

Degradasi Karet Alam Menggunakan Katalis CoCl_2 dengan Variasi Waktu Reaksi

¹Ivan Fadhillah, ²Said Zul Amraini ³Bahrudin

¹Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia

³Dosen Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR. Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

Ivan.fadhillah7723@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Liquid Natural Rubber (LNR) is a product of natural rubber latex depolymerization process whose molecular weight specifications are influenced by several factors. Two of them are CoCl_2 catalyst content and depolymerization reaction time. This study aims to synthesize Liquid Natural Rubber (LNR) from Latex Natural Rubber and determine the effect of variations in the addition of CoCl_2 catalyst levels and reaction time to the molecular weight of the resulting LNR. The first treatment in this study had several stages, namely the preparation of raw materials including dilution of natural rubber latex resulting from cutting of rubber trees into natural rubber latex with dry rubber content (DRC) 20%. After that, the process of depolymerization was continued with the help of a CoCl_2 catalyst which varied the levels of CoCl_2 1 phr, reaction times 7, 8 and 9 hours, stirring speed of 250 rpm and stirring temperature of 70 °C. The final stage of LNR purification was using methanol, toluene and oven at a temperature of 70°C. The LNR products obtained are liquid and semi-gel. The formed LNR has functional groups and structures that conform to the LNR formation specifications. While the Mn LNR molecular weight value with a variation of ,reaction time, did not experience a significant difference for each additional reaction time.

Keywords : *liquid natural rubber, gel permeation chromatography, cobalt dichlorite, depolymerization and dried rubber crumb.*

1. Pendahuluan

Produsen karet utama dunia didominasi negara Thailand, Indonesia dan Malaysia, dengan kontribusi masing-masing sebesar 52,6, 40,9, dan 6,5% dari total produksi karet dunia, sehingga negara Indonesia termasuk kedalam produsen karet terbesar ke dua. Perkembangan ketersediaan permintaan karet dalam negeri sangatlah fluktuatif dan cenderung meningkat dengan rata-rata pertumbuhan sebesar 29,62% per tahun. Peningkatan ketersediaan permintaan karet alam dalam negeri dipengaruhi karena mobilitas manusia dan barang yang memerlukan

komponen dari karet seperti ban kendaraan, *conveyor belt*, sabuk transmisi, *dock fender*, sepatu dan sandal karet dan lain sebagainya (Ella, 2013).

Modifikasi karet alam adalah suatu teknik ataupun proses untuk merekayasa struktur molekul karet alam sehingga dihasilkan suatu material baru, turunan karet alam, yang memiliki karakteristik berbeda dengan karakteristik dari karet alam semula. Dengan adanya modifikasi kimia, kelemahan karet alam dapat diatasi dengan modifikasi struktur karet alam. Modifikasi struktur molekul karet alam terbagi menjadi dua, yaitu secara fisika dan secara kimia. Modifikasi secara kimia

pada karet alam dilakukan dengan mereaksikan bahan kimia tertentu sehingga dapat mengubah struktur molekul keret alam, seperti epoksidasi, hidrogenasi, degradasi kimia, klorinasi (*grafting/pencangkakan*), dan siklisasi karet alam. Salah satu produk dari modifikasi karet alam secara kimia adalah *Liquid Natural Rubber* (LNR) (Cifriadi dkk, 2011).

Karet cair (*liquid natural rubber*) merupakan hasil depolimerisasi secara kimia dengan reaksi tertentu yang salah satunya adalah reaksi redoks dan menghasilkan karet dengan bobot molekul rendah atau dibawah 50.000 g/mol. Semakin rendah bobot molekul yang dihasilkan akan menyebabkan karet menjadi semakin rendah viskositasnya. Karet dengan rantai molekul pendek atau viskositas rendah relatif lebih mudah terpenetrasi ke dalam pori-pori permukaan, sehingga daya rekatnya relatif lebih kuat dan dapat digunakan untuk membuat produk, seperti lem, cat, pernis, dan tinta cetak. Selain itu karena bentuknya cair maka karet cair dapat digunakan untuk membuat produk yang bentuknya rumit (Elly, 2006).

Produk LNR saat ini sedang dikembangkan oleh para ilmuwan ataupun peneliti-peneliti yang ada diseluruh dunia untuk mencapai spesifikasi produk LNR yang sesuai dengan keinginan ataupun kebutuhan. Pada tahun 2015, Ibrahim dkk yang merupakan tim peneliti dari Malaysia, mereka melakukan penelitian tentang depolimerisasi lateks karet alam menggunakan H_2O_2 dan $NaNO_2$ dengan bantuan katalis $CoCl_2$ dan $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Produk LNR yang didapatkan memiliki spesifikasi berat molekul Mn paling rendah yaitu 5870 g/mol.

Pada tahun 2017, Thongseenuch dkk merupakan tim peneliti dari Malaysia yang melakukan uji keefektifitas LNR yang dihasilkan dari proses depolimerisasi lateks karet alam yang menggunakan *phenyl hydrazine*. Produk LNR yang didapatkan memiliki spesifikasi berat molekul Mn terendah yaitu 6660 g/mol.

Pada tahun 2016, Ibrahim dkk yang merupakan tim peneliti dari Malaysia melakukan penelitian kembali tentang depolimerisasi lateks karet alam menggunakan sinar UV dengan bantuan katalis TiO_2 . Produk LNR yang didapatkan memiliki spesifikasi berat molekul Mn paling rendah yaitu 7300 g/mol.

Penelitian tentang modifikasi NR saat ini masih terus dikembangkan dengan berbagai metode dan bahan yang digunakan seperti yang telah dilakukan oleh para peneliti tersebut. Oleh karena itu, dilakukanlah penelitian tentang NR menjadi LNR menggunakan metode depolimerasi dengan bantuan katalis $CoCl_2$, sebagai batasannya yaitu variasi kadar $CoCl_2$ dan variasi waktu proses reaksi. Hal tersebut bertujuan untuk melihat pengaruh dan peningkatan spesifikasi berat molekul Mn LNR yang didapatkan.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan ketika melaksanakan penelitian ini yaitu lateks karet alam dengan kadar karet 30,4%, natrium nitrit, hidrogen peroksida 50%, $CoCl_2$, toluene, metanol, NaOH (10% v/v) dan surfaktan emal.

2.2 Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian yang dilaksanakan terdiri dari beberapa tahap, diantaranya;

2.2.1 Preparasi Lateks

Lateks karet alam mentah hasil kebun karet dipreparasi dengan ditambahkan larutan NaOH 10% v/v sebanyak 70 ml untuk tiap liter lateks karet alam. Lateks yang digunakan untuk proses depolimerisasi merupakan hasil pengenceran lateks kebun dengan nilai kadar karet kering (KKK) sebesar 20%. Sebelum diencerkan, lateks karet alam diukur terlebih dahulu kadar karet kering (KKK).

2.2.2 Depolimerisasi Lateks Karet Alam

Lateks hasil pengenceran disiapkan sebanyak 250 ml dan dimasukkan ke dalam reaktor *batch*, setelah itu ditambahkan surfaktan emal dengan dosis 1 bsk. Sampel campuran dipanaskan dengan *water bath* hingga temperaturnya menjadi 70°C dan diaduk menggunakan mekanik stirrer dengan kecepatan 250 rpm. Kemudian ditambahkan 2,2 g sodium nitrit NaNO₂ (Mr = 68,99 g/mol), 1,3 g hidrogen peroksida H₂O₂ (Mr = 34,01 g/mol) dan CoCl₂ 1 BSK ditambahkan ke dalam larutan campuran lateks karet dan diaduk dengan variasi waktu pengadukan selama 7, 8 dan 9 jam. Setelah itu, LNR diencerkan serta dimurnikan dengan menggunakan 10 ml toluene 90% dan digumpalkan menggunakan 100 ml metanol 98%. Terakhir dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 60°C hingga beratnya konstan.

2.3 Analisis

Analisis yang dilaksanakan pada penelitian ini diantaranya;

2.3.1 Pengukuran Berat Molekul

Berat molekul LNR dan lateks alam dapat diukur dengan menggunakan alat *Gel Permeation Chromatography* (GPC) dengan pelarut *tetrahydrofuran*. Berat molekul akan diukur dan disajikan dalam bentuk kurva standar berat molekul (Ibrahim *et al*, 2016).

2.3.2 Qualitative Spectroscopy

Sampel LNR dan lateks alam sebanyak 10 mg dicampur dengan 90 mg KOH diaduk sampai homogen. Diambil sedikit sampel tersebut kemudian diletakkan sampel LNR kedalam tempat sampel yang tersedia berupa kuvet pada alat FTIR merek PerkinElmer dengan Spectrum Version 10.03.07. Alat dihidupkan dan selanjutnya diarahkan kesinar inframerah dan dideteksi panjang gelombang dan hasilnya direkam.

3. Hasil dan Pembahasan

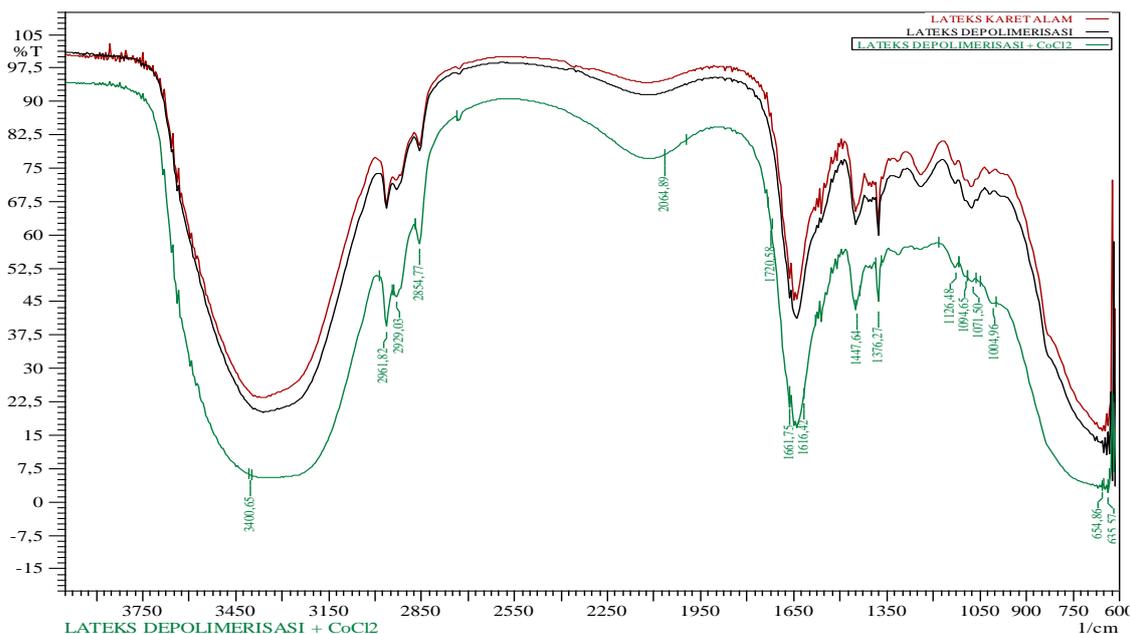
3.1 Sintesis *Liquid Natural Rubber* (LNR)

LNR yang diperoleh dari hasil proses depolimerisasi lateks karet alam akan diidentifikasi gugus fungsional yang terbentuk. Hasil analisis sampel yang menggunakan FTIR ditunjukkan pada gambar 3.1 dengan keterangan *peak* pada grafik *spektrum* yang terdapat pada tabel 3.1. Pada peak 3400 dan 1089 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus hidroksil yang semakin bertambah dan pada peak 1716 cm⁻¹ menunjukkan gugus karbonil semakin berkurang ketika ditambahkan katalis CoCl₂. Proses depolimerisasi ditandai dengan terbentuknya gugus hidroksil pada rantai LNR dan menyebabkan terjadinya pemutusan rantai LNR (Ibrahim dkk, 2015). Peak 1664, 834 dan 1440 cm⁻¹ menunjukkan adanya getaran yang dihasilkan pada gugus C=C, =CH dan C-C (Ibrahim dkk, 2015). Hasil yang didapatkan menandakan terjadinya penurunan jumlah ikatan rangkap dengan seiring penambahan CoCl₂, hal tersebut menandakan terjadinya pemutusan ikatan C=C menjadi C-C.

Tabel 4.1 memaparkan intensitas dari perubahan *peaks* IR pada NR dan LNR hasil depolimerisasi dengan dan tanpa CoCl₂. Puncak yang terbentuk pada panjang gelombang 1664 dan 1440 cm⁻¹ menandakan adanya ikatan C=C dan C-C yang mengalami perubahan setelah proses degradasi terjadi.

Tabel 3.1 Luas puncak spektrum IR untuk NR dan LNRs tanpa atau menggunakan katalis CoCl₂

Peaks (cm ⁻¹)	Peaks Assignment	Luas Puncak		
		NR	Depolimerisasi + CoCl ₂	
			0 bsk	1 bsk
3400	C-OH stretching	0,2433	0,0594	0,594
1720	Carbonyl	0,864	0,796	0,6213
1664	C=C stretching	0,5079	0,455	0,2215
1440	CH ₂ bending	0,6519	0,623	0,594



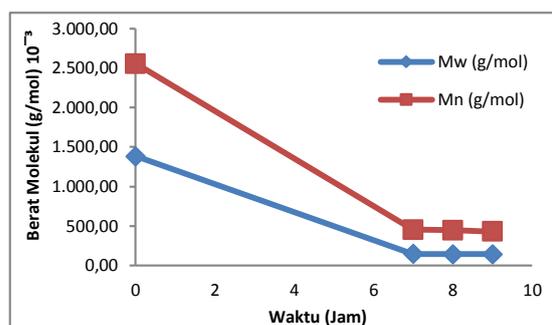
Gambar 3.1 Grafik Hasil Analisis FTIR pada Sampel LNR dengan Variasi Menggunakan Katalis dan Tanpa Katalis

4.2 Pengaruh Waktu Reaksi dan Kadar CoCl_2 terhadap Berat Molekul LNR

Hasil analisis GPC menampilkan data nilai berat rata-rata molekul jumlah Mn dan berat molekul rata-rata berat Mw yang dihubungkan dengan variasi waktu reaksi dapat dilihat pada gambar 3.3 dan tabel 3.3. Nilai Mn dan Mw sampel lateks karet alam yang digunakan sebesar 1.384.648 g/mol dan 2.555.457 g/mol. Nilai Mn dan Mw LNR hasil depolimerisasi dengan waktu reaksi 7 jam sebesar 148.318 g/mol dan 451.997 g/mol. Nilai Mn dan Mw LNR hasil depolimerisasi dengan waktu reaksi 8 jam sebesar 144.225 g/mol dan 446.225 g/mol. Adapun nilai Mn dan Mw LNR hasil depolimerisasi dengan waktu reaksi 9 jam sebesar 143.747 g/mol dan 429.738 g/mol. Dari data tersebut dapat dilihat bahwa besar kecilnya nilai Mn dan Mw tidak terlalu berpengaruh terhadap waktu reaksi yang berlangsung, dikarenakan perbedaan nilai Mn dan Mw setiap jam nya tidak terlalu signifikan. Adapun nilai berat molekul Mn dan Mw berada pada kondisi optimum adalah setelah 9 jam waktu reaksi.

Tabel 4.2 Hasil Analisis GPC terhadap LNR dengan Variasi Waktu Reaksi

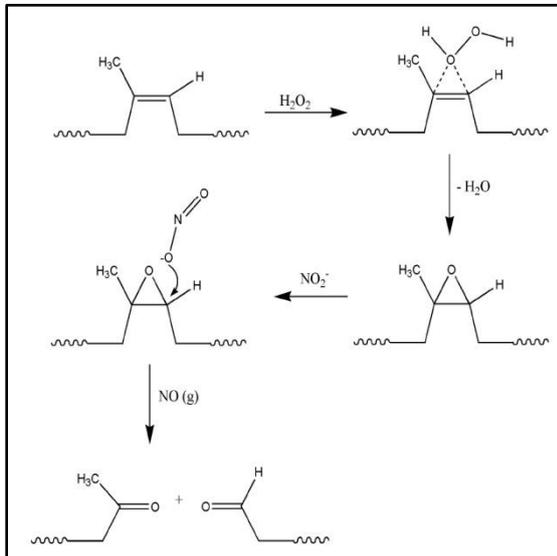
Waktu Reaksi (Jam)	Mn × 1000 (g/mol)	Mw × 1000 (g/mol)	(P)
Lateks Karet Alam	1.384,638	2.555,457	1,846
7	148.318	451.997	3,095
8	144.225	446.225	3,047
9	143,747	429,738	2,990



Gambar 4.2 Grafik Hubungan Berat Molekul Mn dan Mw terhadap Variasi Waktu Reaksi

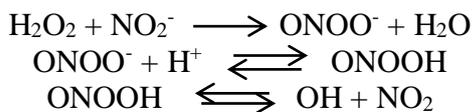
Degradasi lateks karet alam bertujuan untuk menghasilkan lateks yang berbobot molekul lebih rendah dari 50.000 g/mol atau dibawah 10.000. Degradasi polimer merupakan suatu proses merekayasa struktur polimer melalui

pemutusan ikatan rantai struktur kimia dari suatu polimer, sehingga bobot molekul yang dihasilkan menjadi rendah dan menghasilkan polimer dengan rantai pendek dari rantai polimer awal (Starodubsteva dkk, 1999).



Gambar 4.2 Mekanisme Degradasi Rantai NR dalam Media Basa (Ibrahim dkk, 2015).

Beberapa ilmuwan menyatakan bahwa hydrogen peroksida dan sodium nitrat akan bereaksi membentuk *peroxynitrite acid* (Anbar dkk, 1954). *Peroxynitrite acid* dengan nilai pKa 6,8 akan didekomposisi oleh *hemolytic fission* untuk menghasilkan radikal hidroksil dan nitrogen dioksida (Lehnig, 1999).



Mekanisme yang terjadi pada penelitian ini menggunakan sampel lateks yang memiliki pH rendah ($\text{pH} > 7$). Produk akhir akan menghasilkan rantai yang pendek dengan tidak merubah struktur molekul dari bahan dasarnya. Berat molekul dari LNR yang didapatkan merupakan salah satu indikator berhasil atau gagalnya proses depolimerisasi. Salah satu cara untuk menguji berat molekul LNR yaitu menggunakan alat GPC (*Gel Permeation Chromatography*). Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka

didapatkan data berat molekul sampel lateks NR dan berat molekul produk LNR dengan variasi waktu reaksi yang terdapat pada tabel 4.2.

5. Kesimpulan

Proses depolimerisasi lateks alam dan dibantu dengan katalis CoCl_2 berhasil dilakukan dengan ditandai terbentuknya gugus hidroksil yang semakin bertambah dan ikatan rangkap yang semakin berkurang pada peak 3400, 1720, 1664 dan 1440 cm^{-1} . Berat molekul LNR yang didapatkan dari proses depolimerisasi dengan waktu reaksi 7, 8 dan 9 mengalami penurunan akan tetapi, berat molekul yang dihasilkan tidak mengalami perbedaan yang signifikan seiring penambahan waktu.

Daftar Pustaka

- Anbar, M. and Taube, H., 1954. Interaction of nitrous acid with hydrogen peroxide and with water. *Journal of the American Chemical Society*, 76(24), pp.6243-6247.
- Cifriadi, A., Budiarto, E. and Alfa, A.A., 2011. Karakterisasi Karet Siklo Berbasis Lateks Karet Alam Berbobot Molekul Rendah. *Jurnal Penelitian Karet*, 29(1), pp.35-48.
- Ella H.H. 2013. *Prospek dan Peluang Karet 2013*. Litbang Detpan. Jakarta.
- Elly, N., 2006. Pengaruh pengembangan partikel karet terhadap depolimerasi lateks dengan reaksi reduksi oksidasi. *Skripsi. Bogor: Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor*.

- Ibrahim, S., Othman, H. and Ismail, H., 2016. Degradation Of Natural Rubber Latex. *Jurnal Rubber*. Vol. 6.
- Lehnig, M., 1999. Radical mechanisms of the decomposition of peroxyxynitrite and the peroxyxynitrite-CO₂ adduct and of reactions with l-tyrosine and related compounds as studied by ¹⁵N chemically induced dynamic nuclear polarization. *Archives of biochemistry and biophysics*, 368(2), pp.303-318.
- Starodubtseva, M.N., Cherenkevich, S.N. and Semenkova, G.N., 1999. Investigation of the interaction of sodium nitrite with hydrogen peroxide in aqueous solutions by the chemiluminescence method. *Journal of Applied Spectroscopy*, 66(3), pp.473-476.
- Thongseenuch, S.A., Taweepreda, W.I. and Uchiva, K.R.S., 2017. Effect of Low Molecular Weight Natural Rubber on Mixing and Vulcanized Properties of Low Energy Processing Natural Rubber (Kesan Berat Molekul Rendah Getah Asli ke atas Pencampuran dan Sifat Tervulkan Pemprosesan Tenaga Rendah Getah Asli). *Sains Malaysiana*, 46(9), pp.1379-1384.