

DAFTAR ISI

Saint and Technology  
MAJALAH ILMIAH SRIWIJAYA

	Halaman
Pengantar	i
Daftar Isi	ii
<b>STUDI KONVERSI 5-HIDROKSIMETILFURFURAL MENJADI ASAM LEVULINAT DENGAN KATALIS ASAM SULFAT DAN BENTONIT</b> Aldes Lesbani, Niken Oktora, Ambi Rianta F.P, Nurlisa Hidayati, Risfidian Mohadi	1
<b>PENGARUH CAMPURAN ETANOL PADA BAHAN BAKAR MINYAK PREMIUM TERHADAP NILAI KALOR DAN ANGKA OKTAN</b> Ramban JP.Pinem, Barlin dan Nukman	15
<b>PENINGKATAN KEMAMPUAN PEMROGRAMAN CNC MENGGUNAKAN KODE G MAKRO UNTUK PEMBUATAN KOMPONEN MESIN YANG SPESIFIK</b> Muhammad Yanis	25
<b>PENGARUH NaOH TERHADAP PENIPISAN DAN KEKASARAN TEKSTUR PERMUKAAN ALUMINIUM PADUAN</b> Nova Yuliasari, Muhammad Yanis, Willem	34
<b>AKTIVITAS ANTILARVASIDA GABUNGAN MINYAK ATSIRI RIMPANG TEMULAWAK (<i>Curcuma xanthorrhiza</i>) DAN RIMPANG TEMU KUNCI (<i>Kaemferia pandurata</i>)</b> Miksusanti, Ferlinahayati, Heidi D. S.	44
<b>STUDI ADSORPSI DESORPSI KATION BESI(II) DENGAN SELULOSA HASIL PEMISAHAN DARI SERBUK KAYU</b> Andriani Azora, Nurlisa Hidayati, Risfidian Mohadi, Aldes Lesbani	50
<b>SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER PST SEBAGAI PENYERAP Ag(I) DAN Au(III)</b> Risfidian Mohadi, Nurlisa Hidayati, Revi Dwijayandina	63

- 
- Jurnal Majalah Ilmiah Universitas Sriwijaya diterbitkan berdasar STT Nomor 658/SIT/1979, tanggal 24 Oktober 1979 oleh Lembaga Penelitian – Universitas Sriwijaya. Penyuting menerima sumbangan tulisan yang belum diterbitkan dalam media lain. Naskah diketik di atas kertas HVS Quarto spasi ganda lebih kurang 20 halaman dengan format seperti tercantum pada halaman kulit belakang. Naskah yang masuk dievaluasi dan disunting untuk keseragaman format, istilah dan tata cara lainnya.

**STUDI KONVERSI 5-HIDROKSIMETILFURFURAL MENJADI ASAM  
LEVULINAT DENGAN KATALIS ASAM SULFAT DAN BENTONIT**

Aldes Lesbani, Niken Oktora, Ambi Rianta F.P, Nurlisa Hidayati, Risfidian Mohadi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya

e-mail: aldeslesbani@yahoo.com

**ABSTRAK**

Konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat dan bentonit telah dilakukan dalam medium air pada berbagai variasi temperatur reaksi. Produk konversi dimonitor dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dan dianalisis kuantitatif dengan menggunakan GC dan GC-MS. Konversi 5-oksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat menghasilkan asam levulinat dengan konsentrasi sebesar 0,479-2,277 (% v/v) pada waktu reaksi 1-15 jam dan temperatur 90°C, sedangkan reaksi konversi dengan katalis bentonit tidak menghasilkan asam levulinat. Sementara itu, reaksi pada temperatur 80°C dan 100°C dengan katalis asam sulfat maupun bentonit tidak menghasilkan produk utama asam levulinat, tetapi menghasilkan produk samping yakni asam 4-hidroksibenzoat-metil ester, tetrahydro-4H-piran-4ol, dan mannitol.

**Kata kunci :** 5-hidroksimetilfurfural, asam levulinat, asam sulfat, bentonit.

**ABSTRACT**

Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to levulinic acid using sulphuric acid and bentonite as catalysts in water medium at various temperature has been carried out.

Product of conversion was monitored using thin layer chromatography (TLC) and analyzed quantitatively using GC and GC-MS. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to levulinic acid using sulphuric acid as a catalyst gave levulinic acid with a concentration 0.479-2.277 % (v/v) at a reaction time 1-15 hours and temperature 90°C. Conversion using bentonite as a catalyst did not give levulinic acid. Reaction at temperature 80°C and 100°C using sulphuric acid and bentonite did not produce levulinic acid as main products, but several by-products were obtained such as 4-hydroxybenzoic acid-methyl ester, tetrahydro-4H-pyran-4-ol, and mannitol.

**Keywords:** 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, sulphuric acid, bentonite.

## I. PENDAHULUAN

5-hidroksimetilfurfural merupakan salah satu bahan kimia penting sebagai bahan dasar pembuatan asam levulinat (Huber et.al, 2006). Asam levulinat banyak disintesis karena berfungsi sebagai zat aditif untuk meningkatkan kualitas bahan bakar. Selain itu, asam levulinat juga digunakan dalam industri kimia lainnya seperti polimer atau sebagai pelarut. Asam levulinat juga dapat diperoleh dari hasil konversi bahan-bahan alam seperti selulosa, glukosa dan fruktosa (Lange et.al, 2009).

Banyak metoda yang dikembangkan ilmuwan untuk proses konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat. Salah satu metoda yang dikembangkan adalah metoda katalitik. Metoda katalitik pada umumnya membutuhkan katalis yang dapat menurunkan energi aktivasi (Stoker, 2008). Penggunaan katalis untuk konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat telah banyak dilakukan. Sistem katalitik yang digunakan adalah sistem heterogen maupun sistem homogen dengan katalis seperti resin, oksida logam, nafion, senyawa polioksometalat serta asam-asam mineral (Rafiee et.al, 2005).

Zhao *et al* (2007), telah melaporkan konversi glukosa menjadi 5-hidroksimetilfurfural yang merupakan senyawa antara dari asam levulinat menggunakan katalis  $\text{CrCl}_2$  dalam medium 1-etil-3-metilimidazolium menghasilkan produk 5-hidroksimetilfurfural sebesar 70%. Selain itu, konversi yang sama tetapi menggunakan medium dimetilasetamida (DMA) dengan penambahan garam halida menghasilkan 5-hidroksimetilfurfural mencapai 80% (Stahlberg *et al*, 2011).

Penelitian konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan mengamati reaksi pembentukan asam levulinat belum banyak dilakukan. Pengamatan terhadap reaksi pembentukan asam levulinat dari 5-hidroksimetilfurfural ditujukan agar proses katalitik yang berlangsung tidak terlalu panjang seperti halnya reaksi yang terjadi pada konversi fruktosa atau monosakarida lainnya menjadi asam levulinat. Berdasarkan hal-hal tersebut, maka pada penelitian ini dipelajari studi konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan menggunakan katalis asam sulfat dan bentonit. Asam sulfat merupakan katalis homogen yang banyak digunakan dan tersedia dipasaran dengan harga yang relatif murah. Penggunaan katalis ini akan dibandingkan dengan bentonit yang merupakan katalis heterogen dalam medium air dimana bentonit banyak ditemukan di Indonesia sebagai mineral lempung.

## **II. METODE PENELITIAN**

### **2.1. Alat dan Bahan**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, spatula, botol vial, labu leher tiga (labu Schlenk), *syringe* 5 mL dan 10 mL, kromatografi gas Hewlett 5890 Packard Series II, dan kromatografi gas-spektrometer massa Shimadzu QP2010 SE.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yakni, 5-hidroksimetilfurfural, asam levulinat, asam sulfat, bentonit, metanol, etil asetat, plat TLC silika dan akuades.

### **2.2. Studi konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat**

Studi konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dilakukan berdasarkan modifikasi prosedur Lenge et.al, 2009 yakni sebagai berikut: sebanyak 0,15 g 5-hidroksimetilfurfural dimasukkan ke dalam labu leher tiga 100 mL dan diikuti dengan penambahan katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebanyak 0,5 mL dan akuades sebagai pelarut sebanyak 5 mL. Labu kemudian ditutup dan dipanaskan pada temperatur 90°C dengan penangas. Hasil reaksi diambil untuk dimonitor pada waktu 1, 3, 5, 10 dan 15 jam dan dianalisa dengan menggunakan TLC dan kromatografi gas. Reaksi berlangsung ditandai dengan adanya puncak baru yang terdeteksi oleh kromatografi gas (GC) yang

dibandingkan dengan asam levulinat standar. Hal yang sama dilakukan dengan menggunakan katalis bentonit sebanyak 0,015 g.

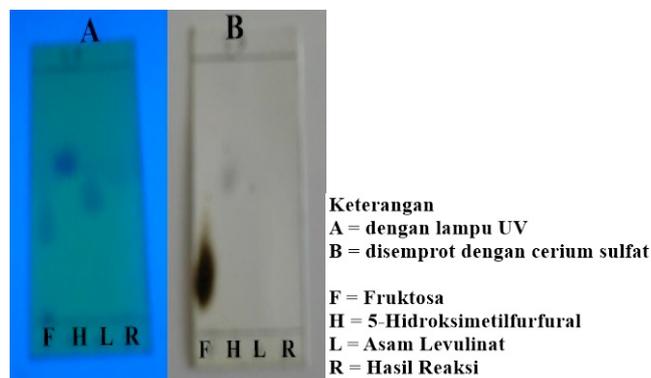
Untuk pengamatan terhadap pengaruh temperatur maka reaksi dilakukan sama seperti prosedur diatas dengan temperatur yang digunakan yakni 80 dan 100 °C. Salah satu dari reaksi diatas diambil secara random untuk dikonfirmasi dengan menggunakan GC-MS.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum dilakukan analisa produk konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat menggunakan GC, terlebih dahulu dilakukan pengukuran standar asam levulinat dan 5-hidroksimetilfurfural. Puncak asam levulinat muncul pada interval waktu retensi sekitar 3,4 - 3,7 menit. Untuk senyawa 5-hidroksimetilfurfural diperoleh waktu retensi pada daerah sekitar 4,1-4,6 menit. Selanjutnya pengamatan terhadap pembentukan asam levulinat dari reaktan 5-hidroksimetilfurfural dilakukan waktu retensi tersebut (Corma et.al, 2007).

#### 3.1. Hasil Konversi 5-Hidroksimetilfurfural menjadi Asam Levulinat dengan Katalis Asam Sulfat

Konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat dilakukan uji kualitatif dengan KLT. Gambar hasil KLT untuk konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis asam sulfat pada waktu 3 jam dan temperatur 90°C dapat dilihat pada Gambar 1 dengan kromatogram tersaji pada Gambar 2.



Gambar 1. Hasil KLT konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis asam sulfat pada waktu reaksi 3 jam dan temperatur 90°C

Pada Gambar 1 terlihat bahwa Rf noda yang terbentuk dari hasil reaksi mendekati Rf noda asam levulinat standar yakni berkisar antara 0,52 - 0,68. Sehingga, dapat disimpulkan bahwa reaksi konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis asam sulfat menghasilkan produk asam levulinat. Data Rf hasil reaksi konversi pada beberapa waktu pengamatan disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai Rf hasil KLT konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat pada temperatur reaksi 90°C

Lama Reaksi (jam)	Rf			
	F	HMF	AL	HR
1	0,45	0,62	0,62	0,68
3	0,42	0,65	0,5	0,62
5	0,58	0,62	0,45	0,58
10	0,45	0,55	0,48	0,52
15	0,55	0,62	0,52	0,52

Keterangan : F = Fruktosa

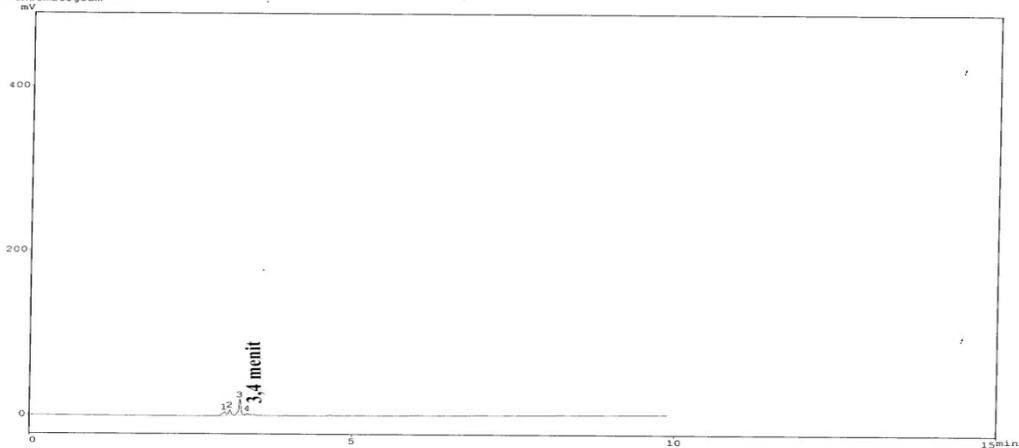
AL = Asam Levulinat

HMF = 5-hidroksimetilfurfural

HR = Hasil Reaksi

CLASS-CR10 SYS=1 CH=1 REPORT.NO=4 DATA=AM261204.D01 99/07/02 01:19:16  
 Sample : AL 3N; 200-2-20-280; F40 inj 0,5ulLul Kol. DB5  
 ID : AM261204  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Operator : dom

\*\*\* Chromatogram \*\*\*



\*\*\* Peak Report \*\*\*

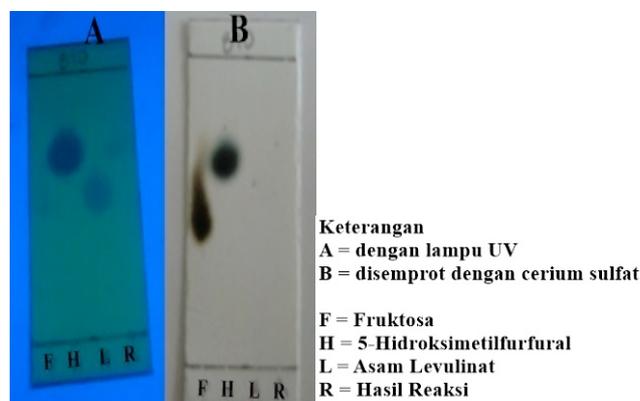
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	3.035	16294	4419			18.9683	
2	3.117	17676	6682	V		20.5765	
3	3.274	47662	19675	V		55.4831	
4	3.392	4271	1927	V		4.9721	
		85903	32703			100.0000	

Gambar 2. Kromatogram GC konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis asam sulfat pada waktu 3 jam dan temperatur 90°C

Dari data kromatogram pada Gambar 2 diatas di atas, terlihat bahwa terbentuknya puncak asam levulinat pada waktu retensi 3,4 menit. Sedangkan ketiga puncak lainnya bukan merupakan produk asam levulinat. Puncak lainnya ini merupakan puncak produk samping yang akan ditentukan kemudian dengan menggunakan GC-MS.

### 3.2 Hasil Reaksi Konversi 5-Hidroksimetilfurfural menjadi Asam Levulinat dengan Katalis Bentonit

Konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis bentonit dilakukan uji kualitatif dengan KLT. Gambar hasil KLT untuk konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis bentonit pada waktu 10 jam dan temperatur 90°C dapat dilihat pada Gambar 3.



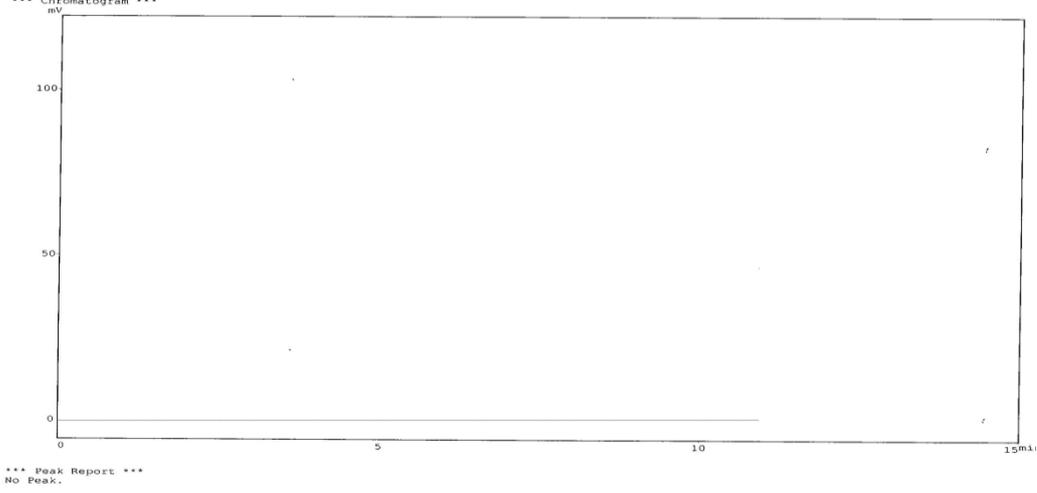
Gambar 3. Hasil KLT konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis bentonit pada waktu reaksi 10 jam dan temperatur 90°C

Hasil KLT dari reaksi konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis bentonit pada waktu reaksi 10 jam dan temperatur 90°C pada Gambar 3 menunjukkan bahwa reaksi konversi tidak menghasilkan asam levulinat karena nilai Rf nya berbeda dari Rf asam levulinat standar yakni Rf bervariasi dari 0,5 – 0,92. Selanjutnya dilakukan pengukuran menggunakan GC dengan kromatogram yang dihasilkan tersaji pada Gambar 4.

```

CLASS-CR10 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=5 DATA-AM261227.D01 99/07/04 00:13:44
Sample : AL HET 10N; 200-2-20-280; F40 inj 0,5ul Kol. DB5
ID : AM261227
Dilution Factor: 1
Type : Unknown
Operator : dom

```



Gambar 4. Kromatogram GC konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis bentonit pada waktu 10 jam dan temperatur 90°C

Tidak terbentuknya asam levulinat dari reaksi konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis bentonit diperkuat oleh data GC pada Gambar 4. Kromatogram pada Gambar 4 menunjukkan tidak ada puncak asam levulinat. Hal tersebut dimungkinkan karena sifat keasaman dari bentonit, dimana sifat keasaman bentonit lebih kecil dibandingkan asam sulfat.

### 3.3 Pengaruh Lama Reaksi Konversi 5-Hidroksimetilfurfural dengan Katalis Asam Sulfat

Pengaruh lama reaksi konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis asam sulfat dilakukan dengan berbagai variasi waktu. Konsentrasi yang dihasilkan dari konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Konsentrasi asam levulinat hasil perhitungan dari kromatogram GC

Lama Reaksi (jam)	Konsentrasi Asam levulinat (% v/v)
1	0,632
3	0,479

5	0,547
10	0,947
15	2,277

---

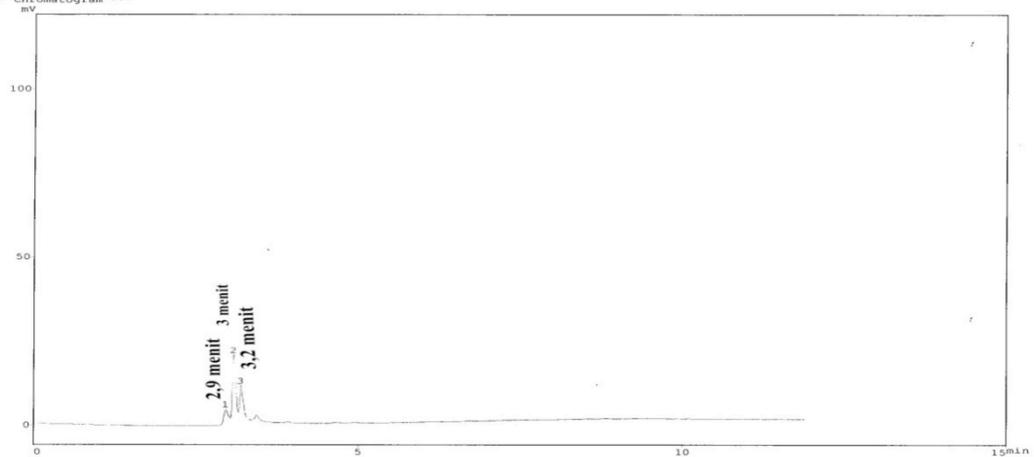
Berdasarkan data pada Tabel 2, asam levulinat hasil konversi 5-hidroksimetilfurfural yang dihasilkan memiliki konsentrasi sebesar 0,479 – 2,277 (% v/v). Data tersebut menunjukkan semakin lama waktu konversi maka konsentrasi produk semakin besar. Pada suatu ketika akan diperoleh suatu keadaan dimana konsentrasi asam levulinat yang dihasilkan akan konstan yang berarti siklus katalitik telah tercapai dan kondisi kesetimbangan telah diperoleh. Rendahnya konsentrasi asam levulinat yang terbentuk dari hasil konversi dimungkinkan karena medium air yang digunakan dapat bertindak sebagai katalis asam, sehingga memungkinkan terjadinya kompetisi katalis yang dapat mempengaruhi pembentukan produk asam levulinat (Shriver et.al, 2006).

### **3.4 Pengaruh Temperatur Konversi 5-Hidroksimetilfurfural dengan Katalis Asam Sulfat dan Bentonit**

Konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat dan bentonit dilakukan dengan variasi temperatur yakni 80°C, 90°C dan 100°C. Kromatogram GC hasil konversi 5-hidroksimetilfurfural dengan katalis asam sulfat pada temperatur 80 °C dan 100 °C dapat dilihat pada Gambar 5 dan 6.

CLASS-CR10 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=3 DATA=AM261257.D01 99/07/10 08:08:28  
 Sample : 8 Homo AL 15N;200-2-20-280; F40 inj 0,5uL Kol. DB5  
 ID : AM261257  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Operator : dom

\*\*\* Chromatogram \*\*\*



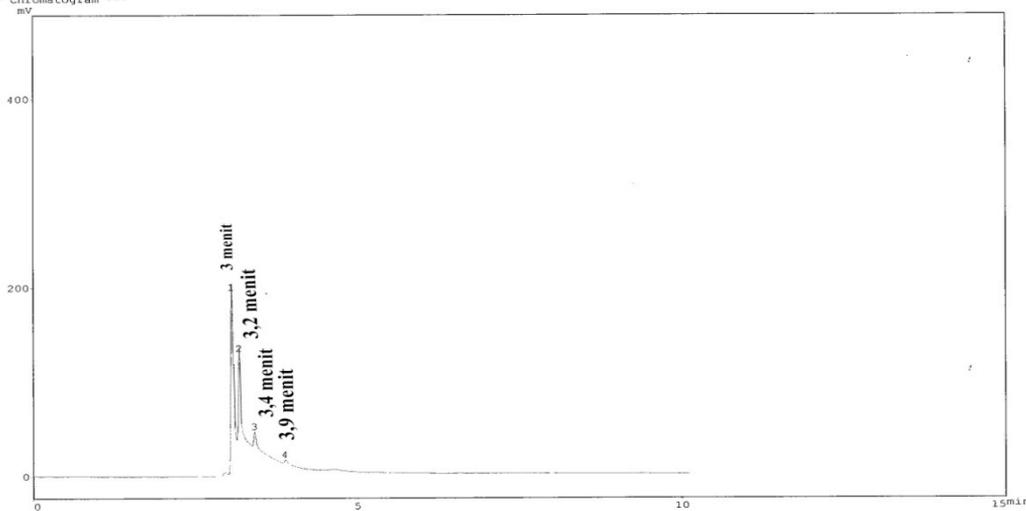
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.969	21531	4441			14.9237	
2	3.089	80389	20562	V		55.7188	
3	3.201	42356	10809	V		29.3575	
		144277	35812			100.0000	

Gambar 5. Kromatogram konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat pada waktu 15 jam dan suhu 80°C

CLASS-CR10 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=7 DATA=AM261261.D01 99/07/10 09:09:12  
 Sample : 10 Homo AL 15N;200-2-20-280; F40 inj 0,5uL Kol. DB5  
 ID : AM261261  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Operator : dom

\*\*\* Chromatogram \*\*\*



\*\*\* Peak Report \*\*\*

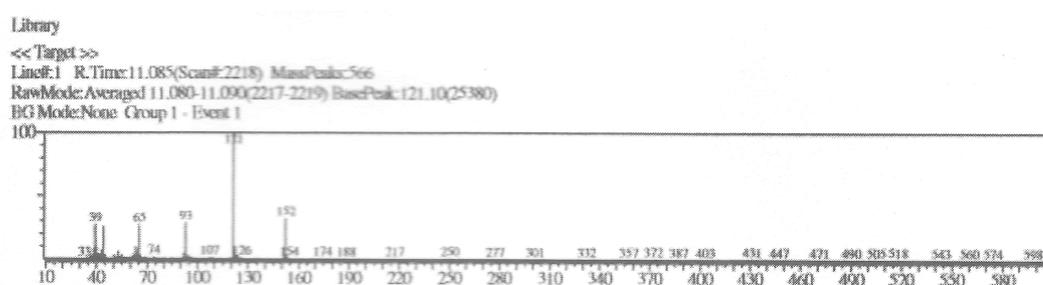
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	3.069	603371	202592			29.8227	
2	3.188	714860	135602	V		35.3332	
3	3.421	568458	44395	V		28.0970	
4	3.891	136506	12044	V		6.7470	
		2023195	394633			100.0000	

Gambar 6. Kromatogram konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat pada waktu 15 jam dan suhu 100°C

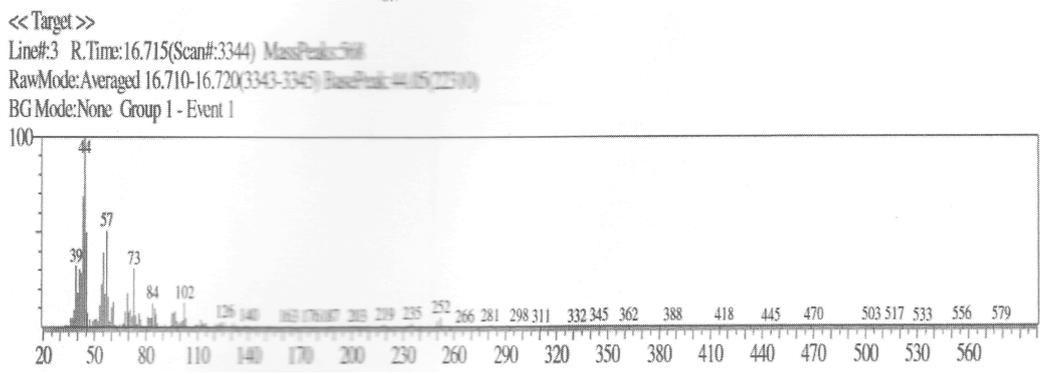
Dari reaksi yang telah dilakukan pada variasi temperatur 80°C dan 100°C, tidak ditemukan senyawa asam levulinat hasil konversi, sehingga dapat disimpulkan bahwa

reaksi konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat serta bentonit dipengaruhi oleh temperatur. Produk asam levulinat hanya dapat dihasilkan dari reaksi konversi pada temperatur 90°C seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Reaksi-reaksi kimia yang meliputi sintesis dan konversi merupakan reaksi yang sangat sensitive terhadap temperatur sehingga reaksi konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat sesuai dengan teori ini ( Atkins et.al, 2006).

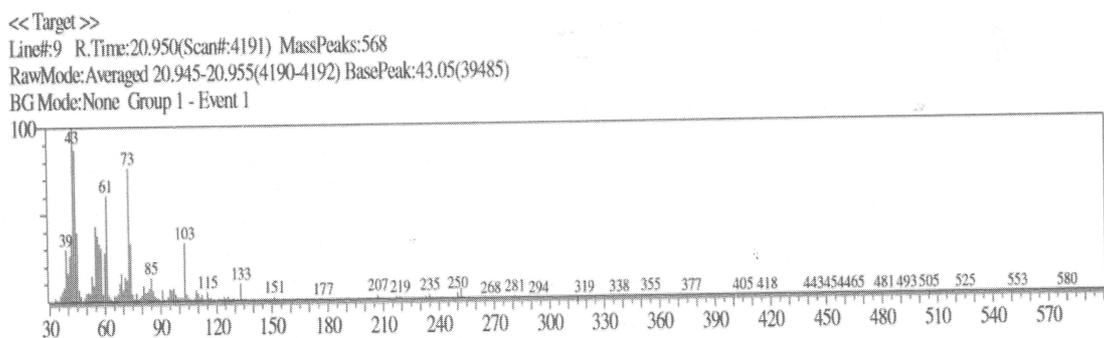
Dari data kromatogram pada konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat menunjukkan adanya beberapa puncak. Salah satu puncak yang terdeteksi merupakan produk utama yakni asam levulinat dan puncak lainnya merupakan produk samping dari proses konversi 5-hidroksimetilfurfural. Untuk mengidentifikasi produk samping yang terbentuk maka dilakukan pengukuran dengan menggunakan GC-MS. Berdasarkan data GC-MS, tiga puncak yang merupakan produk samping tersebut yakni 4-asam hidroksibenzoat-metil ester, tetrahidro-4H-piran-4-ol, dan mannitol. Data pola fragmentasi hasil pengukuran dengan GC-MS yang dibandingkan dengan data standar fragmentasi untuk molekul yang bersangkutan dapat dilihat pada Gambar 7-9 (Solomons et.al, 2008). Selanjutnya secara keseluruhan hasil konversi dapat dilihat pada skema 1.



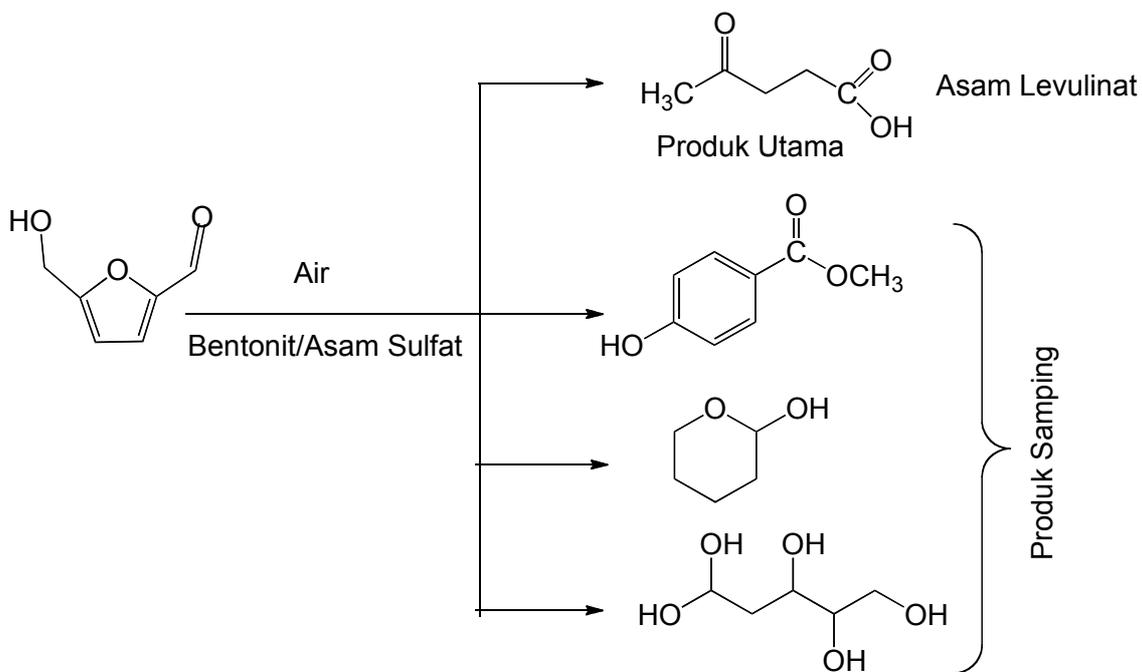
Gambar 7. Pola fragmentasi 4-asam hidroksibenzoat-metil ester.



Gambar 8. Pola fragmentasi tetrahydro-4H-piran-4-ol.



Gambar 9. Pola fragmentasi mannitol.



Skema 1. Konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dan produk samping yang dibentuknya.

#### 1V. KESIMPULAN

Konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat menghasilkan produk utama asam levulinat dengan konsentrasi sebesar 0,479 – 2,277 (% v/v) sedangkan konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis bentonit tidak menghasilkan produk utama 5-hidroksimetilfurfural.

Suhu berpengaruh terhadap konversi 5-hidroksimetilfurfural menjadi asam levulinat dengan katalis asam sulfat serta bentonit, dimana produk asam levulinat hanya dihasilkan pada temperatur reaksi 90°C.

Konversi 5-hidroksimetilfurfural selain menghasilkan produk utama asam levulinat juga menghasilkan produk samping 4-asam hidroksibenzoat-metil ester, tetrahidro-4H-piran-4-ol, dan mannitol.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, Overton., Rourke, Weller, Armstrong. (2006). *Inorganic Chemistry, 4th Edition*. London: Oxford.
- Corma, A., Iborra, S., Vely, A. (2007). Chemical Routes for The Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev*, 107, 2411-2502.
- Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomassa; Chemistry, Catalysts and Engineering. *Chem. Rev*, 106, 4044-4098.
- Lange, J. P., Van De Graaf, W. D., Haan, R. J. (2009). Conversion of Furfuryl Alcohol Into Ethyl Levulinate Using Solid Acid Catalysis. *Cem Sus Chem*, 2, 437-441.
- Rafiee, E., Shahbazi, F. (2006). One-Spot Synthesis of Dyhidropirimidones Using Silica-Supported Heteropolyacid as An Efficient and Reusable Catalyst: Improved Protocol Conditions for The Biginelli Reaction. *Journal of Molecular Catalysis. A: General*, 250, 57-61.
- Solomons. T.W.G, Fryhle. C.B, 2008, Organic Chemistry 9<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA.
- Shriver and Atkins, 2006, Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> Edition, Oxford University Press, UK.
- Stahlberg, T., Fu, W., Woodley, J., Riisager, A. (2011). Synthesis of 5-

- (Hydroxymethyl) furfural in Ionic Liquids: Paving The Way to Renewable Chemicals. *Chem Sus Chem*, 4, 451-458.
- Stoker, M. (2008). Biofuel and Biomassa–To–Liquid Fuels In The Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomassa Using Porous Materials. *Angew. Chem. Eng. Int. Ed*, 47, 9200-9211.
- Zhao, H. B., Holladay, J. E., Brown, H., Zhang, Z. C. (2007). Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. *Science*, 316, 1597–1600.