

Pemisahan dan Pemurnian *Phthalic acid ester* dari Minyak Nyamplung

William Ekaputra Taifan, Hadryan Ivander, Setiyo Gunawan

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: gunawan@chem-eng.its.ac.id

Abstrak— Minyak nyamplung dikenal sebagai minyak yang tidak dapat dikonsumsi. Oleh sebab itu, penelitian tentang minyak ini hanya fokus pada konversi minyak menjadi biodiesel. Pada penelitian ini, kami berusaha untuk memisahkan resin beracun dari fraksi metanol menggunakan ekstraksi pelarut diikuti kolom kromatografi. Resin beracun ini diidentifikasi sebagai *phthalic acid ester* (PAE). PAE ini biasanya digunakan sebagai zat aditif di industri polimer. Minyak nyamplung mengandung 1,8% PAE, yang masih jauh melebihi nilai ambang batas. Isolasi PAE dari minyak ini diharapkan dapat mengubah minyak yang tidak dapat dikonsumsi menjadi suplemen makanan yang bernilai. Proses isolasi PAE dimulai dengan memisahkan senyawa yang diinginkan dari lipid menggunakan ekstraksi pelarut bertingkat dengan metanol dan n-heksan. Analisa *mass spectra* dari fraksi pertama dan fraksi kedua metanol menunjukkan kandungan PAE sebesar 60% dan 6% pada tiap fraksi. Fraksi heksan tidak mengandung PAE. PAE yang terkandung pada fraksi metanol diisolasi lebih lanjut dari asam lemak menggunakan *liquid column chromatography* dengan n-heksan – etil asetat sebagai *mobile phase*. *Bis-2ethylhexyl phthalate* diidentifikasi pada ketiga fraksi sesuai dengan hasil analisa GC-MS. Fraksi pertama diambil pada kondisi *mobile phase* 5% etil asetat, sedangkan fraksi kedua merupakan campuran 5% etil asetat dan 10% etil asetat. Fraksi ketiga diambil pada kondisi *mobile phase* 10% etil asetat mengandung PAE sebesar 98%. Fraksi keempat merupakan campuran 10% dan 15% *mobile phase* dan mengandung PAE sebesar 97%. Akhirnya, kandungan PAE pada fraksi metanol sebesar 58%. Dari hasil analisa, dapat disimpulkan bahwa *mobile phase* yang optimum untuk kromatografi adalah 10- 15% etil asetat dalam n-heksan.

Kata Kunci— *bis-2 ethylhexyl phthalate*, GC-MS, nyamplung, *phthalic acid ester*

I. PENDAHULUAN

Nyamplung tersebar hampir di seluruh dunia seperti Asia Tenggara, Afrika, India, Australia Utara, Queensland Utara, dan lain-lain. Penyebaran nyamplung di Indonesia terutama pada daerah-daerah pesisir pantai antara lain Taman Nasional(TN) Alas Purwo, TN Kepulauan Seribu, TN Baluran, TN Ujung Kulon, Cagar Alam(CA) Pananjung Pangandaran, Kawasan Wisata Batu Karas, Pantai Carita Banten, P. Yapen, Jayapura, Biak, Nabire, Manokwari, Sorong, Fakfak(wilayah Papua), Halmahera, dan Ternate(Maluku Utara), TN Berbak(Pantai Barat Sumatera). Tanaman nyamplung tumbuh pada wilayah pantai berpasir yang marginal dan toleran terhadap kadar garam serta pada tanah yang mengandung liat berdrainase baik, pH 4 sampai dengan 7,4[1].

Bagian-bagian dari tanaman nyamplung ternyata memiliki khasiat terhadap kesehatan antara lain getah yang diekstrak

dari tanaman nyamplung berfungsi untuk mengobati luka, kulit kayu berfungsi sebagai antiseptik dan disinfektan, akar berfungsi untuk mengobati luka dan aplikasi untuk penyakit serangan jantung, daun yang direndam di air dan menghasilkan warna kebitu-biruan dan bau alami dapat mengobati penyakit radang mata, minyak dari biji nyamplung dapat digunakan sebagai antirematik, pembuatan sabun, mengobati luka bakar pada kulit[2].

Tidak seperti kebanyakan minyak nabati, minyak nyamplung tidak terkandung dalam buah nyamplung. Proses produksi minyak didapat melalui proses penghancuran biji nyamplung dan menghasilkan minyak berwarna kehijauan dengan bau aromatik dan berasa hambar. Minyak nyamplung ini akan berubah warna menjadi kuning jika mengalami saponifikasi[3].

Minyak nyamplung yang diekstrak dari biji mengandung resin beracun. Oleh sebab itu, minyak ini tidak dapat dikonsumsi manusia. Resin beracun tersebut adalah *phthalic acid ester*. *Phthalic acid ester* merupakan kontaminan utama pada lingkungan dan rantai makanan di negara-negara industri maju. *Phthalic acid ester* juga memiliki efek merugikan pada tubuh manusia seperti *embryotoxicity*, *spermatotoxicity*, *carcinogenicity*. Akan tetapi, hampir semua phthalate memiliki sifat *plastification* dan *adhesion* yang baik sehingga digunakan dalam produksi kabel listrik, film, lem, cat, tinta, kosmetik, dan pestisida[4].

Tujuan penelitian ini adalah mengisolasi *phthalic acid ester* dari minyak nyamplung menggunakan metode saponifikasi, ekstraksi pelarut, dan kolom kromatografi dan memilih metode yang terbaik untuk mengisolasi senyawa tersebut. Selain itu, mengetahui kandungan *phthalic acid ester* dalam minyak dan mengetahui perbandingan pelarut yang paling optimum. Kandungan dari minyak ditentukan dengan analisa TLC untuk analisa kualitatif dan GC-MS untuk analisa kuantitatif.

II. URAIAN PENELITIAN

A. Bahan yang digunakan

Minyak nyamplung diperoleh dari Koperasi Tani Jarak Lestari, yang berada di Jawa Tengah. Bahan-bahan kimia seperti heksan, metanol dibeli dari PT. Bratachem; soda api, etanol 98% PA, akuades, dan iodine diperoleh dari laboratorium Teknologi Biokimia ITS; silika *gel* dibeli dari Merck.

B. Prosedur Penelitian

1. Pemisahan PAE melalui saponifikasi

Proses pemisahan PAE melalui saponifikasi diadopsi seperti pada penelitian sebelumnya oleh Gunawan, 2013 [5].

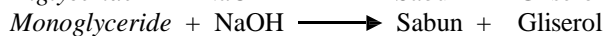
2. Pemisahan PAE dengan ekstraksi pelarut

Pemisahan dengan metode ekstraksi merujuk pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Gunawan, 2013 [5].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Tahap Saponifikasi

Dari hasil eksperimen menggunakan proses saponifikasi, *phthalic acid ester* tidak dapat diisolasi dari minyak nyamplung. Hal ini dapat dibuktikan dengan tidak adanya senyawa yang terlarut pada fraksi heksan dan semua sabun larut ke dalam air sehingga proses isolasi tidak terjadi. Hal ini disebabkan senyawa yang diisolasi dalam bentuk ester sehingga dengan proses saponifikasi semua senyawa yang terkandung dalam minyak nyamplung akan berubah menjadi sabun. Reaksi pembentukan ester dari proses saponifikasi sebagai berikut:



Selain itu, menurut rujukan[1], *calophyllolide*, senyawa bioaktif utama dalam minyak nyamplung, juga akan mengalami saponifikasi menjadi *calophyllic acid*. Maka dari itu, proses saponifikasi tidak disarankan apabila senyawa bioaktif juga ingin diisolasi. Hasil analisa TLC mengindikasikan tidak adanya senyawa yang terkandung dalam fraksi heksan setelah fraksinasi, besar kemungkinan disebabkan oleh sabun yang terbentuk. Sabun merupakan surfaktan yang akan menurunkan tegangan permukaan antara air dan heksan, sehingga senyawa yang nonpolar dapat larut dalam air. Karena proses saponifikasi tidak berhasil, maka digunakan metode alternatif, yaitu metode ekstraksi pelarut.

B. Tahap Ekstraksi Pelarut

Metode ini menggunakan heksan dan metanol sebagai pelarut. Pemilihan pelarut ini berdasarkan *polarity index*. Metanol merupakan senyawa agak polar dengan *polarity index* sebesar 5,1 sedangkan n-heksan merupakan senyawa non polar dengan *polarity index* sebesar 0 [6]. Dengan dua sifat polaritas yang berbeda diharapkan senyawa polar yang terkandung dalam minyak nyamplung akan terlarut pada pelarut polar begitupun sebaliknya. Polar atau tidak polarnya senyawa dapat dilihat pada gambar berikut.

Solvent Polarity Chart			
Relative Polarity	Formula	Group	Solvents
Non-polar ↓ Polar	R-H	Alkanes	Petroleum ethers, hexanes, ligroin
	Ar-H	Aromatics	Toluene
	R-O-R	Ethers	Diethyl ether
	R-X	Alkyl halides	Trichloromethane, chloroform
	R-COOR	Esters	Ethyl acetate
	R-CO-R	Aldehydes and ketones	Acetone, MEK
	R-NH ₂	Amines	Pyridine, triethylamine
	R-OH	Alcohols	MeOH, EtOH, IPA, Butanol
	R-COHN ₂	Amides	Dimethylformamide
	R-COOH	Carboxylic Acid	Ethanoic Acid
	H-O-H	Water	

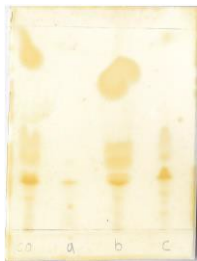
Gambar. 1. Tabel Polaritas Pelarut [6].

Dari gambar 1 dapat dilihat ester merupakan senyawa agak polar sehingga diharapkan *phthalic acid ester* yang merupakan senyawa ester dapat larut dalam pelarut agak polar yaitu metanol dan hidrokarbon dan asam lemak dapat larut dalam pelarut non polar yaitu n-heksan.

Proses ekstraksi pelarut dimulai dengan mengambil minyak nyamplung sebanyak 480 gram yang kemudian dicampur dengan metanol teknis dan heksan teknis dengan perbandingan 1:1:1. Perbandingan 1:1:1 digunakan karena pada perbandingan ini fraksi heksan dan fraksi metanol dapat terpisah dan membentuk 2 lapisan dengan perbedaan warna yang jelas sedangkan apabila perbandingan tidak 1:1:1, maka tidak terjadi proses pemisahan tidak sempurna ditandai dengan hanya terbentuk satu lapisan saja. Kedua lapisan yang terbentuk dipisahkan menggunakan corong pemisah, dengan lapisan bawah berupa fraksi metanol 1, lapisan atas merupakan fraksi heksan. Kedua fraksi dikeringkan dari pelarutnya, dan didapat fraksi metanol sebanyak 394,2 gram, sedangkan fraksi heksan sebanyak 85,8 gram.

Kemudian fraksi metanol diekstraksi lagi dengan metanol 80% dan heksan teknis dengan perbandingan yang sama dengan sebelumnya. Tujuan penggunaan metanol: air dengan perbandingan 80%: 20% adalah untuk meningkatkan index polaritas dari pelarut yang pada awalnya 5,1 menjadi 5,88. Dengan naiknya polaritas ini diharapkan *phthalic acid ester* dapat larut pada fraksi metanol 80% dan semakin banyak senyawa-senyawa yang ingin dipisahkan seperti hidrokarbon dan asam lemak dapat larut pada fraksi heksan. Setelah dipisahkan dalam corong pemisah, kedua fraksi kembali dihilangkan solventnya. Didapat fraksi metanol kedua sebanyak 13,14 gram, dan fraksi heksan kedua sebanyak 381,06 gram. Fraksi heksan kemudian dicuci lagi menggunakan metanol teknis dengan perbandingan 1:1. Dari sini akan terbentuk dua lapisan akhir, dimana lapisan bawah merupakan lapisan residu minyak sebanyak 368,86 gram, sedangkan lapisan atas adalah fraksi metanol sebanyak 12,17 gram.

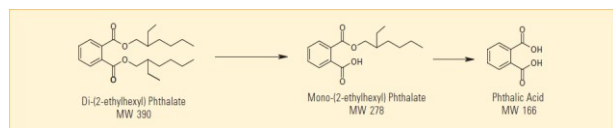
Untuk membuktikan kebenaran adanya senyawa *phthalic acid ester* maka dilakukan analisa secara kuantitatif dan kualitatif. Analisa secara kualitatif dilakukan menggunakan TLC plate. Hasil analisa TLC sebagai berikut:



Gambar. 2. Hasil Analisa TLC dari kiri ke kanan (*crude oil*, fraksi metanol cuci kedua, fraksi sisa heksan, dan fraksi metanol cuci ketiga)

Dari hasil analisa dapat diketahui bahwa pada awalnya *crude oil* mengandung *triglyceride*, *diglyceride*, *monoglyceride*, dan *free fatty acid*. Hal ini dibuktikan dengan adanya spot yang terpisah pada *TLC plate*. Setelah *crude oil* mengalami proses ekstraksi, senyawa-senyawa seperti asam lemak mengalami penurunan. Hal ini dapat dilihat pada fraksi metanol kedua yg jumlah spotnya semakin sedikit dibandingkan *crude oil*. Pada fraksi heksan hasil pencucian, terdapat spot-spot yang mirip dengan spot yang ada di *crude oil*. Hal ini menunjukkan senyawa-senyawa yang tidak diinginkan seperti asam lemak dan hidrokarbon larut pada fraksi heksan. Pada fraksi metanol hasil pencucian ketiga, spot yang didapat hampir mirip dengan fraksi metanol cuci kedua. Akan tetapi, spot yang terlihat lebih pekat. Analisa TLC ini hanya secara kualitatif. Untuk menentukan kandungan *phthalic acid ester* dalam minyak nyamplung maka dilakukan analisa secara kuantitatif. Analisa secara kuantitatif dilakukan menggunakan GC-MS. Dari analisa GC-MS, *phthalic acid ester* terdapat pada fraksi metanol kedua dan ketiga.

Menurut rujukan [4], ester ptalat akan mengalami *collision-induced dissociation (CID)*, dimana senyawa PAE akan terpecah menjadi senyawa baru. Snow meneliti DEHP, dimana alkanoatnya sama dengan salah satu gugus ester ptalat yang ada dalam minyak nyamplung. Dalam kasus DEHP, salah satu gugus alkanoat akan putus dari ester dan digantikan dengan atom H. Setelah itu, senyawa baru ini akan mengalami pemotongan lagi menjadi *phthalic acid*. Hasil analisa GC-MS juga menunjukkan bahwa fragmentasi ion yang utama pada DEHP adalah m/z 149, 167, dan 279, serupa dengan ester yang ada dalam minyak nyamplung. Fragmentasi utama yang serupa ini mengindikasikan adanya kesamaan dalam fragmentasi ester ptalat ini dengan DEHP. Di bawah ini merupakan proses CID pada DEHP:



Gambar. 3. Proses *collision-induced dissociation* pada DEHP [7]

Pada gambar 5, senyawa mono-(2-etilheksil) phthalate akan mengalami protonasi sehingga berat molekulnya menjadi 279. Senyawa ketiga pada gambar 5 juga akan mengalami protonasi sehingga memiliki berat molekul 167. Sedangkan menurut rujukan[4], m/z 149 adalah *phthalic acid* yang mengalami protonasi setelah kehilangan H_2O . PAE yang ditemukan dalam minyak nyamplung adalah 1,4 dietilheksil – 2-etilheksil ptalat, yang mana salah satu gugus esternya adalah 2-etilheksil, sehingga besar kemungkinan ester ptalat yang mengandung 2-

etilheksil akan mengalami fragmentasi yang sama dengan DEHP.

Kandungan *phthalic acid ester* pada fraksi metanol cuci kedua sebesar 60% dan pada fraksi metanol cuci ketiga sebesar 6%, sedangkan pada fraksi heksan tidak ditemui adanya senyawa tersebut. Dari hasil penimbangan diketahui massa fraksi metanol kedua sebesar 13,14 gr dan fraksi metanol ketiga sebesar 368,86 gr.

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah disimpulkan bahwa konsentrasi PAE dalam minyak nyamplung sebesar 1,79%, metode yang paling efektif untuk pemisahan senyawa PAE dari minyak nyamplung adalah proses ekstraksi pelarut bertingkat. Pelarut yang efektif untuk tahap awal pada proses ekstraksi pelarut adalah metanol sebagai pelarut polar dan n-heksan sebagai pelarut non polar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis W.E.T dan H.I mengucapkan terima kasih kepada Jurusan Teknik Kimia ITS terutama Laboratorium Teknologi Biokimia karena telah mendukung penuh penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Departemen Kehutanan Badan Penelitian dan Pengembangan Kehutanan, *Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.) Sumber Energi Biofuel yang Potensial*, Jakarta: Litbang Kehutanan(2008).
- [2] A.C. Dweck and T. Meadows, T., "Tamanu," *International Journal of Cosmetic Science*, No. 24 (2002) 1-8.
- [3] L. Snyder and J.J. Kirkland, *Introduction to Modern of Liquid Chromatography*. United States of America: John Wiley & Sons Inc(1979).
- [4] A. Jarosova, "Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain," *Czech J. Food Sci.*, Vol. 24(2006), 223–231.
- [5] S. Gunawan, W. E. Taifan, H. Ivander, "Isolation of Phthalic acid ester from *Calophyllum inophyllum Oil*," *International Conference on Natural Dyes*, (2013)
- [6] P. Sadek, *The HPLC Solvent Guide*, United States of America: Wiley of Interscience (2002).
- [7] T. Snow, A., Conaway, M. P., Bui, H., Fasano, and W.J., Manning, "The Distribution of Metabolites of Di-(2-ethylhexyl) Phthalate on a Whole Rat by Imaging MS Using a MALDI Ion Trap," *Thermo Scientific Application Note*: 413 (2011).