

TRIMYRISTIN ISOLATION FROM NUTMEG AND SYNTHESIS OF METHYLESTER USING HETEROGEN CATALYST

Isolasi Trimiristin dari Biji Pala dan Sintesis Metilester Menggunakan Katalis Heterogen

Immanuel B. D. Kapelle^{1,*}, Marsela S. Laratmase¹

¹Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences Pattimura University, Kampus Poka, Jl. Ir. M. Putuhena, Ambon 97134

*Email: berly_mollucas@yahoo.com

Received: October 2014 Published: January 2015

ABSTRACT

Trimyristin isolation from the nutmeg and synthesis of methylester using heterogen catalyst has been carried out in several stages, included isolation of nutmeg oil, trimyristin isolation and synthesis of methylester. The synthesis was started by isolation of nutmeg oil with steam distillation for 8 hours. It yields was 308 mL of nutmeg oil. The isolation trimyristin from nutmeg with maseration using chloroform yields trimirystin 17 g (11%), structure elusidation of these products was analyzed by FTIR and ¹H-NMR. The synthesis methylester using CaO catalyst and methanol yields 1,78 g (89,02%) of methyl myristate. Product purity was tested by GC and structure elusidation was analyzed by FTIR and MS.

Key word : *Isolation, trimirystin, methyl myrsistate*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang kaya akan hasil alamnya, salah satunya adalah dari jenis tumbuhan tropika yang mengandung minyak atsiri. Dari 70 jenis minyak atsiri yang selama ini diperdagangkan di pasar dunia, ternyata 40 jenis di antaranya diproduksi di Indonesia. Akan tetapi, hanya 14 jenis minyak atsiri produksi Indonesia yang mendapat legalitas sebagai komoditas ekspor ke mancanegara (Agusta, 2000). Permintaan minyak pala dunia lebih dari 250 ton per tahun dan Indonesia adalah pengekspor utama yakni lebih dari 200 ton per tahun. Berdasarkan data dari badan pusat statistika (BPS) tahun 2010, terlihat bahwa ekspor pala dari Indonesia mencapai volume hingga 65.832.942 kg. Ekspor ini menembus angka US\$ 11.539.810 sebagai nilai penjualan ekspor pala. Namun data BPS (2010) juga memperlihatkan bahwa pala yang diekspor masih dalam bentuk biji dengan batok (*nutmegin shell*), biji tanpa batok (*nutmeg, shelled*), dan fuli (*mace*). Ekspor terbesar adalah dalam bentuk biji

tanpa batok (*nutmeg, shelled*) sebesar 33.526.123 kg atau senilai US\$ 7.155.633. Padahal nilai jual biji pala dapat bertambah bila diekspor dalam bentuk produk yang sudah diolah seperti minyak atsiri pala.

Perkembangan perdagangan internasional pada bahan-bahan hasil flora (tumbuhan) termasuk minyak atsiri berkembang sangat cepat dengan nilai yang sangat besar (Apriantono 2007). Industri pengguna minyak atsiri terbesar adalah industri *flavor* dan *fragance* yang nilai perdagangan globalnya diperkirakan sebesar US\$ 18 milyar dan nilai impor Indonesia diperkirakan sebesar US\$ 400-500 juta (Gunawan 2009). Dengan semakin berkembangnya industri pengolahan makanan, minuman, obat-obatan, parfum, kosmetika, aroma terapi, dan lain-lain, kebutuhan minyak atsiri akan semakin besar, baik volume maupun jenisnya. Untuk itu, pala sebagai salah satu sumber minyak atsiri memiliki peluang untuk dapat dimanfaatkan sebagai penambah devisa negara.

Minyak pala merupakan salah satu komoditas ekspor yang cukup besar di Indonesia, serta memiliki keunggulan di pasaran dunia karena memiliki aroma yang khas dan rendamen minyak yang tinggi. Pala dikenal sebagai tanaman rempah yang memiliki nilai ekonomis dan multiguna karena setiap bagian tanaman dapat dimanfaatkan dalam berbagai industri. Biji, fuli dan minyak pala merupakan komoditas ekspor dan digunakan dalam industri makanan dan minuman. Sekitar 60 % kebutuhan pala dunia dipenuhi oleh Indonesia (Sunanto 1993), permintaan minyak pala dunia lebih dari 250 ton per tahun dan Indonesia adalah pengekspor utama yakni lebih dari 200 ton per tahun.

Minyak yang berasal dari biji, fuli dan daun banyak digunakan untuk industri obat-obatan, parfum dan kosmetik (Sastrohamidjojo 2004). Selain sebagai rempah-rempah, minyak pala yang dihasilkan digunakan sebagai bahan baku industri minuman, obat-obatan, dan kosmetik (Bustaman 2008). Minyak pala dibedakan menjadi 2, yaitu minyak lemak dan minyak atsiri. Minyak lemak berwarna jingga seperti mentega, diperoleh dari biji pala yang dipanaskan dan diberi tekanan hidraulik. Minyak ini banyak mengandung trimiristin yang tidak digunakan dalam makanan. Sementara minyak atsiri diperoleh dari distilasi uap, berupa cairan berwarna kuning pucat dengan aroma khas rempah-rempah. Produk lain yang mungkin dibuat dari biji pala adalah mentega pala yaitu trimiristin yang dapat digunakan untuk minyak goreng dan industri kosmetik.

Penggunaan minyak pala umumnya masih terbatas sebagai obat gosok, padahal kekhasan minyak pala sangat tergantung dari senyawa miristisin. Miristisin merupakan komponen yang mudah menguap dan memiliki bau khas pala serta mempunyai daya bunuh yang hebat terhadap larva serangga serta dapat meningkatkan aktivitas mental atau sebagai bahan psikoaktif atau psikotropika (Ivan *et al.* 2001). Miristisin merupakan senyawa psikoaktif utama pala, komponen utama dalam fraksi eter aromatik minyak atsiri fuli, toksisitas akutnya relatif rendah. Miristisin dapat bertindak sebagai reseptor agonis serotonin dan senyawa halusinogen (Barceloux 2008).

Dalam proses isolasi minyak pala dari biji pala dengan menggunakan metode destilasi uap

diperoleh hasil minyak dan residu berupa ampas atau limbah produksi yang tidak terpakai. Limbah produksi tersebut diketahui mengandung senyawa trimiristisin. Trimiristisin merupakan turunan senyawa ester atau biasa dikenal lemak miristisin, nama lain dari trimiristin adalah trimiristat gliserol atau tritetradekanoat gliserol. Lemak ini larut dalam pelarut alkohol, benzena, kloroform, dan dietil eter dan tidak larut dalam air.

Transesterifikasi merupakan proses kimiawi yang mempertukarkan kelompok alkoksi pada senyawa ester dengan alkohol (Fessenden, 1985). Proses transesterifikasi melibatkan pengeluaran gliserin dari minyak dan mereaksikan asam lemak bebasnya dengan alkohol menjadi alkohol ester. Yoeswono, dkk (2008) telah melakukan penelitian tentang transesterifikasi salah satu minyak nabati yaitu minyak kelapa sawit menggunakan pelarut metanol yang menghasilkan metil ester.

Transesterifikasi trimiristin menggunakan alkohol menghasilkan metil ester berupa asam miristat. Nama lain dari asam miristat adalah asam tetradekanoat, wujudnya berupa kristal berwarna putih agak berminyak, sangat larut dalam alkohol dan eter. Asam miristat pertama kali diisolasi oleh Playfair pada tahun 1841 dan sekaligus menemukan bahwa asam miristat merupakan komponen utama biji pala. Ditemukan pula bahwa asam miristat terdapat dalam semua spesies *myristica* tetapi dalam jumlah yang tidak begitu besar dibandingkan dengan pala. Meskipun asam miristat larut dalam alkohol dan eter, ia tidak larut dalam air. Sifat ini akan digunakan untuk mengkristalkan asam miristat dari hasil hidrolisa trimiristin. Kegunaan asam miristat adalah untuk sabun, kosmetik, parfum, dan ester sintesis untuk flavor dan aditif pada makanan (Prihanjani, 2006).

Proses esterifikasi dengan alkohol selama ini masih menggunakan katalis homogen (NaOH atau KOH). Namun proses pembuatan ester secara konvensional memiliki beberapa kelemahan, diantaranya terbentuknya produk samping berupa sabun, serta rumitnya pemisahan produk ester dengan katalis. Untuk mengatasi hal tersebut, maka dicoba dengan menggunakan katalis heterogen (padat), dalam penelitian ini digunakan katalis CaO dalam proses esterifikasi.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat destilasi air, alat-alat gelas *pyrex*, pemanas listrik, pengaduk magnet, neraca analitik, vakum evaporator Buchi, termometer, FTIR.

Bahan yang digunakan adalah Biji Pala, Kloroform (CCl₄) p.a.(E.Merck), Metanol (CH₃OH) p.a.(E.Merck), Katalis CaO, Natrium Sulfat Anhidrat (Na₂SO₄) p.a.(E.Merck), n-Heksana (C₅H₁₂) p.a.(E.Merck), Aquades.

Prosedur Kerja

Isolasi Minyak Pala dari Biji

Seperangkat alat penyulingan air dan uap disiapkan. Ketel penyulingan diisi air hingga batas saringan. Biji pala ditimbang sebanyak 12 kg lalu dimasukkan dan diletakkan di atas saringan. Setelah semua siap, ketel penyulingan ditutup, api di bawah tungku dinyalakan dan besarnya api dikontrol. Pada tahap selanjutnya air yang menguap akan membawa partikel-partikel minyak dalam biji pala dan keluar dalam bentuk uap yang kemudian dialirkan melalui pipa ke alat pendingin. Di dalam alat pendingin terjadi pengembunan dan uap air yang bercampur minyak akan mencair kembali. Selanjutnya dialirkan ke alat pemisah untuk memisahkan minyak atsiri dari air. Jika hasil pemisahan belum terpisah dengan baik maka dilakukan pemisahan ulang. Penyulingan dilakukan selama 5 jam. Minyak yang dihasilkan dikumpulkan, hasil samping yang berupa residu sisa biji pala dikumpulkan untuk dilakukan isolasi senyawa trimiristin.

Isolasi trimiristin

Sebanyak 150 g serbuk biji pala hasil destilasi dan 100 mL kloroform ditambahkan ke dalam labu alas bulat 250 mL, selanjutnya dilakukan proses isolasi dengan metode maserasi selama 8 jam, hasil kemudian disaring, filtrat hasil diuapkan pelarutnya menggunakan evaporator, kemudian dilanjutkan dengan proses rekristalisasi dengan menambahkan etanol 95% sebanyak 25 mL. Hasil disaring untuk kemudian dilakukan analisis struktur menggunakan spektrofotometer FTIR dan spektrofotometer ¹H-NMR.

Sintesis Metil Ester dengan Menggunakan Katalis CaO

Ke dalam labu alas bulat yang telah dilengkapi dengan penangas minyak, pengaduk magnet, termometer dan seperangkat alat reflux dimasukkan metanol 250 mL, 10 gr katalis CaO dan 20 g (0,03 mol) trimiristin. Campuran kemudian reflux pada suhu 62 °C selama 90 menit. Hasil refluks didinginkan, disaring, dimasukkan ke dalam corong pisah dan dicuci dengan aquades 300 mL. Ambil lapisan atasnya, tambahkan 25 mL n-heksana, diekstraksi dan diambil lapisan atas, cuci dengan aquades hingga pH-nya netral kemudian dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat, disaring, kemudian uapkan pelarut menggunakan evaporator. Ester-ester miristat yang diperoleh dilakukan analisis kemurnian menggunakan Kromatografi Gas dan analisis struktur menggunakan Spektrofotometer FTIR dan Spektrofotometer Massa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi minyak pala dari biji pala

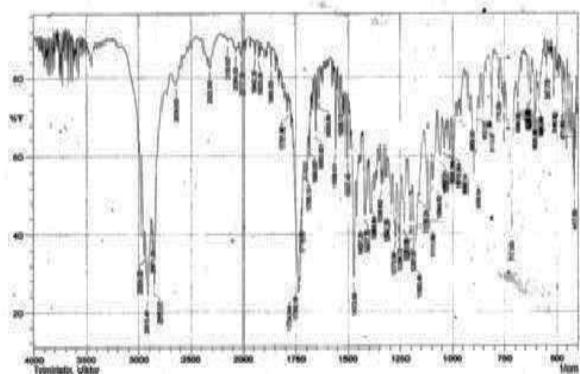
Hasil destilasi uap-air minyak pala dari 12 Kg biji pala diperoleh minyak pala sebanyak 308 mL berwarna kuning. Residu hasil penyulingan berupa ampas atau serbuk biji pala diambil dan kemudian dijemur sampai kering. Hasil samping serbuk biji pala ini yang nantinya digunakan selanjut untuk isolasi trimiristin.

Isolasi trimiristin

Isolasi trimiristin dari 150 g biji pala hasil destilasi uap-air melalui metode maserasi dengan menggunakan pelarut kloroform. Trimiristin yang diperoleh berupa padatan berwarna putih agak kekuningan sebanyak 17 g (11%). Identifikasi struktur trimiristin menggunakan spektrofotometer FT-IR diperlihatkan pada tabel 1 dan data spektrum FT-IR dapat dilihat pada gambar 1.

Tabel 1. Data spektrum IR Trimiristin

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Keterangan
1730,18 – 1734,04	C=O
1180,46 – 1273,04	C-O (ester)
1386,84 – 1457,25	-CH ₃ (bending)
1472,68	-CH ₂ - (bending)
2848,91 – 2954,07	-C-H (Alifatik)

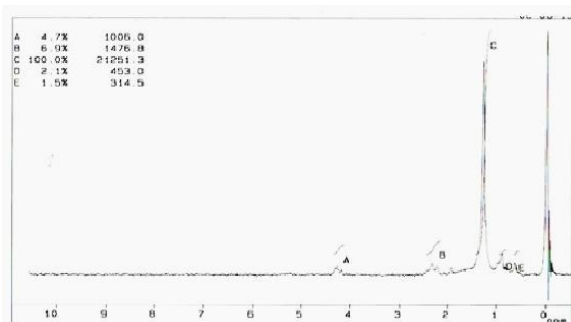


Gambar 1. Spektrum IR trimiristin

Identifikasi struktur trimiristin menggunakan Spektrofotometer ¹H-NMR diperlihatkan pada tabel 2 dan data pergeseran ¹H-NMR dapat dilihat pada Gambar 2.

Tabel 2. Data spektrum ¹H-NMR

Pergeseran kimia δ (ppm)	Signal	Keterangan
4,2	Multiplet, 3H	-CH ₂ -C=O
2,3	Multiplet, 9H	-CH ₃
1,4	Multiplet, 66H	-CH ₂ -
0,9	Doublet, 4H	-CH ₂ -O

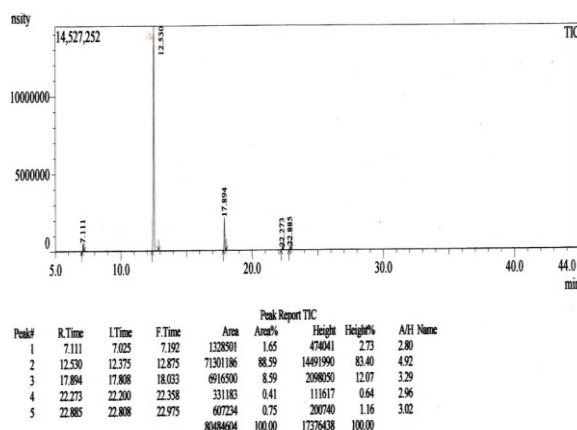


Gambar 2. Spektrum ¹H-NMR Trimiristin

Spektrum ¹H-NMR ini membuktikan bahwa senyawa ini adalah trimiristin. Trimiristin selanjutnya digunakan untuk pada tahap selanjutnya yaitu transesterifikasi menggunakan metanol dan katalis CaO.

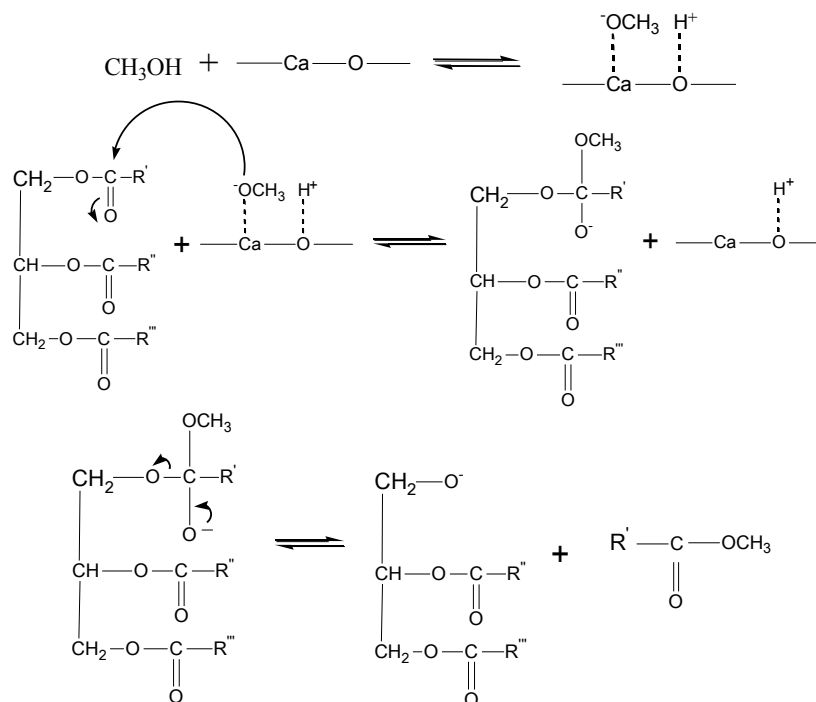
Sintesis metil ester dengan menggunakan katalis CaO

Sintesis metil meristat dengan menggunakan pelarut metanol dan katalis CaO pada suhu 62°C diperoleh Kristal putih yang diuji kemurnian menggunakan GC (Gambar 3) diperoleh rendamen 1,78 g (89,02%) dengan kemurnian 83,40 %. Mekanisme reaksi transesterifikasi dapat diperkirakan seperti pada Gambar 4.



Gambar 3. Kromatogram GC Metil Meristat

Reaksi ini akan berlangsung terus menerus sampai terbentuk metil meristat dan gliserol sebagai hasil samping. Proses transesterifikasi dilakukan dengan cara direfluks suhu mendekati suhu titik didih metanol yaitu 60-65 °C selama 50 menit. Hasil yang diperoleh berupa 2 lapisan yaitu metil meristat pada lapisan atas dan gliserol pada lapisan bawah. Kedua lapisan tersebut kemudian dipisahkan dari padatan katalis CaO yang digunakan. Katalis CaO ini bersifat heterogen dalam hal ini berbentuk padatan, sehingga katalis ini sangat mudah dipisahkan dari hasil yang terbentuk. Untuk lebih mempermudah pemisahan maka metil meristat hasil esterifikasi selanjutnya di ekstrak dengan menggunakan 25 mL n-heksan. Lapisan organik dipisahkan, dicuci sampai pH netral, dikeringkan dengan Na₂SO₄ dan dievaporasi untuk menghilangkan pelarut.

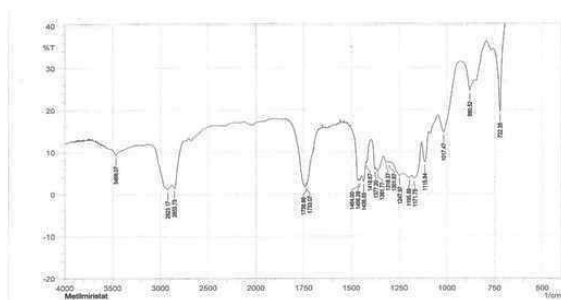


Gambar 4. Mekanisme reaksi transesterifikasi

Identifikasi struktur metil miristat menggunakan spektrofotometer FT-IR (gambar 5) dan data disajikan pada Tabel 3. berikut.

Tabel 3. Data spektrum IR metil miristat

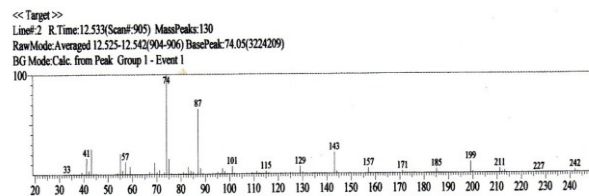
Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Keterangan
1733,07 – 1738,86	C=O
1171,78 – 1247,97	C-O (ester)
1361,77 – 1377,20	-CH ₃ (bending)
1464,00	-CH ₂ - (bending)
2853,73 – 2923,17	-C-H (Alifatik)



Gambar 5. Spektrum IR Metil Miristats

Spektrum massa (m/z) metil miristat : 41, 57, 74 (puncak dasar), 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 211, 242 (gambar 6). Spektrum massa ini membuktikan bahwa

senyawa dengan berat molekul 242 adalah senyawa metil miristat.



Gambar 6. Spektrum MS Metil Miristat

KESIMPULAN

1. Trimiristin dapat diisolasi dari biji pala hasil samping destilasi uap-air biji pala, dan diperoleh Trimisistin dengan rendamen 11%.
2. Senyawa metil ester dapat disintesis dengan menggunakan katalis heterogen CaO dan diperoleh rendamen 1,78 g (89,02%) dengan kemurnian 83,40 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Universitas Pattimura yang telah membiayai Pelaksanaan Program Penelitian Dosen Pemula Tahun 2011.

DAFTAR PUSTAKA

- Agusta A. 2002. Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia. ITB, Bandung.
- Apriantono A. 2007. Seminar nasional dan pameran perkembangan teknologi tanaman obat dan aromatik, Bogor.
- Bustaman S., 2008, Prospek Pengembangan Minyak Pala Banda Sebagai Komoditas Ekspor Maluku, Balai Pengkajian dan Pengembangan Teknologi Pertanian, Jakarta.
- Barceloux DG. 2008. Medical Toxicology of Natural Substances: Foods, Fungi, Medicinal Herbs, Toxic Plants, and Venomous Animals. New York: J Wiley.
- Badan Pusat Statistik. Nilai ekspor impor tahun 2008, 2009 dan 2010. <http://www.bps.go.id>.
- Fessenden R. J. D dan Fessenden J. S., 1992, Kimia Organik, diterjemahkan oleh A. H. Pudjaatmaka, Jilid I, Edisi Ketiga, Penerbit Erlangga.
- Gunawan W. 2009. Kualitas dan nilai minyak atsiri implikasi pada pengembangan turunannya. Makalah dalam Seminar Nasional Kimia Bervisi SETS (Science, Environment, Technology, Society) Kontribusi Bagi Kemajuan Pendidikan dan Industri, Semarang.
- Ivan Frans, M. D. J. J. Friedman, M.D., F.A.C.P. 2001. New York State Journal of Medicine, Vol. 1, <http://www.acs.org>.
- Prihanjani Megasari. 2006. Sintesis Ester Glukosa Miristat melalui Interesterifikasi antara Etil Miristat dan Glukosa Pentaasetat, Skripsi Sarjana, Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor : Bogor.
- Sastrohamidjojo, H., 2004. Kimia Minyak Atsiri, UGM Press, Yogyakarta.
- Sunanto, H. 1993 Budidaya Pala Komoditas Ekspor, Sistem informasi manajemen pembangunan di pedesaan, Yogyakarta.
- Yoeswono, Triyono and Tahir, I. 2008. Kinetika Transesterifikasi Minyak Sawit dengan Metanol Menggunakan Katalis Kalium Hidroksida, Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indo. *J. Chem.*, 2008, 8 (2), 219 – 225.