

PEMBUATAN 5-HIDROKSILMETILFURFURAL DARI GLUKOSA MELALUI PROSES *HOT COMPRESSED WATER* DENGAN VARIASI WAKTU DAN SUHU

Syelvya Putri Utami^{1,2} dan Nor Aisha Saidina Amin³

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Kampus Bina Widya Km 12,5
Simpang Baru, Pekanbaru, 28293, Indonesia

²Chemical Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering,
Universiti Teknologi Malaysia, 81310, UTM Skudai, Johor, Malaysia

³Chemical Reaction Engineering Group (CREG), Faculty of Chemical Engineering,
Universiti Teknologi Malaysia, 81310, UTM Skudai, Johor, Malaysia

E-mail: syelvya.putriutami@lecturer.unri.ac.id

ABSTRAK

Proses hidrolisis umum dilakukan untuk mendegradasi suatu senyawa dan mengubahnya menjadi senyawa lain, salah satunya adalah proses hot compressed water. Proses ini mempergunakan kondisi proses yang bersuhu dan tekanan tinggi untuk memutuskan rantai suatu senyawa dan merekomposisinya menjadi senyawa lainnya, contoh: dari glukosa menjadi furan. Penelitian ini mempergunakan glukosa sebagai reaktan untuk kemudian dihidrolisis menjadi 5-hidroksilmetilfurfural (HMF) dengan menggunakan proses hidrolisis. Variasi suhu dan waktu waktu hidrolisis bersama dengan jumlah katalis dipergunakan dalam proses. Dari hasil hidrolisis diperoleh bahwa suhu dan waktu memberikan peningkatan konversi glukosa menjadi HMF seiring dengan meningkatnya jumlah katalis yang terlibat dalam proses. Diperoleh yield terbesar sebanyak 6,14% dan konversi sebesar 87,69% pada suhu 200 °C dan waktu hidrolisis selama 360 detik.

Kata Kunci: *hidroksilmetilfurfural, hot compressed water, katalis dan titanium dioksida.*

ABSTRACT

Generally, hydrolysis process is held to degrade a compound and convert it into others, e.g hot compressed water process. This process was employed high pressure and temperature in order to breakdown the chain of compound and made it into their derivatives, example: convert glucose into furans. This study used glucose as reactant to produce 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by using hydrolysis process. It concluded that temperature and hydrolysis time has influenced the HMF production and glucose conversion as the increasing catalyst loading. This research got 6.14% HMF and 87.9% glucose conversion for 360 seconds at 200 °C.

Keywords : *catalyst, hot compressed water, hydroxymethylfurfural and titanium dioxide*

PENDAHULUAN

Seiring dengan berkurangnya cadangan fosil yang ada di bumi, maka para peneliti mulai beralih mempergunakan sumber nabati sebagai salah satu sebagai sumber bahan baku untuk pembuatan bahan kimia. Penggunaan sumber nabati ini dikarenakan melimpahnya keberadaannya di alam dan sifatnya yang berkelanjutan. Bahan baku

berbasis biomassa ini tumbuh di hutan, perkebunan, lahan-lahan penanaman. Biomassa dapat dipergunakan dan diubah menjadi bahan bakar transportasi, listrik, minyak makan dan gas seta sebagai bahan baku kimia seperti gliserin, asam levulinat, levoglukosan, 5-hidroksilmetilfurfural (HMF) dan lain-lainnya.

Biomassa terdiri dari selulosa, hemiselulosa, lignin dan senyawa lainnya. Selulosa merupakan polisakarida yang terdiri dari ratusan β -1,4 glikosidik yang berikatan dengan D-glucose sedangkan hemiselulosa mempunyai struktur karbohidrat yang kompleks seperti hexose, pentose dan xylan. Glukosa sebagai salah satu building blok telah digunakan sebagai bahan baku untuk mencari penemuan baru. Sebagai salah satu sumber bahan baku untuk bahan bakar, glukosa juga dapat digunakan untuk menghasilkan 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF), 2,5 Dimetilfuran (DMF), levoglucosan, 2,5 furan dicarboxylic acid dan bahan kimia lainnya.

5-HMF adalah salah satu turunan furan yang diperoleh tanpa proses fermentasi. 5-HMF merupakan bahan baku yang potensial untuk produksi bahan bakar dan bahan kimia. 5-HMF dapat dikonversi menjadi 2,5-dimetilfuran (DMF), 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) dan poly(ethylene terephthalate) (PET). Senyawa-senyawa ini dapat dipergunakan sebagai bahan bakar transportasi dan pembuatan bahan kosmetik (Su dkk., 2009).

Pada dasarnya, 5-HMF dihasilkan dari dehidrasi hexose yang merupakan basis dari fruktose. Antal (1990) telah membuktikan bahwa fruktosa dapat dipergunakan sebagai sumber bahan baku penghasil 5-HMF. Beberapa peneliti menggunakan pelarut organik untuk menghasilkan 5-HMF (Asghari dan Yoshida (2006); Shimizu dkk., 2009) dan juga *critical water* (Watanabe dkk., 2005). Karena penggunaan fruktosa sebagai sumber bahan makanan maka perlu dikembangkan alternatif bahan baku lain yang dapat mengganti fungsi fruktosa. Oleh sebab itu, glukosa yang juga merupakan monomer selulosa dipandang dapat dipergunakan sebagai bahan baku dari 5-HMF. Ditambah lagi, glukosa juga merupakan salah satu building blok yang dapat menjadi dasar riset untuk biomassa yang mengandung selulosa.

Proses *hot compressed water* sendiri mempunyai sifat yang unik karena dapat dipergunakan sebagai media reaksi untuk berbagai reaksi sintesis. Sifat air yang berubah terhadap suhu dan densitas dimana pada kondisi di bawah suhu kritis atau pada tekanan yang sangat tinggi, produk ioniknya akan naik sampai tiga kali lipat lebih tinggi dibandingkan saat kondisi *ambient* nya. Pada suhu yang lebih tinggi, Hot Compressed Water (HCW) adalah suatu media untuk reaksi dengan radikal bebas. Degradasi pada proses HCW terdiri dari degradasi termal dengan memutuskan ikatan C-C

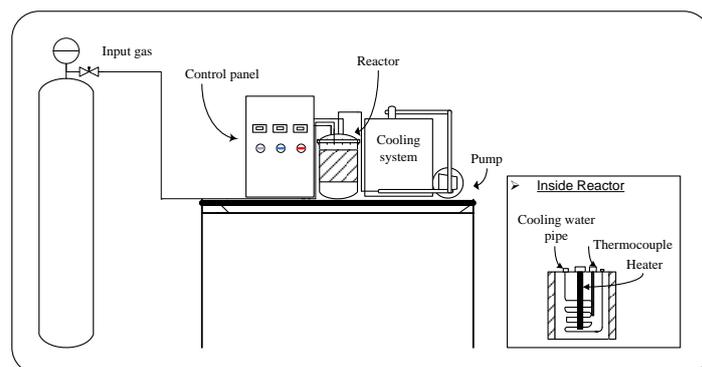
(Kruse and Dinjus, 2007). Penelitian ini mempergunakan proses HCW untuk memutuskan ikatan glukosa sehingga terbentuk 5-hidroksimetilfurfural dengan memperhatikan pengaruh suhu dan waktu reaksi pada prosesnya.

BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Bahan Baku

Penelitian ini mempergunakan D(+) glukosa monohidrat (QReC, New Zealand) yang dipergunakan sebagai bahan baku utama. Titanium (IV) oxide, anatase (325 mesh, ≥ 99 % metal basis), 5-Hidroksimetilfurfural standar (≥ 99 %, CAS number 67470, Sigma Aldrich), gas argon dan air deion (*Millipore water purification system* di laboratorium Bioproses, UTM).

Peralatan yang dipergunakan adalah *Pressurized Interchangeable Reactor Unit* dengan rancangan prosedur seperti pada Gambar 1.



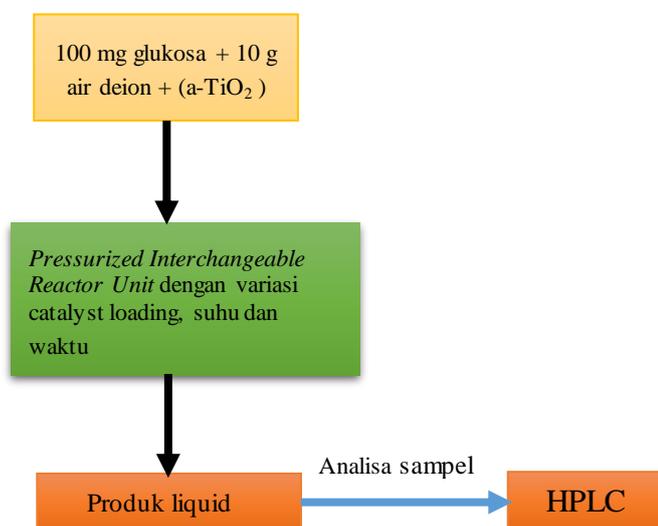
Gambar 1. Rancangan *Pressurized Interchangeable Reactor Unit* (Utami, 2011)

Liquid hasil proses *hot compressed water* dianalisa dengan menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) Perkin-Elmer series 200. Untuk analisa 5-hidroksimetilfurfural digunakan kolom Aminex HPX-87H, 300x7,8 mm. Fase *mobile* yang dipergunakan adalah 0,005 M H_2SO_4 dengan laju alir 0,6 ml/min dengan suhu 60°C dan volume injeksi sebesar 10 μL . Detektor yang dipergunakan adalah UV pada 210 nm. Sedangkan untuk analisa glukosa dipergunakan kolom rezex RPM monosaccharide, 300 x 7,8 mm. Fase *mobile* yang dipergunakan adalah air deion dengan laju alir 0,6 ml/min dengan suhu 75 °C dan volume injeksi 50 μL . Detektor yang dipergunakan adalah RI.

Metode

Sebanyak 100 mg glukosa dan 10 gram air deion dicampur dengan α -TiO₂ dengan variasi konsentrasi ke dalam tabung reaktor stainless steel 316 berdiameter 10 mm. Gas argon dialirkan ke dalam tabung reaktor selama proses *hot compressed water* dengan variasi tertentu. Gas dilepaskan beberapa kali keluar dari reaktor untuk memastikan tidak adanya uap air yang terbentuk di dalam reaktor. Reaktor dilengkapi dengan kontrol suhu dan tekanan sehingga memudahkan perubahan variabel proses. Kemudian hasil hidrolisis dari HCW disaring dan produk cairnya dianalisa dengan menggunakan HPLC.

Prosedur *hot compressed water* ini dapat dilihat pada flow diagram pada Gambar 2.



Gambar 2. Prosedur *hot compressed water*

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan HMF dari glukosa dengan menggunakan metoda *hot compressed water*. Oleh karena itu, sangat penting untuk mengidentifikasi terbentuknya HMF pada produk. Proses identifikasi senyawa HMF mempergunakan analisa FTIR untuk melihat ikatan-ikatan yang terbentuk pada proses hidrolisis. Hasil eksperimen kemudian dibandingkan dengan HMF standar untuk proses identifikasi HMF seperti yang terlihat pada Gambar 1. Pada Gambar 1 terlihat adanya ikatan kuat antara O-H pada area 3399,21 sedangkan ikatan alkil keton (C-O-C) terdeteksi di 415,85. Ikatan rangkap C dan O terlihat pada area 2139,55 cm⁻¹ dan area furan yang terdapat pada 835-780 cm⁻¹ terlihat jelas. Gambar 3 menunjukkan bahwa pita spectra ikatan antara HMF standar dan produk hidrolisis

mempunyai kemiripan. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa produk hidrolisis ini berhasil memproduksi HMF.

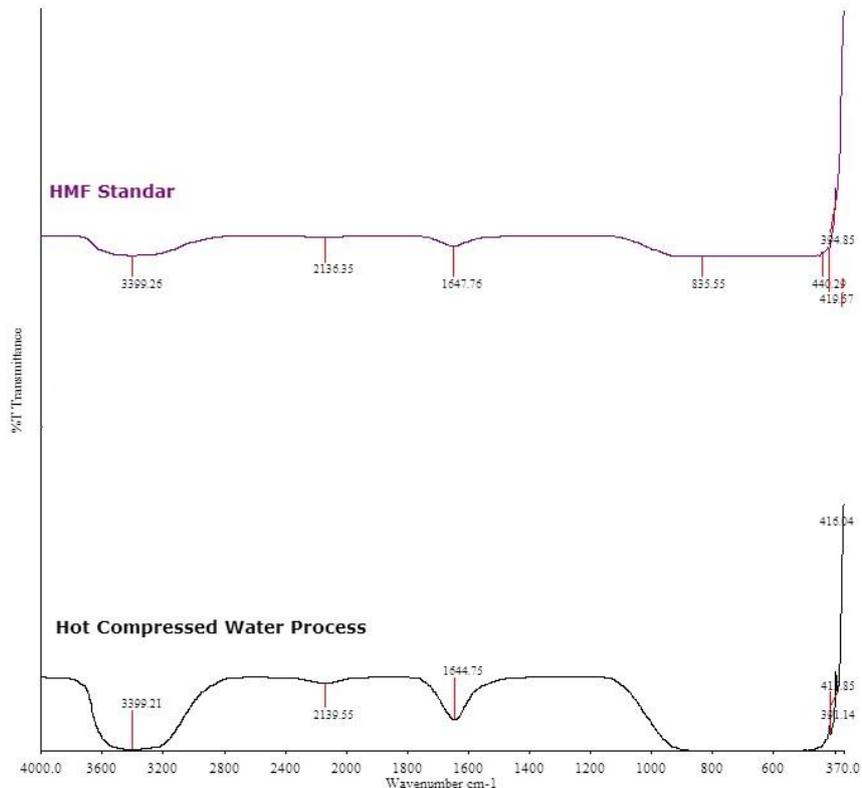
Penelitian ini fokus pada pengaruh *catalyst loading* pada suhu dan waktu hidrolisis tertentu terhadap konversi dan *yield* HMF. Gambar 4 dan 5 menunjukkan bahwa pengaruh waktu hidrolisis tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan baik terhadap konversi glukosa menjadi HMF ataupun *yield* HMF. Gambar 4 memperlihatkan bahwa *catalyst loading* cukup berpengaruh terhadap konversi glukosa menjadi HMF. Semakin meningkatnya *catalyst loading*, konversinya juga meningkat bahkan dapat mencapai 45%. Namun tidak demikian halnya dengan *yield* HMF yang hanya sebesar 5%. Pada Gambar 5 terlihat pengaruh waktu hidrolisis meningkatkan nilai konversi glukosa menjadi HMF pada katalis yang lebih banyak namun hanya sedikit penambahan nilai *yield* HMF.

Namun, pada Gambar 6 dan 7 terlihat bahwa nilai konversi dan *yield* HMF meningkat cukup signifikan dikarenakan naiknya suhu hidrolisis. Ini terlihat saat membandingkan Gambar 4-7 dimana pada suhu 200 °C diperoleh konversi tertinggi sebesar 87% selama 360 detik. Begitu juga dengan *yield* HMF yang semakin meningkat diiringi dengan semakin tingginya suhu dan waktu hidrolisis. Secara umum terlihat bahwa semakin banyaknya jumlah katalis, suhu dan waktu hidrolisis akan meningkatkan jumlah glukosa yang terkonversi. Akan tetapi pada *catalyst loading* 500 mg dan suhu 200 °C konversi glukosa lebih tinggi dibandingkan pada *catalyst loading* 1500 mg. Dari Gambar 4-7 juga terlihat bahwa meningkatnya jumlah katalis akan mempengaruhi konversi glukosa. Chareonlunkun et al. (2010) juga menekankan tentang pengaruh suhu dan jumlah katalis pada konversi glukosa dimana mereka bahkan memperoleh konversi sebesar 78% pada suhu 250 °C.

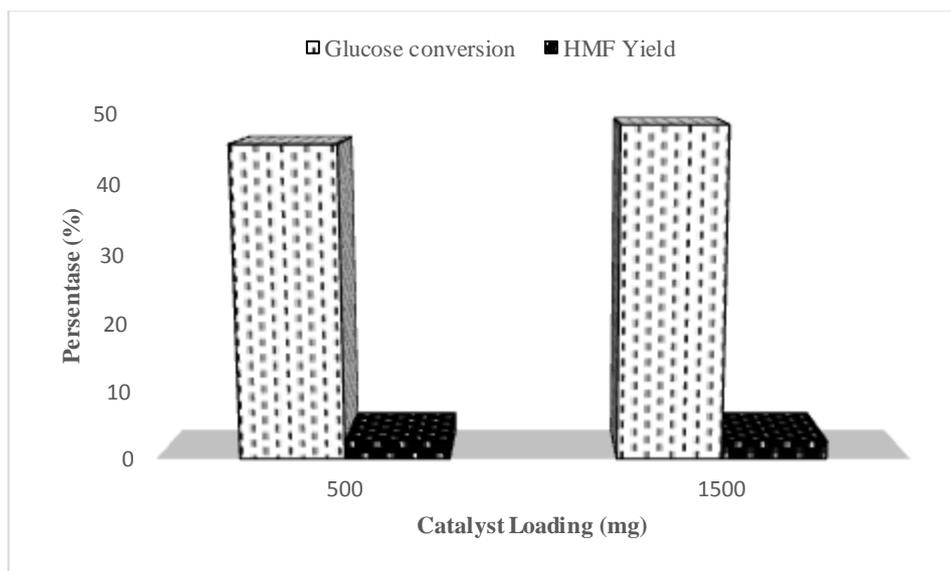
Hal ini dikarenakan waktu hidrolisisnya yang lebih singkat sehingga belum terkonversi semua. Ketika waktu hidrolisis diingkatkan, konversi justru ikut meningkat. Deskripsi hubungan antara suhu dan waktu reaksi terhadap konversi dapat dilihat pada Gambar 8. Suhu berperan penting terhadap proses hidrolisis dekomposisi begitu juga halnya dengan tekanan sebagaimana yang telah diteliti oleh Aida et al. (2007). Suhu yang lebih tinggi akan mengisomerisasi glukosa menjadi HMF dan senyawa lainnya. Sedangkan untuk *yield* HMF terjadi peningkatan seiring dengan bertambahnya waktu hidrolisis dan variasi suhu seperti terlihat

pada Gambar 9. Konversi tertinggi diperoleh pada suhu 200 °C dan waktu hidrolisis 360 detik sebesar 87,69% dan pada kondisi yang sama juga diperoleh yield HMF tertinggi sebesar 6,14%. Glukosa yang terkonsumsi berubah menjadi senyawa furan lainnya yakni asam livulinat, asam

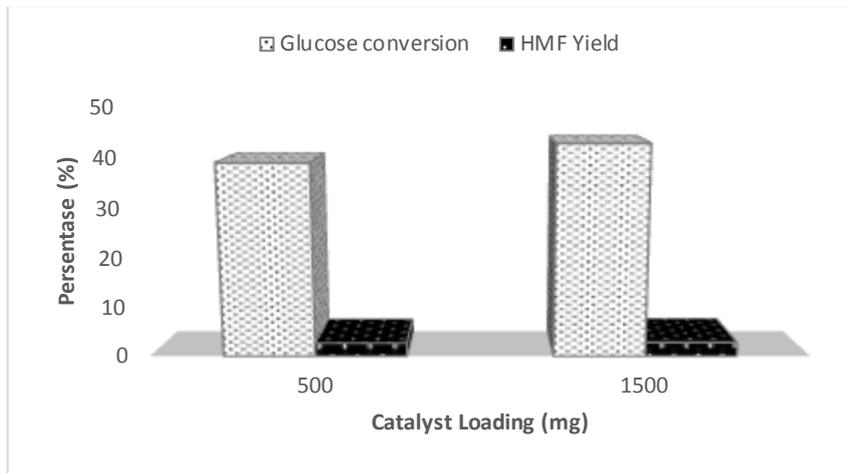
format, *humin* dan senyawa lainnya. Terlebih lagi dengan adanya kandungan air dalam proses hidrolisis ini yang akan menurunkan yield HMF (Yang *et al.*, (2011) dan Hansen *et al.*, (2009)).



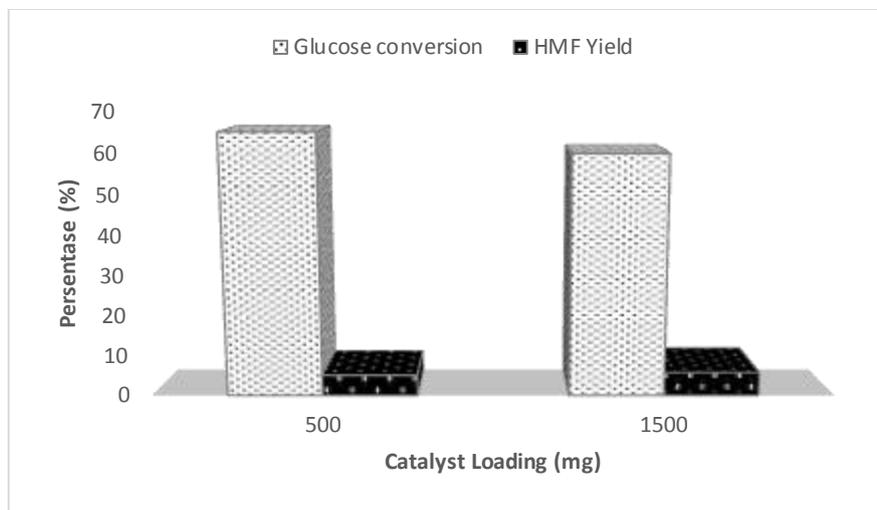
Gambar 3. Perbandingan Spektra IR antara 5-HMF standar dan Produk dari Proses *Hot Compressed Water*



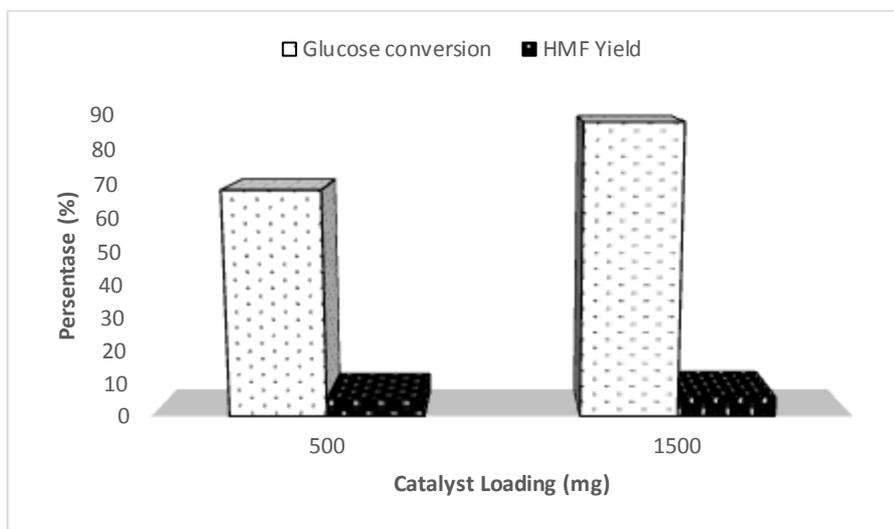
Gambar 4. Hubungan *Catalyst loading* terhadap konversi glukosa dan yield pada suhu 140 °C dan waktu 240 detik



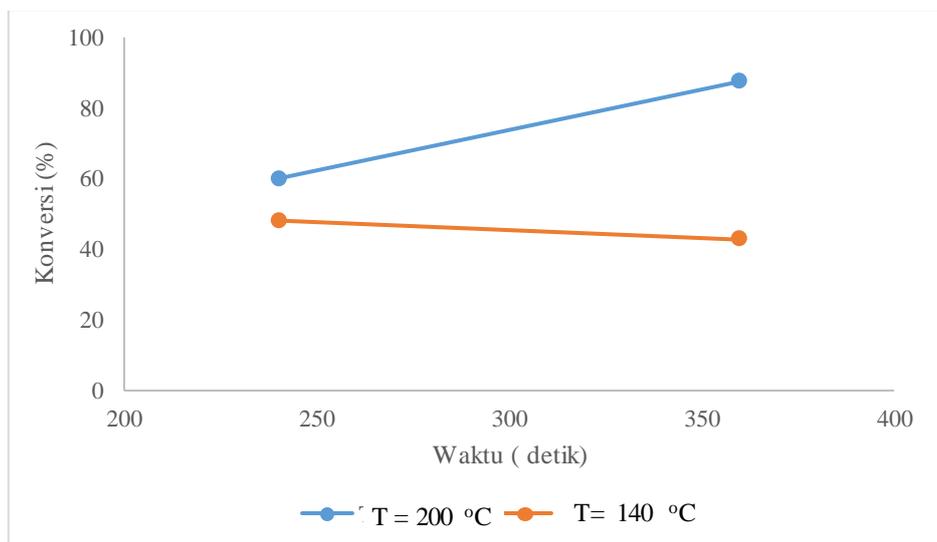
Gambar 5. Hubungan Catalyst loading terhadap konversi glukosa dan yield pada suhu 140 °C dan waktu 360 detik



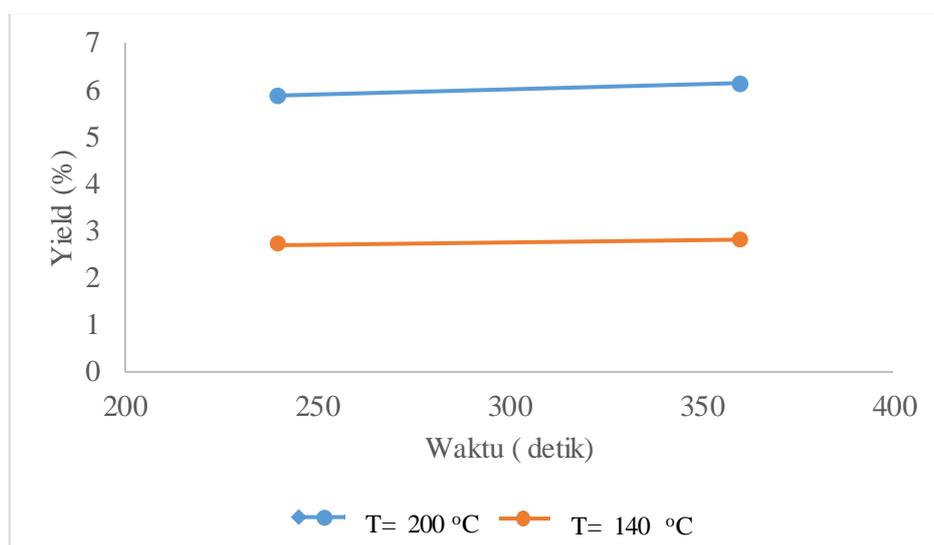
Gambar 6. Hubungan Catalyst loading terhadap konversi glukosa dan yield pada suhu 200 °C dan waktu 240 detik



Gambar 7. Hubungan Catalyst loading dengan konversi glukosa dan HMF yield pada suhu 200 °C dan waktu 360 detik



Gambar 8. Pengaruh waktu dan suhu hidrolisis terhadap konversi



Gambar 9. Pengaruh waktu dan suhu hidrolisis terhadap yield HMF

KESIMPULAN

Pembuatan HMF dari glukosa ini berhasil dilakukan dengan memperoleh yield paling tinggi sebesar 6,14% pada suhu 200 °C dn waktu hidrolisis 360 detik dengan katalis sebanyak 1500 mg. Konversi glukosa terbesar diperoleh sebanyak 87,69% dengan kataliss sebesar 1500 mg dengan suhu 200°C selama 360 detik hidolisis. Dari penelitian ini diketahui bahwa suhu dan waktu hidrolisis mempengaruhi konversi glukosa dan yield HMF. Jumlah katalis sangat berpengaruh terhadap proses hidrolisis untuk menghasilkan HMF namun keberadaan air dalam proses juga dapat menyebabkan terbentuknya senyawa furan lainnya yang akan menurunkan persentase yield HMF namun akan meningkatkan konversi glukosa. Oleh karena itu, perlu dipertimbangkan untuk

menghilangkan kadar air selama proses hidrolisis berlangsung.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Ministry of Higher Education (MOHE) Malaysia yang telah mendanai dan mendukung penelitian ini melalui Fundamental Research Grant Scheme (FRGS) Vote 78687.

DAFTAR PUSTAKA

Aida, T.M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., Arai, K., 2007, Dehydration of d-Glucose in High Temperature Water at Pressures up tp 80 MPa, *The Journal of Supercritical Fluids*, 40, 381-388.

- Chareonlimkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A., & Laosiripojana, N. (2010). Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO₂, ZrO₂ and mixed-oxide TiO₂-ZrO₂ under hot compressed water (HCW) condition. *Bioresource Technology*, 101(11), 4179-4186.
- Hansen, T. S., Woodley, J. M., & Riisager, A. (2009). Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose. *Carbohydrate Research*, 344(18), 2568-2572.
- Kruse, A. and Dinjus, E., 2007, Hot compressed water as reaction medium and reactant: 2. Degradation reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41(3), 361-379.
- Utami, S.P., 2011, Optimization of Biomass Conversion to 5-hydroxymethylfurfural by Catalytic Hot Compressed Water and Ionic Liquid Processes, Thesis, Universiti Teknologi Malaysia.
- Yang, F., Liu, Q., Bai, X., & Du, Y. (2011). Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, 102(3), 3424-3429