelah suhu destilasi tercapai. Destilat yang diperoleh merupakan senyawa kardanol, sedangkan sisa destilasi berupa cairan kental dan hampir padat dikenal dengan residol. Residol kaya dengan kardol, dan memiliki kegunaan luas diantaranya pada industri pengocoran logam, cat dan *surface coating* (Sanoor Cashew & Adarsh Industrial Chemicals 2003).

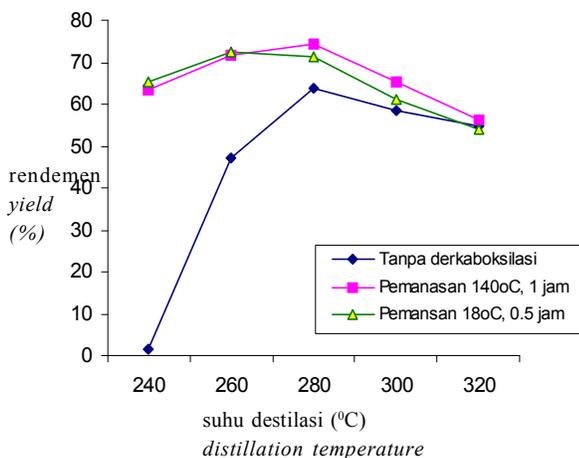
2. Karakteristik destilat

Bobot jenis destilat relatif sama dari semua perlakuan yaitu berkisar antara 0,93-0,93, dan semuanya memenuhi spesifikasi bobot jenis kardanol yaitu 0,93-0,95 (Krisan Tradelink Private Ltd. 2002). Semua destilat yang dihasilkan pada suhu destilasi 280-320°C dari CNSL yang telah didekarboksilasi memenuhi spesifikasi viskositas kardanol yaitu 40-60 cP (Krisan Tradelink Private Ltd. 2002). Nilai viskositas destilat dari CNSL yang belum didekarboksilasi tidak memenuhi spesifikasi, kecuali yang dihasilkan pada suhu destilasi 320°C (Gambar 5).

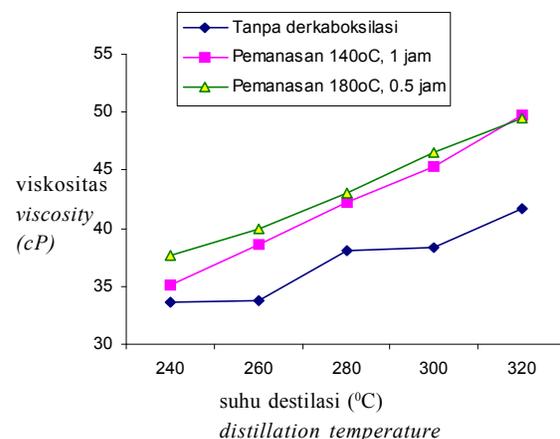
Destilat yang dihasilkan dari CNSL yang telah didekarboksilasi memiliki nilai viskositas lebih tinggi dibandingkan destilat yang diperoleh dari CNSL yang belum didekarboksilasi. Destilasi dilakukan secara tertutup, sehingga senyawa CO₂ dan H₂O yang dihasilkan dari proses destilasi CNSL yang belum didekarboksilasi tidak lepas ke lingkungan melainkan terperangkap di dalam

destilat, sedangkan destilasi dari CNSL yang telah didekarboksilasi tidak terjadi pembentukan CO₂ dan H₂O. Adanya induksi molekul CO₂ dan H₂O akan memperlemah gaya antar molekul di dalam destilat (kardanol), sehingga menyebabkan rendahnya viskositas destilat dari CNSL yang belum didekarboksilasi.

Nilai viskositas destilat juga semakin meningkat dengan semakin tingginya suhu destilasi. Diduga karena kardanol merupakan senyawa yang memiliki rantai karbon yang bervariasi (C₁₅H₂₅₋₃₁) pada inti fenolnya. Pada suhu destilasi yang lebih tinggi, kemungkinan kardanol yang dihasilkan lebih banyak memiliki rantai samping yang lurus dibandingkan kardanol yang dihasilkan pada suhu destilasi yang lebih rendah. Perbedaan bentuk rantai samping berpengaruh terhadap antaraksi dipol-dipol (tarikan dan tolakan) yang dikenal dengan gaya van der Waals. Jarak antara molekul mempunyai pengaruh penting terhadap kekuatan gaya van der Waals. Molekul rantai kontinu dapat meluruskan molekul-molekulnya menurut rantai yang berliku-liku (zig-zag) yang memungkinkan atom dari berbagai molekul menempati kedudukan yang sesuai dengan jari-jari van der Waals. Tarikan van der Waals yang maksimal dapat terjadi antara molekul berantai panjang tersebut, sedangkan molekul bercabang tak dapat saling mendekati cukup dekat bagi semua atom untuk mencapai jarak van der Waals. Karena lebih banyak energi diperlukan untuk mengatasi tarikan van der Waals, maka senyawa kardanol yang memiliki rantai kontinu (lurus) mempunyai titik didih lebih tinggi daripada yang berantai cabang dari berat molekul yang sama (Fessenden dan Fessenden 1986). Pengaruh gaya van der Waals tersebut yang menyebabkan destilat yang dihasilkan pada suhu lebih tinggi, memiliki viskositas yang lebih tinggi pula.



Gambar 4. Respon rendemen destilat terhadap pengaruh dekarboksilasi CNSL dan suhu destilasi
Figure 4. The effect of the decarboxylation and distillation temperature on the yield of the distillate



Gambar 5. Respon viskositas destilat terhadap pengaruh dekarboksilasi dan suhu destilasi
Figure 5. The effect of the decarboxylation and distillation temperature on viscosity of the distillate

Bilangan iod destilat relatif sama dari semua perlakuan yaitu berkisar antara 214-235, dan semuanya memenuhi spesifikasi untuk kardanol yaitu minimum 210. Bilangan asam destilat juga relatif sama yaitu berkisar antara 1,10-4,03, dan semuanya memenuhi spesifikasi bilangan asam kardanol yaitu minimum 5 (Krisan Tradelink Private Ltd. 2002). Bilangan asam tersebut mengindikasikan jumlah asam lemak bebas di dalam destilat. Menurut Mahanwar dan Kale (1996), CNSL dengan bilangan asam di atas 10 tidak sesuai untuk pembuatan resin. Bila digunakan CNSL dengan bilangan asam diatas 10 akan dihasilkan cairan kental dengan kandungan resin yang sangat rendah. Tingginya bilangan asam tersebut mengakibatkan terjadinya reaksi asam-basa dengan katalis basa, pada reaksi pembentukan resol dari kardanol.

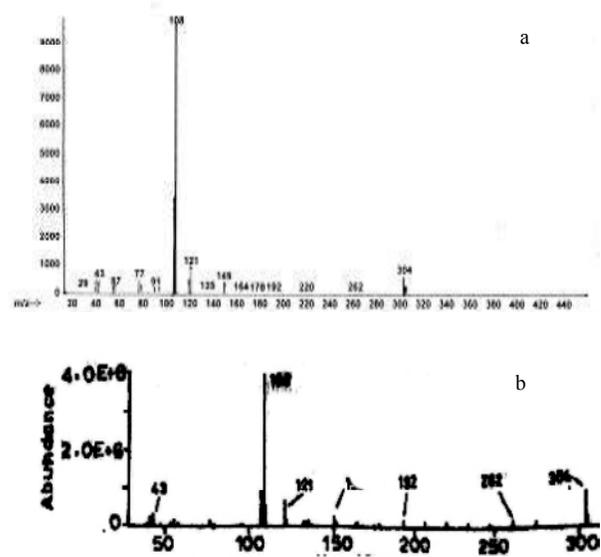
Bilangan hidroksil destilat berkisar antara 185-216, dan sebagian besar memenuhi spesifikasi bilangan hidroksil kardanol yaitu 180 - 210 (Natural Extracts 2001). Bilangan hidroksil tersebut mengindikasikan jumlah gugus hidroksil di dalam destilat tersebut. Tingginya bilangan hidroksil menunjukkan kualitas destilat tersebut lebih baik.

D. Identifikasi Komponen Kimia CNSL

1. Identifikasi dengan GC-MS

Berdasarkan hasil identifikasi dengan GC-MS, diketahui bahwa CNSL, CNSL yang telah didekarboksilasi (dipanaskan 140°C, 1 jam) dan destilat CNSL mengandung senyawa fenolik berturut-turut 76,91%, 86,61% dan 94,93%. Fragmentasi dari destilat tersebut (Gambar 6a) mirip dengan fragmentasi kardanol hasil penelitian Khumar *et al.* (2002) (Gambar 6b). CNSL terdiri dari campuran senyawa fenolik asam anakardat, kardanol dan kardol. Masing-masing senyawa tersebut merupakan campuran dari bentuk jenuh dan tidak jenuh pada rantai karbon yang terikat pada posisi meta dari inti fenolnya. Menurut Kemp (1992), senyawa fenolik akan mengalami pemutusan ikatan (fragmentasi) pada kedudukan β dari cincin benzilik, serta akan membentuk ion tropolium yang lebih stabil. Kedudukan ini akan memberikan puncak dasar senyawa fenol pada m/z 108. Gugus COOH pada asam anakardat akan mengalami fragmentasi karena identifikasi dilakukan pada suhu 100-250°C. Kondisi ini mengakibatkan sulit melakukan identifikasi senyawa-senyawa fenolik tersebut berdasarkan spektrum massanya.

CNSL terdiri dari campuran senyawa fenolik asam anakardat, kardanol dan kardol. Masing-masing senyawa tersebut merupakan campuran dari bentuk jenuh dan tidak jenuh pada rantai karbon yang terikat pada posisi meta dari inti fenolnya. Menurut Kemp (1992), senyawa fenolik akan mengalami pemutusan ikatan (fragmentasi) pada kedudukan β dari cincin benzilik, serta akan membentuk



Gambar 7. Profil kromatogram GC-MS: (a) fragmentasi destilat CNSL dan (b) fragmentasi kardanol dari Khumar *et al.* (2002)

Figure 7. The chromatography profile of GC-MS: (a) fragmentasi of CNSL distillate and (b) fragmentasi of cardanol from Khumar *et al.* (2002)

ion tropolium yang lebih stabil. Kedudukan ini akan memberikan puncak dasar senyawa fenol pada m/z 108. Gugus COOH pada asam anakardat akan mengalami fragmentasi karena identifikasi dilakukan pada suhu 100-250°C. Kondisi ini mengakibatkan sulit melakukan identifikasi senyawa-senyawa fenolik tersebut berdasarkan spektrum massanya.

2. Identifikasi dengan HPLC

Hasil identifikasi dengan HPLC terhadap destilat CNSL (Gambar 7), terlihat profil kromatogram destilat tersebut mirip dengan profil kromatogram standar kardanol maupun profil kromatogram kardanol penelitian Khumar *et al.* (2002). Berdasarkan metode *peak enreachment* dan merujuk profil kromatogram kardanol hasil penelitian Paramashivappa *et al.* (2001) dan Kumar *et al.* (2002), dapat diketahui komponen yang muncul pada setiap *peak* dari destilat CNSL (Tabel 3).

Berdasarkan profil kromatogram HPLC tersebut, diketahui bahwa kardanol merupakan campuran tiga komponen yang ditunjukkan munculnya 3 *peak* pada profil kromatogram HPLC-nya. Menurut Tyman (1973), senyawa kardanol merupakan campuran dari bentuk jenuh dan tidak jenuh ($n = 0, 1, 2$ dan 3) pada ikatan rantai panjang karbon sampingnya, dimana rantai tersebut terikat pada posisi meta. Kardanol dengan ikatan tak jenuh triene akan mudah mengalami polimerisasi, sedangkan ikatan tak jenuh moene dan diene akan lebih stabil. Komposisi kardanol yang diperoleh dari percobaan terdiri atas: ikatan tak jenuh

Tabel 3. Komponen kimia destilat CNSL
Table 3. The chemical constituent of CNSL distillate

Sampel <i>Sample</i>	No.	Komponen <i>Component</i>	Konsentrasi <i>Concentration (%)</i>
Destilat CNSL <i>CNSL distillate</i>	(1)	3-[8(Z),11(Z),14-	74,250
	(2)	pentadecatrienyl]phenol	10,943
	(3)	3-[8(Z),11(Z),14-pentadecadienyl]phenol	14,807
Standar kardanol <i>Cardanol standard</i>	(1)	3-[8(Z),11(Z),14-	46,194
	(2)	pentadecatrienyl]phenol	24,742
	(3)	3-[8(Z),11(Z),14-	28,881
		pentadecadienyl]phenol	0,183
		3-[8(Z),11(Z),14-pentadecenyl]phenol	

monoene 14,81%, diene 10,94 % dan triene 74,25 %. Kandungan ikatan tak jenuh triene-nya lebih tinggi dibandingkan standar kardanol (triene 46,19%), yang menandai rantai karbon kardanolnya lebih mudah mengalami polimerisasi.

3. Identifikasi dengan FTIR

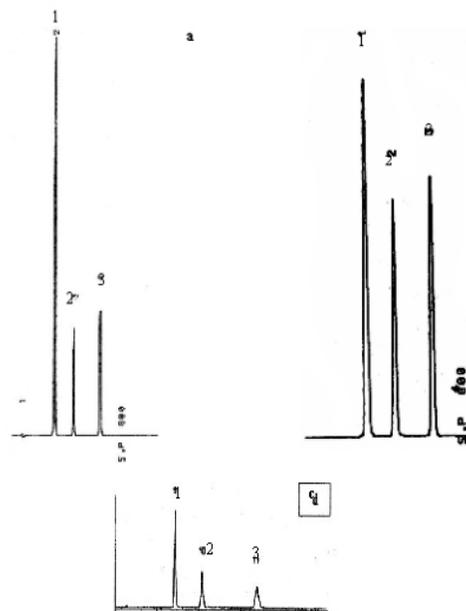
Penafsiran spektra inframerah merujuk pada peta korelasi untuk identifikasi gugus dalam spektra inframerah. Wilayah antara 1400-4000 cm^{-1} , bagian kiri spektrum merupakan wilayah yang khusus berguna untuk identifikasi gugus-gugus fungsional. Wilayah ini menunjukkan absorpsi yang disebabkan oleh modus uluran. Wilayah di kanan 1400 cm^{-1} , seringkali sangat rumit karena modus uluran maupun modus tekukan mengakibatkan absorpsi secara bersamaan di wilayah tersebut. Dalam wilayah ini, biasanya korelasi antara suatu pita dan suatu gugus fungsional spesifik tak dapat ditarik dengan cermat, namun tiap senyawa organik mempunyai resapan yang unik di wilayah tersebut (Fessenden and Fessenden 1991 : Young 1996).

Spektrum FTIR kardanol (Gambar 8) memiliki pita absorpsi pada wilayah 3800-400 cm^{-1} . *Peak* absorpsi gugus OH yang mengindikasikan senyawa fenolik, muncul pada frekuensi 3343 cm^{-1} . *Peak* yang muncul pada frekuensi 3008-2855 cm^{-1} mengindikasikan adanya rantai cabang C-H pada senyawa fenolik. Spektra yang muncul pada wilayah 1260-1000 cm^{-1} mengindikasikan gugus C-O yang berasal dari senyawa fenolik. Ikatan C=C pada senyawa kardanol terdapat pada cincin aromatik dan rantai cabang, sehingga absorpsinya cukup kuat. *Peak* absorpsi yang muncul pada 1595 cm^{-1} mengindikasikan ikatan C=C yang berasal dari cincin aromatik dan rantai cabang dari kardanol, sedangkan *peak* yang muncul pada 1458 cm^{-1} mengindikasikan ikatan C=C yang hanya berasal dari cincin aromatik.

E. Estimasi Kelayakan

Pabrik produksi kardanol berkapasitas 25 ton kulit mete per hari dengan pertimbangan ketersediaan dan

kontinuitas bahan baku (Gambar 9). Dengan demikian pabrik ini harus dipasok dari industri atau pengrajin kacang mete berkapasitas 50 ton gelondong mete per hari atau 15.000 ton per tahun. Kebutuhan bahan baku pabrik yang dirancang ini menyerap 16% dari total potensi kulit mete yang tersedia. Rendemen CNSL dari kulit mete 20 % dan rendemen kardanol dari CNSL 63%. Setiap tahunnya, pabrik tersebut akan menghasilkan 945 ton kardanol sebagai produk utama, 405 ton residol dan 6000 ton ampas (untuk bahan bakar) sebagai produk samping. Pabrik ini harus didirikan berdekatan dengan sentra industri atau pengrajin kacang mete, karena bahan bakunya bersifat *bulky*.



Gambar 8. Profil kromatogram HPLC : (a) destilat CNSL hasil penelitian, (b) standar kardanol dan (c) kardanol penelitian Khumar et al. (2002)

Figure 8. The chromatograph profile of HPLC: (a) CNSL distillate from experiment, (b) cardanol standard and (c) cardanol chromatograph from Khumar et al.

Tabel 4. Biaya investasi pabrik kardanol kapasitas 25 ton kulit mete per hari
 Table 4. The investment cost of cardanol industry at the capacity of 25 toncashew shells per day

Peralatan <i>Equipment</i>	Jumlah <i>Total (unit)</i>	Rp/unit	Jumlah Total (Rp)
Mesin press <i>Press machine</i> kap. cap. 500 kg/jam <i>kg/hour</i>	5	125.000.000	625.000.000
Tangki <i>Tank</i> kap. cap.5000 liter <i>litre</i>	4	25.000.000	100.000.000
Unit dekarboksilasi <i>Decarboxylation equipment</i> 1000 liter <i>litre</i>	1	75.000.000	75.000.000
Vakum destilasi <i>Distillation vacuum</i> 1000	1	920.000.000	920.000.000
Biaya mesin dan peralatan <i>Cost of machines and equipments (Cp)</i>			1.720.000.000
<i>Total inverstasi Total investment:</i>			
$C_{TPI} = 1.05 f_L S C_{pi} = 1.05 (4.8) C_{pi}$			8.668.800.000
$C_{TPI \text{ koreksi}} = F_{ISF} (C_{TPI}) = 0.42 C_{TPI}$			3.640.896.000

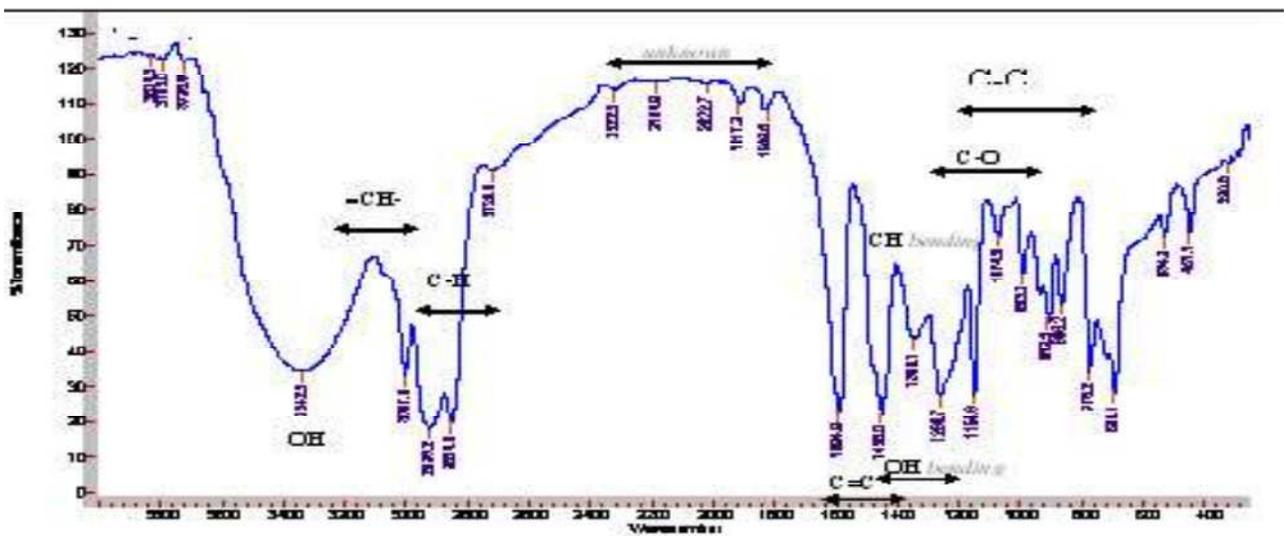
Untuk menganalisis kelayakan investasi pendirian pabrik produksi kardanol digunakan asumsi-asumsi sebagai berikut :

1. Jumlah hari kerja dalam setahun = 300 hari
2. Jumlah jam kerja dalam sehari = 8 jam/*shift* (2 *shift*/day)
3. Suku bunga bank = 18 %
4. Pembiayaan : modal pinjaman (60%) dan modal sendiri (40%)
5. Harga jual produk : kardanol Rp4000/kg, residol 2000/kg dan ampas kulit Rp. 50/kg

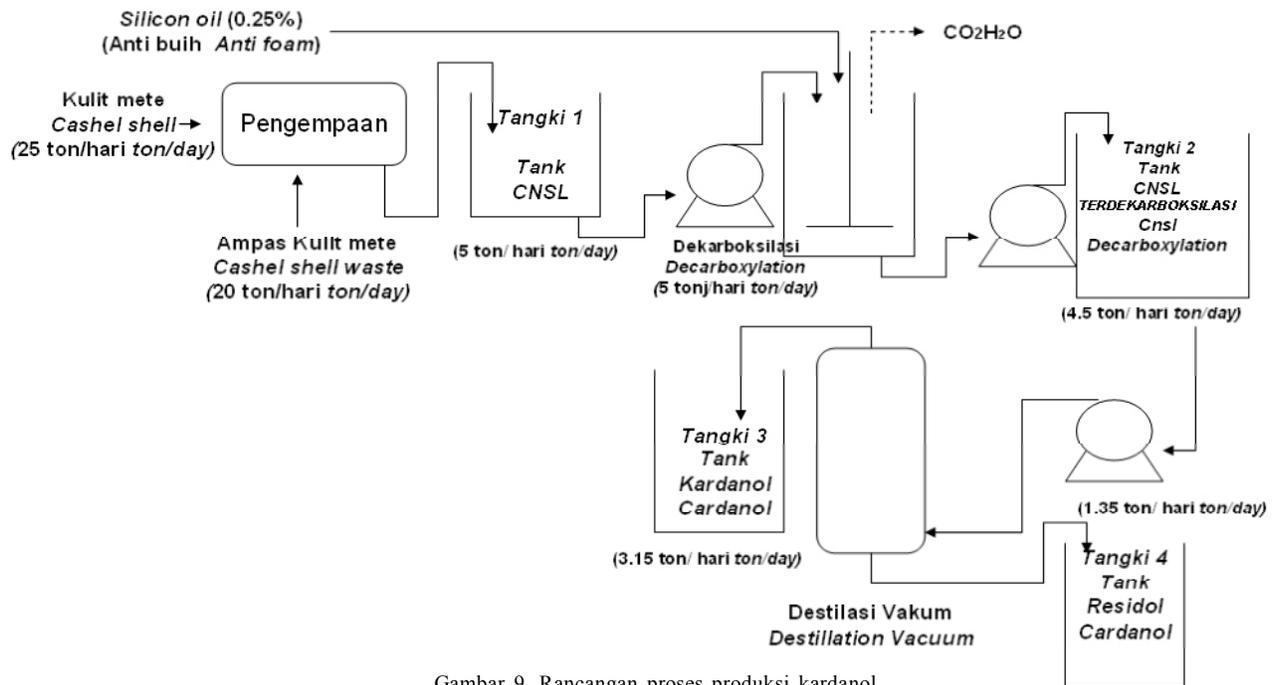
Harga fenol di dalam negeri untuk industri Rp 17.500/kg. Harga fenol tersebut jauh lebih tinggi dari harga kardanol yang akan diproduksi. Berdasarkan analisis di India, harga kardanol sepertiga dari harga fenol (Sanoor Cashew & Adarsh Industrial Chemicals 2003).

Besaran nilai investasi dan komponen investasi dalam analisis kelayakan ini menggunakan pendekatan Perry (1999) dan Seider et al. (1999). Total investasi (Tabel 4) dihitung dengan persamaan (1). Konstanta 1,05 sebagai faktor koreksi untuk memperhitungkan biaya pengiriman mesin dan peralatan ke lokasi pabrik. Faktor Lang (f_L) untuk memperhitungkan biaya instalasi pabrik, pemasangan, instrumentasi, bangunan, lahan, fasilitas pelayanan, fee kontraktor dan contingency. Nilai f_L tergantung jenis pabrik, bila bahan olahannya berupa padatan nilainya $f_L = 3.9$, bila berupa padat-cair nilainya 4.1 dan 4.8 bila berupa cairan (Seider et al. 1999).

$$\begin{aligned}
 \text{Total investasi } (C_{TPI}) &= 1,05 f_L \hat{a} C_{pi} \dots\dots\dots (1) \\
 \hat{a} C_{pi} &= \text{total biaya peralatan dan mesin utama} \\
 \text{Faktor Lang } (f_L) &= 4,8
 \end{aligned}$$



Gambar 9. Spektrum FTIR kardanol
 Figure 9. FTIR Spectrum of the cardanol



Gambar 9. Rancangan proses produksi kardanol
Figure 9. Process design of cardanol production

Untuk mengoreksi perbedaan biaya tenaga kerja, efisiensi pekerja, peraturan dan ketentuan lainnya disuatu negara, nilai total investasi dikoreksi dengan Typical Investment Site Factors (F_{ISF}) (Persamaan 2). Nilai F_{ISF} tergantung pada masing-masing negara tempat pabrik tersebut didirikan. Untuk Indonesia, karena belum tersedia data nilai F_{ISF} , dipakai nilai F_{ISF} untuk Malaysia yaitu 0,42 (Perry 1999).

Hasil analisis kelayakan investasi (Lampiran 19) diperoleh nilai NPV = Rp 5.311.121.638, IRR = 45,79, Net B/C = 2,46, PBP = 2,22 th. BEP dicapai pada nilai penjualan Rp 914.160.770 yang terdiri atas: kardanol = Rp 706.651.883,5 (176.66 ton), residol = Rp 151.425.403,6 (75,71 ton) dan ampas kulit = Rp 56.083.482,82 (1121.67 ton).

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

1. Dekarboksilasi CNSL untuk mengkonversi asam anakardat menjadi kardanol dapat dilakukan dengan cara pemanasan, dan kondisi optimum dicapai dengan pemanasan 140 °C selama 1 jam.
2. Kardanol dapat dipisahkan dari CNSL dengan destilasi vakum (4-8 mmHg) pada suhu tinggi. Suhu optimum destilasi dicapai pada 280°C dengan rendemen 74,22%.
3. Karakteristik destilat tersebut sesuai dengan spesifikasi kardanol teknis dan profil kromatogram standar kardanol. Komposisi destilat terdiri atas: 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecatrienyl]phenol 74,25 %, 3-

[8(Z),11(Z),14-pentadecadienyl]phenol 10,94 %, dan 3-[8(Z),11(Z),14-pentadecienyl]phenol 14,81 %.

4. Industri produksi kardanol layak dikembangkan, dengan nilai NPV = Rp 5.311.121.638, IRR = 45,79 %, Net B/C = 2,46 ; dan PBP = 2,22 tahun.

B. Saran

1. Perlu diteliti lebih lanjut pemanfaatan kardanol untuk substitusi senyawa fenol pada berbagai produk resin.
2. Residu destilasi CNSL mengandung senyawa kardol, dan perlu diteliti kemungkinan pemanfaatannya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada Lalu Sukarno BSc. dari BB-Pascapanen dan Dedi Kustiwa dari Balitro atas bantuannya dalam pelaksanaan penelitian

DAFTAR PUSTAKA

- Amberwood Trading Ltd. Cashew Nut Shell Liquid. <http://www.amberwoodtrading.com/specifications/cnsl.htm>. [24 Februari 2003].
- BPS. 2002. Statistik Perkebunan. Jakarta.
- Bola Raghavendra Kanath & Sons. Cashew Nut Shell Liquid. <http://www.bolacashew.com/cnsl.htm>. [24 Februari 2003].
- Fessenden CJ, Fessenden JS. Kimia Organik. Pudjaatmaka AH, penerjemah; Jakarta: Erlangga; 1991. Terjemahan dari: Organic Chemistry. Wadsworth, Inc. Massachuset, USA.

- Kemp W. 1992. Organic Spectroscopy. 3rd Ed. Hongkong: Macmillan Education Ltd.
- Krisan Tradelink Private Ltd. Cardanol Specification. http://business.vsnl.com/mitsan/card_p.html. [16 Mei 2002].
- Kumar PP, Paramashivappa R, Vithayathil PJ, Rao PVS, Rao AS. 2002. Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. J Agric Food Chem 50:4705-4708.
- Mahanwar PA, Kale DD. 1996. Effect of cashew nut shell liquid (CNSL) on Properties of phenolic resins. J of Applied Polymer Sci 61:2107-2111.
- Muljohardjo M. 1990. Jambu Mente dan Teknologi Pengolahannya. Yogyakarta: Liberty.
- Natural Extracts. Cardanol. <http://www.deccanproduce.com/natural-extracts.htm>. [22 Januari 2001].
- Paramashivappa R, Kumar PP, Vithayathil PJ, Rao AS. 2001. Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. J Agric Food Chem 49:2548-2551.
- Perry RH. 1999. Perry's Chemical Engineer's Handbook. The McGraw-Hill Companies Inc.
- Risfaher *et al.* 2003. Perekat kayu lapis berbasis kardanol. Dalam Proses Paten (S00200300186).
- Sanoor Cashew & Adarsh Industrial Chemicals. Residol. <http://www.adarshsanoor.com/residol.html>. [9 Maret 2003].
- Seider WD, Seader JD, Lewin DR. 1999. Process Design Principles. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Steven MP. Kimia Polimer. Sopyan I, penerjemah; Jakarta: Pradnya Paramitha; 2001. Terjemahan dari: Polymer Chemistry: An Introduction. Oxford University Press, Inc.
- Tyman JHP. 1973. Long chain phenols. Part III. Identification of the components of a novel phenolic fraction in *Anacardium occidentale* (cashew nut-shell liquid) and synthesis of the saturated member. J Chem Soc Perkin Trans I. 1639-1647.
- Tyman JHP, Johnson RA, Muir, Rokhgar R. 1989. The extraction of natural cashew nut shell liquid from the cashew nut (*Anacardium occidentale*). J Am Oil Chem Soc 68: 553 – 557.
- Universite De Lausanne. 2003. Chemexper. <http://search.chemexper.com>. [21 Oktober 2004]
- Young PR. 1996. Basic Infrared Spectroscopy. Organic Chemistry On Line. <http://chipo.chem.uic.edu/web1/ocol/spec/IR.htm>. [1 Nopember 2003].