

ISOLASI METIL SINAMAT DARI MINYAK ATSIRI LAJA GOWAH (*Alpinia malaccensis* (Burm.f.))

ISOLATION OF METHYL CINNAMATE FROM *Alpinia malaccensis* (Burm.f.)'s ESSENTIAL OIL

Arief Riyanto, Retno Yunilawati, dan Chicha Nuraeni

Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian
Jl. Balai Kimia No.1 Pekayon, Pasar Rebo, Jakarta Timur

E-mail : peranthus@yahoo.com

Received 19 September 2012; revised 28 September 2012; accepted 2 Oktober 2012

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian isolasi metil sinamat dari minyak laja gowah (*Alpinia malaccensis* (Burm.f.)) dengan metode distilasi menggunakan alat *spinning band distillation column*. Metil sinamat merupakan senyawa ester dari asam sinamat, dengan rumus molekul $C_{10}H_{10}O_2$. Distilasi dilakukan secara *batch* pada kondisi tekanan vakum dengan variabel volume distilat dan suhu fraksi distilat. Distilasi *batch* minyak laja gowah menghasilkan fraksi ringan 25%, fraksi metil sinamat 75%, dan residu 5%. Pada tekanan operasi 40 torr, fraksi metil sinamat dengan kemurnian 98% lebih mudah dihasilkan ketika suhu kolom bagian atas mencapai 115°C.

Kata kunci : Metil sinamat, Minyak laja gowah, *Spinning band distillation column*

ABSTRACT

In this research has been studied the isolation of methyl cinnamate from laja gowah oil (*Alpinia malaccensis* (Burm.f.)) using distillation methode by a spinning band distillation column. Methyl cinnamate is ester from cinnamic acid with molecular formula $C_{10}H_{10}O_2$. Distillation has been done in batch system under vacuum with the variables of volume of distillate and temperature of distillate fraction. Distillation batch of laja gowah oil produces 25% of light fractions, 75% of methyl cinnamate fraction, and 5% of residue. At the operating pressure of 40 torr, the fraction of methyl cinnamate with a purity more than 98% was easily obtained at 115°C of above column.

Key words : Methyl Cinnamate, *Alpinia malaccensis* (Burm.f.), *Spinning band distillation column*

PENDAHULUAN

Metil sinamat merupakan senyawa ester dari asam sinamat dengan rumus molekul $C_{10}H_{10}O_2$. Berat molekul 162,185 g/gmol, dengan berat jenis 1,092 g/cm³. Titik didih 261°C sampai 262°C, dan titik leleh 34°C sampai 38°C. Metil sinamat dapat larut dalam alkohol dan tidak larut dalam air. Metil sinamat dapat disintesa dari senyawa asam sinamat melalui proses esterifikasi dengan senyawa metanol. Suryana *et al.* (2008) mensintesa sinamaldehyd menjadi metil ester melalui oksidasi dilanjutkan dengan esterifikasi. Metil sinamat juga dapat diperoleh dari proses biologis tumbuhan tertentu. Salah satu tumbuhan yang mengandung metil sinamat adalah dari genus *Alpinia*, misalnya *Alpinia galanga*, *Alpinia malaccensis*, dan *Alpinia rafflesia*.

Minyak laja gowah merupakan hasil ekstraksi bagian tanaman *Alpinia malaccensis* atau lebih dikenal dengan nama laja gowah atau lengkuas hutan/liar. Taksonomi tanaman menggolongkan tanaman ini dalam famili jahe-jahean (*Zingiberaceae*). Tanaman ini berkerabat dekat dengan lengkuas (bumbu) dan lengkuas merah. *Alpinia malaccensis* memiliki sinonim *Galanga malaccensis* dan *Catimbium malaccensis*. Beberapa daerah mempunyai sebutan yang berbeda pada tanaman ini antara lain bunglai laki-laki (Melayu), saya (Aceh), sesuk atau susuk (Lampung), laja gowah (Sunda), laawase wakan (Seram), lawasa malaka, duhu (Maluku).

Masyarakat di daerah Jawa dan Maluku memanfaatkan tanaman ini sebagai obat dan bumbu. Rimpangnya digunakan sebagai obat bisul dan luka. Di Ambon, digunakan untuk memelihara tenggorokan agar suara tetap bagus, selain itu juga sering digunakan sebagai obat sakit perut dan obat kuat. Buah tanaman dapat dimakan, dan digunakan sebagai bumbu masak atau dikeringkan sebagai teh. Selain itu digunakan untuk mencegah muntah. Kulit buah dimanfaatkan untuk mewangi rambut dan cucian.

Perdagangan minyak atsiri khususnya minyak laja gowah masih sedikit dilakukan karena daya serap pasar yang masih rendah, terutama permintaan bahan tersebut di perdagangan internasional masih sedikit. Harga minyak laja gowah di tingkat pengumpul berkisar antara 250-400 ribu rupiah. Minyak laja ini potensial sebagai bahan baku untuk mendapatkan metil sinamat. Dari pengamatan di berbagai *website* perusahaan perdagangan minyak atsiri, metil sinamat hasil isolasi dari minyak laja gowah dikenal dengan *natural methyl cinnamate* dengan harga di kisaran satu setengah juta rupiah per kilogram.

Minyak laja gowah dihasilkan dari proses ekstraksi bagian tanaman baik daun, batang maupun rimpangnya. Muchtaridi *et al.* (2004) dalam penelitiannya menemukan bahwa rendemen minyak atsiri pada rimpang basah 0,25% (v/b), rimpang semi kering 0,42% (v/b) dan rimpang kering 1,33% (v/b). Penelitian lain menyatakan rendemen minyak atsiri pada batang 0,7% (v/b), daun 0,25% (v/b), dan rimpang 1,22% (v/b) dengan metode ekstraksi distilasi uap (Muchtaridi *et al.* 2008).

Senyawa yang terdapat pada minyak laja gowah dapat digolongkan pada beberapa jenis senyawa yaitu golongan hidrokarbon, alkohol, ketone, ester, eter, asam lemak, aromatik, dan karboksilat. Dari 8 golongan senyawa tersebut yang terbanyak adalah dari golongan senyawa ester (batang dan rimpang) serta hidrokarbon (daun).

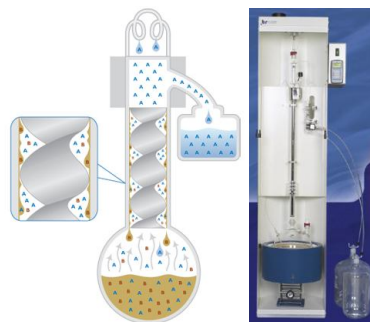
BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain minyak laja gowah (*Alpinia malaccensis*) yang berasal dari PT. Sumber Multi Atsiri - Cianjur, etanol 96% sebagai pelarut dan pencuci, metanol p.a sebagai pelarut pada analisa Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS), es batu sebagai pendingin pada sistem vakum.

Peralatan yang digunakan antara lain *spinning band distillation column* tipe 9400 B/R

Instrument (Lab. Riset Kimia – Balai Besar Kimia dan Kemasan) yang dilengkapi dengan unit pendingin (*chiller*) dan unit vakum seperti pada Gambar 1, GC/MS Agilent 6890 Series, *waterbath* Memmert dan peralatan gelas.



Gambar 1. *Spinning band distillation column*

Metode

Distilasi dilakukan secara *batch* pada kondisi tekanan vakum. Parameter pengukuran meliputi laju pemanasan awal (40%), temperatur *band* mulai berputar (27°C), laju pemanasan setiap fraksi distilat (70% dan 80%), refluks (6), volume umpan, minyak laja gowah (3000 mL), tekanan sistem (40 torr), temperatur pendingin (15°C sampai 30°C). Sedangkan yang menjadi variabel adalah volume distilat dan suhu fraksi distilat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spinning band distillation adalah teknik pemisahan (distilasi) suatu komponen dari campuran dengan menggunakan pita berpilin (seperti skrup) untuk menciptakan jumlah *plate* teoritis yang tinggi. Umumnya pita berpilin terbuat dari teflon atau logam.

Beberapa keuntungan penggunaan *spinning distillation* dibandingkan dengan kolom distilasi lain yaitu efisiensi yang tinggi dan bahan yang tertinggal rendah. *Spinning band* memberikan efisiensi paling tinggi pada tinggi kolom yang sama, sehingga memberikan derajat kemurnian distilat yang paling baik. Kehilangan bahan yang nilainya tinggi dalam kolom pada akhir distilasi bisa diminimalisir, sehingga pembersihan kolom antar proses distilasi-pun juga diminimalisir.

Selain itu, kolom pada *spinning band distillation* mempunyai ruang bebas yang besar sehingga penurunan tekanan sepanjang kolom kecil. Hal ini sangat berguna pada pemisahan komponen yang sangat sensitif terhadap panas.

Analisa bahan baku

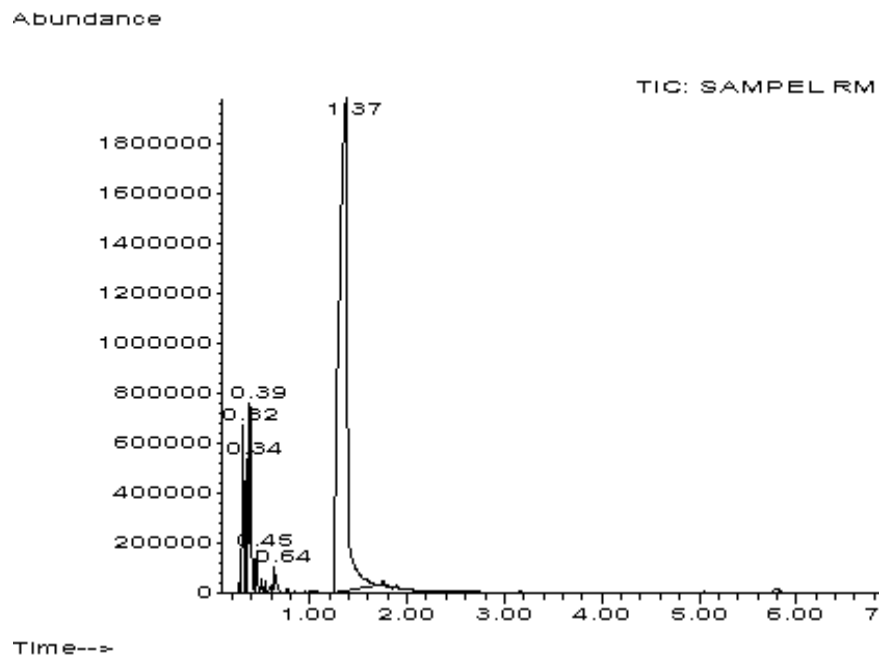
Hasil analisa bahan baku menggunakan GC/MS disajikan pada Tabel 1 dan Gambar 2. Hasil analisa hanya mendeteksi 6 komponen, lebih sedikit jika dibandingkan dengan hasil penelitian Muchtaridi *et al.* (2008) yakni terdapat 31 komponen dalam minyak laja gowah. Hal ini berhubungan dengan perbedaan parameter yang digunakan pada analisa. Selain itu, bahan baku yang digunakan merupakan minyak hasil penyulingan dalam skala besar dan umumnya masih menggunakan alat yang sederhana, sehingga kemungkinan terjadinya komponen yang hilang selama proses besar.

Tabel 1. Hasil analisa komponen senyawa penyusun minyak laja gowah

Nama komponen	Konsentrasi (%)	*NP (%)
α -pinene	4,26	96
β -pinene	3,68	97
1,8-cineole	8,75	96
D-fenchone	1,20	95
α -terpineol	1,26	91
Methyl cinnamate	80,86	96

*NP = tingkat kemiripan yang direkomendasikan oleh library (%)

Pada Gambar 2 terlihat bahwa metil sinamat relatif mudah dipisahkan dengan melihat *retention time* yang terpisah relatif lama dengan komponen yang lain karena pada dasarnya kromatografi gas menggunakan prinsip pemisahan berdasarkan pada titik didih komponen.



Gambar 2. Kromatogram minyak laja gowah

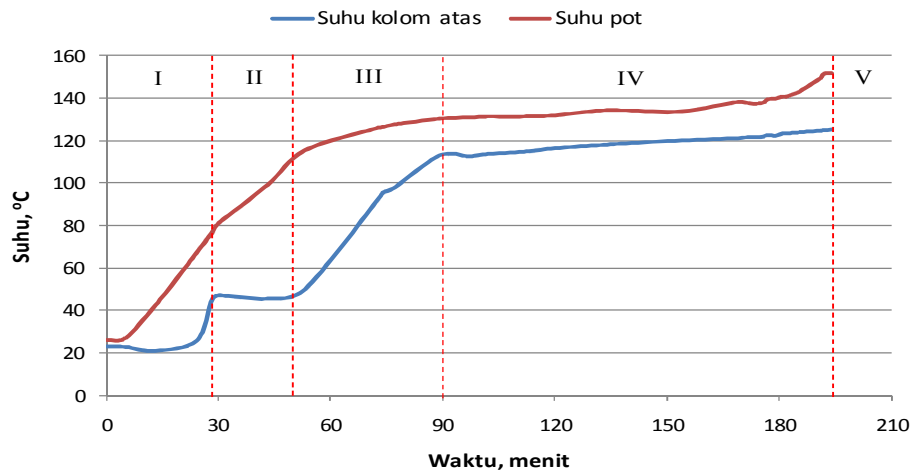
Fraksinasi minyak laja gowah

Profil temperatur terhadap waktu distilasi

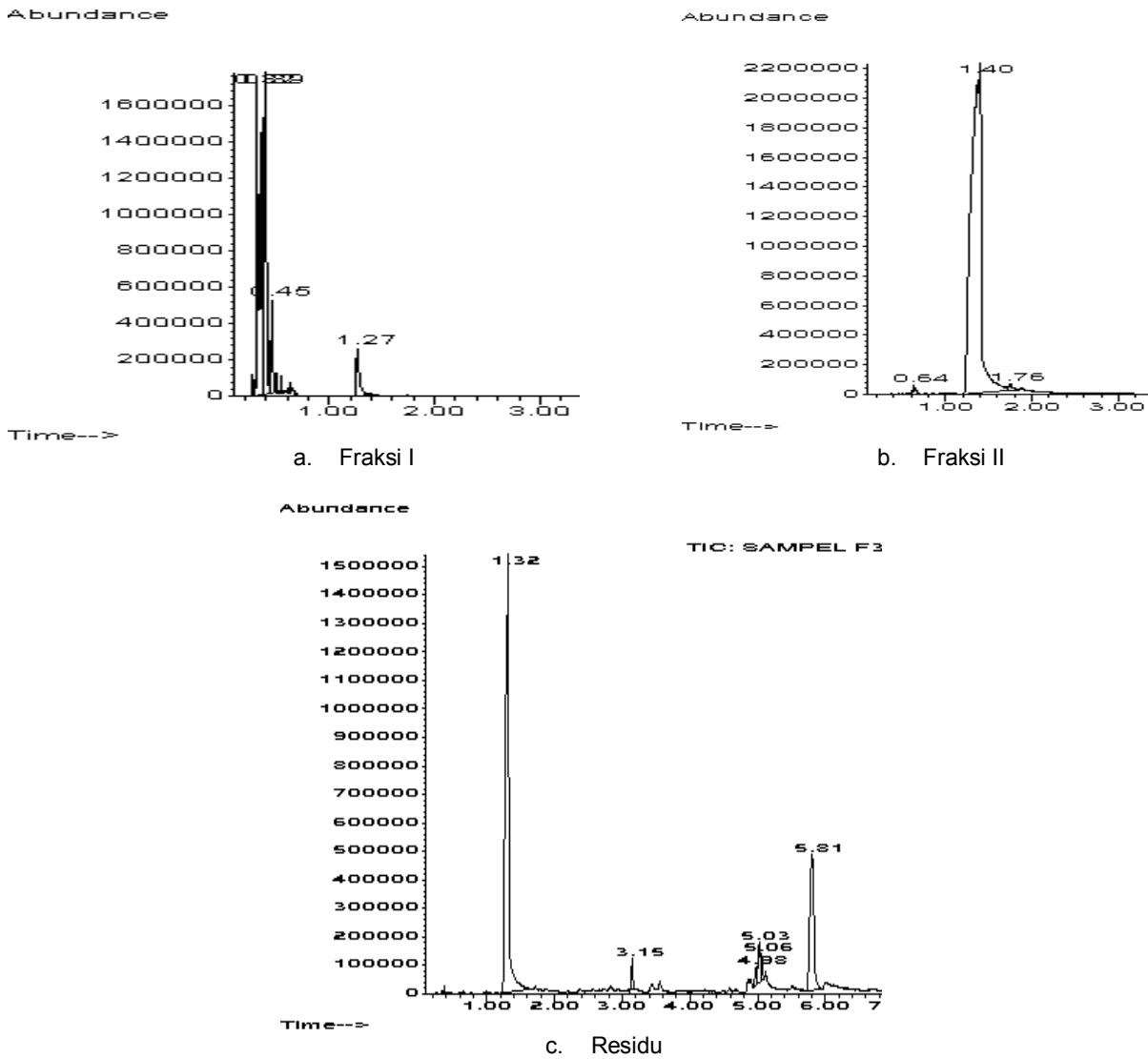
Distilasi dilakukan pada tekanan 40 torr sampai dengan 50 torr sesuai dengan tekanan terendah yang dapat dicapai oleh pompa vakum. Suhu lingkungan pada saat proses dilakukan berkisar antara 27°C sampai 30°C. Dari hasil pencatatan suhu terhadap waktu proses (Gambar 3), kurva suhu terhadap waktu dapat dibagi menjadi 5 area (fraksi). Jika dilihat dari profil kromatogram dan titik didih masing-masing komponen dalam minyak laja gowah maka fraksi I sampai dengan fraksi III merupakan fraksi ringan yang sedikit mengandung metil sinamat.

Pada fraksi I dan fraksi II terdapat satu atau dua komponen mayoritas yang memiliki titik didih yang berdekatan, ditandai dengan kurva datar pada area tersebut. Kurva datar menunjukkan suhu yang relatif tetap, sedangkan kurva dengan kemiringan yang tinggi menunjukkan komponen yang beragam dengan jumlah yang sedikit, seperti ditunjukkan pada area III (fraksi III).

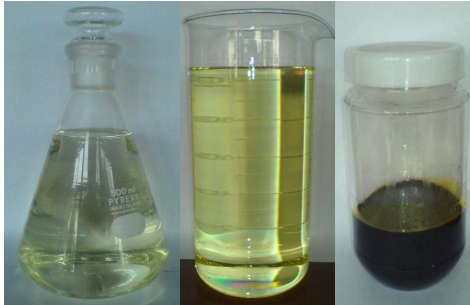
Area fraksi IV yang merupakan fraksi metil sinamat menunjukkan kurva yang datar, dengan jangkauan suhu antara 112°C sampai 125°C. Kesimpulan ini juga berdasarkan pada titik didih metil sinamat yang relatif tinggi dibandingkan dengan komponen penyusun yang lain serta konsentrasi yang tertinggi juga dibandingkan dengan komponen lain. Area/ fraksi V merupakan residu, yang terdapat pada pot/flask.



Gambar 3. Profil pergerakan suhu terhadap waktu proses



Gambar 4. Kromatogram fraksi distilat berdasarkan pada volume



Fraksi I Fraksi II Residu

Gambar 5. Distilat hasil fraksinasi berdasarkan pada volume

Fraksinasi berdasarkan volume distilat

Fraksi-fraksi distilat ditentukan berdasarkan komposisi komponen minyak laja gowah dan titik didih masing-masing komponen. Oleh karena itu, fraksi I (ringan) ditentukan sebesar 25% (v/v); sedangkan fraksi II (berat atau metil sinamat) 70%. Residu ditentukan sebesar 5%.

Tabel 2 menunjukkan volume distilat yang didapat dan konsentrasi metil sinamat pada masing-masing fraksi beserta dengan jangkauan suhu distilat (suhu kolom bagian atas).

Gambar 4 menunjukkan kromatogram hasil analisa GC/MS pada masing-masing fraksi distilat dan residu, sedangkan hasil fraksi distilat secara visual dapat dilihat pada Gambar 5.

Fraksi metil sinamat mempunyai kandungan metil sinamat sampai dengan 98,55%. Pada perdagangan internasional umumnya mempersyaratkan komposisi metil sinamat minimal 98,00%. Hal ini berarti dengan karakteristik minyak laja gowah yang sama, maka untuk mengambil fraksi metil sinamat bisa dilakukan setelah 25% volume awal distilat keluar.

Fraksi residu masih cukup banyak mengandung metil sinamat yakni sebesar 66,25%. Meskipun demikian, proses distilasi harus dihentikan untuk mencegah pengerakan pada bagian pot/flask yang dapat menyebabkan *overheating* dan membahayakan peralatan maupun operator, mengingat pot/flask terbuat dari gelas.

Jika kristal yang terjadi menyumbat saluran uap pada kondensor, maka terjadi kenaikan tekanan dan suhu yang tidak terkontrol pada bagian flask dan kolom. Pengambilan distilat ke luar sistem vakum akan menyebabkan gangguan tekanan pada sistem, sehingga suhu kolom bagian atas (distilat) akan terganggu pula (berfluktuatif) sesuai dengan kondisi tekanan. Pada Tabel 3 disajikan hasil distilat berdasarkan suhu kolom bagian atas (distilat) beserta hasil

analisa konsentrasi metil sinamat pada masing-masing fraksi.

Dari Tabel 3, suhu kolom bagian atas (130°C) lebih tinggi dibandingkan pada suhu kolom bagian atas (125°C) pada Tabel 2. Ini terjadi karena tekanan sistem yang tidak stabil. Tekanan operasi yang lebih tinggi masih ditolerir sepanjang bahan tidak mengalami degradasi karena pengaruh panas.

Tabel 2. Fraksi distilat dan kandungan metil sinamat pada masing-masing fraksi

Distilat	Vol.(%)	Konsentrasi metil sinamat (%)	Temp.(°C)
F. Ringan	25.00	8.82	23 – 105
F. Metil sinamat	69.17	98.55	105 – 125
Residu	5.83	66.25	> 125

Tabel 3. Fraksi distilat berdasarkan pada suhu kolom atas (distilat)

Distilat	Temperatur (°C)	Kandungan metil sinamat (%)
F1	-100	0
F2	100 – 115	18.79
F3	115 - 120	-
F4	120 – 125	-
F5	125 – 127	100.00
F6	127 – 130	-
Residu	+ 130	-

^{*)} tidak semua fraksi dianalisa GC/MS

Kristalisasi metil sinamat

Fraksinasi minyak laja gowah mempunyai karakteristik yang berbeda dengan fraksinasi minyak atsiri lain seperti minyak sereh wangi, minyak nilam, dan minyak cengkeh. Kristalisasi merupakan fenomena yang terjadi pada proses ini, jika kondisi operasi pada unit-unit terjadi ketidaksesuaian. Kemungkinan kristalisasi terjadi pada kondensor dan pada saluran penampung distilat. Kontak distilat fraksi metil sinamat dengan udara pada tekanan atmosferis dapat memicu terjadinya kristalisasi. Demikian juga adanya goncangan dapat memicu terjadinya kristal.

Bentuk kristal metil sinamat beraneka ragam sesuai dengan konsentrasi metil sinamat dalam larutan. Pada konsentrasi yang relatif rendah, kristal berbentuk seperti bintang-bintang dan pada konsentrasi tinggi membentuk semacam jarum yang terus tumbuh menjadi batang kristal. Gambar 6 menunjukkan proses terbentuknya kristal, ketika distilat diberi bibit kristal.



Gambar 6. Proses pembentukan kristal ketika distilat fraksi metil sinamat diberi bibit kristal

KESIMPULAN

Isolasi metil sinamat dari minyak laja gowah dengan metode distilasi menggunakan alat *spinning band distillation column* menghasilkan derajat kemurnian yang mencapai lebih dari 98%. Distilasi *batch* minyak laja gowah menghasilkan 4 (empat) fraksi distilat yang mempunyai beda titik didih yang signifikan dan fraksi residu yakni fraksi ringan sebesar 25% (v/v), fraksi metil sinamat 75% (v/v), dan residu 5% (v/v). Pada tekanan operasi 40 torr, fraksi metil sinamat mulai didapat ketika suhu kolom bagian atas mencapai suhu 115°C.

DAFTAR PUSTAKA

- Claus, E.P. 1961. *Pharmacognosy*. Ed ke-4. USA: Lea & Febiger.
- Earle, R.L. 1969. *Unit Operations in Food Processing*. Pergamon Press. Oxford.
- McCabe, W. L. and Smith, J. C. 1976. *Unit Operations of Chemical Engineering* (3rd ed.). McGraw-Hill.
- Muchtaridi, Arifin Sutasli, Nurdjannah Azinar, Ida Musfiroh. 2004. Karakteristik kimia minyak atsiri rimpang laja gowah (*Alpinia malaccensis* (Burm f.)). *Bionatura: jurnal ilmu-ilmu hayati dan fisik* 6(3): 272-282.
- Muchtaridi, Ikhsan Rambia, Ida Musfiroh, 2008. *Kadar metil sinamat dari batang, daun dan rimpang tumbuhan laja gowah (Alpinia malaccensis (Burm f.)) dengan GC/MS*. dipresentasikan di Seminar Nasional Fakultas Farmasi Universitas Padjajaran, 16 September 2008.
- Sinaga, E. tt. *Alpinia galanga* (L.) Willd. Pusat Penelitian dan pengembangan Tumbuhan Obat UNAS/P3TO UNAS
- Suryana, A., Ngadiwiyana, Ismiyarta. 2009. *Sintesis metil sinamat dari sinamaldehida dan uji aktivitas sebagai bahan aktif tabir surya*. Laporan Penelitian. Universitas Diponegoro.