

PENGARUH WAKTU REAKSI DEHIDRASI PADA SINTESIS 5-HMF DENGAN APLIKASI KATALIS SULFAT TITANIUM DIOKSIDA BERPENYANGGA SILIKA MESOPORI

Joice M^{1*}, Hb. Slamet Y²⁾

^{1,2)} Dosen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang, Makassar

ABSTRACT

The study in this research focused on the effect of hydration reaction time on the formation of 5-HMF from fructose. The application of the synthesized acid solid catalyst, in this study, was tested for its performance by observing the dehydration reaction time. In addition to focusing on the application of catalysts, which is supported by testing the specific product characteristics and quantity of 5-HMF (5-Hydroxy Methyl Furfural). Chromatogram data from GCMS indicated as %area (%component) specific 5-Hydroxy Methyl Furfural with retention times ranging from 8 minutes, indicating the presence of this compound. Observation of catalyst performance for hydration reaction time (hours) at 1.5; 2; 2.5; 3; 3.5; 4; 4.5 and 5 hours, respectively identified on the GCMS chromatogram with an indication of 58.7%; 59.10%; 51.21%; 43.71%; 43.47%; 33.39%; 22.6% and 21.99%. This research shows that the synthesized catalyst has the best performance in the hydration reaction of fructose to 5-HMF and the reaction time is 2 hours.

Keywords: Acid solid catalyst, GCMS, Fructose, and 5-HMFs

ABSTRAK

Studi pada penelitian ini, difokuskan pada pengaruh waktu reaksi hidrasi pada pembentukan 5-HMF dari fruktosa. Aplikasi katalis padat asam yang disintesis, dalam penelitian ini, dilakukan uji performanya dengan pengamatan waktu reaksi dehidrasi. Selain focus pada aplikasi katalis, yang didukung dengan uji karakteristik dan kuantitas produk spesifik 5-HMF (5-Hidroksi Metil Furfural). Data kromatogram dari GCMS yang diindikasikan sebagai %area (%komponen) spesifik 5-Hidroksi Metil Furfural dengan waktu retensi berkisar pada rentang 8 menit, menunjukkan keberadaannya senyawa ini. Pengamatan performa katalis untuk waktu reaksi hidrasi (jam) pada 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 dan 5 jam yang masing-masing diidentifikasi pada kromatogram GCMS dengan indikasi 58,7%; 59,10%; 51,21%; 43,71%; 43,47%; 33,39%; 22,6% dan 21,99%. Riset ini menunjukkan bahwa katalis yang disintesis memiliki performa pada reaksi hidrasi fruktosa menjadi 5-HMF dan waktu reaksi terbaik 2 jam.

Kata Kunci: Katalis padat asam, GCMS, Fruktosa, dan 5-HMF

1. PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini, riset-riset secara ekstensif telah dilakukan di seluruh dunia untuk mempelajari potensi dan inovasi bahan alam yang tersedia berlimpah secara efisien. Pemanfaatan bahan alam ini sebagai sumber menggantikan bahan-bahan fosil khususnya minyak bumi sebagai sumber bahan bakar cair sebagai petroleum dan bahan-bahan kimia yang disebut petrochemical. Inovasi teknologi dalam bidang kimia sangat dibutuhkan dengan melirik bahan-bahan alam dalam fungsinya sebagai bahan terbarukan misalnya, konversi biomassa menjadi bahan bakar biofuel atau berbagai-bahan kimia sintesis yang terbarukan atau green chemistry.

Teknologi ini diharapkan dapat dikembangkan secara komersil dalam mendukung bahan baku kimia /fine chemical terbarukan untuk pengolahan plastik dan biofuel serta farmasi [1] Saat ini beberapa peneliti telah melakukan riset yang focus pada sintesis 5-HMF dari bahan berbasis gula. Berbagai katalis dan sistem reaksi yang efisien dieksplorasi untuk mensintesis 5-HMF. Studi riset sebelumnya telah diuji aplikasi asam anorganik, seperti H₂SO₄ dan HCl, yang digunakan sebagai katalis pada sintesis 5-HMF [2]. Namun, hal ini menimbulkan masalah seperti biaya peralatan tinggi karena terjadinya korosi, pencemaran lingkungan dari limbah katalis, dan pemisahan produk sulit ditangani. Oleh karena itu, katalis asam anorganik atau katalis homogen mulai dihindari aplikasinya pada proses produksi 5-HMF karena keterbatasan atau kelemahannya.

Pengembangan inovasi dalam memodifikasi katalis sangat dibutuhkan dalam riset-riset selanjutnya dan menjadi urgensi dalam penggantian aplikasi katalis cair atau homogen menjadi katalis padat atau heterogen. Pada penelitian ini yang menjadi studi dan inovasi adalah sintesis katalis padat bersifat asam yang didesign

¹ Korespondensi penulis: Joice Manga, Telp 082344666788,joicemanga@poliupg.ac.id

sebagai pengganti katalis cair (homogeny). Katalis direncanakan merupakan material nano yang dapat digunakan kembali. Preparasi katalis menggunakan precursor oksida logam TiO_2 sebagai sisi aktif, SO_4^{2-} sebagai promotor dan dimodifikasi pada matriks silika mesopori yang juga disintesis. .

Material nano-pori berbahan dasar silika (MNPS) atau mesoporous silica/silica mesopori memiliki potensi yang besar untuk dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi matriks atau support. Potensi ini terkait dengan karakter silika mesopori yang memiliki luas permukaan yang sangat besar, ukuran pori yang dapat dimodifikasi serta karakter kimia permukaan yang dapat dengan mudah dimodifikasi. Pesatnya penelitian terhadap silika mesopori, dimulai semenjak tahun 1992 ketika para peneliti dari Mobil Corporation laboratories berhasil membuat silika mesopori yang dinamakan Mobil Crystalline Materials. Bahan mesopori M41S mempunyai keunggulan penataan pori yang lebih seragam dibanding bahan mesopori hasil temuan sebelumnya. Keseragaman penataan pori tersebut dikendalikan oleh interaksi antara bagian anorganik (silika/aluminosilikat) dengan senyawa organik pencetak (template agent) yang bersifat mengarahkan struktur pori.

Eksplorasi teknologi yang akan dilaksanakan dalam penelitian ini memberikan inovasi yang menarik yaitu; mengkonversi gula fuktosa yang merupakan bahan sangat murah dan berlimpah menjadi 5-HMF. Melalui reaksi kimia dan bantuan katalis yang akan disintesis dalam riset ini, diduga memiliki kinerja yang selektif. Penelitian ini difokuskan untuk observasi optimasi proses mensintesis 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) dengan variable waktu, dan kuantitas katalis. Optimasi proses ini akan disimulasi statistic dengan metode design expert. Pentingnya optimasi proses dehidrasi heksosa, karena merupakan platform penting, untuk menghasilkan prekursor terbarukan. Selain itu katalis sebagai hasil riset ini, diprediksi akan memberi solusi untuk menggantikan katalis homogen (HCl dan H_2SO_4) yang selama ini digunakan dengan beberapa kelemahan terhadap lingkungan, efisien kerja, biaya, dan performa. .

2. METODE PENELITIAN

Kegiatan penelitian akan dilaksanakan di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia PNUP dan sesuai kebutuhan juga di laboratorium-laboratorium komersial lainnya. Penelitian direncanakan selesai dalam 8 bulan penelitian.

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah Ludox HS40, setil trimetil amonium bromida (CTAB), Triton x-100 (Sigma-Aldrich), NaOH p.a (E.Merck), Aquades, asam asetat 30%, etanol p.a, fruktosa dan alat-alat penelitian seperti termometer, neraca analitik, motor dan batang pengaduk, kertas saring, oven dan tanur dan sejumlah wadah dan gelas-gelas kimia. Sedangkan bahan-bahan untuk preparasi katalis dibutuhkan TiO_2 (Merck) dan H_2SO_4 pekat (Merck) sebagai promotor dan sisi aktif.

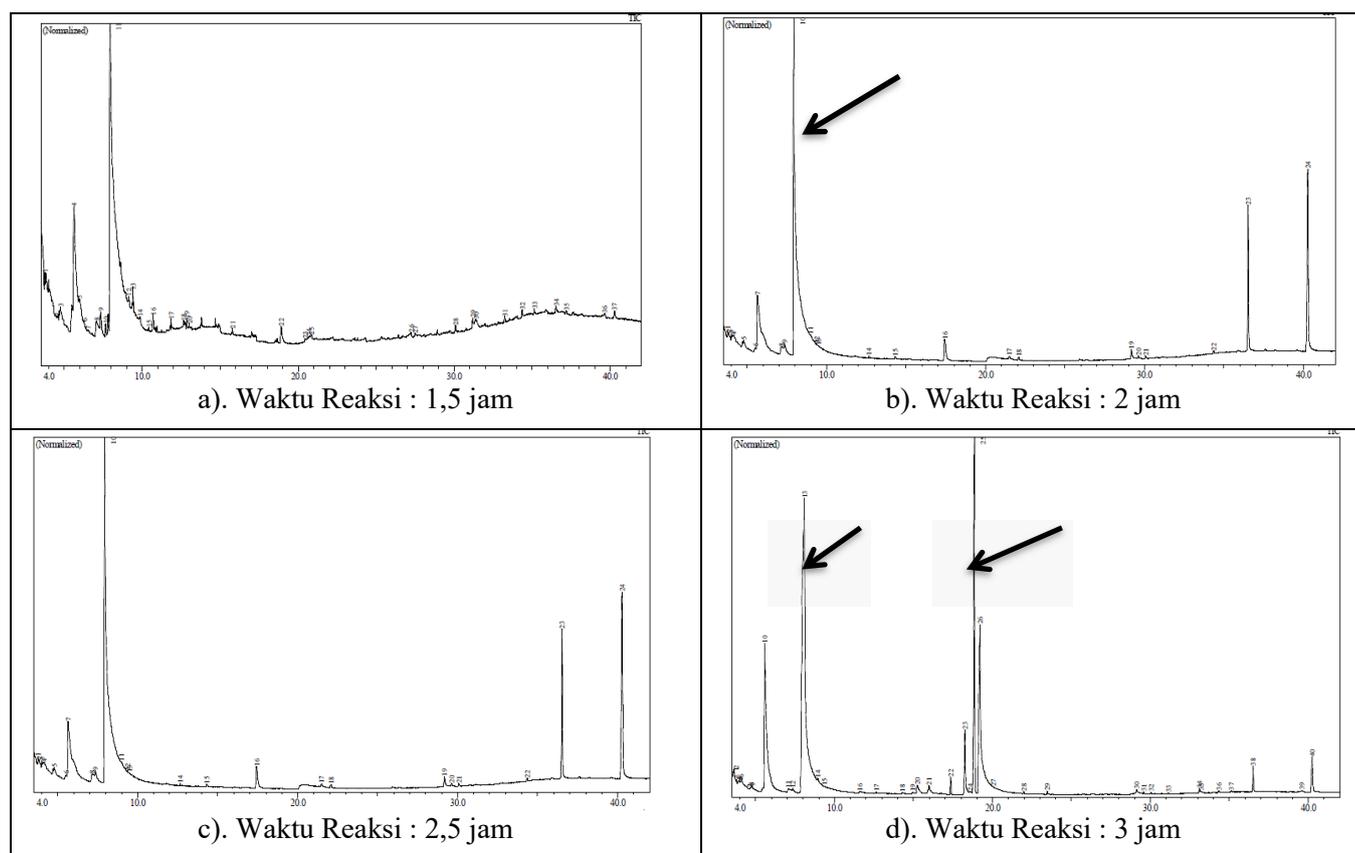
Sintesis Material Mesopori. Sintesis material mesopori menggunakan metode Ryoo yang telah dimodifikasi [3]. Mula-mula larutan silika dibuat dengan cara sebanyak 14,3 gram Ludox HS40 dicampur dengan 45,25 gram larutan NaOH 1 M pada suhu 80°C sambil diaduk selama 2 jam. Larutan silika yang dihasilkan kemudian didinginkan. Berikutnya, campuran surfaktan dibuat dengan melarutkan 6,12 gram CTAB dan 1,34 gram Triton x-100 secara bersamaan dalam 83,47 gram aquades sambil dipanaskan. Setelah larutan sodium tetrasilikat dan larutan surfaktan dingin, kedua larutan tersebut dicampur dengan cepat dalam botol polipropilen. Botol langsung ditutup dan dikocok dengan kuat selama 15 menit. Campuran gel yang dihasilkan, kemudian dipanaskan dalam kondisi statis pada suhu 100°C selama 24 jam. Pada tahap ini, mesofase surfaktan silika terbentuk. Untuk menghindari pemisahan dari mesofase pada tahap awal pemanasan, botol yang berisi campuran sekali-sekali dikocok. Campuran didinginkan pada suhu kamar, dan asam asetat 30% dalam ditambahkan ke dalam campuran untuk mengatur pH hingga 10. Setelah pH mencapai 10, campuran dipanaskan lagi pada suhu 100°C selama 24 jam dan 72 jam dan untuk tanpa hidrotermal dilakukan dengan pengadukan pada suhu ruang selama 24 jam dan 72 jam, .kemudian didinginkan pada suhu kamar. Silika mesopori yang telah terbentuk disaring, dicuci dengan aquades kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C . Surfaktan dihilangkan dari produk berwarna putih dengan metode kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. [4]; [5]

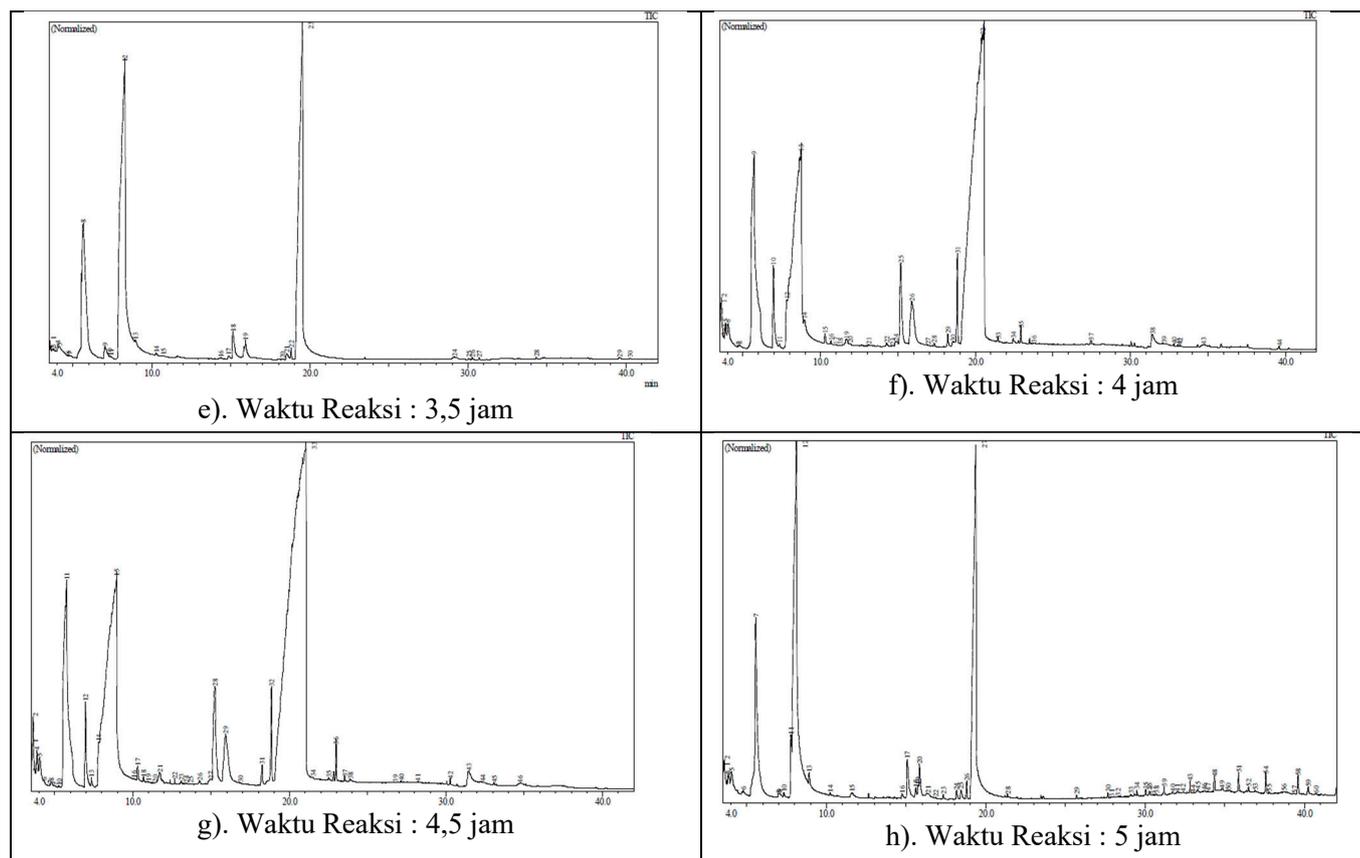
Sintesis Katalis Padat $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ -Silika Mesopori. Mula-mula serbuk TiO_2 direndam di dalam larutan H_2SO_4 2M dan diaduk lalu ditambahkan Silika (MCM-48) dengan rasio tertentu (variasi $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 1:4$). Kondisi operasi sebagai berikut : lama perendaman 6 jam, perbandingan volume antara *bulk* TiO_2 dan Silika terhadap asam sulfat sebesar 1:2 (b/v), kecepatan pengadukan 250 rpm. Setelah perendaman, padatan gel yang diperoleh kemudian ditiriskan dan dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam. Selanjutnya, bahan katalis ini dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam di dalam tanur.

Performa Katalik Terhadap Pengaruh Waktu Reaksi Hidrasi. Mula-mula disiapkan gula fruktosa dengan jumlah tertentu, lalu dimasukkan ke dalamnya material katalis sejumlah 5% b/b dari bahan baku. Pada riset ini pengamatan yang dilakukan adalah waktu atau lamanya reaksi (90; 120; 150; 180; 210; 240; 270; 300 menit). Kemudian diaduk dengan kecepatan konstan 250 rpm pada suhu 100°C. Reaksi dihentikan dan katalis dipisahkan dengan proses penyaringan. Produk furfural diekstrak menggunakan pelarut kloform dan dianalisis menggunakan GCMS.

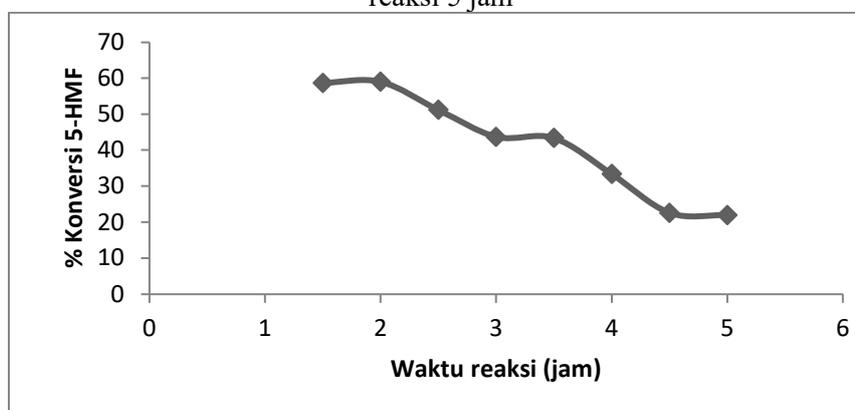
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil dari penelitian ini, menunjukkan bahwa produk spesifik 5-Hidroksi Metil Furfural dan turunannya dapat diperoleh, dengan aplikasi katalis $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ yang telah di support dengan Silika Mesopori. Performa katalis heterogen asam sintesis ini memiliki peran dalam proses hidrasi fruktose. Hal ini dapat diindikasikan dengan diperolehnya produk utama yang terfokus keberadaan puncak kromatogram 5-HMF di *retensi time* berkisar 8 menit. Trend yang ditunjukkan dari senyawa ini sebagai produk dari reaksi dehidrasi adalah kuantitas rendemen 5-HMF yang didasarkan persen area kromatogram. Data hasil studi dari pembacaan hasil GCMS yang diindikasikan menyatakan bahwa waktu reaksi dehidrasi (jam) pada 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 dan 5 jam yang masing-masing diidentifikasi pada kromatogram GCMS dengan indikasi 58,7%; 59,10%; 51,21%; 43,71%; 43,47%; 33,39%; 22,6% dan 21,99%. Nilai area yang dideskripsikan pada kromatogram dapat dilihat Gambar 1, waktu reaksi 120 menit atau 2 jam khusus fraksi 5-HMF diduga merupakan kondisi konversi yang maksimum. Hal ini telah dibuktikan pada Gambar 2, kromatogram untuk waktu reaksi 2,5 jam terjadi penurunan konversi untuk produk 5-HMF dan mulai terbentuk produk samping seperti 2-furfural dan ester.





Gambar 1. Kromatogram GC-MS : a. Waktu reaksi 1,5 jam; b Waktu reaksi 2 jam; c Waktu reaksi 2,,5 jam; d. Waktu reaksi 3 jam; e. Waktu reaksi 3,5 jam; f. Waku reaksi 4 jam; g. Waktu reaksi 4,5 jam; dan h. Waktu reaksi 5 jam



Gambar 2. Grafik Hubungan Waktu Reaksi Dehidrasi dengan %Konversi 5-HMF

4. KESIMPULAN

Kesimpulan penelitian ini adalah: 1) Material silika telah berhasil disintesis dan telah dimodifikasi yang dapat difungsikan sebagai penyangga/matriks pada katalis padat asam; 2) Studi performa katalis yang dilakukan untuk mengindikasikan reaksi dehidrasi pada fruktosa dapat membentuk produk 5-HMF dan berhasil menunjukkan waktu reaksi terbaik selama 2 jam dengan konversi 59,1%

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada P3M Politeknik Negeri Ujung Pandang dan labororium Jurusan Teknik Kimia PNUP yang telah berperan sepenuhnya dalam melaksanakan penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Syelvia Putri Utami and Nor Aisha Saidina Amin, 'Pembuatan 5-Hidroksil Metil furfural Dari Glukosa Melalui Proses Hot Compressed Water Dengan Variasi Waktu dan Suhu', *J. Sains Dan Teknol.*, vol. 16 (2), pp. 54–61, Sep. 2017.
- [2] Jun Zhang, Shubin Wu, and Bo Li, 'Catalytic performance of SO₄²⁻/TiO₂ for the conversion of high fructose corn syrup', *Adv. Mater. Res.*, vol. 666, pp. 131–142, 2013, doi: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.666.131.
- [3] P. Taba, 'Adsorption Of Water And Benzene Vapour In Mesoporous Materials', *Makara J. Sains*, vol. 12, no. 2, pp. 120–125, November 2008.
- [4] J. Manga, A. Ahmad, P. Taba, and Firdaus, 'Optimization Synthesis Fatty Acid Ester Ethyl Ester As Biodiesel From Palm Fatty Acid Distillate USING SO₄²⁻/TiO₂ Catalyst Support By Mesoporous Silica', *Rasayan J. Chem.*, vol. 13, no. 01, pp. 621–627, 2020, doi: 10.31788/RJC.2020.1315494.
- [5] K. Schumacher, P. I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A. V. Neimark, and K. K. Unger, 'Characterization of MCM-48 Materials', *Langmuir*, vol. 16, no. 10, pp. 4648–4654, May 2000, doi: 10.1021/la991595i.