



## Modifikasi Zeolit Alam Ende dengan Garam Logam serta Potensinya Sebagai Katalis Transformasi Glukosa Menjadi 5-Hidroksimetilfurfural (HMF)

Dessy Dwi Septian dan Sri Sugiarti\*

Departemen Kimia, FMIPA, Institut Pertanian Bogor, Jl. Tanjung Kampus IPB, Dramaga Bogor 16680 telp. (0251) 8624567

\* Corresponding author

E-mail: [srisugiarti@apps.ipb.ac.id](mailto:srisugiarti@apps.ipb.ac.id)

DOI: 10.20961/alchemy.15.2.28180.203-218

Received 23 Februari 2019, Accepted 22 Juli 2019, Published 30 September 2019

### ABSTRAK

Ketersediaan biomassa yang melimpah berpotensi menjadi bahan baku dalam pembuatan bahan bakar atau senyawa kimia lain. Salah satu senyawa penyusun biomassa, yaitu glukosa, berpotensi diubah menjadi berbagai senyawaan kimia melalui pembentukan senyawa antara furan. Senyawa furan yang menjadi sasaran pada penelitian ini ialah 5-hidroksimetilfurfural (HMF) yang juga memerlukan katalis dalam proses pembentukannya dari glukosa. Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah katalis heterogen dari zeolit alam Ende yang mengemban lima jenis ion logam dengan konsentrasi 1 – 3% (b/v). Pengembanan logam dilakukan untuk melihat perbedaan aktivitas katalitik zeolit dengan dan tanpa ion logam, dan sebagai model pemanfaatan zeolit alam yang telah difungsikan sebagai adsorben logam. Pengembanan logam dilakukan dengan metode pertukaran ion sebagai representasi dari proses adsorpsi. Transformasi glukosa menjadi HMF dilakukan menggunakan metode hidrotermal pada suhu 180 °C dalam pelarut aseton:air (2:1) (v/v) dengan perbandingan substrat:katalis 15:1 (b/b). Zeolit alam Ende dalam bentuk asam dapat membantu transformasi glukosa dengan rendemen HMF 24,86%, sementara logam Cr saja menghasilkan rendemen 44,37%. Zeolit yang diembankan logam Cr menghasilkan rendemen 32,78%, dan semakin banyak logam yang diembankan dalam zeolit menunjukkan penurunan aktivitas katalitiknya. Rendemen HMF tertinggi ditunjukkan pada penggunaan katalis Mn-zeolit dan Ni-zeolit dengan rendemen berturut-turut 35,17% dan 38,68%.

**Kata kunci:** glukosa, HMF, hidrotermal, pengembanan logam, zeolit alam ende

### ABSTRACT

**Modification of Ende Natural Zeolites with Metal Salts and Their Potential as Catalysts for Glucose Transformation To 5-Hydroxymethylfurfural (HMF).** The abundance of biomass has the potential to become a raw material in the synthesis of chemical compounds. Glucose, which is contained in biomass, can be converted into various chemical compounds by forming furan intermediate compounds, such as the compound 5-hydroxymethylfurfural (HMF). This transformation can be made possible through the use of heterogeneous catalysts. Our research used natural zeolite from Ende impregnated with five different metals with concentration 1% (w/v) to serve as the heterogeneous catalysts in this transformation process. The transformation of glucose into HMF was carried out using the hydrothermal method at 180 °C in acetone:water (2:1) (v/v) with a substrate:catalyst ratio of 15:1 (w/w). Acidified Ende natural zeolite without metal ions activated the glucose transformation to HMF with a yield of 24.86%, meanwhile Cr-zeolite could support the transformation with a yield of 44.37%. Glucose transformation using Cr-impregnated zeolite revealed a yield of 32.78%. Different concentrations of Cr adsorbed in the zeolite were tested and showed

that increased Cr concentration led to decreased the catalytic activity. The highest HMF yield was obtained with the Mn-zeolit and Ni-zeolit catalysts with yields of 35.17% and 38.68%, respectively.

**Keywords:** glucose, hydrothermal, HMF, metal impregnation, endogenous natural zeolite

## PENDAHULUAN

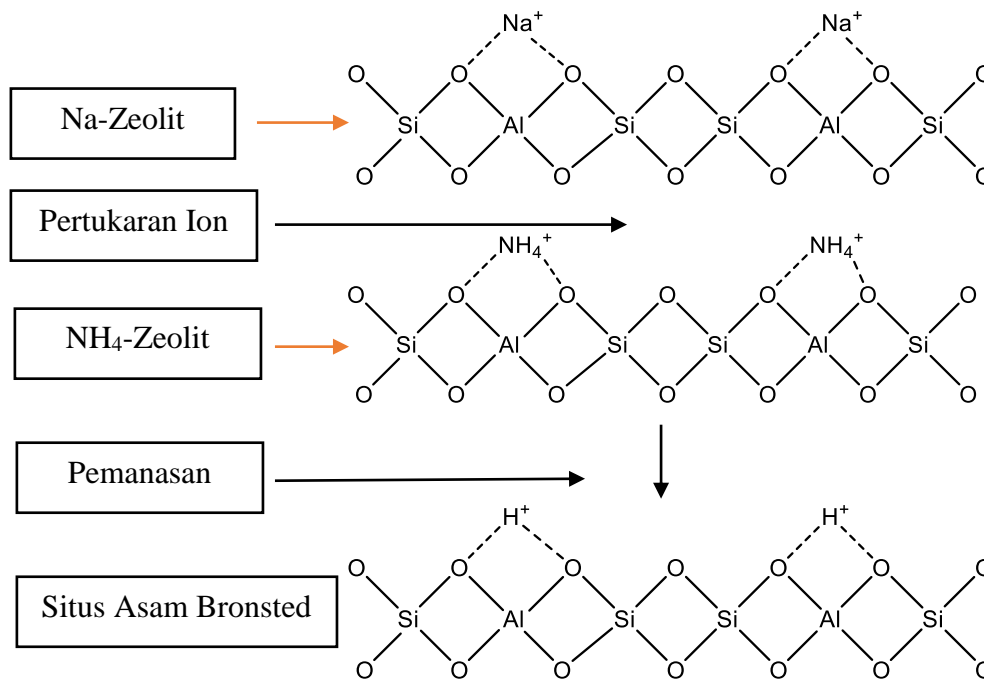
Sumber daya terbarukan sudah banyak digunakan sebagai agen pengganti bahan bakar fosil seperti minyak bumi. Biomassa, khususnya lignoselulosa yang terdiri dari 40-50% selulosa, berpotensi sebagai bahan awal pembuatan bahan bakar maupun bahan kimia karena keberadaannya yang melimpah, murah, dan mudah didapatkan. Selulosa dapat dimanfaatkan sebagai sumber karbon dalam pembuatan senyawa-senyawa penting melalui pembentukan senyawa antara furan (Guerrero *et al.*, 2016). Senyawa 5-hidroksimetilfurfural (HMF) merupakan turunan furan multifungsi yang dapat menjadi senyawa antara dalam pembuatan polimer, bahan bakar, bahan kimia murni, dan turunan senyawa organik lainnya (Tong *et al.*, 2010).

HMF dapat disintesis melalui proses dehidrasi 3 molekul air dari fruktosa (Rosatella *et al.*, 2011). Penggunaan fruktosa sebagai bahan awal produksi HMF memiliki kelebihan dari segi rendemen yang tinggi, namun ketersediaan fruktosa sebagai bahan baku masih sedikit dan harganya masih terbilang mahal, sehingga glukosa dapat dijadikan alternatif dalam produksi HMF (Zhou *et al.*, 2016). Proses dehidrasi fruktosa dalam sintesis HMF sendiri biasanya dibantu menggunakan katalis homogen asam seperti HCl (Nikolla *et al.*, 2011; Huang and Fu, 2013). Namun, penggunaan katalis homogen asam memiliki beberapa kekurangan, seperti pemisahan yang sulit dan menyebabkan korosi pada alat (Villa *et al.*, 2013). Selain itu, katalis asam tersebut biasanya lebih berperan dalam proses dehidrasi menjadi HMF, sedangkan untuk isomerisasi glukosa menjadi fruktosa dibutuhkan katalis asam maupun basa Lewis (Yu and Tsang, 2017). Katalis bifungsi diperlukan dalam sintesis 'one pot' HMF sehingga proses berjalan lebih efisien. Zeolit adalah katalis asam bifungsional karena memiliki dua situs aktif, yakni situs asam Brønsted dan asam Lewis.

Zeolit merupakan mineral aluminosilikat yang memiliki struktur berpori yang unik sehingga dapat digunakan sebagai adsorben, penukar ion, hingga sebagai katalis. Pori-pori pada zeolit juga dapat menyebabkan reaksi menjadi lebih spesifik (Jae *et al.*, 2011). Zeolit alam merupakan salah satu komoditas yang banyak terdapat di Indonesia, namun masih kurang dalam pemanfaatannya (Ngapa *et al.*, 2016). Sejauh ini, zeolit lebih banyak dimanfaatkan sebagai adsorben logam berat (Salam *et al.*, 2011; Uddin, 2017). Namun,

permasalahan yang kemudian timbul adalah perlakuan yang harus dilakukan terhadap logam berat yang telah diadsorpsi. Oleh karena itu, modifikasi berupa pengembanan logam dilakukan sebagai representatif zeolit yang telah mengadsorpsi logam. Selain itu, modifikasi juga ditujukan untuk memperbesar situs asam Lewis dari zeolit yang berguna pada tahap isomerisasi glukosa menjadi fruktosa.

Proses dehidrasi tiga molekul air dari fruktosa menjadi HMF memerlukan suatu katalis asam Brønsted yang menjadi acuan dilakukan modifikasi membentuk H-zeolit (Yu and Tsang 2017). Proses pembentukan H-zeolit tidak dapat dilakukan secara langsung karena ketidakstabilan interaksi ion  $H^+$  dengan O pada kerangka zeolit (Warner *et al.*, 2017). Hal tersebut membuat proses pembentukannya dilakukan melalui pertukaran ion antara Na zeolit dan ion amonium ( $NH_4^+$ ). Proses pemanasan dan kalsinasi yang dilakukan setelah proses pertukaran ion bertujuan menghilangkan gas  $NH_3$  dan air yang masih berada pada pori zeolit sehingga menyisakan ion  $H^+$  saja yang berinteraksi dengan atom O zeolit (Warner *et al.*, 2017). Pembentukan H-zeolit dari  $NH_4$ -zeolit menggunakan bantuan suhu dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Skema pembentukan H-zeolit (Hattori and Onno, 2015)

Berdasarkan studi literatur tersebut, modifikasi zeolit alam menjadi bentuk asamnya dan diembankannya logam perlu dilakukan untuk menjadikan zeolit sebagai katalis bifungsi untuk transformasi glukosa menjadi HMF dan meningkatkan fungsi zeolit alam

Ende, NTT. Studi ini juga dapat dijadikan rujukan untuk memanfaatkan zeolit yang telah digunakan sebagai adsorben logam.

## **METODE PENELITIAN**

Metode bahan yang digunakan antara lain adalah zeolit alam Ende-NTT, aseton (p.a Merck), metanol (p.a Merck), metanol (LC Merck),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck), NaOH (Merck),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Merck), glukosa (Merck), standar 5-hidroksimetilfurfural (HMF) (Sigma Aldrich), akuades, dan indikator pH universal.

Alat yang digunakan adalah *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) type Shimadzu Prominence CTO-20A, *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (FTIR) type Shimadzu 8400S, *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) Shimadzu AA-70, *X-ray Diffraction* (XRD) type PANAnalytical, *Furnace Thermolyte* 47900, dan Oven type Sanyo MOV-212.

### **Aktivasi Zeolit Alam**

Aktivasi zeolit mengacu pada penelitian Ngapa *et al.* (2016), zeolit Ende-NTT mula-mula diayak dengan ayakan 100 *mesh*. Aktivasi kimia dilakukan dengan menggunakan HCl 1 M dan NaOH 1 M yang masing-masing dicampurkan dengan 100 g zeolit alam dibantu pengadukan dengan pengaduk magnet selama 3 jam. Zeolit yang telah diaktivasi kemudian dicuci dengan akuades hingga pH netral dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C. Zeolit hasil aktivasi direndam selama 24 jam dengan NaOH 2 M. Sampel kemudian disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Zeolit yang telah netral dikeringkan dalam oven pada suhu 130 °C dan didapatkanlah Na-zeolit sesuai prosedur yang telah dilaporkan Nurhadi *et al.* (2001).

### **Transformasi Na-zeolit menjadi H-zeolit**

Zeolit alam teraktivasi direndam dengan NaOH 2 M selama 24 jam dan diaduk selama 3 jam menggunakan pengaduk magnet. Kemudian, sampel dicuci dengan akuades hingga pH netral. Setelah itu, zeolit dikeringkan di dalam oven pada suhu 105 °C selama 3 jam untuk memperoleh Na-zeolit alam. Na-zeolit alam dikonversi menjadi H-zeolit untuk meningkatkan keasaman dengan metode pertukaran ion  $\text{Na}^+$  dengan  $\text{NH}_4^+$  menggunakan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M. Na-zeolit direndam dalam  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M dan diaduk selama 24 jam. Rasio Na-zeolit dengan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  adalah 1:5. Setelah itu, zeolit yang direndam  $\text{NH}_4\text{Cl}$

dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 500 °C untuk menghilangkan NH<sub>3</sub> dan agar terbentuk H-zeolit.

Keberhasilan perubahan menjadi H-zeolit ditentukan dengan analisis keasaman zeolit menggunakan metode gravimetri dengan memanfaatkan adsorpsi piridin. Krus porselen dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C, didinginkan, dan ditimbang bobotnya. Masing-masing katalis ditimbang bobotnya seberat 0,5 g dan dimasukkan ke dalam krus porselen. Krus porselen yang telah berisi katalis dimasukkan dalam desikator yang telah berisikan 15 mL piridin selama 24 jam. Setelah 24 jam, katalis yang telah mengadsorpsi piridin ditimbang bobotnya dan ditentukan keasamannya dengan rumus di bawah. Derajat kristalinitas zeolit alam hingga H-zeolit ditentukan berdasarkan pencocokkan manual intensitas puncak pada 2θ hasil XRD sampel dengan JCPDS mordenit (JCPDS 06-0239) juga klinoptilolit (JCPDS 47-1870) dan dibagi dengan total intensitas sampel.

$$\text{Keasaman katalis (mmol/g)} = \frac{\text{Bobot piridin (g)}}{\text{BM piridin} \left( \frac{\text{g}}{\text{mmol}} \right) \times \text{bobot katalis (g)}}$$

#### **Pengembanan Logam Cr, Mn, Co, Ni, dan Cu dalam Zeolit**

Pembuatan katalis heterogen Cr-zeolit dilakukan menggunakan metode pertukaran ion dengan dicampurkannya 5 g H-zeolit aktivasi asam ke dalam 1% (b/v) CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Campuran kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama semalam pada suhu ruang, disaring, dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C, dan dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 2 jam (Pierella *et al.*, 2008). Efisiensi pengembanan ditentukan dengan rumus di bawah ini dengan pengukuran konsentrasi menggunakan AAS. Selain itu, zeolit yang telah diemban logam juga dianalisa dengan XRD. Pengembanan Cr dengan konsentrasi 2 dan 3% (b/v) dilakukan dengan cara yang sama, hanya saja konsentrasi larutan garam logam yang digunakan berbeda. Pengembanan logam lainnya juga dilakukan dengan cara yang sama dengan menggunakan garam logam MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, dan CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dengan konsentrasi 1% (b/v).

$$\text{Efisiensi pengembanan (\%)} = \frac{\text{massa logam teremban (g)}}{\text{massa logam awal (g)}} \times 100\%$$

#### **Transformasi Glukosa menjadi HMF**

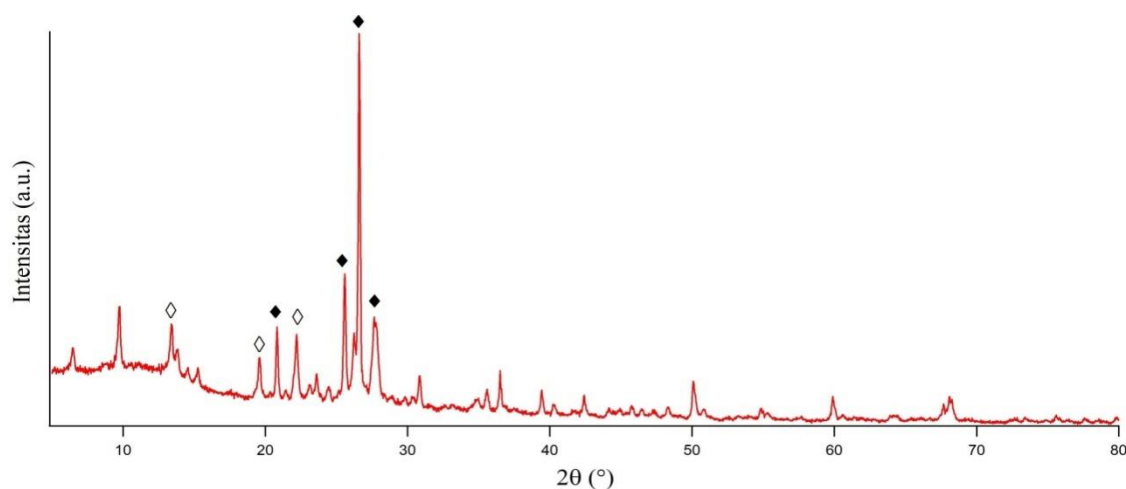
Proses konversi HMF dari glukosa dilakukan secara hidrotermal di dalam autoklaf. Sebanyak 150 mg glukosa dan 10 mg katalis dimasukkan ke dalam autoklaf (Aylak *et al.*, 2016), kemudian 10 mL air dan 20 mL aseton ditambahkan, setelah itu autoklaf dipanaskan di dalam oven pada suhu 180 °C dengan waktu transformasi yang berbeda untuk setiap logam. Pemilihan waktu transformasi didasarkan munculnya warna khas dari

HMF yaitu kuning kecoklatan. Kemunculan warna hitam menunjukkan telah terjadi oksidasi lanjutan dengan kemungkinan besar akan terbentuk asam levulinat atau karamelisasi sehingga waktu reaksi berbeda. Setelah reaksi selesai, autoklaf didinginkan di suhu ruang kemudian larutan hasil konversi glukosa disimpan di dalam lemari pendingin suhu 4 °C. Hasil konversi glukosa menjadi HMF dicirikan menggunakan HPLC dengan fase gerak metanol dan air (nisbah 5:95) (Zhou *et al.*, 2016). Standar HMF digunakan sebagai standar eksternal. Kromatogram HMF hasil sintesis dan standar dibandingkan dan digunakan untuk menghitung rendemen HMF.

$$\text{Rendemen HMF (\%)} = \frac{\text{mol HMF}}{\text{mol glukosa}} \times 100\%$$

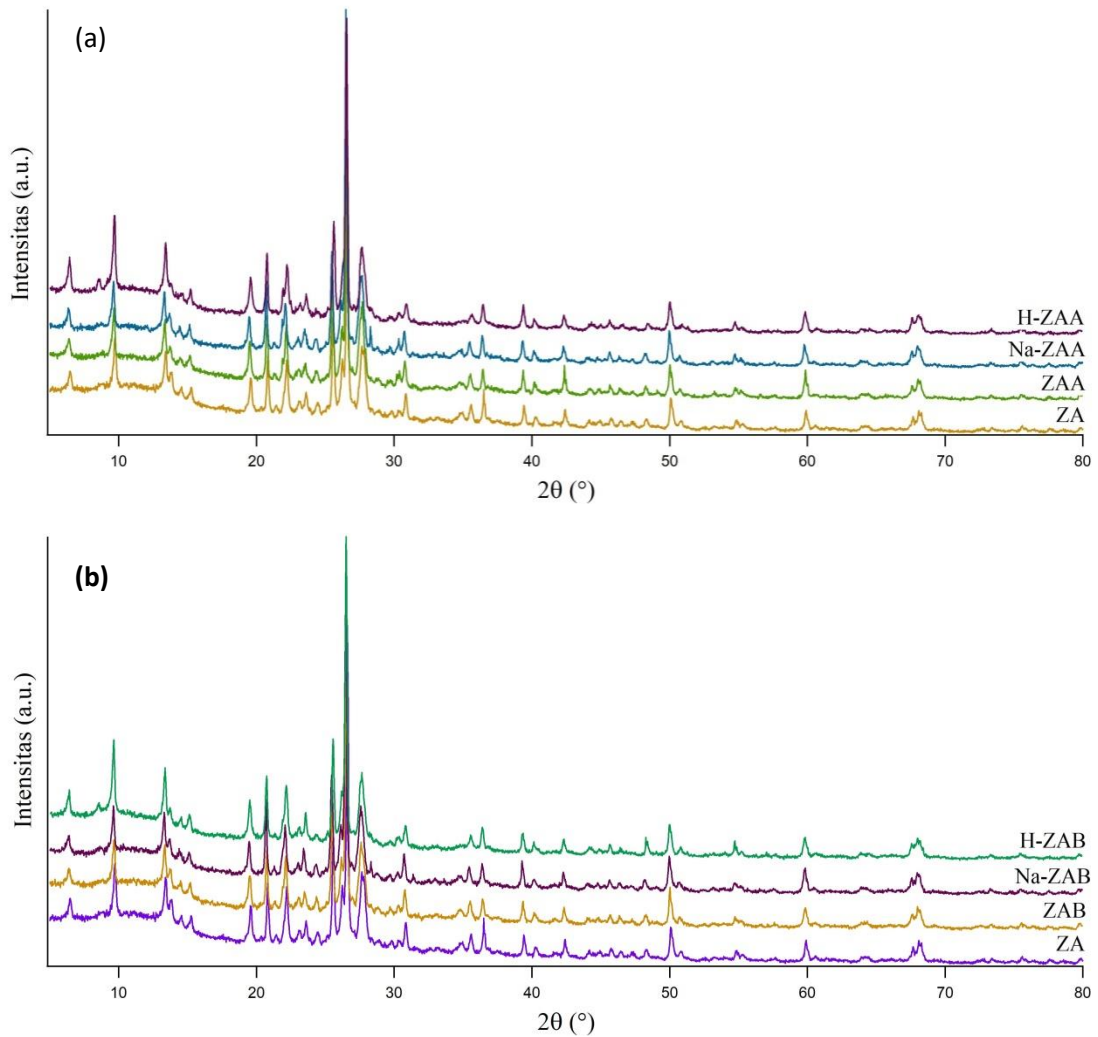
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pencirian zeolit alam sebelum aktivasi dengan XRD menunjukkan bahwa zeolit alam Ende merupakan campuran zeolit jenis klinoptilolit dan mordenit seperti yang telah dilaporkan Ngapa *et al.* (2016) (Gambar 2). Hal tersebut terkonfirmasi melalui puncak-puncak pada sudut  $2\theta$  yang sesuai dengan data JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*) untuk zeolit tipe klinoptilolit (JCPDS 47-1870) dan mordenit (JCPDS 06-0239). Intensitas puncak tertinggi dari difraktogram zeolit untuk tipe mordenit ialah pada  $2\theta$  25,55°, 26,58°, dan 27,62°, sedangkan untuk jenis klinoptilolit ditandai dengan puncak pada  $2\theta$  13,09°, 19,07°, dan 22,17°. Tipe zeolit ini memang diharapkan karena mampu mengatalisis lebih baik dari H-zeolit jenis lainnya karena ukuran porinya yang besar (Li *et al.*, 2014).



**Gambar 2.** Difraktogram zeolit alam Ende-NTT sebelum aktivasi dengan (◇) tipe klinoptilolit dan (◆) tipe mordenit

Zeolit alam Ende-NTT diaktivasi dengan dua cara, yaitu dengan asam (HCl) dan basa (NaOH). Proses aktivasi menggunakan asam (ZAA) maupun basa (ZAB) diketahui tidak terlalu mempengaruhi difraktogram yang dihasilkan, begitu pula pada modifikasi menjadi bentuk Na-zeolit dan H-zeolit (Gambar 3). Proses aktivasi dan modifikasi pada zeolit hanya sedikit menggeser puncak yang dihasilkan, namun berpengaruh kepada naiknya derajat kristalinitas yang diperoleh dari perbandingan puncak kristalin pada data XRD dengan JCPDS mordenit dan klinoptilolit (Tabel 1).



**Gambar 3.** Difraktogram zeolit Ende aktivasi asam (a) dan basa (b)

Zeolit dengan perlakuan asam menunjukkan derajat kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan basa (Tabel 1). Hal tersebut disebabkan perlakuan asam dapat melarutkan pengotor logam pada zeolit. Namun untuk zeolit tertentu, dealuminasi dapat menyebabkan runtuhnya struktur zeolit yang justru menurunkan kristalinitasnya (Silaghi *et al.*, 2016). Modifikasi menjadi Na-zeolit pada aktivasi asam juga meningkatkan kristalinitas zeolit akibat adanya penataan ulang pada struktur zeolit. Peningkatan kristalinitas juga

ditunjukkan oleh zeolit aktivasi basa karena perlakuan basa juga dapat membersihkan pengotor dan membantu pembentukan sistem mesopori zeolit (Octaviani *et al.*, 2013). Hasil keasaman zeolit alam dan H-zeolit dapat dilihat pada Tabel 2. Kenaikan keasaman H-zeolit sebanyak 57% membuktikan bertambahnya situs-situs asam Brønsted dan Lewis pada zeolit (Trisunaryanti, 2016). Hal ini disebabkan piridin dapat berinteraksi dengan asam Lewis maupun Brønsted pada zeolit, baik secara koordinasi maupun kovalen biasa. Kenaikan situs asam Brønsted maupun Lewis pada zeolit akan sangat membantu dalam transformasi glukosa menjadi HMF kedepannya.

**Tabel 1.** Data kristalinitas zeolit alam Ende-NTT

Sampel	Derajat kristalinitas (%)
Zeolit alam	54,64
Zeolit aktivasi asam	62,65
Na-zeolit asam	66,38
H-zeolit asam	67,79
Zeolit aktivasi basa	60,92
Na-zeolit basa	61,65
H-zeolit basa	63,34

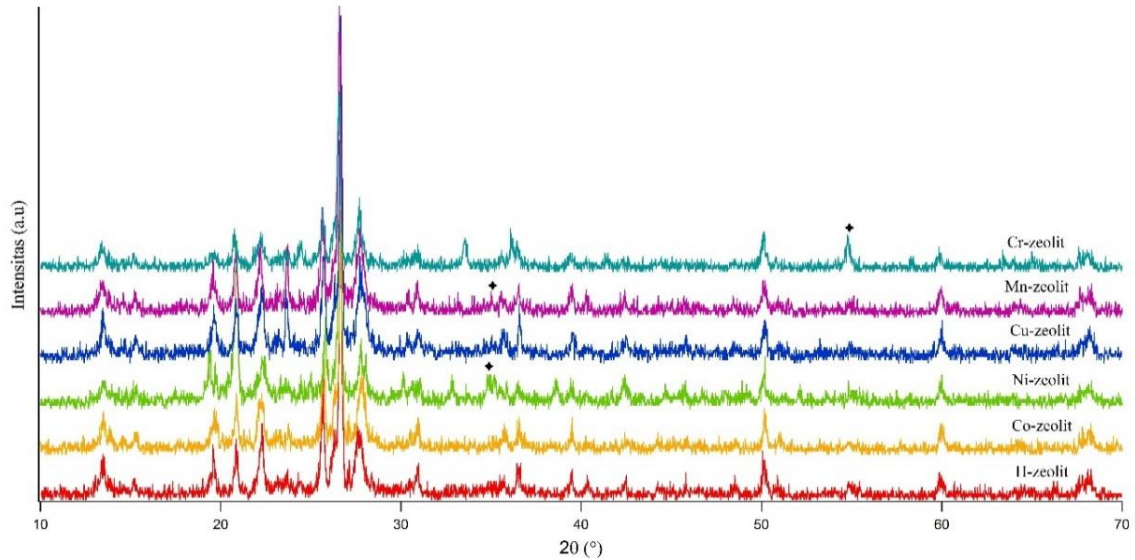
**Tabel 2.** Keasaman katalis

Sampel	Keasaman katalis (mmol/g)
Zeolit alam	0,161
H-zeolit	0,283

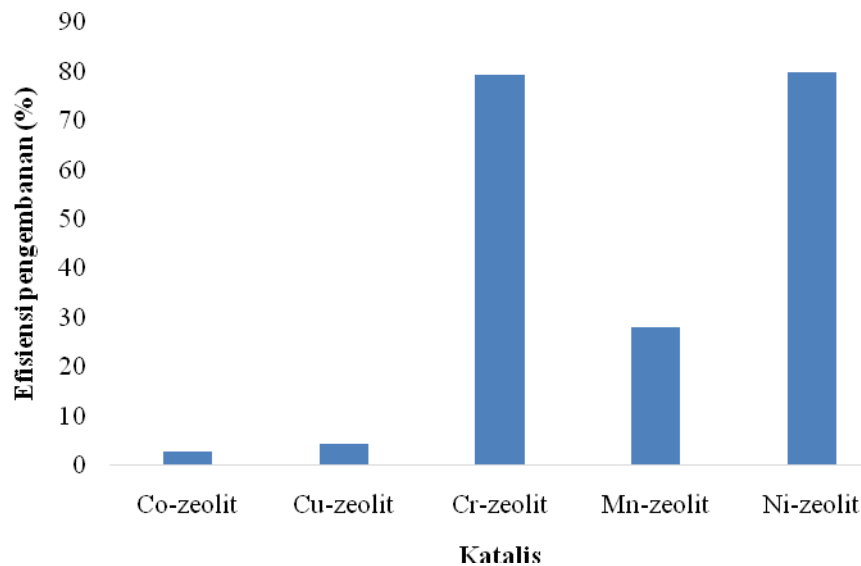
Terembannya logam ke dalam zeolit ditandai dengan munculnya puncak kristalin baru pada difraktogram XRD bila dibandingkan dengan difraktogram H-zeolit (Gambar 4). Puncak-puncak tersebut merupakan puncak logam oksida yang terbentuk akibat proses kalsinasi saat pengembangan. Puncak  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  terlihat pada  $2\theta$   $55^\circ$  (JCPDS no. 38-1479), puncak NiO pada  $2\theta$   $37,06^\circ$  (JCPDS no. 73-1519), dan puncak  $\text{MnO}_2$  pada  $2\theta$   $37,5^\circ$  (JCPDS no. 44-0141). Puncak Cu oksida yang bisa terlihat pada  $2\theta$   $38^\circ$  (JCPDS 05-0661) dan Co oksida pada  $2\theta$   $35,8$  dan  $58,2^\circ$  (JCPDS 43-1003) tidak terlihat karena konsentrasi logam teremban yang sedikit (Gambar 5). Derajat kristalinitas juga dapat berubah akibat diembankannya logam. Menurut Covarrubias *et al.* (2011), derajat kristalinitas juga dipengaruhi oleh kondisi kalsinasi yang diterima sampel. Hal ini membuat derajat kristalinitas zeolit modifikasi yang mengalami dua kali kalsinasi lebih tinggi dibandingkan



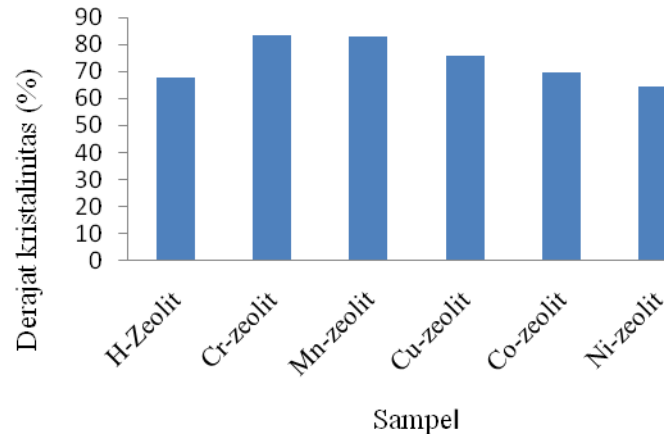
H-zeolit yang hanya sekali kalsinasi saja (Gambar 6). Penyimpangan pada pengembanan nikel terjadi karena justru menurunkan derajat kristalinitasnya. Hal ini mungkin disebabkan oleh proses pengembanan logam untuk Ni yang juga menggunakan suhu tinggi, sehingga diduga struktur zeolit terpengaruh oleh dua proses pemanasan tersebut yakni kalsinasi dan pemanasan saat pengembanan nikel.



Gambar 4. Difraktogram zeolit termodifikasi logam

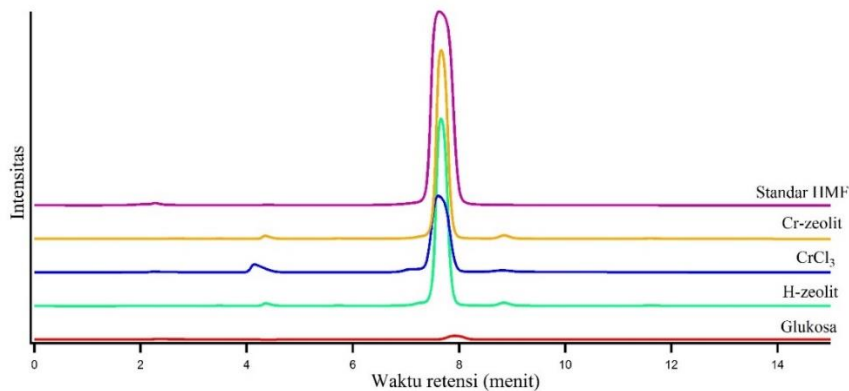


Gambar 5. Efisiensi pengembanan zeolit



**Gambar 6.** Derajat kristalinitas zeolit termodifikasi logam

Transformasi glukosa menjadi HMF terdiri atas dua tahapan reaksi, yakni isomerisasi glukosa menjadi fruktosa dan dehidrasi tiga molekul air menjadi HMF (Eminov *et al.* 2016). Transformasi ini berhasil dilakukan dengan didapatkannya puncak pada kromatogram yang waktu retensinya mirip dengan standar, yakni pada waktu 7,6 menit (Gambar 7). Sementara itu, puncak untuk substrat glukosa mengalami pergeseran pada waktu retensi 7,9 menit. Perbedaan waktu retensi yang dekat ini menunjukkan telah terjadinya transformasi pada glukosa menjadi senyawa lain yang strukturnya tidak jauh berbeda dan terkonfirmasi sebagai HMF. Katalis zeolit alam memiliki aktivitas walaupun sangat rendah, karena tidak tersedianya situs asam Brønsted untuk membantu proses dehidrasi. H-zeolit dari hasil modifikasi zeolit alam Ende memiliki potensi untuk menghasilkan HMF (Tabel 3) karena zeolit sendiri memang sudah memiliki situs asam Brønsted dari perubahan bentuk menjadi H-zeolit dan asam Lewis pada atom Si maupun Al pada kerangka zeolit.

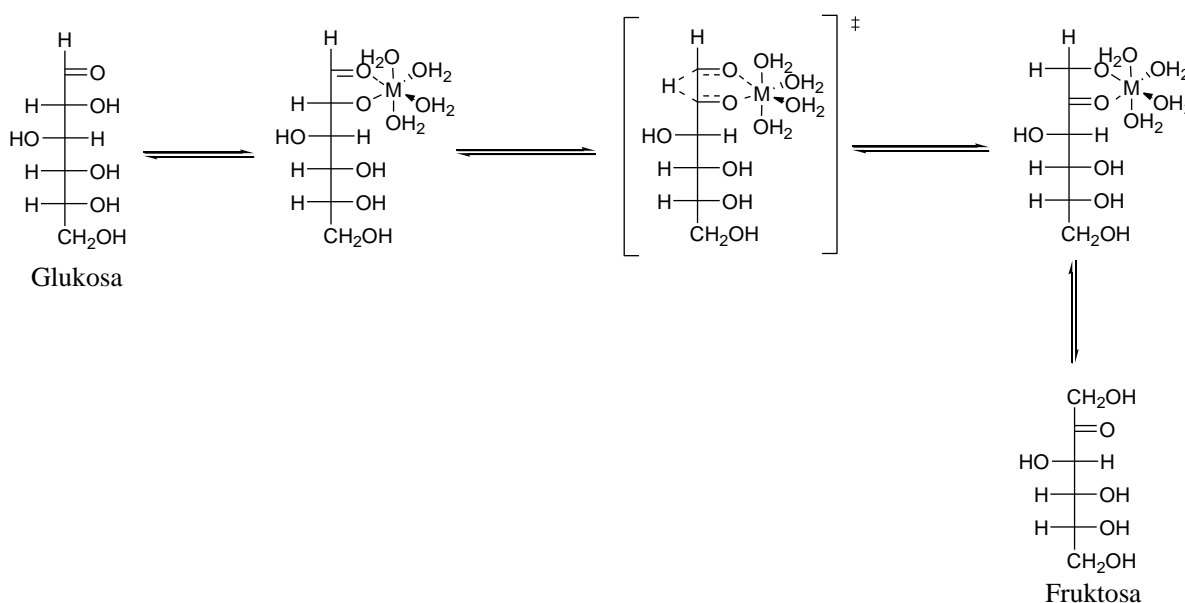


**Gambar 7.** Kromatogram HMF dengan katalis homogen dan heterogen.

**Tabel 3** Rendemen HMF menggunakan katalis homogen dan heterogen

Katalis	Waktu (Jam)	Suhu (°C)	Rendemen (%)
Zeolit Alam	6,0	180	3,20
H-zeolit	6,0	180	24,86
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,5	180	44,37
Cr-zeolit	6,0	180	32,78

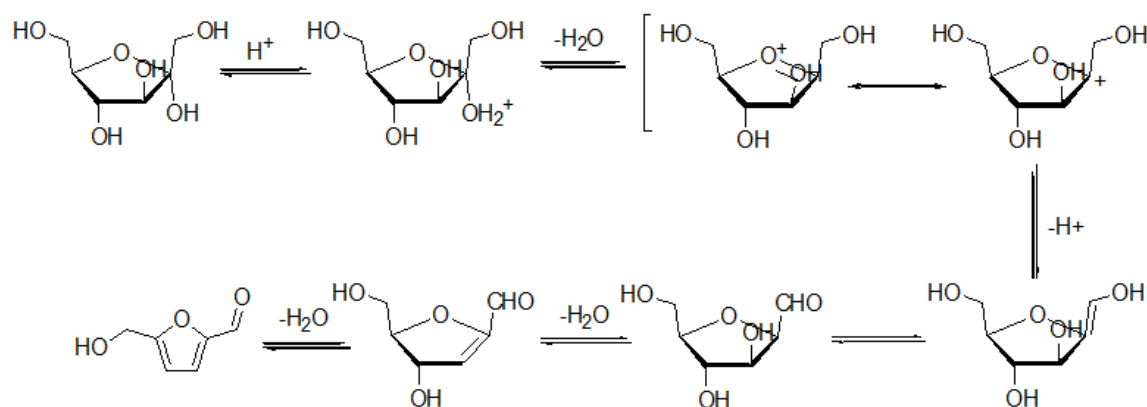
Situs asam Lewis sendiri dapat membantu proses isomerisasi glukosa menjadi fruktosa. Asam Lewis memfasilitasi pembukaan cincin dari glukosa yang kemudian akan membentuk kompleks dengan glukosa asiklik pada gugus hidroksilnya (C1 dan C2). Adanya orbital yang kosong pada asam Lewis membuat proses transfer elektron dari O1 ke O2 dan transfer proton dari C2 ke C1 lebih mudah dilakukan (Roman-Leshkov *et al.*, 2010). Transfer proton yang terjadi merupakan titik akhir isomerisasi glukosa menjadi fruktosa (Gambar 8).



**Gambar 8.** Mekanisme isomerisasi glukosa (Roman-Leshkov *et al.*, 2010)

Sementara itu, bentuk H dari zeolit ini menyediakan situs asam Brønsted yang dapat membantu proses dehidrasi 3 molekul air dari fruktosa menjadi HMF. Proses tersebut diawali dengan protonasi gugus hidroksil pada C2 glukosa (hemiasetal) yang menyebabkan terbentuknya intermediet berupa cincin beranggota 5 yang siap untuk proses dehidrasi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9. Namun, energi aktivasi untuk mentransformasi glukosa memang jauh lebih tinggi (36,4 kkal/mol) bila dibandingkan dengan fruktosa yang hanya sebesar 29,4 kkal/mol (Yu and Tsang, 2017). Tingginya

energi aktivasi disebabkan dehidrasi molekul air pertama pada glukosa bukan terjadi pada gugus hidroksi C1 (hemiasetal), melainkan pada gugus hidroksi C2 yang kurang reaktif. Setelah itu, dehidrasi pada C3 terjadi dan diikuti penyerangan C2 oleh O1 untuk membentuk intermediet furan aldehida (Qian, 2011).



**Gambar 9.** Reaksi dehidrasi fruktosa menjadi HMF (Assary *et al.*, 2012)

Aktivitas katalitik H-zeolit dan zeolit alam dapat dikatakan jauh lebih rendah dibandingkan katalis homogen garam kromium. Putten *et al.* (2013) juga menyatakan bahwa katalis Cr, baik bilangan oksidasi 2 maupun 3, dapat menghasilkan rendemen mencapai 80% dengan bahan awal fruktosa dan pelarut ionik. Walaupun dalam penelitian ini garam kromium juga memiliki performa yang baik dalam mengatalisis transformasi glukosa menjadi HMF hanya dalam waktu yang singkat (1,5 jam), namun jenis katalis homogen seperti ini menyulitkan dalam proses pemisahan katalis pada akhir reaksi. Hal menarik justru ditunjukkan pada aktivitas Cr setelah diimbangkan ke dalam zeolit. Aktivitas katalitik Cr justru menunjukkan hasil yang tidak sinergis dengan aktivitas katalitik zeolit. Hal ini mungkin disebabkan masuknya Cr ke pori zeolit menyebabkan Cr kurang dapat terakses oleh substrat sehingga proses isomerisasi glukosa menjadi fruktosa tidak terkatalisis maksimal walaupun dengan waktu reaksi yang lebih lama.

Banyaknya logam yang diimbangkan juga dapat mempengaruhi aktivitas katalitiknya. Aktivitas katalitik zeolit yang diimbangkan logam kromium menunjukkan penurunan aktivitas. Hal ini dapat terjadi karena dengan lebih banyaknya Cr yang masuk ke dalam zeolit menandakan pertukaran ion antara ion  $H^+$  dengan  $Cr^{3+}$  semakin banyak, sehingga proses dehidrasi yang seharusnya memanfaatkan keberadaan situs asam Brønsted kurang maksimal (Tabel 4).

**Tabel 4.** Rendemen HMF berdasarkan konsentrasi logam pada katalis

Katalis	Waktu (Jam)	Rendemen (%)
Cr-zeolit 1%	2	7,89
	6	32,78
Cr-zeolit 2%	2	5,25
	6	24,64
Cr-zeolit 3%	6	22,53

Transformasi glukosa menjadi HMF tentu saja dipengaruhi oleh jenis garam logam dan waktu reaksi yang digunakan. Jenis garam logam dapat mempengaruhi keasaman Lewis dari ion logam yang digunakan (Zhou *et al.*, 2016). Ni-zeolit memberikan hasil yang paling tinggi dibandingkan Mn dan Cr-zeolit dengan waktu reaksi 6 jam (Tabel 5). Hal ini dapat disebabkan oleh Ni merupakan logam transisi periode awal yang cukup labil karena memiliki elektron pada orbital d yang hampir penuh sehingga cenderung reaktif dalam membantu proses transformasi ini.

**Tabel 5.** Data rendemen HMF dengan katalis zeolit termodifikasi

Katalis	Waktu (Jam)	Suhu (°C)	Rendemen (%)
Cr-zeolit	6	180	32,78
Mn-zeolit	6	180	35,17
Ni-zeolit	6	180	38,68

Logam Co dan Cu juga memiliki aktivitas katalitik dalam membantu proses transformasi ini, karena kedua logam ini juga menyediakan orbital kosong yang memfasilitasi terjadinya transfer elektron pada proses isomerisasi glukosa. Namun, kondisi reaksi yang digunakan untuk transformasi, seperti suhu dan tekanan, kurang sesuai sehingga hanya menghasilkan rendemen HMF tidak lebih dari 15%. Pada penelitian lain, logam kobalt memang lebih baik digunakan sbagai katalis untuk hidrogenolisis HMF menjadi turunannya, DMF (Wang *et al.*, 2019). Oleh karena itu, baik H-zeolit maupun zeolit diimbangkan logam, mampu mengatalisis transformasi glukosa menjadi HMF. Transformasi glukosa menjadi HMF ini mampu menaikkan fungsi zeolit alam sebagai katalis dan menjadi salah satu alternatif dari penggunaan zeolit pascaadsorpsi logam.

## KESIMPULAN

Zeolit alam Ende NTT teraktivasi asam maupun setelah modifikasi dengan logam memiliki aktivitas katilitik dalam transformasi glukosa menjadi HMF. Semakin banyak

jumlah logam yang diimbangkan dalam zeolit akan menurunkan aktivitas katalitiknya. Aktivitas katalitik Ni-zeolit dan Mn-zeolit lebih tinggi dari katalis lain dengan rendemen masing-masing 38,68 dan 35,17%, meskipun optimasi waktu reaksi masih diperlukan untuk menghasilkan HMF dengan rendemen yang lebih besar.

## DAFTAR PUSTAKA

- Assary, R.S., Kim, T., Low, J.J., Greeley, J., Curtiss, L.A., 2012. Glucose and Fructose to Platform Chemicals: Understanding The Thermodynamic Landscapes to Acid Catalyzed Reaction using High Level Ab-Initio Methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 16603–16611. doi: 10.1039/c2cp41842h.
- Aylak, A.R., Akmaz, S., Koc, S.N., 2016. An Efficient Heterogeneous CrOx-Y Zeolite Catalyst for Glucose to HMF Conversion in Ionic Liquids. *Particulate Science and Technology* 35, 1–17. doi: 10.1080/02726351.2016.1168895.
- Covarrubias, C., Garcia, R., Arriagada, R., Yanez, J., Garland, M.T., 2006. Cr(III) Exchange on Zeolites Obtained from Kaolin and Natural Mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials* 88, 220–231. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.09.007.
- Eminov, S., Filippousi, P., Brandt, A., Ely, J.D.E.T.W., Hallett, J.P., 2016. Direct Catalytic Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural using Ionic Liquids. *Inorganics* 32, 1–15. doi: 10.3390/inorganics4040032.
- Guerriero, G., Hausman, J.F., Strauss, J., Ertan, H., Siddiqui, K.S., 2016. Lignocellulosic Biomass: Biosynthesis, Degradation, and Industrial Utilization. *Engineering In Life Sciences* 16, 1–16. doi: 10.1002/elsc.201400196.
- Hattori, H., and Onno, Y., 2015. *Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Application*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapura.
- Huang, Y.B., and Fu, Y., 2013. Hydrolysis of Cellulose to Glucose by Solid Acid Catalysts. *Green Chemistry* 15, 1095–1111. doi: 10.1039/c3gc40136g.
- Jae, J., Tompsett, G.A., Foster, A.J., Hammond, K.D., Auerbach, S.M., Lobo, R.F., and Huber, G.W., 2011. Investigation into The Shape Selectivity of Zeolite Catalysts for Biomass Conversion. *Journal of Catalysis* 279, 257–268. doi:10.1016/j.jcat.2011.01.01.
- Li, H., Saravanamurugan, S., Yang, S., and Riisager A., 2014. Direct Transformation of Carbohydrates to The Biofuel 5-Ethoxymethylfurfural by Solid Acid Catalysts. *Green Chemistry* 18, 1–8. doi: 10.1039/x0xx00000x.
- Nikolla, E., Leshkov, Y.R., Moliner, M., and Davis, M.E., 2011. “One-Pot” Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite. *ACS Catalysis* 1, 408–410. doi: 10.1021/cs2000544.
- Ngapa, Y.D., Sugiarti, S., and Abidin, Z., 2016. Hydrothermal Transformation of Natural Zeolite from Ende-NTT and Its Application as Adsorbent of Cationic Dye. *Indonesia Journal of Chemistry* 16, 138–143. doi: 10.22146/ijc.1091.
- Nurhadi, M., Trisunarya, W., Yahya, M.U., Setiadji, B., 2001. Characterization And Modification Of Natural Zeolite And Its Cracking Properties On Petroleum Fraction. *Indonesia Journal of Chemistry* 1, 7–10. ISSN: 9772460–157006.

- Octaviani, S., Krisnandi, Y.K., Abdullah, I., Sihombing, R., 2013. The Effect of Alkaline Treatment to the Structure of ZSM5 Zeolites. *MAKARA of Science Series* 16, 155–162. doi: 10.7454/mss.v16i3.1476.
- Pierella, L.B., Saux, C., Caglieri, S.C., Bertorello, H.R., and Bercoff, P.G., 2008. Catalytic Activity and Magnetic Properties of Co-ZSM-5 Zeolites Prepared by Different Methods. *Applied Catalysis A: General* 347, 55–61. doi: 10.1016/j.apcata.2008.05.033.
- Putten, R.J.V., Waal, J.C.V.D., Jong, E.D., Rasrendra, C.B., Heeres, H.J., and Vries, J.G.D., 2013. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews* 113, 1499–1597. doi: 10.1021/cr300182k.
- Qian, X., 2011. Mechanism and Energetics for Acid-Catalyzed  $\beta$ -D-Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Physical Chemistry A* 115, 11740–11748. doi: 10.1021/jp2041982.
- Roman-Leshkov, Y., Moliner, M., Labinnger, J.A., and Davis, M.E., 2010. Mechanism of Glucose Isomerization using A Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Communications* 49, 8954–8957. doi: 10.1002/anie.201004689.
- Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F.M., and Afonso, A.M., 2011. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis and Synthetic Applications. *Green Chemistry* 13, 754–793. doi: 10.1039/c0gc00401d.
- Salam, O.E.A., Reiad, N.A., Elshafei, M.M., 2011. A Study of The Removal Characteristics of Heavy Metals from Wastewaters by Low-Cost Adsorbents. *Journal of Advanced Research* 2, 297–303. doi:10.1016/j.jare.2011.01.008.
- Silaghi, M.C., Chizallet, C., Sauer, J., and Raybaud, P., 2016. Dealumination Mechanisms of Zeolites and Extra-Framework Aluminum Confinement. *Journal of Catalysis* 339, 242–255. doi: 10.1016/j.jcat.2016.04.021.
- Tong, X., Ma, Y., and Li, Y., 2010. Biomass into Chemicals: Conversion of Sugars to Furan Derivatives by Catalytic Processes. *Applied Catalysis A: General* 385, 1–13. doi: 10.1016/j.apcata.2010.06.049.
- Trisunaryanti, W., 2016. *Material Katalis dan Karakternya*. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Uddin, M.K., 2016. A Review on The Adsorption of Heavy Metals by Clay Minerals, with Special Focus on The Past Decade. *Chemical Engineering Journal* 308, 438–462. doi: 10.1016/j.cej.2016.09.029.
- Villa, A., Schiavoni, M., Fulvio, P.F., Mahurin, S.M., Dai, S., Mayes, R.T., Veith, G.M., and Prati, L., 2013. Phosphorylated Mesoporous Carbon as Effective Catalyst for The Selective Fructose Dehydration to HMF. *Journal of Energy Chemistry* 22, 305–311. doi: 10.1016/S2095-4956(13)60037-6.
- Wang, X., Liang, X., Li, J., Li, Q., 2019. Catalytic Hydrogenolysis of Biomass-Derived 5-hydroxymethylfurfural to Biofuel 2,5-dimethylfuran. *Applied Catalysis A: General* 576, 85–95. doi: 10.1016/j.apcata.2019.03.005.

- Warner, T.E., Klokke, M.G., and Nielsen, U.G., 2017. Synthesis and Characterization of Zeolit Na–Y and Its Conversion to The Solid Acid Zeolite H–Y. *Journal of Chemical Education* 94, 781–785. doi: 10.1021/acs.jchemed.6b00718.
- Yu, I.K.M., and Tsang, D.C.W., 2017. Conversion of Biomass to Hydroxymethylfurfural: A Review of Catalytic System and Underlying Mechanism. *Biosource Technology* 238, 716–732. doi: 10.1016/j.biortech.2017.04.026.
- Zhou, C., Zhao, J., and Yagoub, A.E.G.A., Ma, H., Yu, X., Hu, J., Bao, X., and Liu, S., 2016. Conversion of Glucose into 5-hydroxymethylfurfural in Different Solvents and Catalysts: Reaction Kinetics and Mechanism. *Egyptian Journal of Petroleum* 26, 477–487. doi: 10.1016/j.ejpe.2016.07.005.