

Potensi Zeolit Alam Ende-NTT sebagai Katalis Transformasi Senyawa Gula Menjadi 5-Hidroksimetilfurfural (HMF)

The potency of Ende-NTT Natural Zeolite as a Catalyst for Transforming Sugar Compounds into 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

Mela Faradika, Sri Sugiarti*, Purwantiningsih Sugita

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor Kampus IPB Dramaga Jl. Agatis Wing 2 Level 4, Bogor 16144, Indonesia

*Corresponding author: srisugiarti@apps.ipb.ac.id

Received: June 2018; Revised: August 2018; Accepted: February 2019; Available Online: May 2019

Abstrak

Sintesis 5-hidroksimetilfurfural (HMF) dari senyawa gula (glukosa dan fruktosa) dengan katalis zeolit alam Ende-Nusa Tenggara Timur (NTT) menggunakan pelarut dimetil-sulfoksida (DMSO) dan metode refluks telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk melihat efektivitas zeolit alam Ende sebagai katalis transformasi senyawa gula menjadi 5-hidroksimetilfurfural (HMF). Hasil penelitian menunjukkan bahwa zeolit alam Ende tanpa aktivasi dan modifikasi (ZA), zeolit teraktivasi asam (ZAA), zeolit teraktivasi basa (ZAB), Na-zeolit teraktivasi asam (Na-ZAA), Na-zeolit teraktivasi basa (Na-ZAB), H-zeolit teraktivasi asam (H-ZAA), dan H-zeolit teraktivasi basa (H-ZAB) memiliki potensi sebagai katalis untuk transformasi senyawa gula menjadi HMF. Rendemen yang dihasilkan untuk substrat fruktosa berkisar 43-74%, sedangkan untuk substrat glukosa berkisar 2-12%. ZAA memiliki aktivitas katalitik terbaik sebagai katalis dalam mengkonversi fruktosa menjadi HMF dengan rendemen 74.84%, sedangkan untuk substrat glukosa adalah katalis H-ZAA dengan rendemen sebesar 12.77%.

Kata kunci: 5-Hidroksimetilfurfural (HMF), fruktosa, glukosa, katalis, zeolit.

Abstract

The synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from sugars (glucose and fructose) with natural zeolite catalyst of Ende-Nusa Tenggara Timur (NTT) in dimethyl-sulfoxide (DMSO) using reflux method has been done. This study aims to observe the ability of natural zeolite Ende as a catalyst for the transformation of sugar compounds into HMF. According to the research, Ende natural zeolite without activation and modification (ZA), acid activation zeolite (ZAA), alkaline activation zeolite (ZAB), acid activation Na-zeolite (Na-ZAA), alkaline activation Na-zeolite (Na-ZAB), acid activation H-zeolite (H-ZAA) and alkaline activation H-zeolite (H-ZAB) have the ability to transform sugar compounds into HMF. HMF yield for fructose as a substrate was 43-74%, while those for glucose as a substrate was 2-12%. ZAA catalyst had the best catalytic activity as a catalyst in converted fructose to HMF with yield was 74.84%, while for glucose substrate was H-ZAA catalyst with yield was 12.77%.

Keywords: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), catalyst, fructose, glucose, zeolite.

DOI: 10.15408/jkv.v1i1.8174

1. PENDAHULUAN

Senyawa gula sederhana seperti glukosa dan fruktosa dapat digunakan sebagai bahan baku untuk menghasilkan senyawa 5-Hidroksimetilfurfural (HMF). HMF adalah senyawa intermediet yang disebut sebagai

“sleeping giants” karena kemampuannya sebagai molekul prekursor untuk produksi dimetilfuran (DMF), asam levulinat, asam 2,5-furandikarboksilat (FDA), 2,5-diformilfuran (DFF), 3,5-dihidroksimetilfuran, dan molekul penting lainnya (Yongdan *et al.*, 2010).

Senyawa-senyawa turunan dari HMF tersebut dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan bahan-bahan kimia seperti furfural alkohol, plastik, obat-obatan (seperti prekursor antiviral hepatitis), dan bahan bakar hidrokarbon cair (Hu *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013; Resasco *et al.*, 2011).

HMF disintesis dari reaksi dehidrasi fruktosa melalui hilangnya 3 molekul air (Qiao *et al.*, 2015). Produksi HMF dari glukosa dilakukan melalui proses isomerisasi terlebih dahulu menjadi fruktosa, kemudian dehidrasi fruktosa akan menghasilkan HMF. Proses isomerisasi dan dehidrasi dapat berjalan dengan adanya katalis asam homogen maupun heterogen. Penelitian yang dilakukan Zhou *et al.*, (2016), menunjukkan bahwa katalis yang efektif untuk reaksi konversi glukosa menjadi HMF adalah CrCl_3 dan AlCl_3 menggunakan pelarut DMSO dengan rendemen sebesar 54.43% dan 52.86%. Logam-logam klorida tersebut memang sangat berpotensi sebagai katalis untuk menghasilkan HMF. Akan tetapi, penggunaan katalis logam yang merupakan katalis homogen memiliki kekurangan, diantaranya sulit untuk diregenerasi dan dipisahkan jika dibandingkan dengan katalis heterogen.

Salah satu katalis heterogen yang berpotensi untuk produksi HMF adalah zeolit. Shimizu *et al.*, (2009), telah menggunakan katalis H-BEA zeolit dan H-Y zeolit untuk konversi fruktosa menjadi HMF dengan rendemen sebesar 97% dan 76%. Jae *et al.*, (2011), juga telah menguji berbagai zeolit untuk konversi biomassa menjadi senyawa aromatik. Berbagai macam zeolit sintesis berdasarkan ukuran pori telah diuji untuk konversi tersebut. Terdapat 3 jenis zeolit berdasarkan ukuran porinya, yaitu zeolit berpori kecil (ZK-5 dan SAPO-34), zeolit berpori sedang (ZSM-23, MCM-22, SSZ-20, ZSM-11, ZSM-5, IM-5, dan TNU-9), dan zeolit berpori besar (SSZ-55, zeolit Beta, zeolit Y). Zeolit berpori kecil tidak menghasilkan aromatik dengan produk beroksigen (dari pirolisis glukosa), CO, CO₂, dan karbon padat sebagai produk utama. Zeolit berpori sedang (ZSM-5 dan ZSM-11) memiliki hasil aromatik tertinggi dan jumlah karbon padat paling sedikit (Jae *et al.*, 2011).

Katalis zeolit yang digunakan dari penelitian sebelumnya merupakan katalis zeolit sintetis. Zeolit sintetis memiliki kristalinitas tinggi, oksida logam dalam jumlah yang

minimum serta aktivitas katalitiknya tinggi (Wustoni *et al.*, 2011). Akan tetapi, kelemahan dari zeolit sintetis tidak tahan pada suhu yang tinggi dan untuk membuat zeolit sintetis membutuhkan biaya tinggi (Syafii *et al.*, 2010). Oleh karena itu, dalam penelitian ini memanfaatkan zeolit alam sebagai sumber katalis. Selain keberadaannya melimpah di alam, zeolit alam juga memiliki kestabilan termal yang baik (Wang *et al.*, 2009). Salah satu zeolit alam di Indonesia yang kelimpahannya tinggi, tetapi pemanfaatannya belum maksimal adalah zeolit alam Ende dari Nusa Tenggara Timur (NTT). Namun, zeolit alam memiliki aktivitas katalitik yang rendah, mengandung oksida logam dalam jumlah yang banyak, dan ukuran porinya sangat tidak seragam (Syafii *et al.*, 2010). Oleh sebab itu, untuk meningkatkan aktivitas katalitiknya perlu dilakukan proses aktivasi dan modifikasi pada katalis zeolit Ende.

2. METODE PENELITIAN

Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini dibagi atas beberapa tahapan, yaitu pengambilan sampel zeolit alam yang berasal Ende-NTT. Preparasi dan aktivasi zeolit alam, sintesis katalis H-Zeolit dari Na-zeolit, karakterisasi zeolit menggunakan XRD (untuk mengetahui jenis zeolit alam dan mengamati perubahan struktur yang terjadi). Tahapan selanjutnya adalah konversi HMF dari fruktosa dan glukosa menggunakan metode refluks, kemudian HMF dikarakterisasi menggunakan HPLC.

Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah fruktosa (Merck), glukosa (Merck), HCl (Merck), akuades, NaOH (Merck), NH₄Cl (Merck), DMSO (Merck), standar HMF (Sigma Aldrich) dan zeolit alam yang berasal dari kabupaten Ende-NTT. Zeolit dikarakterisasi menggunakan spektroskopi difraksi sinar-X (XRD) PAN-Analytical. Senyawa HMF dikarakterisasi menggunakan kromatografi cair tingkat tinggi (HPLC) Shimadzu LC-20AD.

Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit Alam Ende (ZA) digerus dengan mortar dan disaring dengan ayakan 100 mesh. Kemudian zeolit direndam dengan akuades pada suhu kamar selama 24 jam. Setelah itu disaring dan dikeringkan pada suhu

100 °C selama 3 jam. Selanjutnya zeolit diaktivasi secara kimia menggunakan larutan HCl 1 M untuk aktivasi asam dan NaOH 1 M untuk aktivasi basa. Kemudian zeolit dikeringkan pada suhu 130 °C selama 3 jam sehingga diperoleh zeolit aktivasi asam (ZAA) dan zeolit aktivasi basa (ZAB).

Sintesis Katalis H-Zeolit dari Na-Zeolit

Zeolit alam yang telah diaktivasi direndam dalam larutan NaOH 2 M selama 24 jam. Kemudian sampel disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH filtratnya netral. Setelah itu dikeringkan di dalam oven dengan suhu 130 °C selama 3 jam sehingga diperoleh Na-Zeolit aktivasi asam (Na-ZAA) dan Na-Zeolit aktivasi basa (Na-ZAB). Na-ZAA dan Na-ZAB dikonversi menjadi H-Zeolit aktivasi asam (H-ZAA) dan H-Zeolit aktivasi basa (H-ZAB) untuk meningkatkan keasaman dengan cara perubahan ion dengan ditambahkan NH₄Cl 1 M selama 24 jam. H-ZAA dan H-ZAB yang terbentuk disaring, dicuci sampai pH netral, dan dikeringkan pada suhu 130 °C selama 3 jam. Padatan yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 5 jam. Selanjutnya, katalis zeolit hasil sintesis yang diperoleh dicirikan menggunakan XRD.

Analisis Keasaman Katalis Zeolit dengan Adsorpsi Piridin Menggunakan Metode Gravimetri

Analisis keasaman katalis dilakukan dengan menggunakan adsorpsi piridin. Krus porselen dipanaskan dalam oven pada temperatur 120 °C, setelah itu didinginkan dan ditimbang bobotnya. Sebanyak 0.5 g masing-masing katalis zeolit (ZA, ZAA, Na-ZAA, H-ZAA, ZAB, Na-ZAB, H-ZAB) dimasukkan ke dalam krus porselen. Krus dan zeolit serta sebanyak 15 mL piridin dimasukkan ke dalam desikator selama 24 jam. Setelah 24 jam, katalis yang telah mengadsorpsi piridin ditimbang bobotnya.

$$\text{Keasaman katalis} = \frac{W_{\text{piridin}} \text{ (g)}}{\text{BM}_{\text{piridin}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times W_{\text{katalis}} \text{ (g)}} \times 1000$$

Sintesis HMF dari Fruktosa dan Glukosa

Proses konversi HMF dari fruktosa dan glukosa dilakukan menggunakan metode refluks di dalam *oil bath* yang dialiri gas N₂. Sebanyak 0.01 g katalis (CrCl₃/zeolit aktivasi/Na-zeolit /H-zeolit) ditambahkan ke dalam 15 mL DMSO. Kemudian ke dalam

campuran ditambahkan 0.15 g substrat (fruktosa/glukosa), lalu diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 600 rpm pada suhu 120 °C selama 2 jam untuk fruktosa dan 6 jam untuk glukosa. Hasil reaksi konversi fruktosa dan glukosa dicirikan menggunakan HPLC (kolom C18 dan detektor UV dengan panjang gelombang 284 nm) untuk mendeteksi keberadaan HMF dengan fase gerak berupa air:metanol dengan rasio 95:5.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

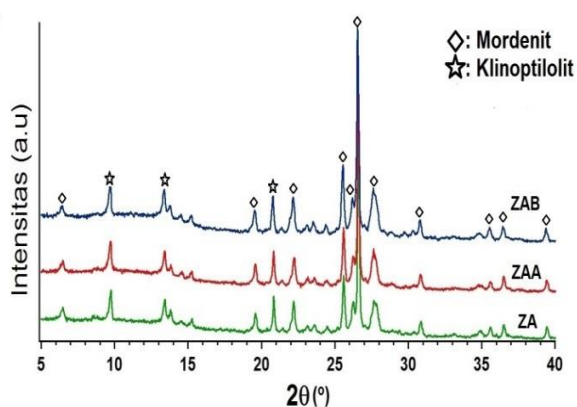
Zeolit Teraktivasi dan Termodifikasi

Preparasi awal dilakukan dengan menghaluskan zeolit alam yang berasal dari Ende-NTT hingga dihasilkan serbuk zeolit yang lolos ayakan 100 mesh. Perubahan ukuran zeolit bertujuan untuk menghomogenkan ukuran dan memperluas permukaan kontak sehingga jumlah sisi katalitiknya lebih meningkat. Proses pencucian dan pemanasan pada tahap preparasi bertujuan untuk menghilangkan pengotor dan menguapkan air yang terjerap pada pori zeolit. Hasil analisis XRD yang dilakukan terhadap zeolit dapat dilihat pada gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan bahwa jenis zeolit alam ini adalah campuran mordenit dan klinoptilolit. Hal ini didasarkan pada munculnya puncak-puncak sudut 2θ yang sesuai dengan karakter puncak pada data *Joint Committee on Powder Diffraction Standard* (JCPDS) No. 06-0239 untuk mordenit dan No. 47-1870 untuk klinoptilolit. Zeolit jenis mordenit pada penelitian ini ditunjukkan oleh puncak dengan intensitas tertinggi pada sudut 2θ 25.60°, 26.62°, dan 27.49°, sedangkan untuk jenis klinoptilolit pada sudut 2θ 9.74°, 13.41° dan 20.84°. Nilai ini sesuai dengan yang pernah dilaporkan oleh Ngapa *et al.*, (2016). Hasil penelitian Ngapa *et al.*, (2016) melaporkan bahwa zeolit Ende merupakan jenis campuran mordenit dan klinoptilolit dengan data intensitas puncak tertinggi yang muncul untuk zeolit Ende jenis mordenit terdapat pada sudut 2θ 25.63°, 26.25° dan 27.67°, sedangkan untuk jenis klinoptilolit muncul pada sudut 2θ 13.38° 22.36°, dan 29.07°.

Zeolit mordenit merupakan salah satu material yang potensial untuk digunakan menjadi katalis karena keasamannya dapat ditingkatkan melalui proses aktivasi dan kalsinasi pada suhu tinggi (Gultom *et al.*, 2015). Aktivasi zeolit dilakukan secara kimia

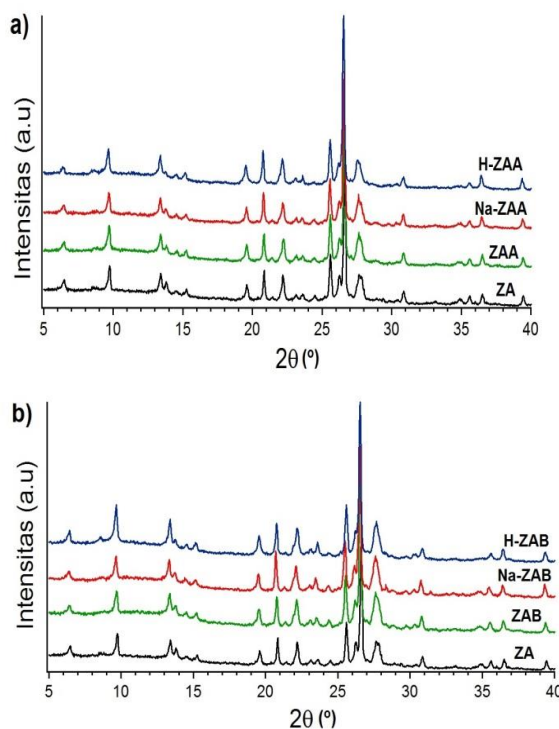
dengan penambahan HCl 1 M dan NaOH 1 M. Proses aktivasi menggunakan asam bertujuan untuk melarutkan oksida-oksida logam yang menutupi permukaan zeolit sehingga permukaan bidang kontak menjadi lebih besar, sedangkan proses aktivasi menggunakan basa bertujuan agar permukaan zeolit menjadi lebih negatif (Kim dan Ahn, 2011). Hasil analisis XRD yang dilakukan terhadap zeolit alam Ende-NTT setelah proses aktivasi ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar 1 menunjukkan bahwa perlakuan aktivasi dengan HCl dan NaOH 1 M tidak mengubah puncak-puncak difraktogram secara signifikan. Hal ini disebabkan karena struktur zeolit alam yang relatif stabil (Ngapa *et al.*, 2016).



Gambar 1. Difraktogram ZA, ZAA, dan ZAB

Katalis H-ZAA dan H-ZAB yang digunakan untuk konversi fruktosa dan glukosa menjadi HMF disintesis melalui Na-ZAA dan Na-ZAB. Pembentukan Na-ZAA dan Na-ZAB dilakukan melalui distribusi ion Na⁺ dari larutan NaOH 2 M pada zeolit alam yang telah teraktivasi. Selanjutnya Na-ZAA dan Na-ZAB yang diperoleh ditambahkan larutan garam asam (NH₄Cl) untuk membentuk H-ZAA dan H-ZAB melalui pertukaran ion (Adeoye *et al.*, 2017). Proses pemanasan atau kalsinasi saat pembentukan H-ZAA dan H-ZAB bertujuan untuk menguapkan NH₃ dengan meninggalkan proton dan menguapkan molekul air yang terjerap pada zeolit (Warner *et al.*, 2017). Ion H⁺ dapat mengkatalisis dehidrasi fruktosa menjadi HMF (Lei *et al.*, 2013). Hasil analisis XRD Na-ZAA, Na-ZAB, H-ZAA, dan H-ZAB dapat dilihat pada Gambar 2. Gambar 2 menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan puncak difraktogram, hanya saja terjadi sedikit perubahan intensitas. Jadi, selain memiliki

struktur yang stabil, zeolit alam Ende-NTT juga memiliki ketahanan yang baik terhadap panas.



Gambar 2. a) Difraktogram ZA, ZAA, Na-ZAA, dan H-ZAA b) Difraktogram ZA, ZAB, Na-ZAB, dan H-ZAB

Tabel 1. Data kristalinitas zeolit Ende-NTT

Sampel	Derajat Kristalinitas (%)
ZA	59.73
ZAA	54.40
Na-ZAA	62.91
H-ZAA	61.46
ZAB	61.29
Na-ZAB	61.52
H-ZAB	60.05

Kristalinitas masing-masing zeolit dapat dilihat pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa Na-ZAA memiliki derajat kristalinitas yang paling tinggi sebesar 62.91%. Semakin tinggi derajat kristalinitas maka sampel zeolit semakin bersifat kristal. Sifat kristal inilah yang diharapkan pada suatu katalis. Jika dilihat pada Tabel 1, ketika dilakukan aktivasi asam (ZAA) terjadi penurunan derajat kristalinitas, yaitu 54.40%. Turunnya derajat kristalinitas ini, disebabkan

karena terjadinya dealuminasi pada sampel zeolit yang mengakibatkan runtuhnya sebagian ikatan Al-O pada zeolit (Silaghi *et al.*, 2016). Ketika dilakukan penambahan ion Na^+ dari larutan NaOH diduga terjadi penataan ulang struktur zeolit sehingga derajat kristalinitasnya meningkat menjadi 62.91%. Sedangkan untuk aktivasi basa (ZAB dan Na-ZAB), derajat kristalinitas cenderung meningkat, yaitu 61.29% dan 61.52%. Hal ini disebabkan karena penambahan larutan basa dapat melarutkan pengotor pada zeolit, sehingga zeolit lebih bersifat kristal.

Keasaman Katalis Zeolit Ende

Keasaman (*acidity*) suatu katalis didefinisikan sebagai kemampuan katalis dalam mengadsorpsi uap basa, seperti amonia, piridin atau *n*-butilamina karena adanya situs asam Brønsted maupun situs asam Lewis pada permukaan katalis sebagai jumlah mmol basa yang teradsorpsi per gram sampel padatan (Trisunaryanti, 2016). Hasil penentuan keasaman masing-masing katalis zeolit Ende yang dilakukan dengan adsorpsi piridin menggunakan metode gravimetri ditampilkan pada Tabel 2.

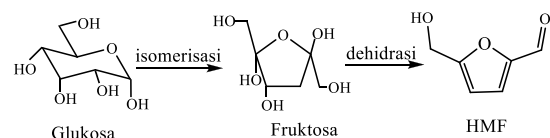
Tabel 2. Keasaman katalis zeolit Ende-NTT

Sampel	Keasaman Katalis (mmol/g)
ZA	0.369
ZAA	0.624
Na-ZAA	0.667
H-ZAA	0.699
ZAB	0.623
Na-ZAB	0.633
H-ZAB	0.641

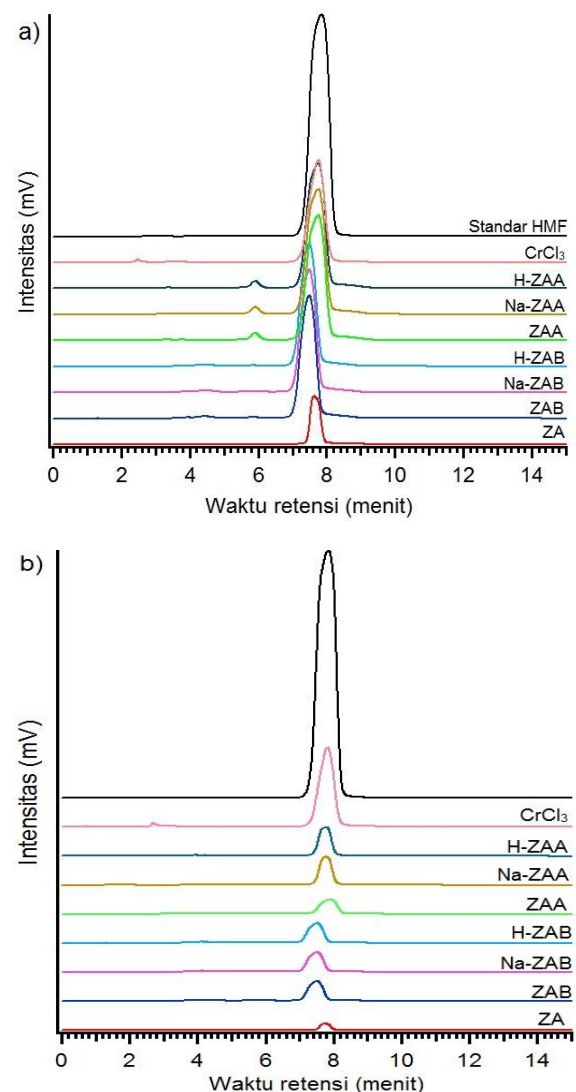
Berdasarkan Tabel 2, keasaman katalis zeolit Ende meningkat dengan adanya perlakuan aktivasi asam maupun basa dan modifikasi menjadi Na-zeolit dan H-zeolit. Katalis H-ZAA memiliki keasaman yang paling tinggi, yaitu 0.699 g/mmol. Adanya peningkatan keasaman pada katalis dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya (Gultom *et al.*, 2015). Akan tetapi, perbedaan perlakuan aktivasi menggunakan asam dan basa tidak menunjukkan perbedaan keasaman yang signifikan.

Performa Zeolit Alam pada Transformasi Fruktosa dan Glukosa menjadi HMF

Proses konversi HMF dari senyawa gula, yaitu fruktosa dan glukosa dilakukan dengan metode refluks. Konversi diawali dengan menambahkan senyawa gula dengan katalis dan pelarut DMSO, selama proses sintesis berlangsung dialiri dengan gas N_2 sehingga kondisi reaksi jenuh dengan gas N_2 . Jalur transformasi glukosa dan fruktosa menjadi senyawa HMF dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Transformasi glukosa dan fruktosa menjadi senyawa HMF



Gambar 4. Kromatogram HMF a) substrat fruktosa b) substrat glukosa

HMF hasil konversi dari fruktosa dan glukosa dengan katalis CrCl_3 , ZAA, Na-ZAA, H-ZAA, ZAB, Na-ZAB, dan H-ZAB dikarakterisasi menggunakan HPLC. Katalis CrCl_3 digunakan sebagai pembanding. Analisis kualitatif dan kuantitatif HMF dapat ditentukan dari perbandingan puncak kromatogram standar HMF dengan puncak kromatogram sampel hasil sintesis berdasarkan waktu retensinya (Gambar 4). Standar HMF muncul pada 7.8 menit, sedangkan HMF sintesis dengan substrat fruktosa maupun glukosa muncul pada kisaran 7.6-7.8 menit. Waktu retensi HMF sintesis mempunyai kemiripan dengan standar HMF. Hal ini mengindikasikan bahwa puncak kromatogram pada sampel hasil sintesis merupakan senyawa HMF.

Rendemen HMF hasil sintesis dari berbagai katalis yang digunakan dapat dilihat pada Tabel 2. Katalis CrCl_3 memiliki kemampuan yang paling baik untuk konversi fruktosa dan glukosa dengan rendemen sebesar 94.11% dan 70.21%. Hal ini disebabkan karena terbentuk kompleks logam klorida dengan glukosa yang lebih stabil. Pembentukan kompleks yang stabil tersebut dapat dihubungkan dengan keasaman Lewis yang tinggi yang disebabkan oleh koordinasi yang kuat antara Cl dengan logam pusat kromium. Koordinasi ini memiliki kemampuan untuk memudahkan proses isomerisasi dari glukosa dan fruktosa (Lewkowsky, 2001).

Tabel 3. Konversi fruktosa dan glukosa menggunakan katalis CrCl_3 dan zeolit alam ende

Katalis	Substrat	Rendemen (%)
CrCl_3	Fruktosa	94.11
	Glukosa	70.21
ZA	Fruktosa	43.30
	Glukosa	2.86
ZAA	Fruktosa	74.84
	Glukosa	7.87
Na-ZAA	Fruktosa	70.22
	Glukosa	11.91
H-ZAA	Fruktosa	71.73
	Glukosa	12.77
ZAB	Fruktosa	65.33
	Glukosa	10.38
Na-ZAB	Fruktosa	66.08
	Glukosa	10.51
H-ZAB	Fruktosa	66.30
	Glukosa	10.05

Berdasarkan Tabel 3, katalis zeolit Ende, yaitu ZA, ZAA, Na-ZAA, H-ZAA, ZAB, Na-ZAB, H-ZAB memiliki potensi untuk konversi fruktosa dan glukosa menjadi HMF. Adanya perlakuan aktivasi asam maupun basa dan modifikasi dalam bentuk Na-zeolit dan H-zeolit dapat meningkatkan rendemen HMF baik untuk substrat fruktosa maupun glukosa (Tabel 3). Perbedaan cara aktivasi (asam/basa) pada zeolit menghasilkan rendemen HMF yang hampir sama (Tabel 3). Hal ini dapat dihubungkan dengan penentuan keasaman katalis zeolit Ende. Berdasarkan hasil studi keasaman, katalis ZAA, ZAB, Na-ZAA, Na-ZAB, H-ZAA, dan H-ZAB juga memiliki keasaman yang tidak jauh berbeda (Tabel 2). Oleh karena itu, katalis zeolit (ZAA, Na-ZAA, H-ZAA, ZAB, Na-ZAB, H-ZAB) dengan nilai keasaman yang hampir sama memiliki aktivitas katalitik yang tidak berbeda secara signifikan.

Pada substrat berupa glukosa rendemen HMF yang dihasilkan lebih sedikit dibandingkan menggunakan substrat berupa fruktosa, yaitu hanya 2-12%. Hal ini menunjukkan bahwa katalis zeolit Ende memiliki kemampuan yang kurang baik pada proses isomerisasi glukosa menjadi fruktosa. Proses isomerisasi dapat dipengaruhi oleh kekuatan keasaman Lewis pada katalis yang digunakan. Zeolit memiliki pusat Si dan Al terkoordinasi 3 yang mempunyai sifat akseptor pasangan elektron (situs Lewis) (Xue *et al.*, 2016). Meskipun zeolit juga memiliki situs Lewis, kekuatan keasaman situs Lewis Si dan Al pada zeolit jauh lebih rendah dibandingkan Cr pada katalis CrCl_3 (Zhou *et al.*, 2016). Situs asam Lewis (Cr^{3+}) pada CrCl_3 memiliki kekuatan asam yang tinggi sebab memiliki orbital *d* yang kosong. Selain itu, rendahnya isomerisasi yang terjadi juga dapat disebabkan karena bentuk struktur gula yang lebih stabil (Mostapha *et al.*, 2016).

Rasio Si/Al pada zeolit mordenit adalah 4-10 (Gultom *et al.*, 2015). Kemampuan zeolit yang baik dalam menyintesis HMF, yaitu zeolit yang memiliki rasio Si/Al = 11, dengan kemampuan perubahan fruktosa menjadi HMF 76% (Fang *et al.*, 2017). Untuk meningkatkan rasio Si/Al salah satunya dengan proses dealuminasi menggunakan larutan asam. Proses dealuminasi ini dapat meningkatkan situs asam Brønsted pada zeolit untuk membantu proses dehidrasi pada senyawa gula (Silaghi *et al.*,

2016; Lei *et al.*, 2013). Hal ini dapat dibuktikan dengan cukup tingginya rendemen HMF yang diperoleh, yaitu sebesar 74.84% menggunakan katalis ZAA. Akan tetapi, dengan dealuminasi menggunakan asam dapat mengakibatkan berkurangnya ion Al^+ yang bertindak sebagai asam Lewis, sehingga mempengaruhi proses isomerisasi. Oleh sebab itu, rendemen HMF yang dihasilkan untuk substrat glukosa hanya sebesar 7.87%. Penelitian yang dilakukan Li *et al.*, (2015), menggunakan katalis H-mordenit dengan rasio Si/Al = 10 untuk transformasi glukosa menjadi HMF menghasilkan rendemen sebesar 14%. Rendemen tersebut tidak jauh berbeda jika dibandingkan dengan rendemen HMF yang dihasilkan menggunakan katalis H-ZAA, yaitu sebesar 12.77%.

4. SIMPULAN

ZA, ZAA, Na-ZAA, H-ZAA, ZAB, Na-ZAB, dan H-ZAB memiliki potensi sebagai katalis transformasi senyawa gula (fruktosa dan glukosa) menjadi senyawa HMF. Rendemen yang dihasilkan untuk substrat fruktosa, berkisar 43-74%, sedangkan untuk substrat glukosa, berkisar 2-12%. ZAA memiliki kemampuan terbaik sebagai katalis dalam mengkonversi fruktosa menjadi HMF dengan rendemen 74.84%, sedangkan untuk substrat glukosa adalah katalis H-ZAA dengan rendemen 12.77%. Akan tetapi, katalis ini masih memiliki kelemahan dalam reaksi isomerisasi. Oleh karena itu, rendemen HMF yang dihasilkan untuk substrat berupa glukosa masih cukup rendah.

DAFTAR PUSTAKA

- Adeoye JB, Omoleye JA, Ojewumi ME, Babalola R. 2017. Synthesis of Zeolite Y from kaolin using novel method of dealumination. *IJAER*. 12(5): 755-760.
- Fang Z, Smith RL, Qi X. 2017. *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*. Singapore: Springer Nature.
- Gultom F, Wirjosentono B, Thamrin, Nainggolan H, Eddiyanto. 2015. Preparation and characterization from natural zeolite Sarulla of North Sumatera polyurethane nanocomposite foams. *JCMR*. 7(10): 20-28.
- Hu Z, Liu B, Zhang Z, Chen L. 2013. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acidic ionic liquids in dimethyl sulfoxide. *Ind. Crops Prod*. 50(2013): 264-269.
- Jae J, Tompsett GA, Foster AJ, Hammond KD, Auerbach SM, Lobo RF, Huber GW. 2011. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *J. Catal*. 279(2): 257-268.
- Kim K, Ahn H. 2011. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Micropor. Mesopor. Mat*. 152(2012): 78-83.
- Lei H, Geng Z, Xing T, Zhen W, Jiaying X, Lu L, Shijie L. 2013. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over cellulose-derived carbonaceous catalyst in ionic liquid. *Bioresour. Technol*. 148(2013): 501-507.
- Lewkowski J. 2001. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural and its derivatives. *Arkivoc* .17-54.
- Li H, Saravanamurugan S, Yang S, Riisager A. 2015. Direct transformation of carbohydrates to the biofuel 5-ethoxymethylfurfural by solid acid catalysts. *Green Chem*. 18(3): 1-8.
- Liu B, Zhang Z, Huang K. 2013. Cellulose sulfuric acid as a bio-supported and recyclable solid acid catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural from fructose. *Cellulose*. 20(4): 2081-2089.
- Mostapha M, Jahar NA, Chin SX, Jaafar SNS, Zakaria S, Aizat WM, Azizan KA. 2016. Effect of zeolite catalyst on sugar dehydration for 5-hydroxymethylfurfural synthesis. *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics.
- Ngapa YD, Sugiarti S, Abidin Z. 2016. Hydrothermal transformation of natural zeolite from Ende-NTT and its application as adsorbent of cationic dye. *Indones. J. Chem*. 16(2): 138-143.
- Qiao Y, Theyssen N, Hou Z. 2015. Acid-catalyzed dehydration of fructose to 5-(Hydroxymethyl)furfural. *Recycl. Catal*. 2(1): 36-60.

- Resasco DE, Sitthisa S, Faria J, Prasomsri T, Ruiz MP. 2011. Furfurals as chemical platform for biofuels production. *Trivandrum*. 37(2): 661-695.
- Shimizu K, Uozumi R, Satsuma A. 2009. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. *Catal. Comm.* 10(14): 1849-1853.
- Silaghi MC, Chizallet C, Sauer J, Raybaud P. 2016. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *J. Catal.* 339(2016): 242-255.
- Syafii F, Sugiarti S, Charlena. 2010. Modifikasi zeolit melalui interaksi dengan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ untuk meningkatkan Kapasitas Tukar Anion. *Prosiding Seminar Nasional Sains III*. November 13. Bogor-Indonesia.
- Trisunaryanti W. 2016. *Material Katalis dan Karakternya*. Yogyakarta(ID): Gadjah Mada University Press.
- Wang Y, Li H, Gu L, Gan Q, Li Y, Calzaferri G. 2009. Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L. *Micropor. Mesopor. Mat.* 121(1-3): 1-6.
- Warner TE, Klokker MG, Nielsen UG. 2017. Synthesis and characterization of Zeolite Na-Y and its conversion to the solid acid Zeolite H-Y. *J. Chem. Educ.* 94(6): 781-785.
- Wustoni S, Mukti RR, Wahyudi A, Ismunandar. 2011. Sintesis zeolit mordenit dengan bantuan benih mineral alam Indonesia. *Prosiding Seminar Nasional Zeolit VII*. Oktober 17-18. Surabaya-Indonesia.
- Xue Z, Ma MG, Li Z, Mu T. 2016. Advances in conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethyl furfural over heterogenous catalysts. *RSC Adv.* 6(101): 98874-98892.
- Yongdan L, Yang M, Xinli T. 2010. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Appl. Catal. A: Gen.* 385(1-2): 1-13.
- Zhou C, Zhao J, Yagoub AEA, Ma H, Yu X, Hu J, Bao X, Liu S. 2016. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. *Egypt. J. Petrol.* 26(2): 1-11.