

Potensi Pati Ganyong (*Canna edulis*) dan Pati Singkong dalam Produksi Asam Levulinat

Angela M^{1*}, Judy R.B. Witono^{1*}, Meliana K^{1*}, and Novita^{1*}

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Universitas Katolik Parahyangan
Jl. Ciumbuleuit 94 Bandung 40141

*E-mail: angela.tanubrata@gmail.com; judy@unpar.ac.id; melianakaruniawati@gmail.com;
novita.phing@hotmail.com

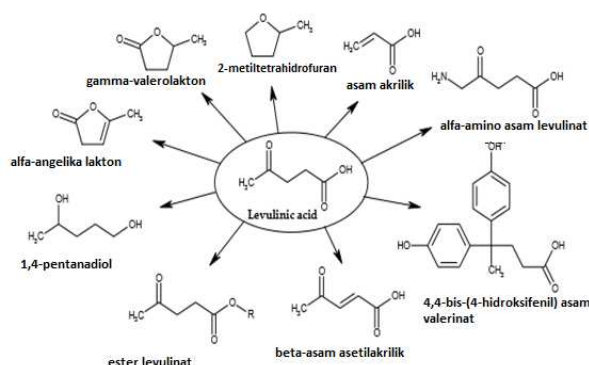
Abstract

Levulinic acid (LA) is a platform chemical which is produced using petroleum-derived raw material that is having crisis these days. Therefore it is needed to find an alternative raw material. One of them is a renewable tuber which is abundantly in Indonesia. The goal of this research is to study the potentiality of starch derived from *canna edulis* and cassava in producing LA and the effect of reaction conditions i.e. the concentration of acid catalyst and the reaction temperature on the yield of LA. This research was performed in a pressurized stirred reactor for 60 minutes. The variables used are the concentration of sulfuric acid catalyst (5%, 10%, 15%-wt.) and the reaction temperature (150°C and 180°C). Ratio between starch and sulfuric acid is 1:10 (wt./v). The carbohydrate content in starch was analyzed by Anthrone method. Whereas, the product was analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The result of this study shows that the reaction temperature and the carbohydrate content in starch determine the yield of LA. However, the concentration of sulfuric acid affects the type of starch instead of the yield of LA. The further research will study about the effect of starch characteristic into the yield of LA.

Keywords: acid catalyst, canna starch, cassava starch, HPLC, levulinic acid

Pendahuluan

Indonesia mempunyai banyak sumber daya alam salah satunya adalah umbi-umbian. Indonesia mempunyai banyak jenis umbi-umbian namun pemanfaatannya yang belum maksimal. Umbi ganyong dan umbi singkong dapat diolah dengan bantuan reaksi tertentu untuk menjadi produk non-pangan yang berguna untuk memenuhi kebutuhan industri-industri kimia. Salah satu produk non-pangan yang dapat dihasilkan yaitu *platform chemical* asam levulinat (AL). AL merupakan bahan baku *commodity chemical* yang memiliki harga jual yang tinggi. Turunan AL dapat digunakan untuk berbagai aplikasi, seperti asam difenolat sebagai bahan pembuatan plastik, metiltetrahidrofurannya sebagai senyawa campuran bensin, dan D-amino AL sebagai herbisida, dan lain-lain (Maharani, 2013). Berbagai turunan AL disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Berbagai turunan AL (Girisuta, 2007)

Saat ini pembuatan AL mayoritas berbahan baku minyak bumi. Minyak bumi termasuk sumber daya yang tidak terbarui yang akan semakin menipis jumlahnya karena berbagai industri memanfaatkan minyak bumi sebagai bahan baku pembuatan produknya, misalnya dalam pembuatan plastik, bahan bakar, pembuatan senyawa

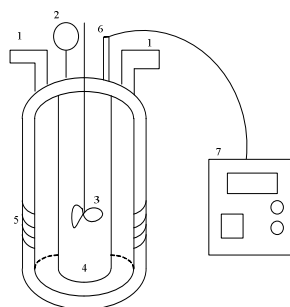
kimia, dll. Oleh karena itu, diperlukan sumber bahan baku lain untuk memproduksi AL dari bahan yang terbaharui. Salah satunya adalah menggunakan bahan polimer alami seperti karbohidrat yang terkandung dalam umbi-umbian.

Pembuatan AL dilakukan dengan menghidrolisis pati dalam kondisi asam dan temperatur tinggi. Pati akan dihidrolisis menjadi glukosa yang akan terhidrolisis lebih lanjut membentuk *5-hydroxymethylfurfural* (HMF). HMF terdehidrasi menjadi AL dan asam format. Pembuatan AL dengan proses hidrolisis dan dehidrasi pati dibantu dengan menggunakan katalis asam. Katalis yang biasanya digunakan adalah asam kuat (H_2SO_4 , HCl, HBr, dll), *solid superacid*, *methanesulfonic acid* (MSA), dan *ambertlyst 70* (Chen, 2011). Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah H_2SO_4 . Hal ini disebabkan H_2SO_4 merupakan katalis yang *biodegradable*, mudah didapat dan murah, namun bersifat korosif (Rackemann, 2013).

Mengingat akan kegunaan-kegunaan AL dalam industri kimia serta menipisnya jumlah minyak bumi sebagai bahan bakunya, maka penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan nilai guna umbi ganyong dan umbi singkong dengan memanfaatkannya sebagai bahan baku alami dalam proses produksi AL.

Metodologi

Pati yang digunakan dalam penelitian ini adalah pati ganyong dan pati singkong dengan ukuran partikel 100 mesh. Dekomposisi pati dilakukan dengan menghidrolisis pati menggunakan H_2SO_4 pada temperatur tinggi. Perbandingan pati dengan H_2SO_4 adalah 1:10 (b/v). Konsentrasi H_2SO_4 divariasikan 5%, 10%, dan 15%-berat, sedangkan temperatur reaksi divariasikan $150^\circ C$ dan $180^\circ C$. Reaktor yang digunakan adalah reaktor berpengaduk yang kedap udara dengan kecepatan pengadukan 145 rpm. Reaktor yang digunakan disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema reaktor dan pengontrol temperatur

Keterangan gambar :

1. Kerangan
2. *Pressure gauge*
3. Pengaduk
4. Tempat pereaksian sampel
5. Pemanas
6. Sensor suhu
7. *Control Panel*

Setelah mendapatkan sampel dekomposisi pati, AL dianalisa menggunakan instrumen *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Kondisi pengoperasian disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kondisi pengoperasian HPLC

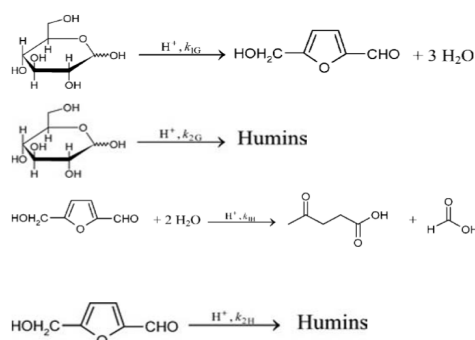
No	Parameter	Kondisi
1	Fasa Gerak	H_2SO_4 5mM
2	Kolom	Aminex HPX-87H
3	Detektor	Indeks Bias
4	Laju alir	0,55 mL/menit
5	Suhu kolom	$60^\circ C$

Hasil dan Pembahasan

Pati yang digunakan dianalisa terlebih dahulu kadar karbohidratnya dengan metode Anthrone. Larutan glukosa yang terdekomposisi akan berubah warna dari bening menjadi hijau kehitaman. Penentuan nilai absorbansi menggunakan spektrofotometer dengan panjang gelombang 620 nm. Hasil analisa karbohidrat menunjukkan bahwa dalam pati ganyong dan pati singkong terdapat karbohidrat sebesar 0,09085 mg/mL atau 90,85% serta untuk pati

ganyong sebesar 0,09013 mg/mL atau 90,13%. Berdasarkan studi literatur dari Pangesthi (2009) dan Paschall (1965) kadar karbohidrat dalam pati ganyong sebesar 93,7%, sedangkan kadar karbohidrat dalam pati singkong sebesar 94,4%. Perbedaan kadar karbohidrat yang didapatkan tidak berbeda jauh dengan literatur Pangesthi (2009) dan Paschall (1965).

Reaksi hidrolisis pati dengan larutan H_2SO_4 encer menghasilkan AL, asam format, dan HMF. Hasil reaksi ini berupa cairan yang berwarna hijau muda hingga hijau pekat. Selain itu, reaksi hidrolisis ini juga menghasilkan humin yang berupa endapan hitam (Girisuta *et al.*, 2006). Reaksi pembentukan humin disajikan pada Gambar 4. Hasil reaksi hidrolisis kemudian dianalisis menggunakan HPLC. AL memiliki waktu retensi 16,8 menit (Girisuta, 2006).



Gambar 3. Reaksi pembentukan humin (Girisuta, 2006)

Tabel 2. Perolehan AL

Kode	Pati	Temperatur Reaksi (°C)	Konsentrasi H_2SO_4	Perolehan AL (%)
G1	Ganyong	150	5%	0,06
G2			10%	2,35
G3			15%	4,34
G4		180	5%	43,26
G5			10%	3,79
G6			15%	0,22
S1	Singkong	150	5%	0,38
S2			10%	0,22
S3			15%	9,11
S4		180	5%	3,53
S5			10%	42,35
S6			15%	16,16

Pengaruh Bahan Baku Terhadap Perolehan Asam Levulinat

Berdasarkan Tabel 2, perolehan AL dari pati ganyong cenderung lebih besar daripada pati singkong. Hal ini disebabkan karena perbedaan kadar glukosa pada masing-masing bahan baku. Perolehan AL tertinggi dari pati ganyong adalah 43,26%, sedangkan dari pati singkong adalah 42,35%.

Kedua jenis pati ini memiliki perbedaan kondisi reaksi optimum untuk mencapai perolehan AL yang tinggi. Perolehan pati ganyong mencapai 43,26% dengan kondisi temperatur reaksi 180°C serta konsentrasi katalis sebesar 5%, sedangkan perolehan pati singkong mencapai 42,35% dengan kondisi temperatur reaksi 180°C serta konsentrasi asam sebesar 10%. Hal ini disebabkan karena kedua jenis pati tersebut memiliki karakteristik yang berbeda. Perbedaan umum karakteristik kedua pati disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Karakteristik pati ganyong dan pati singkong

Kategori	Pati ganyong	Pati singkong	Sumber
Ukuran granula	10-80 μm^a	5-35 μm^b	a. Ratnaningsih, 2009 b. Rahman, 2007
Kadar Amilosa	42,4% ^a	17% ^b	a. Harmayani, 2011
Kadar Amilopektin	50,9% ^a	83% ^b	b. Rahman, 2007

Tabel 3 menunjukkan kadar amilopektin pada pati ganyong lebih rendah daripada pati singkong. Hal ini menyebabkan kekentalan gel pada pati singkong lebih besar karena untuk melanjutkan proses hidrolisis pati lebih lanjut, struktur gel tersebut harus dipecah agar amilosa dan amilopektin terhidrolisis menjadi glukosa. Oleh karena



itu, dibutuhkan konsentrasi asam dan temperatur yang lebih tinggi untuk menghidrolisis pati singkong. Selain itu, gel pada pati singkong memiliki ketahanan mekanik yang besar dibandingkan pati ganyong sehingga untuk memecahkan gel yang terbentuk dibutuhkan konsentrasi asam yang lebih besar. Oleh sebab itu, kondisi optimum reaksi hidrolisis pati singkong berada pada kondisi konsentrasi katalis 10%-berat H_2SO_4 .

Berdasarkan hasil analisa, kadar glukosa pada pati singkong lebih besar daripada pati ganyong sehingga konversi glukosa pada pati singkong lebih besar dibandingkan pati ganyong. Namun, penyimpangan terjadi pada variasi temperatur $150^\circ C$ dengan konsentrasi 10%-berat H_2SO_4 dan bahan baku pati ganyong. Hal ini dapat disebabkan oleh kondisi proses hidrolisis yang tidak optimum. Pemecahan gel dalam proses gelatinisasi berlangsung lama karena konsentrasi asam yang rendah dan temperatur yang tidak terlalu tinggi, sehingga glukosa yang terbentuk tidak terkonversi terlalu banyak. Hal tersebut dibuktikan dari hasil analisa HPLC yang menyatakan masih banyak glukosa yang tidak terkonversi menjadi AL. Oleh karena itu, reaksi hidrolisis berlangsung hingga terbentuk glukosa saja, sedangkan konversi glukosa menjadi AL hanya sedikit. Selain itu, AL dapat terdehidrasi membentuk *angelica lactone* dalam suasana asam pada temperatur $160^\circ C$ (Bozell, 2000). Hal ini menyebabkan AL yang diperoleh hanya sedikit.

Hasil penelitian Aditya (2014) mampu menghasilkan AL hingga 49,68% dengan bahan baku berupa ubi gajah yang mengandung 1416 ppm glukosa. Dengan kandungan glukosa pada pati singkong sebesar 90,85% (9085 ppm) dan pati ganyong sebesar 90,13% (9013 ppm), seharusnya dapat diperoleh AL yang lebih banyak. Penyimpangan ini terjadi karena penggunaan reaktor yang berbeda. Penelitian ini menggunakan reaktor *stainless steel* dengan volume yang cukup besar, sedangkan pada penelitian Aditya (2014) menggunakan ampul yang berpenutup dengan volume 10 mL. Ruang gerak dalam ampul lebih kecil sehingga tumbukan antara molekul dalam pati lebih sering terjadi daripada reaktor yang bervolume besar. Volume ampul yang kecil dapat menjaga kondisi reaksi lebih stabil.

Pengaruh Temperatur H_2SO_4 Terhadap Perolehan Asam Levulinat

Pada penelitian ini, variasi temperatur reaksi yang digunakan adalah $150^\circ C$ dan $180^\circ C$. Pada temperatur yang lebih rendah dari $150^\circ C$ reaksi membutuhkan waktu yang cukup lama untuk menghasilkan AL. Kontak antara H_2SO_4 dengan dinding reaktor yang cukup lama dapat menyebabkan korosi. Sebaliknya, penggunaan temperatur reaksi yang terlalu tinggi ($>250^\circ C$) dapat menyebabkan terdekomposisinya AL (Chang, 2006).

Berdasarkan hasil penelitian pada Tabel 2, temperatur yang lebih tinggi cenderung menghasilkan AL lebih banyak. Pada temperatur tinggi, monomer glukosa dari pati akan terdekomposisi menjadi AL dan asam format (Chang, 2009). Perolehan AL yang paling besar (43,26%) didapat pada temperatur $180^\circ C$, sedangkan perolehan yang paling rendah (0,06%) didapat pada temperatur $150^\circ C$. Penyimpangan terjadi pada perolehan sampel G3 dan G6, dimana perolehan AL pada temperatur $150^\circ C$ lebih tinggi daripada temperatur $180^\circ C$. Hal ini disebabkan pada temperatur $160^\circ C$ diperkirakan mulai terbentuk *angelica lactone* hasil dehidrasi AL (Bozell, 2000). Selain itu, kemungkinan terjadinya interaksi antara temperatur dengan konsentrasi H_2SO_4 yang tinggi dapat memicu dehidrasi AL lebih lanjut.

Pengaruh Konsentrasi H_2SO_4 Terhadap Perolehan AL

Perbedaan konsentrasi H_2SO_4 yang digunakan mempengaruhi perolehan AL yang didapatkan. Semakin tinggi konsentrasi H_2SO_4 , reaksi akan berjalan lebih cepat dan perolehan AL menjadi lebih banyak. Menurut Rackemann (2011), larutan H_2SO_4 3,5% sampai 10%-berat pada temperatur $200^\circ C$ sampai $220^\circ C$ dapat menghasilkan AL yang optimum. Jika reaksi dilakukan pada kondisi di mana H_2SO_4 terlalu pekat, maka reaksi akan cenderung membentuk produk samping berupa humin.

Berdasarkan hasil penelitian pada Tabel 2, perolehan AL meningkat seiringnya kenaikan konsentrasi H_2SO_4 . Namun, terdapat penyimpangan pada variasi temperatur $180^\circ C$ dengan bahan baku pati ganyong. Hal ini disebabkan kandungan amilopektin pada pati ganyong yang tidak terlalu besar menyebabkan gel yang dihasilkan tidak terlalu kental. Oleh karena itu, H_2SO_4 dengan konsentrasi rendah pun bisa memecahkan gel pada pati. Namun, konsentrasi asam dan temperatur yang semakin tinggi, dapat menyebabkan proses hidrolisis pati berlangsung dengan cepat sehingga AL yang dihasilkan dapat terdehidrasi lebih lanjut menjadi *angelica lactone* (Bozell, 2000). Penyimpangan terjadi pada temperatur $180^\circ C$ dengan konsentrasi 15% H_2SO_4 dan bahan baku pati singkong. Hal ini terjadi karena kondisi asam yang terlalu tinggi dapat mengakibatkan AL terdehidrasi lebih lanjut dan menghasilkan produk samping (Rackemann, 2011). Konsentrasi H_2SO_4 yang tinggi diperkirakan lebih selektif terhadap produk samping berupa humin dibandingkan AL (Chang, 2006). Namun, masih diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh konsentrasi H_2SO_4 terhadap perolehan humin dan selektivitas konsentrasi H_2SO_4 terhadap produk yang diinginkan.

Pada hasil hidrolisis dan dehidrasi pati, perolehan AL paling tinggi adalah 43,26% dan 42,35%. Namun, perolehan AL pada variasi lain tidak terlalu besar. Konsentrasi asam dan temperatur yang tinggi dapat memicu pembentukan humin yang lebih banyak dibandingkan produk utama (Chang, 2006). Pada penelitian ini, humin yang terbentuk dapat diamati, namun perbandingan antara jumlah AL dan humin tidak dianalisa secara kuantitatif. Konsentrasi glukosa yang terbentuk dapat diperkirakan melalui puncak yang muncul pada analisa HPLC. Salah satu



contoh hasil analisa HPLC pada perbandingan luas area glukosa dan AL dengan variasi pati, temperatur, dan konsentrasi H₂SO₄ 10%-berat (replika 1) disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Waktu retensi dan luas area AL dan glukosa dengan variasi tertentu

Variasi (Replika 1)	Waktu retensi (menit)	Luas Area	
		Luas Area AL	Waktu retensi (menit) Luas Area Glukosa
G2	16,905	18636	10,155 1126272
G5	16,877	28788	10,152 1129264
S2	16,912	1831	10,157 1265504
S5	16,887	335121	10,163 18070

Pada Tabel 4, semua variasi reaksi memiliki luas area glukosa yang lebih besar daripada AL, kecuali variasi dengan bahan baku pati singkong, temperatur 180°C, 10%-berat H₂SO₄. Semakin besar luas area suatu senyawa, diperkirakan semakin tinggi konsentrasinya. Data pada Tabel 4 menunjukkan bahwa konsentrasi glukosa lebih tinggi dari konsentrasi AL. Hal ini menyatakan bahwa banyak glukosa dalam pati belum terkonversi menjadi AL sehingga AL yang terbentuk hanya sedikit.

Penggunaan konsentrasi katalis H₂SO₄ yang lebih tinggi tidak membuat hasil AL lebih banyak. Namun hal ini juga dipengaruhi oleh perbedaan jenis reaktor yang digunakan. Girisuta (2006) memakai ampul yang ditutup rapat sehingga akan lebih kedap udara dan kemungkinan adanya kebocoran udara lebih kecil sehingga dapat menghasilkan perolehan AL yang lebih optimum. Selain itu, jumlah dan jenis bahan baku yang digunakan berbeda. Girisuta (2006) menggunakan bahan baku berupa glukosa dalam jumlah sedikit.

Penelitian ini menggunakan reaktor bertekanan tinggi (3-18 bar). Begitu pula dengan penelitian Chang (2006) menggunakan reaktor silinder bertekanan. Namun, bahan baku yang digunakan pada penelitian Chang (2006) adalah glukosa dengan volume reaksi 10 mL. Perolehan AL tertinggi pada penelitian Chang (2006) mencapai 80,7% molar pada variasi 5%-berat H₂SO₄. Perolehan yang dicapai lebih besar dibandingkan penelitian ini. Hal ini disebabkan adanya perbedaan volume reaksi yang cukup besar sehingga mempengaruhi homogenitas campuran dalam reaktor. Selain itu, penelitian Chang (2006) langsung menghentikan reaksi dengan mendinginkan reaktor yang digunakan setelah mencapai waktu reaksi. Pendinginan dilakukan dengan melakukan *quenching* ke dalam bak air. Sedangkan pada penelitian ini, reaktor yang digunakan tidak boleh didinginkan secara langsung dengan air, karena ukuran reaktor yang besar dan desain pemanas yang berada di luar badan reaktor. Oleh karena itu, diperkirakan reaksi masih berlanjut selama proses pendinginan reaktor.

Kesimpulan

Perolehan AL maksimum sebesar 43,26% diperoleh dari hasil reaksi hidrolisis pati ganyong dengan katalis H₂SO₄ 5% pada temperatur reaksi 180°C dan waktu reaksi 60 menit. Temperatur reaksi dan konsentrasi katalis H₂SO₄ yang lebih tinggi cenderung menghasilkan AL lebih banyak. Namun, masih perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui interaksi pengaruh temperatur dan konsentrasi katalis terhadap karakteristik pati dan perolehan AL. Reaktor yang digunakan pun sebaiknya kedap udara dan tahan asam. Selain itu reaktor sebaiknya didesain untuk memudahkan proses pendinginan secara cepat (*quenching*).

Daftar Pustaka

- Astarina, N. 2012. Konversi Pati Ubi Gajah (*Manihot esculenta*) Menjadi Asam Levulinat dengan Katalis H₂SO₄. Tesis Jurusan Kimia FMIPA. Universitas Riau, Pekanbaru.
- Bozell, J. J., Moens, L., Elliot, D. C., Wang, Y., Neuenschwander, G. G., Fitzpatrick, S. W., Bilski, R. J., Jarnefeld, J. L., (2000), Production of Levulinic Acid and Use as a Platform Chemical for Derived Products. Resources, Conservation and Recycling., 28(3), pp 227-239
- Cha, J. Y., Hanna, M. A., (2002). Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction. *Industrial Crops and Products.*, 16, pp 109-118.
- Chen, Hongzhang., Yu Bin., Jin Shengying., (2011), Production of Levulinic Acid From Steam Exploded Rice Straw Via Solid Supercritical, S₂O₈²⁻/ZrO₂-SiO₂-Sm₂O₃. *Bioresource Technology* 102, pp 3568-3570
- Chang, Chun., Ma, Xiaojian., Cen, Peilin., (2009), Kinetic Studies on Wheat Straw Hydrolysis to Levulinic Acid. *Chinese J. Chem. Eng.*, 17(5), pp 835-839.
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., Heeres, H. J., (2007), Kinetic Study on The Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, pp 1696-1708.
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., Heeres, H.J., (2006), Green Chemicals A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A5): 339-349.



- Hee-Young An., (2005), *Effects of Ozonation and Addition of Amino acids on Properties of Rice Starches. A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana state University and Agricultural and Mechanical College.*
- Hu, Xun., (2012), *Acid-catalyzed Conversion of Mono- and Poly-sugar Into Platform Chemicals: Effects of Molecular Structure of Sugar Substrate.* *Bioresource Technology*, **133**, pp 469-474.
- Maharani., Awaluddin, A., Saryono., (2013), *Konversi Inulin Umbi Dahlia (Dahlia Variabilis) menjadi Asam Levulinat dengan Katalis Asam Sulfat.* *J. Ind. Che. Acta.*, 4(1), pp 26-31.
- Rackemann, Darryn W., Bartley, John P., Doherty, William O.S., (2011), *The Conversion of Lignocellulosics to Levulinic Acid, Biofuels, Bioproducts, and Biorefining.* *John Wiley & Sons*, **5**(2), pp 115-126.
- Rackemann, Darryn W., Bartley, John P., Doherty, William O.S., (2014), *Methanesulfonicacid-Catalyzed Conversion of Glucose and Xylose Muxtures to Levulinic Acid and Furfural.* *Industrial Crops and Products*, **52**, pp 46-57.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Aspiyanto (Pusat Penelitian Kimia LIPI)

Notulen : Mitha Puspitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Aspiyanto (Pusat Penelitian Kimia LIPI)
Pertanyaan : Apa penggunaan Al dan mengapa menggunakan asam sulfat?
Jawaban : Untuk campuran dalam pembuatan nilon, mengikat nikotin dalam reseptor syaraf. Menggunakan asam sulfat karena memiliki performance yang baik dibandingkan asam lainnya.
2. Penanya : Geri (Universitas Katolik Parahyangan, Bandung)
Pertanyaan : Apakah pati perlu diproses dahulu sebelum dihidrolisis?
Jawaban : Langsung dihidrolisis menjadi asam levulinat.

