

## **MINI REVIEW HIDROGENASI KARET ALAM**

### ***Mini Review of Natural Rubber Hydrogenation***

**Dody Andi Winarto<sup>1,3</sup>, Chandra Liza<sup>1</sup>, Mohamad Irfan Fathurrohman<sup>2</sup>,  
and Mochamad Chalid<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Research Center for Polymer Technology, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Science & Technology Area Serpong, Building # 460, Tangerang Selatan – Banten 15314, Indonesia

<sup>2</sup>Indonesian Rubber Research Institute, Bogor, West Java, Indonesia

<sup>3</sup>Department of Metallurgical & Materials, Faculty of Engineering, University of Indonesia, Kampus UI Depok, Depok 16424, West Java, Indonesia

Email: m.chalid@ui.ac.id

Diterima 18 April 2022 /Direvisi 15 Mei 2022 / Disetujui 7 Juni 2022

#### **Abstrak**

Karet alam merupakan komoditas penting yang berperan sebagai bahan baku untuk berbagai aplikasi yang membutuhkan kekuatan tarik yang tinggi, fleksibilitas, daya rekat, ketahanan terhadap suhu rendah, ketahanan kikis, dan ketahanan terhadap air. Namun karet alam murni mempunyai kelemahan karena mengandung ikatan rangkap dua (C=C) yang menjadikan karet alam mempunyai ketahanan yang kurang baik terhadap oksidasi, panas, ozon dan lingkungan. Modifikasi karet alam berpotensi untuk menanggulangi masalah tersebut. Hidrogenasi merupakan modifikasi kimia untuk mengurangi ikatan rangkap dua tersebut yang dapat dilakukan dengan penambahan hidrogen. Proses hidrogenasi dilakukan dengan menggunakan katalis dan dapat dilakukan dengan donor hidrogen yaitu senyawa diimida pada kondisi yang relatif ramah. Keberhasilan hidrogenasi diukur dengan derajat hidrogenasi melalui beberapa metode. Dari penelusuran yang dilakukan, karet alam terhidrogenasi mempunyai prospek yang baik untuk diterapkan, namun hingga saat ini belum ada industrialisasi yang masif dalam memproduksinya.

Kata kunci: karet alam, hidrogenasi, derajat hidrogenasi, ketahanan terhadap lingkungan

#### **Abstract**

*Natural rubber is an important commodity that can be used as a raw material for various applications requiring high tensile strength, flexibility, adhesiveness, low temperature resistance, abrasion resistance, and water resistance. However, pure natural rubber has a weakness because it contains double bonds (C=C) which makes natural rubber has poor resistance to oxidation, heat, ozone, and the environment. Modification of natural rubber has the potential to overcome this problem. Hydrogenation is a chemical modification to reduce the double bond which can be conducted by adding hydrogen to natural rubber. The hydrogenation process is carried out using a catalyst or can be conducted with a hydrogen donor, namely diimide compounds under relatively friendly conditions. The success of hydrogenation is measured by the degree of hydrogenation through several methods. From the literature search, hydrogenated natural rubber has good prospects for application, but until now there has been no massive industrialization in producing it.*

*Keywords: natural rubber, hydrogenation, degree of hydrogenation, environmental resistance*

#### **Pendahuluan**

Karet alam merupakan material penting yang dapat digunakan dalam pembuatan produk untuk berbagai aplikasi dan

merupakan material yang berasal dari sumber daya alam yang baru dan terbarukan. Indonesia adalah salah satu penghasil karet alam terbesar dan eksportir karet alam terbesar di dunia (Yuningtyas *et al.*, 2019; Zuhdi, 2021). Dengan ceruk pasar global mencapai 26,50% pada tahun 2019, kedua terbesar setelah Thailand (Zuhdi, 2021), karet alam merupakan komoditas hasil perkebunan yang sangat penting bagi perekonomian Indonesia. Nilai ekspor perdagangannya mencapai USD 3,349 milyar pada tahun 2017, terbesar kedua setelah ekspor kelapa sawit (Yuningtyas *et al.*, 2019). Dalam kurun waktu 2002-2019, produksi dan ekspornya terus berkembang (Zuhdi, 2021). Namun karet alam yang diekspor, masih merupakan produk setengah jadi dengan kodifikasi *Technically Specified Rubber* (TSR) dan *Rubber Smoked Sheet* (RSS). Hal ini dikarenakan hampir 90% karet alam Indonesia hanya diolah menjadi bahan olahan karet (bokar, *crumb rubber*) (Yuningtyas *et al.*, 2019). Selain isu kualitas yang rendah dari produk bokar tersebut, juga terdapat kelemahan pada industri hilir karet alam, karena kurangnya diversifikasi produk dan kelemahan teknologi (Andoko, 2019).

Karet alam berpotensi untuk diaplikasikan pada produk yang membutuhkan kekuatan tarik yang tinggi, fleksibilitas, daya rekat, ketahanan terhadap suhu rendah, ketahanan kikis, dan ketahanan terhadap air (Phinyocheep, 2014; Saengdee *et al.*, 2020). Material ini dikombinasikan dengan berbagai jenis pengisi dan penguat telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri termasuk ban, sarana olahraga, material *seal*, *gasket*, dan *rubber matting* (Inoue & Nishio, 2007; Kim *et al.*, 2020; Nakason & Pichaiyut., 2022; Phinyocheep, 2014). Bahkan dapat diaplikasikan sebagai peralatan medis seperti sarung tangan dan *catheter* (Kurian *et al.*, 2011; Saengdee *et al.*, 2020).

Modifikasi karet alam secara kimia dapat dilakukan untuk memperluas aplikasinya (Phinyocheep, 2014). Material karet alam mengandung lebih dari 98% ikatan rangkap dua (C=C) (Cifriadi *et al.*, 2017; Piya-areetham *et al.*, 2013), sehingga mempunyai ketahanan

terhadap oksidasi, panas, ozon dan lingkungan yang kurang baik (Ngudsuntear *et al.*, 2022). Sebagai salah satu contoh, material ini berpotensi menjadi material pengganti EPDM (Cifriadi *et al.*, 2017; Inoue & Nishio, 2007; Piya-areetham *et al.*, 2013) dengan memodifikasinya secara kimiawi (Phinyocheep, 2014; Saengdee *et al.*, 2020; Winters, *et al.*, 2002). Modifikasi kimiawi tertentu dapat menanggulangi kelemahan karet alam tersebut. Dalam tulisan ini akan disampaikan *review* mengenai hidrogenasi karet alam yang merupakan modifikasi kimiawi karet alam untuk menghasilkan karet alam terhidrogenasi : proses, karakterisasi beserta prospeknya.

### Modifikasi Karet Alam

Karet alam mempunyai keterbatasan dalam aplikasinya terutama ketahanan terhadap termal dan ketahanan terhadap minyak (Ngudsuntear *et al.*, 2022). Komposit karet alam juga dipengaruhi oleh sinar matahari, panas, oksigen dan ozon. Ini karena karet alam mengandung ikatan rangkap dua yang tidak stabil (C=C) dan *allylic hydrogen* (Zheng *et al.*, 2021).

Untuk meningkatkan sifat termal, sifat mekanik dan ketahanan terhadap cuaca, karet alam perlu dimodifikasi. Modifikasi tersebut dapat dilakukan secara kimia, kopolimerisasi atau melalui blending (Schulz *et al.*, 1982), termasuk menambahkan bahan pengisi anorganik (Phinyocheep, 2014). Modifikasi kimia yang dapat dilakukan untuk polimer yang mempunyai ikatan rangkap seperti pada karet alam meliputi hidrogenasi, halogenasi, epoksidasi, siklisasi dan lain lain (Phinyocheep, 2014). Hidrogenasi merupakan sebuah modifikasi kimia yang paling sederhana dan mudah dilakukan untuk karet alam (Idris *et al.*, 2019; Rylander, 1985).

Phinyocheep (2014) menyatakan bahwa modifikasi kimia biasanya secara umum diarahkan untuk dua hal yaitu untuk meningkatkan sifat-sifat material karet alam yang tidak diinginkan seperti sifat ketahanan terhadap panas yang kurang baik dan mengubah karet alam menjadi material

polimer yang baru untuk aplikasi yang spesifik (*thermoplastic elastomer*). Beliau juga menyatakan bahwa modifikasi kimia dapat dilakukan melalui modifikasi ikatan rangkap dua (C=C) dimana termasuk di dalamnya halogenasi, hidrogenasi dan epoksidasi, serta modifikasi *grafting* seperti maleinisasi dan *graft-copolymerisation*.

**Hidrogenasi Karet Alam Proses Hidrogenasi**

Proses hidrogenasi adalah proses penambahan hidrogen pada ikatan rangkap, dalam kasus karet alam adalah pada ikatan C=C (Ngudsuntear *et al.*, 2022; Phinyocheep, 2014). Penambahan hidrogen ini

membutuhkan donor hidrogen yang dapat berupa gas H<sub>2</sub> atau senyawa diimida. Proses hidrogenasi pada karet alam dapat dirangkum dalam Tabel 1.

Proses hidrogenasi pada karet alam dapat dibagi berdasarkan penggunaan katalis (katalitik dan non katalitik) dan sumber hidrogen (gas hidrogen dan non gas hidrogen). Hidrogenasi menggunakan katalis dilakukan pada kondisi tekanan tinggi dan katalis logam (Idris *et al.*, 2019). Selain katalis logam yang mahal, reaksinya dilakukan pada kondisi tekanan yang tinggi sehingga mempunyai risiko terhadap keamanan dan keselamatan. Hidrogenasi karet alam dengan penambahan

Tabel 1. Rangkuman proses hidrogenasi karet alam dengan beberapa contoh

Hidrogenasi <i>Hydrogenation</i>	Keterangan <i>Note</i>	Pelarut <i>solvent</i>	Katalis <i>Catalyst</i>	donor hidrogen <i>hydrogen donor</i>	Literatur <i>Reference</i>
Dengan katalis	homogenous	benzene	Rh	gas H <sub>2</sub>	(Inoue & Nishio, 2007; Singha <i>et al.</i> , 1997)
		hexane	<i>Nickel 2-ethylhexanoate triisobutyl-aluminum</i>	gas H <sub>2</sub>	(Gan <i>et al.</i> , 1996)
	heterogenous	monochloro benzene	Ir	gas H <sub>2</sub>	(Mahittikul <i>et al.</i> , 2009)
Tanpa Katalis	<i>Hydrogenating agent melalui oksidasi hydrazine</i>	air	-	hydrazine hydrate/ hydrogen peroxide	(Ha <i>et al.</i> , 2015; Ha, <i>et al.</i> , 2016)
		<i>decarboxylation dari potassium azodicarboxylate</i>	larutan metanol	-	potassium azo-diformate
	<i>thermolysis dari arylsulfonyl-hydrazides</i>	o-xylene, toluene	-	<i>Toluene Sulfonyl Hydrazide (TSH), 2,4,6-triisopropyl-benzene sulphonyl hydrazide (TPSH), 2,4,6-trimethyl benzene sulphonyl hydrazide (MSH)</i>	(Corey <i>et al.</i> , 1961; Hahn, 1992)

gas hidrogen biasanya menggunakan katalis dan menggunakan pelarut organik. Hasilnya dapat mencapai derajat hidrogenasi hingga 100%. Namun suhu yang tinggi dapat mengakibatkan degradasi pada polimer yang dihasilkan (Idris *et al.*, 2019).

Hidrogenasi non katalik dapat dilakukan pada kondisi tekanan atmosfer dan dengan prosedur yang relatif sederhana dibandingkan dengan hidrogenasi menggunakan katalis (Idris *et al.*, 2019). Pada kondisi tertentu juga menghasilkan derajat hidrogenasi yang tinggi (Schulz *et al.*, 1982). Hidrogenasi ini menggunakan reaktan yang dapat mendonorkan hidrogen kepada rantai polimer melalui pemanasan, penggunaan pelarut atau lainnya (Van Tamelen *et al.*, 1961). Hal ini dilakukan untuk mensaturasi polimer yang mengandung ikatan rangkap dua termasuk karet alam pada suhu tinggi (antara 110 – 160°C) dengan pelarut aromatik sehingga terjadi hidrolisis termal dari *p-toluenesulfonyl hydrazide* (TSH) sebagai donor hidrogen (Mahittikul *et al.*, 2007b; Mango & Lenz, 1973). Ada pula yang melakukan hidrogenasi dengan cara *in situ* pada poli isoprena dan polimer butadiena (Harwood *et al.*, 1973). Penggunaan TSH sebagai penghasil senyawa diimida yang akan mentransfer hidrogen kepada ikatan rangkap dua, tidak hanya mensaturasi ikatan rangkap dua saja, tetapi juga menimbulkan masalah lain seperti reaksi samping yang tidak diharapkan (Mahittikul *et al.*, 2007b; Schulz *et al.*, 1982). Reaksi ini juga mengakibatkan pemutusan rantai polimer dan tertinggalnya fragmen *hydrazide* pada produk yang mengakibatkan penurunan sifat elastomer dari produk yang dihasilkan (Singha *et al.*, 1997). Hal ini sudah diperbaiki melalui penambahan *tri-n-propyl amine* pada waktu reaksi berlangsung, untuk mengeliminasi reaksi samping, namun belum berpengaruh pada polimer yang mengandung isoprena (NR) (Hahn, 1992).

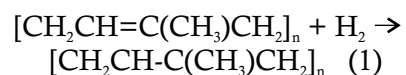
Wideman (1984) mengemukakan pendekatan baru dalam hidrogenasi dimana Hidrogenasi dapat dilakukan dalam bentuk lateks tanpa menggunakan gas hidrogen,

pelarut organik dan reaktor bertekanan tinggi. Lateks diencerkan dengan air, dimasukkan ke dalam reaktor, diikuti dengan penambahan  $\text{CuSO}_4$ , dan *hydrazine hydrate*. Reaktor dipanaskan pada suhu 90 – 100°C, dan reaksi dilaksanakan selama 3 jam. Konversi yang dihasilkan relatif rendah, berkisar antara 20–27%. Pada tahun 2007, Mahittikul *et al.* (2007a) telah melakukan penelitian hidrogenasi karet alam menggunakan *hydrazine hydrate* secara komprehensif. Pengaruh jenis katalis, penambahan air, kepekatan katalis, jumlah *hydrazine hydrate*, suhu reaksi, *impurities* dan lain-lain telah divariasikan. Suhu reaksinya dapat diturunkan menjadi antara 55–80°C. Dan konversinya berhasil dinaikkan menjadi sekitar 67,8 – 80,0%. Reaksinya dilakukan selama 6 jam.  $\text{Cu}^{2+}$  dalam hal ini merupakan katalis, karena dengan penambahan tersebut reaksi berjalan semakin cepat (He *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2004; Parker *et al.*, 1992).

Penggunaan *microwave* dalam proses hidrogenasi dengan donor hidrogen yang diperoleh dari hidrolisis *arenesulphonylhydrazides* telah dilakukan (Idris *et al.*, 2019). Hydrazides yang digunakan adalah *2,4,6-trimethyl-benzene-sulfonylhydrazide* (MSH), sedangkan karet alam yang digunakan adalah *liquid natural rubber*. Penggunaan *microwave* dapat mempercepat waktu reaksi hingga dapat dilakukan dalam waktu 10-20 menit. Reaksi dilakukan menggunakan *microwave* 600 Watt. Hasil yang didapat derajat hidrogenasinya mencapai 41,18% dengan kondisi rasio berat MSH:NR = 1,5:1.

### Mekanisme Hidrogenasi

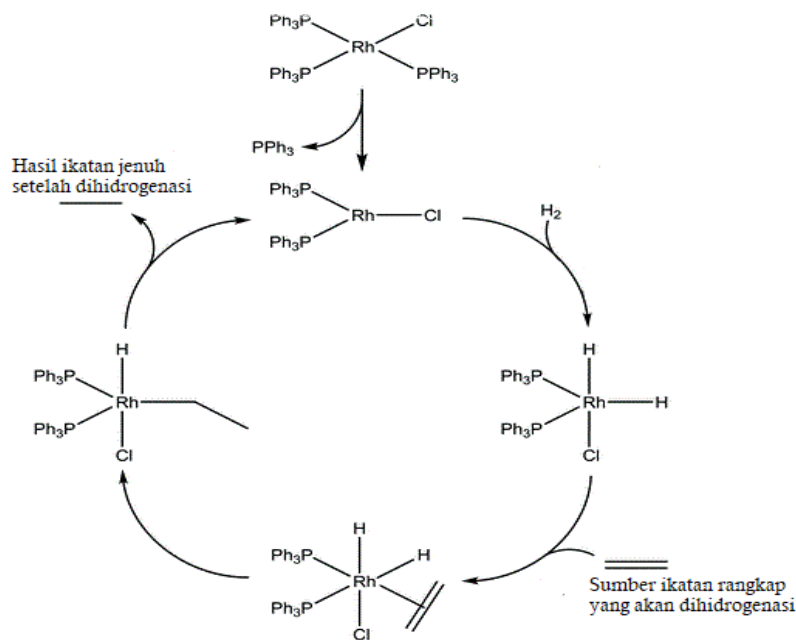
Reaksi hidrogenasi dengan menggunakan gas hidrogen dapat digambarkan sebagai berikut:



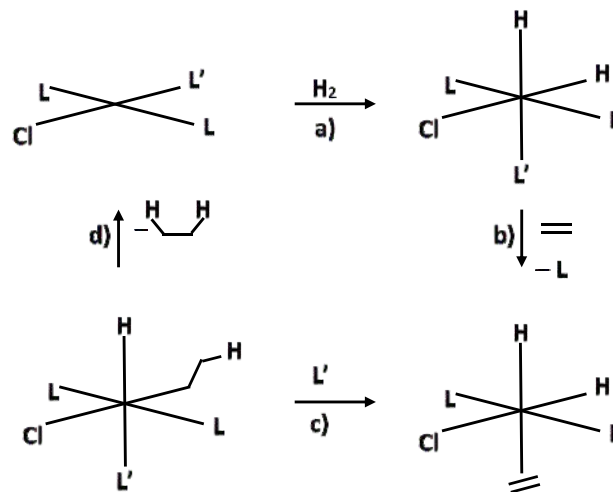
Persamaan (1) dapat dilakukan pada kondisi tekanan di atas 1 atmosphere. Sejak awal abad 20 telah digunakan katalis logam seperti Pt/C, Pt/Ni untuk menghidrogenasi karet alam pada

suhu 270°C (Phinyocheep, 2014). Beberapa tahun yang lalu telah dilakukan penelitian penggunaan katalis Wilkinson yang homogen berbasis Iridium (Mahittikul *et al.*, 2009) dan katalis Crabtree berbasis Rhodium (Inoue & Nishio, 2007) untuk hidrogenasi karet alam. Mahittikul *et al.* (2009) telah melakukan hidrogenasi pada tekanan antara 6,9–69,2 bar pada suhu antara 120–160°C dan mendapatkan *rate of hydrogenation* sekitar 90% dalam waktu 30 menit. Dan memberikan

rekomendasi penggunaan *sulfonic acid* untuk menghindari kerusakan dari katalis (*poisoning*). Sedangkan Inoue & Nishio (2007) telah melakukan pada tekanan 70 bar, tetapi merekomendasikan reaksi pada suhu di bawah 100°C dengan menggunakan katalis dalam jumlah tertentu agar berat molekul nya berkurang dalam waktu 96 jam. Mekanisme reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Wilkinson dan katalis Crabtree, masing-masing ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 1. Mekanisme reaksi hidrogenasi dengan katalis *Wilkinson* (Dyson & Jessop, 2016)

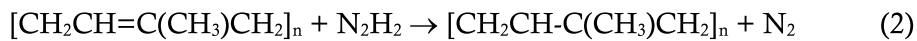


Gambar 2. Mekanisme reaksi hidrogenasi dengan katalis *Crabtree* (Crabtree, 1979)

Pada reaksi hidrogenasi menggunakan katalis *Wilkinson*, akan terjadi disosiasi ligan trifenilfosfin, yang menghasilkan pembentukan senyawa kompleks. Kemudian hidrogenasi oksidatif terjadi. Selanjutnya akan terbentuk kompleks pi dengan alkena. Pembentukan alkana selesai dengan penyisipan migrasi dan eliminasi reduktif (Dyson & Jessop, 2016). Sementara pada

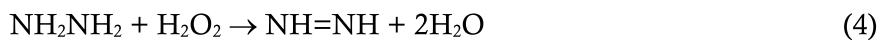
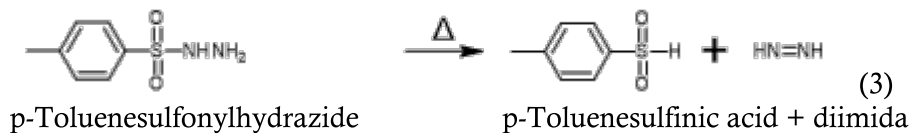
hidrogenasi yang menggunakan katalis *Crabtree*, tahap disosiasi ligan tidak terjadi dalam katalisis heterogen, dan Crabtree mengemukakan bahwa langkah ini terbatas dalam sistem homogen (Crabtree, 1979).

Reaksi hidrogenasi dengan menggunakan donor hidrogen (*diimide*) dapat digambarkan sebagai berikut (He *et al.*, 1997; Lin, 2005; Mahittikul *et al.*, 2007a):



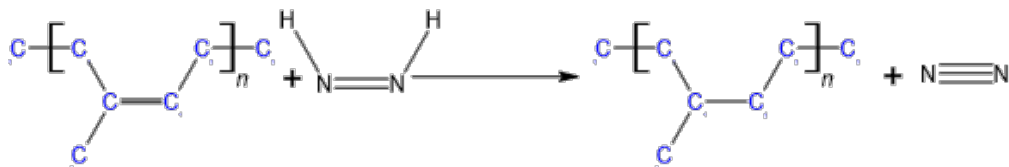
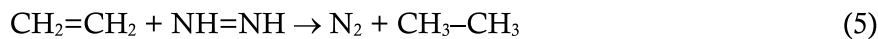
Diimida ( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) dapat diperoleh dari proses dekomposisi termal dari *arenesulphonylhydrazides* (persamaan (3)) (Schulz *et al.*, 1982) atau dari proses reaksi

*hydrazine hydrate* dengan hidrogen peroksida (persamaan (4)) (Mahittikul *et al.*, 2007a). Berikut reaksinya (Mahittikul *et al.*, 2007b):



Diimida kemudian bereaksi dengan ikatan rangkap dua (C=C) yang dimiliki oleh karet alam menjadi ikatan jenuh (digambarkan

sebagai etena menjadi etana) (Corey *et al.*, 1961).



### Pengukuran Derajat Hidrogenasi

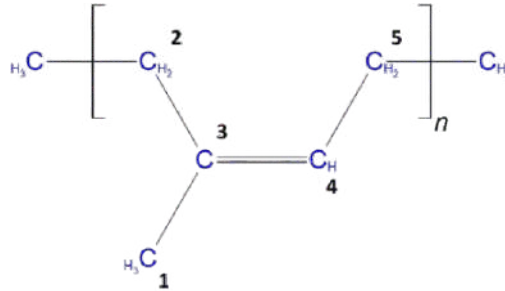
Derajat hidrogenasi adalah nilai seberapa banyak ikatan rangkap C=C yang tersaturasi hasil dari proses hidrogenasi (Lin, 2005). Struktur molekul dari karet alam terhidrogenasi yang didapat dari reaksi hidrogenasi dapat dikarakterisasi menggunakan beberapa metode atau dihitung

menggunakan metode tertentu. Derajat hidrogenasi menunjukkan, berapa besar menurunnya jumlah ikatan rangkap C=C. Makin tinggi derajat hidrogenasi makin sedikit ikatan rangkap C=C yang tersisa. Pengukuran dapat dilakukan secara kimiawi atau menggunakan peralatan. Adanya ikatan rangkap dua C=C dapat dihitung dengan cara

titrasi iodometri atau menggunakan peralatan seperti FTIR, NMR atau Raman Spektroskopi.

Gambar 3 menunjukkan struktur molekul karet alam dalam bentuk 1,4-cis polyisoprene.

Ikatan rangkap dua C=C terlihat pada posisi C dengan indikator 3 dan 4. Sejalan dengan terjadinya hidrogenasi, ikatan rangkap dua C=C ini akan berkurang dan gugus -CH<sub>2</sub> akan bertambah.



Gambar 3. Struktur 1,4-cis poli isoprena dengan tanda posisi C

### Titirasi Iodometri

Perhitungan derajat hidrogenasi dari karet alam dapat dilakukan melalui iodometri (Cifriadi *et al.*, 2017). Ikatan rangkap dua C=C direaksikan dengan *Wijs solution*, kemudian dititrasi menggunakan larutan standar *natrium thiosulfate* dan larutan *starch* sebagai indikator. Bilangan Iod dihitung berdasarkan persamaan berikut :

$$C = N \times 12.69 \times \left( \frac{V_B - V_A}{m} \right) \quad (6)$$

$C$  : bilangan Iod

$N$  : normalitas larutan natrium thiosulfat

$V_B$  : volume natrium thiosulfat untuk titrasi blanko, mL

$V_A$  : volume natrium thiosulfat untuk titrasi sampel karet terhidrogenasi, mL

$m$  : berat sampel karet terhidrogenasi, gram

Penentuan derajat hidrogenasi adalah mengikuti persamaan berikut :

$$\text{Derajat Hidrogenasi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (7)$$

$C_0$  : bilangan Iod dari karet alam sebelum proses hidrogenasi

$C$  : bilangan Iod dari karet alam hasil dari proses hidrogenasi

Metode detail dari Iodometri dapat dilihat pada penelitian Cifriadi *et al.* (2017). Contoh perhitungan derajat hidrogenasi sebagai hasil dari reaksi hidrogenasi dapat dilihat pada Tabel 1 yaitu semakin panjang waktu reaksi, maka akan diperoleh karet alam terhidrogenasi yang semakin tinggi derajat hidrogenasinya.

Gumbira-Said *et al.* (2005) melaporkan hasil hidrogenasi lateks pekat yang mempunyai derajat hidrogenasi antara 17,99 persen hingga 49,64 persen menggunakan berbagai variasi konsentrasi hidrazin hidrat dan konsentrasi hidrogen peroksida dengan waktu reaksi 4 jam. Sementara Cifriadi *et al.* (2017) melaporkan hasil hidrogenasi lateks pekat yang mempunyai derajat hidrogenasi antara 19,82 persen hingga 40,18 persen menggunakan berbagai variasi konsentrasi hidrazin hidrat (antara 1 sampai 2 phr) dan hidrogen peroksida (antara 1 sampai 3 phr) serta variasi waktu antara 1 hingga 5 jam. Puspitasari melaporkan hasil hidrogenasi antara 25,6 persen hingga 31,4 persen dengan variasi suhu awal reaksi 30 hingga 50°C.

Gumbira-Said *et al.* (2005) membandingkan derajat hidrogenasi menggunakan iodometri dengan pengukuran berdasarkan data menggunakan FTIR, namun tidak menyampaikan datanya.

Tabel 2. Bilangan Iod dan derajat hidrogenasi karet alam hasil reaksi dengan kondisi konsentrasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 phr) dan N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1 phr). (Cifriadi et al., 2017)

Waktu reaksi (jam)	Bilangan Iod	Derajat hidrogenasi %
1	347,43	19,82
2	340,43	21,43
4	317,25	26,78
5	303,86	29,87

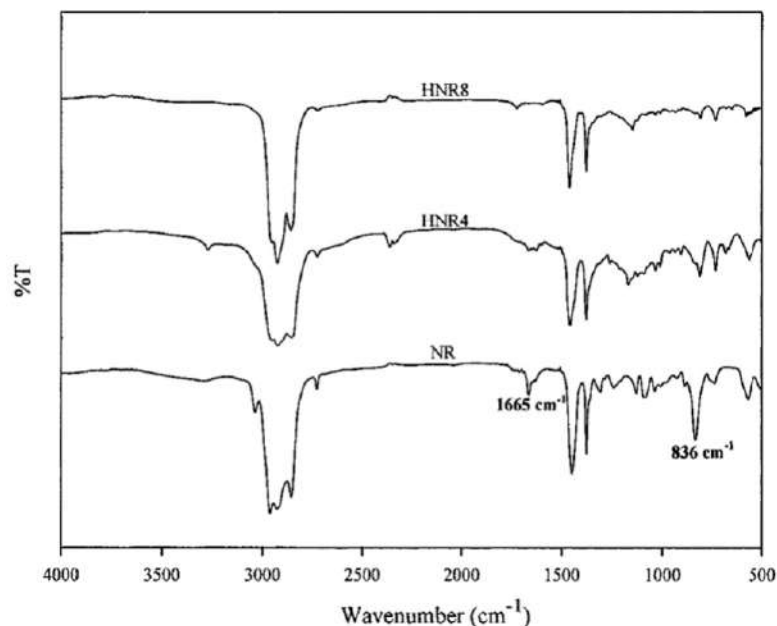
### FTIR Spectroscopy

*Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy* adalah sebuah teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektra infra merah secara absorpsi maupun transmisi. *Spectroscopy* ini dapat digunakan untuk mengidentifikasi secara kualitatif, apakah hidrogenasi terjadi atau tidak setelah dilakukan reaksi hidrogenasi. Spektra karet alam polyisoprene pada panjang gelombang 1663 cm<sup>-1</sup> berkorelasi dengan vibrasi peregangan dari ikatan C=C pada unit 1,4 cis dan pada panjang gelombang 837 cm<sup>-1</sup> berkorelasi dengan vibrasi bending dari ikatan C-H pada grup -CH=CH- dari 1,4 cis unit isoprena. Bertambahnya intensitas absorbansi spektra (atau berkurangnya intensitas transparansi spektra) pada panjang gelombang 1663 cm<sup>-1</sup> memberikan informasi berkurangnya ikatan C=C pada material tersebut. Hal ini juga terjadi pada panjang

gelombang 837 cm<sup>-1</sup> (Cifriadi et al., 2017; Idris et al., 2019; Mahittikul et al., 2007a; Samran et al., 2004).

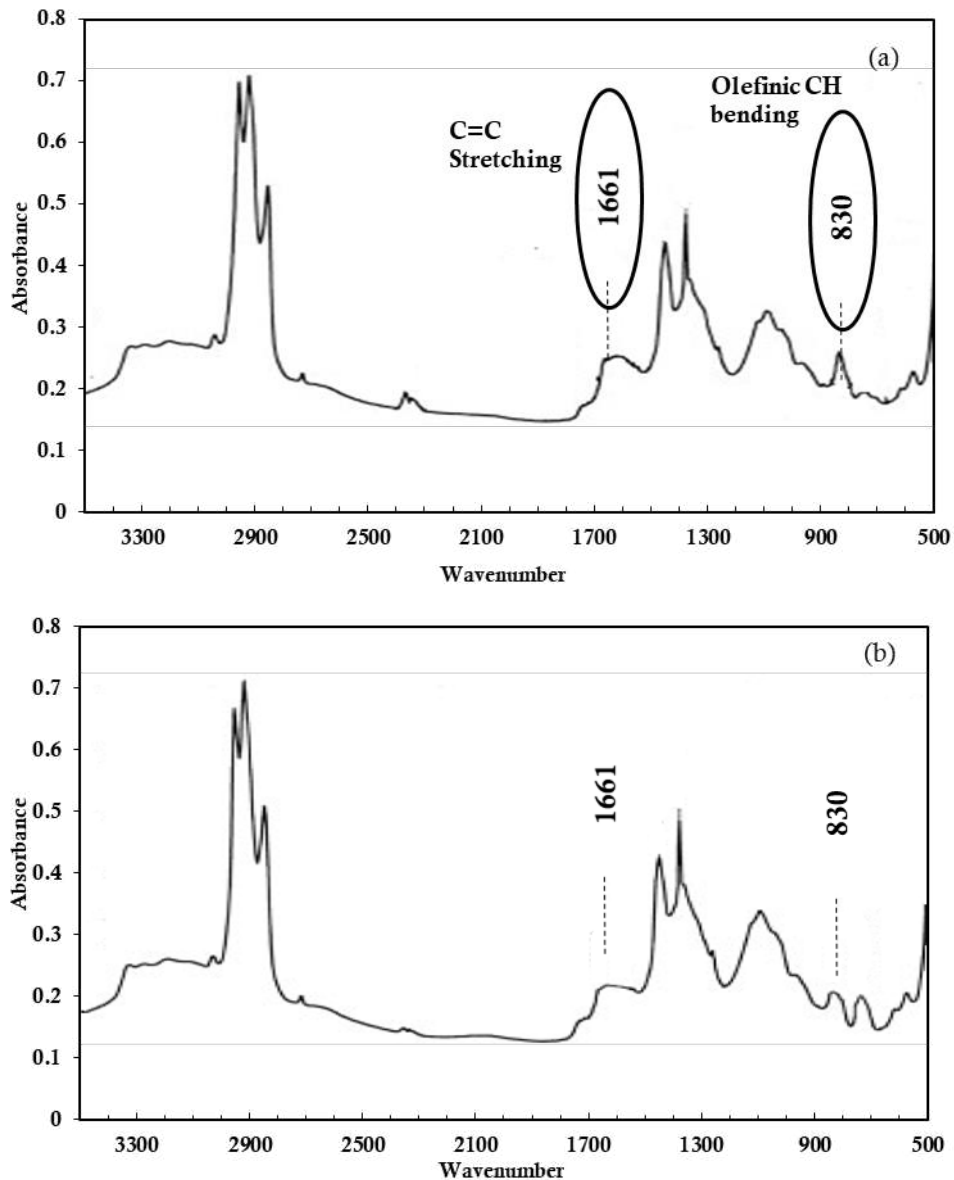
Pengukuran FTIR dapat dilakukan menggunakan mode transmisi dengan melakukan *casting* sampel pada pelat NaCl (Samran et al., 2004). Pengukuran dapat juga menggunakan mode absorbansi seperti yang dilakukan oleh Mahittikul et al. (2009) dengan pelat Zn-Sn. Selain itu, penelitian Chen et al. (2013) dan Cifriadi et al. (2017) menggunakan metoda yang lebih simpel yaitu *attenuated total reflectance (ATR)*, yaitu melakukan pengambilan spektra FTIR tanpa preparasi pendahuluan pada sampel hasil proses hidrogenasi.

Gambar 4 dan Gambar 5 berikut ini menunjukkan gambar spektra FTIR karet alam, sebelum dan setelah hidrogenasi. Gambar 4 menunjukkan spektra FTIR dengan



Gambar 4 Spektra FTIR dari karet alam dan karet alam terhidrogenasi setelah 4 jam (HNR4) dan 8 jam (HNR8), mode transparansi (Samran et al., 2004)





Gambar 5 Spektra FTIR dari karet alam dan karet alam terhidrogenasi, mode absorbansi (Mahittikul *et al.*, 2009)

mode transparansi, sedangkan Gambar 5 menunjukkan spektra FTIR dengan mode absorbansi. Pada Gambar 4, intensitas spektra pada bilangan gelombang  $1665\text{ cm}^{-1}$  (demikian juga pada  $836\text{ cm}^{-1}$ ) terlihat berkurang seiring bertambahnya waktu reaksi, dimana HNR4 menandakan reaksi dilakukan selama 4 jam dan HNR8 menandakan reaksi dilakukan

selama 8 jam. Hal ini menunjukkan semakin lama reaksi, semakin berkurang ikatan C=C.

Untuk mendapatkan kemungkinan struktur poli-isoprena yang mungkin ada dengan lebih detail, Chen menyampaikan kemungkinan-kemungkinan puncak yang terjadi dari struktur poliisoprena (Chen *et al.*, 2013):

Tabel 3 Penjelasan beberapa puncak absorpsi dari Spektra Poliisoprena (Chen et al., 2013)

Bilangan gelombang [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Keterangan
3080	-C-H stretching vibration dari ikatan rangkap dua pada unit-1,2
3070	CH <sub>2</sub> stretching vibration dari ikatan -C=C- pada 3,4-unit
3035	CH stretching vibration dari ikatan -C=C- pada 1,4-unit atau 1,2-unit
1663	C=C stretching vibration pada 1,4-unit
1644	C=C stretching vibration of 3,4- or 1,2-unit
910	Out-of-plane bending vibration dari CH <sub>2</sub> pada -CH=CH <sub>2</sub> (1,2-unit)
888	Out-of-plane bending vibration dari CH <sub>2</sub> pada -C=CH <sub>2</sub> (3,4-unit)
843	Out-of-plane bending vibration dari C-H pada group -CH=CH- dari trans-1,4-unit
837	Out-of-plane bending vibration dari C-H pada group -CH=CH- dari cis-1,4-unit

### NMR Spectroscopy

*Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) Spectroscopy adalah sebuah teknik yang digunakan untuk mengobservasi medan magnet lokal disekitar suatu atom. Teknik ini merupakan teknik yang akurat dan nyaman untuk menentukan komposisi polimer, yang digunakan secara luas untuk menyelidiki struktur mikro dan mengidentifikasi tingkat hidrogenasi elastomer terhidrogenasi (Wang *et al.*, 2013). Untuk observasi di sekitar atom H digunakan H-NMR, sedangkan di sekitar atom C digunakan C-NMR.

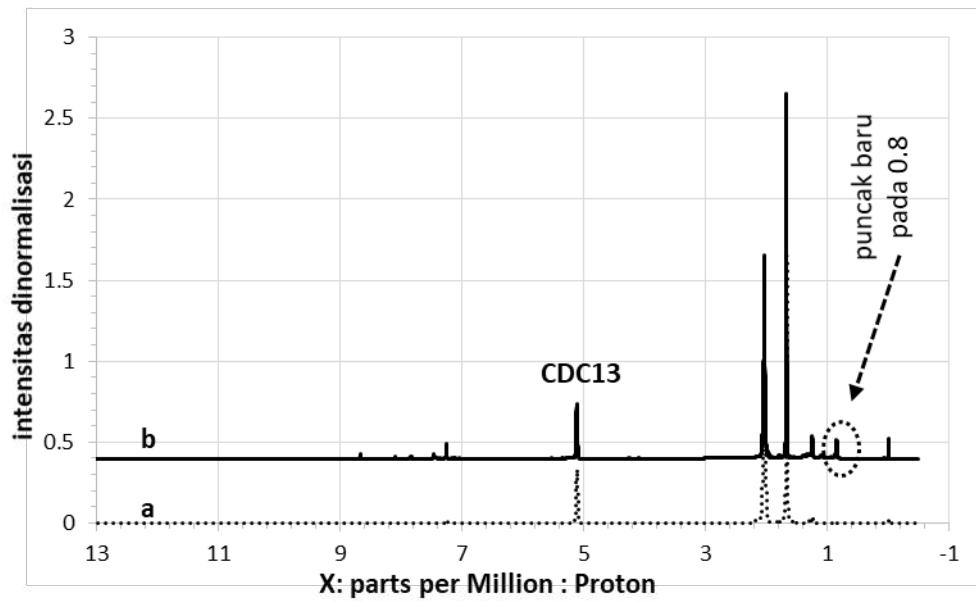
Analisis <sup>1</sup>H-NMR pada karet alam mengungkapkan tiga puncak karakteristik utama pada puncak 5,12, 2,03, dan 1,67 ppm, masing-masing sesuai dengan atom H (proton) yang berdekatan dengan ikatan C=C, metilen, dan metil proton unit tak jenuh (posisi 4, posisi 2,5 dan posisi 1 pada Gambar 3). Untuk sampel karet alam terhidrogenasi (HNR), intensitas puncak pada 5,12 dan 1,67 ppm dilaporkan menurun dengan bertambahnya waktu hidrogenasi. Peningkatan intensitas puncak proton metil dan metilen masing-masing pada

0,84 dan 1,1-1,3 ppm dengan waktu hidrogenasi disebabkan oleh transformasi ikatan rangkap tak jenuh menjadi ikatan tunggal jenuh. Juga dilaporkan bahwa derajat hidrogenasi dapat ditentukan dengan membandingkan area terintegrasi sinyal pada 5,12 ppm dengan sinyal proton unit jenuh (Samran *et al.*, 2004). Contoh gambar Analisis <sup>1</sup>H-NMR dapat dilihat pada Gambar 6. Pada sampel karet alam terhidrogenasi terlihat puncak baru yaitu puncak 0,8 ppm.

Derajat hidrogenasi dikalkulasi dengan persamaan berikut di mana  $A_{0,8}$  dan  $A_{5,2}$  masing-masing adalah area terintegrasi dari sinyal metil proton dari HNR dan sinyal proton yang berdekatan dengan ikatan C=C (Taksapattanakul, 2016):

$$X = \left( \frac{A_{0,8}}{A_{0,8} + 3A_{5,2}} \right) \times 100 \quad (8)$$

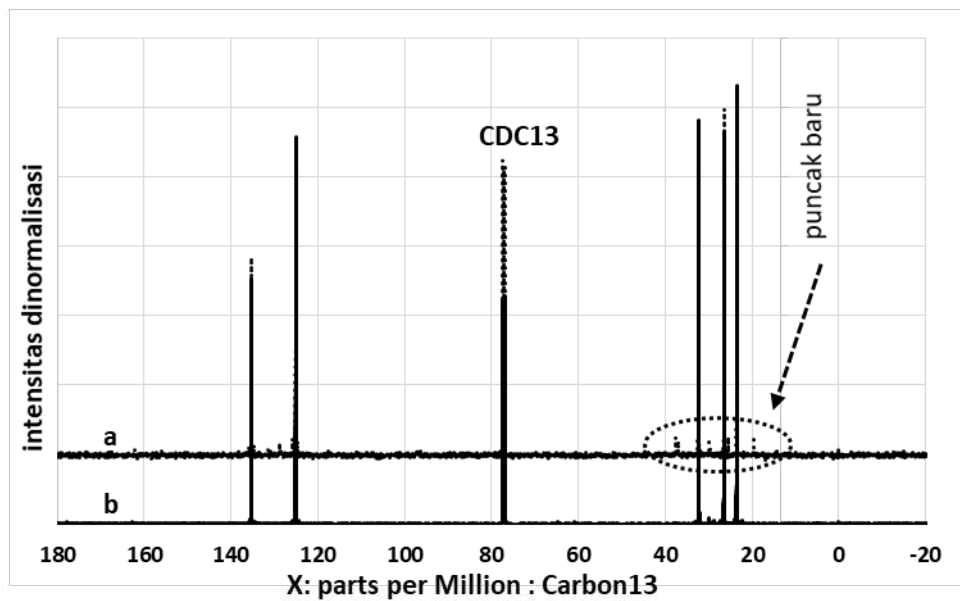
Untuk melihat kondisi di sekitar atom C pada kasus karet alam, hasil <sup>13</sup>C-NMR menunjukkan sinyal karbon yang kuat dari ikatan C=C cis-isoprena pada 135,2 dan 125,5 ppm. Tiga puncak yang sesuai dengan metil



Gambar 6 Spektra HNMR (a) karet alam (b) karet alam terhidrogenasi

dan dua karbon metilen unit tak jenuh masing-masing berada pada 23,4, 26,4, dan 32,2 ppm. Setelah hidrogenasi, munculnya puncak pada 19,5, 33,0, dan 37,1 ppm yang ditetapkan untuk metil, metana, dan karbon metilen dari bagian jenuh diamati. Intensitas mereka meningkat dengan meningkatnya waktu

hidrogenasi. Analisis <sup>13</sup>C-NMR mengungkapkan bahwa isomerisasi cis-trans unit isoprena juga terjadi sebagaimana dibuktikan oleh puncak pada 134,9 dan 124,7 ppm sesuai dengan karbon olefin dari trans-poli-isoprena HNR (Samran *et al.*, 2004). Analisis <sup>13</sup>C-NMR dapat dilihat pada Gambar



Gambar 7 Spektra CNMR (a) karet alam terhidrogenasi (b) karet alam

7. Puncak-puncak baru seperti disebutkan di atas dapat diamati.

### Raman Spectroscopy

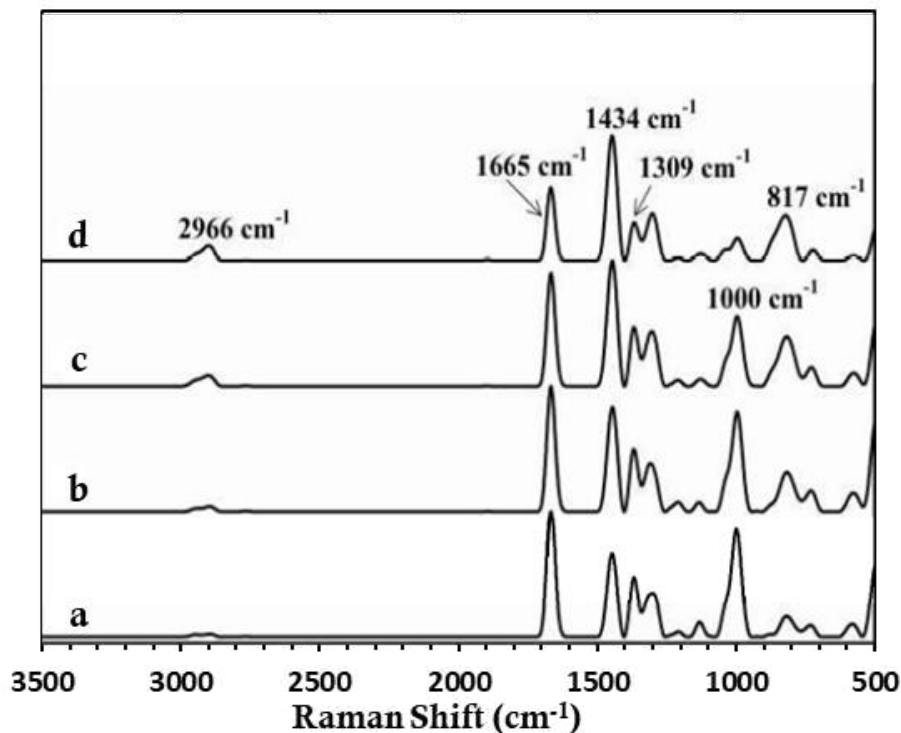
Raman *Spectroscopy* adalah sebuah teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi ikatan kimia dan simetri molekul berdasarkan informasi vibrasional spesifik. Struktur kimia elastomer dapat dipelajari menggunakan Raman *Spectroscopy*. Mereka dapat mengidentifikasi karakteristik struktur kimia dari poli butadiena dan karet alam. Bahkan dapat digunakan untuk mengidentifikasi intensitas vibrasional yang sulit didapat dengan menggunakan spektra FTIR. Teknik ini secara sensitif dapat mengidentifikasi frekuensi vibrasi dari ikatan C=C dan dapat membedakan isomer *cis* dan *trans*. Untuk poli butadiena, vibrasi dari C=C dengan mode *trans*, *cis* dan *vinyl* dapat dilihat pada 1650, 1664 and 1639  $\text{cm}^{-1}$ . Untuk karet alam strukturnya

mengandung unit isoprene yang berulang dengan konfigurasi *cis* (Samran, 2005). Spektra Raman dari karet alam memperlihatkan intensitas yang tinggi pada 1664  $\text{cm}^{-1}$  yang memperlihatkan vibrasi C=C. Intensitasnya berkurang seiring dengan meningkatnya derajat hidrogenasi (Taksapattanakul, 2016).

Derajat hidrogenasi dari karet alam dapat ditentukan menggunakan rasio integrasi puncak dari vibrasi C=C pada frekuensi 1664  $\text{cm}^{-1}$  dan vibrasi bending  $\text{CH}_2$  pada frekuensi 1434  $\text{cm}^{-1}$  (Taksapattanakul, 2016).

$$X = \left( \frac{K-2\alpha}{K+2\alpha} \right) \times 100 \quad (9)$$

$X$  adalah derajat hidrogenasi. Sedangkan  $K$  dan  $\alpha$  adalah rasio integrasi puncak vibrasi C=C dan vibrasi bending  $\text{CH}_2$  pada karet alam dan karet alam yang terhidrogenasi.



Gambar 8 Spektra Raman dari karet alam (a) 0% terhidrogenasi (b) 14% terhidrogenasi (c) 33% terhidrogenasi dan (d) 65% terhidrogenasi (Taksapattanakul, 2016)

### Prospek Aplikasi Karet Alam Terhidrogenasi

Proses pembuatan karet alam terhidrogenasi menjadi bentuk kopolimer etilena dan propilena merupakan proses yang *feasible* yang tidak dapat dilakukan melalui polimerisasi langsung (Phinyocheep, 2014). Sehingga proses pembuatannya menjadi menarik. Karet alam secara teori dapat dijadikan material kopolimer etilena-propilena (EPDM) yang sempurna melalui hidrogenasi total (Cifriadi *et al.*, 2017; Inoue & Nishio, 2007). Kekerasan dari karet alam terhidrogenasi jauh lebih besar dari NR dan sama dengan EPDM (Inoue & Nishio, 2007). *Compression set* karet alam terhidrogenasi didapat lebih superior dibanding dengan NR dan EPDM (Inoue & Nishio, 2007). Sifat lain yang baik adalah ketahanan terhadap abrasi dan koefisien friksi dari karet alam terhidrogenasi tetap tinggi. Namun kuat tarik dan perpanjangan putus nya sebelum dilakukan pengusangan masih di bawah NR. Bagi karet alam terhidrogenasi, kedua sifat tersebut tidak mengalami perubahan setelah dilakukan pengusangan, dan jauh berbeda dibandingkan NR yang mengalami penurunan sebesar 57% untuk kuat tarik, 19% untuk perpanjangan putus dan 9% untuk kekerasan setelah pengusangan (Inoue & Nishio, 2007). Phinyocheep *et al.* (2003) dan Ikeda *et al.* (2008) menyatakan bahwa karet alam terhidrogenasi mempunyai stabilitas termal yang lebih baik dibandingkan dengan NR yang terlihat dari temperatur dekomposisi yang naik hingga 33° lebih tinggi pada derajat hidrogenasi 41% (Ikeda *et al.*, 2008; Phinyocheep *et al.*, 2003). Dari segi ketahanan terhadap lingkungan bahwa karet alam terhidrogenasi mempunyai ketahanan panas dan ozon yang lebih baik dibandingkan NR (Arayaprane & Rempel, 2009).

### Kesimpulan

Modifikasi karet alam melalui hidrogenasi dapat dilakukan secara kimia menggunakan sumber gas hidrogen H<sub>2</sub> atau senyawa diimida. Proses modifikasi tersebut dapat dilakukan dengan atau tanpa menggunakan katalis.

Hidrogenasi menggunakan katalis dapat menghasilkan derajat hidrogenasi hingga 100%, namun dapat mengakibatkan degradasi pada produk akhirnya. Pengembangan proses reaksi pada hidrogenasi tanpa menggunakan katalis terus mendapatkan perhatian karena dapat mengurangi penggunaan katalis dan pelarut organik. Reaksinya dapat menggunakan reaktor gelas biasa, bahkan selain pemanas dapat juga menggunakan *microwave*. Derajat hidrogenasi dari hasil reaksi dapat dihitung menggunakan metode titrasi, pengukuran intensitas FTIR, NMR maupun Raman Spectroscopy. Sampai saat ini, metode NMR masih merupakan metode yang dianggap paling akurat dalam menghitung derajat hidrogenasi sebagai indikator keberhasilan dari reaksi hidrogenasi. Produk karet alam terhidrogenasi berpotensi untuk menjadi material yang mempunyai ketahanan panas, ozon dan cuaca yang lebih baik, melalui proses yang lebih baik. Pengembangan proses produksi skala komersial masih menjadi tantangan, dimana hingga saat ini masih belum banyak produk karet terhidrogenasi yang ada di pasaran.

### Daftar Pustaka

- Andoko, E. (2019). Overview of Indonesian Current Issue and Government Strategy on the Rubber Commodity.
- Arayaprane, W., & Rempel, G. L. (2009). Synthesis and mechanical properties of diimide-hydrogenated natural rubber vulcanizates. *Journal of applied polymer science*, 114(6), 4066-4075. doi:10.1002/app.31132
- Chen, D., Shao, H., Yao, W., & Huang, B. (2013). Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Polyisoprene of a Different Microstructure. *International Journal of Polymer Science*, 2013, 937284. doi:10.1155/2013/937284
- Cifriadi, A., Chalid, M., & Puspitasari, S. (2017). Characterization of hydrogenated natural rubber synthesized by diimide transfer hydrogenation. *International Journal of Technology*, 8(3), 448-457.

- Corey, E., Pasto, D., & Mock, W. (1961). Chemistry of diimide. II. Stereochemistry of hydrogen transfer to carbon-carbon multiple bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13), 2957-2958.
- Crabtree, R. (1979). Iridium compounds in catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 12(9), 331-337. doi:10.1021/ar50141a005
- Dyson, P. J., & Jessop, P. G. (2016). Solvent effects in catalysis: rational improvements of catalysts via manipulation of solvent interactions. *Catalysis Science & Technology*, 6(10), 3302-3316. doi:10.1039/C5CY02197A
- Gan, S. N., Subramaniam, N., & Yahya, R. (1996). Hydrogenation of natural rubber using nickel 2-ethylhexanoate catalyst in combination with triisobutylaluminum. *Journal of applied polymer science*, 59(1), 63-70. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<63::AID-APP10>3.0.CO;2-9.
- Gumbira-Sa'id, E., & Rahman, N., Febriyanti, L. (2005). Pengaruh hidrogenasi dalam fasa lateks pada karet alam hevea brasiliensis. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, 14(3), 80-86.
- Ha, N. T., Kaneda, K., Naitoh, Y., Fukuhara, L., Kosugi, K., & Kawahara, S. (2015). Preparation and graft-copolymerization of hydrogenated natural rubber in latex stage. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(34). doi:10.1002/app.42435
- Ha, N. T., Kosugi, K., Kawahara, S., & Nghia, P. (2016). Mechanism of heterogeneous Hydrogenation of natural Rubber in Latex. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 69, 71-76.
- Hahn, S. F. (1992). An improved method for the diimide hydrogenation of butadiene and isoprene containing polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30(3), 397-408. doi:10.1002/pola.1992.080300307
- Harwood, H. J., Russell, D. B., Verthe, J. J., & Zymonas, J. (1973). Diimide as a reagent for the hydrogenation of unsaturated polymers. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 163(1), 1-12.
- He, Y., Daniels, E. S., Klein, A., & El-Aasser, M. S. (1997). Hydrogenation of styrene-butadiene rubber (SBR) latexes. *Journal of applied polymer science*, 64(10), 2047-2056. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970606)64:10<2047::AID-APP19>3.0.CO;2-3
- Idris, M. S. F., Yusoff, S. F. M., & Mokhtar, W. (2019). New approach on the modification of liquid natural rubber production using microwave technique. *Sains Malaysiana*, 48(7), 1433-1438.
- Ikeda, Y., Phinyocheep, P., Kittipoom, S., Ruanchaoren, J., Kokubo, Y., Morita, Y., Hijikata, K., & Kohjiya, S. (2008). Mechanical characteristics of hydrogenated natural rubber vulcanizates. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(11), 1608-1615.
- Inoue, S., & Nishio, T. (2007). Synthesis and properties of hydrogenated natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3957-3963.
- Jamaluddin, N., Yusof, M. J. M., Abdullah, I., & Yusoff, S. F. M. (2016). Synthesis, characterization, and properties of hydrogenated liquid natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 89(2), 227-239.
- Kim, D. Y., Park, J. W., Lee, D. Y., & Seo, K. H. (2020). Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. *Polymers*, 12(9), 1-14. doi:10.3390/polym12092020
- Kurian, T., & Mathew, N. M. (2011). *Natural Rubber: Production, Properties and Applications*. In S. Kalia & L. Averous (Ed.), *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications* (1st Print ed.). Salem, Massachusetts : Wiley Online Library.
- Lin, X. (2005). Hydrogenation of unsaturated polymers in latex form. (Doctoral Disertasi.). University of Waterloo, Ontario, Canada.
- Lin, X., Pan, Q., & Rempel, G. L. (2004). Hydrogenation of nitrile-butadiene rubber latex with diimide. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2), 123-128.

- Mahittikul, A., Prasassarakich, P., & Rempel, G. (2007a). Diimide hydrogenation of natural rubber latex. *Journal of applied polymer science*, 105(3), 1188-1199.
- Mahittikul, A., Prasassarakich, P., & Rempel, G. (2007b). Noncatalytic hydrogenation of natural rubber latex. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5), 2885-2895.
- Mahittikul, A., Prasassarakich, P., & Rempel, G. L. (2009). Hydrogenation of natural rubber latex in the presence of [Ir (cod)(PCy<sub>3</sub>)(py)] PF<sub>6</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297(2), 135-141.
- Mango, L., & Lenz, R. (1973). Hydrogenation of unsaturated polymers with diimide. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 163(1), 13-36.
- Nakason, C., & Pichaiyut, S. (2022). Conductive natural rubber composites based on carbon nanotubes and its hybrid filler: a short review. *Journal Mineral and Material Science*, 3, 1035.
- Ngudsuntear, K., Limtrakul, S., Vatanatham, T., & Arayapranee, W. (2022). Mechanical and aging properties of hydrogenated epoxidized natural rubber and its lifetime prediction. *ACS Omega*, 7(41), 36448-36456. doi:10.1021/acsomega.2c04225
- Parker, D. K., Roberts, R. F., & Schiessl, H. W. (1992). A new process for the preparation of highly saturated nitrile rubber in latex form. *Rubber Chemistry and Technology*, 65(1), 245-258. doi:10.5254/1.3538604
- Phinyocheep, P. (2014). Chemical modification of natural rubber (NR) for improved performance. In S.Kohjiya & Y. Ikeda (Ed.), *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber* (pp. 68-118). Sawston, UK : Woodhead Publishing Limited.
- Phinyocheep, P., Pasiri, S., & Tavichai, O. (2003). Diimide hydrogenation of isoprene–styrene diblock copolymers. *Journal of applied polymer science*, 87(1), 76-82.
- Piya-areetham, P., Prasassarakich, P., & Rempel, G. L. (2013). Organic solvent-free hydrogenation of natural rubber latex and synthetic polyisoprene emulsion catalyzed by water-soluble rhodium complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372, 151-159.
- Rylander, P. N. (1985). *Hydrogenation methods*. London, UK: Academic Press.
- Saengdee, L., Phinyocheep, P., & Daniel, P. (2020). Chemical modification of natural rubber in latex stage for improved thermal, oil, ozone and mechanical properties. *Journal of Polymer Research*, 27(9), 275. doi:10.1007/s10965-020-02246-7
- Samran, J. (2005). A study of non-catalytic hydrogenation of natural rubber. (Doctoral Disertasi.). Université du Maine.,Le Mans, France.
- Samran, J., Phinyocheep, P., Daniel, P., Derouet, D., & Buzare, J. Y. (2004). Spectroscopic study of di-imide hydrogenation of natural rubber. *Macromolecular Symposia*, 216(1), 131-144. doi:10.1002/masy.200451214.
- Schulz, D., Turner, S., & Golub, M. (1982). Recent advances in the chemical modification of unsaturated polymers. *Rubber Chemistry and Technology*, 55(3), 809-859.
- Singha, N. K., De, P., & Sivaram, S. (1997). Homogeneous catalytic hydrogenation of natural rubber using RhCl (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Journal of applied polymer science*, 66(9), 1647-1652.
- Taksapattanakul, K. (2016). *Thermoplastic Vulcanizates Based on Hydrogenated Natural Rubber/Polypropylene Blends* (Doctoral dissertation). Polymer Technology, Prince of Sonkla University, Pattani, Thailand.
- Van Tamelen, E., Dewey, R., Lease, M., & Pirkle, W. (1961). Selectivity and mechanism of diimide reductions. *Journal of the American Chemical Society*, 83(20), 4302-4302.

- Veni, B., & Ma'zam, M. (2010). Hydrogenated natural rubber from different types of preserved latex. *Journal of Rubber Research*, 13(2), 103-109.
- Wang, H., Yang, L., & Rempel, G. L. (2013). Homogeneous hydrogenation art of nitrile butadiene rubber: a review. *Polymer Reviews*, 53(2), 192-239.
- Wideman, L. G. (1984). Process for hydrogenation of carbon-carbon double bonds in an unsaturated polymer in latex form. In: Google Patents.
- Winters, R., Heinen, W., Verbruggen, M. A. L., Lugtenburg, J., van Duin, M., & de Groot, H. J. M. (2002). Solid-State <sup>13</sup>C NMR study of accelerated-sulfur-vulcanized <sup>13</sup>C-labeled ENB EPDM. *Macromolecules*, 35(5), 1958-1966. doi:10.1021/ma001716h
- Yuningtyas, C. V., Hakim, D. B., & Novianti, T. (2019). Integrasi pasar karet alam indonesia dengan pasar dunia. *Jurnal Penelitian Karet*, 139-150.
- Zheng, T., Zheng, X., Zhan, S., Zhou, J., & Liao, S. (2021). Study on the ozone aging mechanism of Natural Rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 186, 109514. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109514
- Zuhdi, F. (2021). The Indonesian natural rubber export competitiveness in global market. *International Journal of Agriculture System*, 8(2), 130-139.