

KONVERSI INULIN UMBI DAHLIA (*Dahlia variabilis*) MENJADI ASAM LEVULINAT DENGAN KATALIS ASAM SULFAT

Maharani¹, Amir Awaluddin² dan Saryono²

¹Mahasiswa Pascasarjana Kima Universitas Riau

²Dosen Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Riau
Jalan HR. Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
Email : sar_ur@yahoo.com

Abstract

The dahlia tuber is not maximally use as biomass. Dahlia tuber contains 14% of inulin which potential as starting material to produce chemical platform like levulinic acid. Dahlia tuber used in this research originated from Bukittinggi Sumatera Barat Indonesia. Inulin was extracted from 100 g dahlia tuber by heating and precipitation using ethanol, produced grey coloured of 4 g inulin powder. Production of levulinic acid was done by hydrolyzing inulin at high temperature using sulfuric acid as catalyst and variation of reaction condition such as temperature, time and sulfuric acid concentration. Result of analysing using HPLC system showed that the main factors affecting the yield of levulinic acid were temperature and sulfuric acid concentration. Levulinic acid obtained by hydrolyzing inulin (5% substrate concentration) in 0.1 M sulfuric acid at 170°C for 15 minutes was 14.785% (w/w inulin), by using 1 M sulfuric acid at 150°C for 15 minutes was 15.6636% (w/w inulin), and by using 0.1 M sulfuric acid at 150°C for 40 minutes was 8% (w/w inulin).

Keywords : *Dahlia tuber, inulin, levulinic acid*

Abstrak

Umbi tanaman dahlia termasuk salah satu biomassa yang tidak dimanfaatkan secara maksimal. Umbi dahlia mengandung 14% inulin yang berpotensi untuk diolah menjadi platform chemical yakni asam levulinat. Umbi dahlia yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Bukittinggi Sumatera Barat, Indonesia. Ekstraksi inulin dari 100 g umbi dahlia dilakukan dengan cara pemanasan dan pengendapan menggunakan etanol menghasilkan tepung inulin sebanyak 4 g yang berwarna putih keabu-abuan. Produksi asam levulinat dari inulin dilakukan dengan cara hidrolisis inulin pada suhu tinggi dengan katalis asam sulfat dan parameter reaksi suhu, waktu dan konsentrasi katalis asam sulfat. Hasil analisa dengan HPLC menunjukkan faktor yang sangat berpengaruh terhadap hasil asam levulinat yang diperoleh adalah suhu dan konsentrasi katalis. Kadar asam levulinat yang diperoleh dari proses hidrolisis inulin (konsentrasi substrat 5%) dalam asam sulfat 0,1M pada suhu 170°C selama 15 menit adalah 14,785% (b/b inulin), pada konsentrasi asam sulfat 1 M, suhu 150°C selama 15 menit adalah 15,6636% (b/b inulin), dan pada waktu 40 menit, suhu 150°C, konsentrasi asam 0,1 M adalah 8% (b/b inulin).

Kata kunci : *Asam levulinat, Inulin, Umbi Dahlia*

PENDAHULUAN

Asam levulinat atau asam 4-okso-pentanoat atau asam γ -ketovaleerat dengan rumus $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ merupakan suatu senyawa yang dapat dengan mudah diubah menjadi berbagai macam senyawa kimia yang bernilai ekonomi tinggi seperti asam difenolat sebagai bahan dalam pembuatan plastik, metiltetrahidrofuran sebagai senyawa campuran dalam bensin, dan D-amino asam levulinat sebagai herbisida (Girisuta, 2007). Hal ini disebabkan asam levulinat memiliki dua gugus fungsi yakni keton dan asam karboksilat. Penggunaan asam levulinat dapat mengurangi konsumsi sumber daya alam fosil dalam memproduksi senyawa kimia.

Asam levulinat dapat diperoleh dengan cara mencampurkan karbohidrat dengan asam dan pemanasan pada suhu tinggi ($>100^\circ\text{C}$). Proses tersebut akan menyebabkan karbohidrat terhidrolisis menjadi gula, kemudian gula terkonversi menjadi senyawa antara hidroksi metil furfural (HMF) yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat dan produk sampingan asam formiat.

Jika dibandingkan dengan karbohidrat selulosa dan pati, inulin lebih rentan terhadap hidrolisis oleh asam. Di samping itu, inulin yang diekstraksi dari umbi segar memiliki derajat polimerasi yang rendah ($\text{DP} \leq 12$) (Barcklay *et al.*, 2010). Inulin terhidrolisis sebanyak $\pm 85\%$ menjadi gula-gula pereduksi oleh asam yang encer yakni H_2SO_4 0,1% pada suhu 121°C (Nguyen, 2008). Selain itu, monomer inulin yakni fruktosa empat hingga lima kali lebih cepat dalam menghasilkan HMF daripada glukosa yang apabila reaksi diteruskan akan menghasilkan asam levulinat (Girisuta, 2007).

Salah satu sumber inulin yang ada di Indonesia adalah umbi dahlia. Kandungan inulin dalam umbi dahlia pada umumnya adalah 14% (Hariono *et al.*, 2009). Tanaman dahlia tumbuh dengan subur di daerah dataran tinggi dan beriklim sejuk seperti daerah Bukittinggi Sumatera Barat Indonesia. Nilai komersial tanaman dahlia terletak pada bunga yang digunakan sebagai bunga hias. Sedangkan umbi yang ditinggalkan menjadi limbah yang tidak dimanfaatkan secara maksimal.

Reaksi pembentukan asam levulinat dari karbohidrat merupakan serangkaian reaksi yang kompleks meliputi beberapa tahap reaksi dengan beberapa bentuk intermediet serta adanya reaksi sampingan seperti reaksi pembentukan humin. Pada suatu kondisi tertentu, reaksi yang lebih

cenderung terjadi adalah reaksi sampingan pembentukan lakton dan humin, repolimerisasi produk serta intermediet. Oleh sebab itu, diperlukan suatu kondisi reaksi yang ideal agar diperoleh produk dominan asam levulinat. Menurut Yan *et al* (2008), faktor yang mempengaruhi hasil reaksi adalah konsentrasi asam, temperatur dan waktu reaksi.

Selain ketiga faktor di atas, jenis katalis juga mempengaruhi rendemen asam levulinat. Katalis asam yang biasa digunakan dalam reaksi hidrolisis karbohidrat adalah HCl dan H_2SO_4 . Namun dalam penelitian ini, peneliti memilih menggunakan H_2SO_4 karena pemanasan dengan HCl pada suhu tinggi menimbulkan ledakan disebabkan terbentuknya gas Cl_2 yang mengakibatkan ampul pecah. H_2SO_4 juga lebih banyak dipilih oleh industri kimia.

Berdasarkan uraian di atas, dapat disimpulkan bahwa inulin memiliki potensi sebagai bahan baku penghasil asam levulinat. Oleh sebab itu, perlu dilakukan studi tentang konversi inulin umbi dahlia menjadi asam levulinat dengan cara hidrolisis menggunakan katalis asam sulfat dan mempelajari pengaruh faktor suhu, waktu dan konsentrasi katalis asam terhadap rendemen asam levulinat sebagai informasi awal untuk mengetahui kondisi optimal dalam memproduksi asam levulinat. Dalam penelitian ini, dilakukan 5 variasi dari setiap parameter suhu, waktu dan konsentrasi katalis asam sulfat. Konsentrasi substrat inulin yang digunakan adalah 5% dengan variasi suhu 130, 140, 150, 160, 170°C , variasi waktu 5, 10, 20, 30, 40 menit dan variasi konsentrasi asam sulfat 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 M.

BAHAN DAN METODE

Sampel yang digunakan adalah umbi dahlia diperoleh dari Desa Kamang Hilir Kecamatan Kamang Magek Kabupaten Agam, Bukittinggi, Sumatera Barat, Indonesia dan diambil secara acak tanpa membedakan warna bunga.

Bahan kimia yang digunakan adalah etanol pa, arang aktif, H_2SO_4 , asam levulinat, asam formiat, glukosa, fruktosa, reagen Seliwanof dan reagen Nelson-Somogyi, akuabides, dan air RO (*reverse osmosis*).

Peralatan HPLC (Hitachi) yang terdiri dari pompa L-2130, kolom asam organik Aminex HPX-87H,

kolom oven L-2300, *auto sampler* L-2200, dan detektor refraktif indeks, alat penghilang gas (*degasser*) Elmasonic S 100 H (Elma), penyaring Sartorius Stedim (Biotech) Gettingan Germany, pipet mikro 10-100 μ L dan 100-1000 μ L, pipet tips, sentrifus mikro, *micro tube*, blender, oven, ayakan, *Hot Plate*, botol vial, ampul kaca 15 x 0.2 cm dan sebagainya.

Metode Penelitian

1. Ekstraksi Inulin dari Umbi dahlia

Umbi dahlia diblender dengan penambahan air 1:2 (b/v) sampai halus. Selanjutnya dipanaskan pada suhu 80-90 $^{\circ}$ C selama 30 menit kemudian disaring. Filtrat yang diperoleh ditambahkan etanol 30% sebanyak 40% dari volume filtrat tersebut sehingga konsentrasi etanol akhir menjadi 8,57%. Larutan disimpan dalam *freezer* (\pm 10 $^{\circ}$ C) selama 18 jam. Selanjutnya dibiarkan pada suhu ruang selama 2 jam kemudian disentrifus (1500 rpm, 15 menit) sehingga diperoleh endapan berwarna putih yang disebut inulin basah I.

Endapan inulin basah I ditambah air dengan perbandingan 1:2 (b/v), dipanaskan pada suhu 70 $^{\circ}$ C selama 30 menit. Tambahkan kedalam larutan karbon aktif sebanyak 1-2% (b/v) kemudian disaring. Filtrat yang diperoleh ditambah dengan etanol 30% sebanyak 40% dari volume filtrat kemudian didinginkan di dalam *freezer* selama 18 jam. Setelah pendinginan tahap dua, larutan dibiarkan mencair kembali pada suhu ruangan, kemudian disentrifus (1500 rpm, 15 menit). Hasil berupa endapan inulin basah II dikeringkan di udara terbuka selama 5-6 jam sehingga diperoleh tepung inulin. Identifikasi inulin dilakukan dengan uji Seliwanoff dan Nelson Somogyi.

2. Konversi Inulin Umbi Dahlia menjadi Asam levulinat

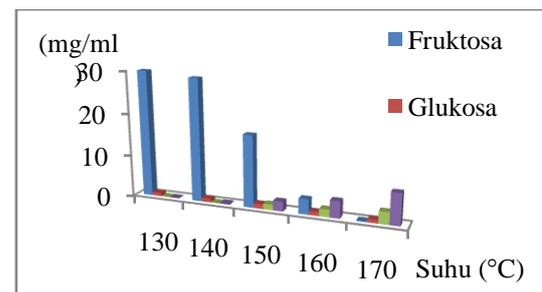
Substrat inulin dibuat dengan perbandingan zat padat dan zat cair 1:20 (5% substrat) dengan cara melarutkan 1 g inulin dalam 20 ml larutan katalis asam sulfat 0,1 M. Ampul diisi dengan \pm 1 mL larutan substrat. Ujung ampul dibakar sampai tertutup rapat. Untuk menentukan pengaruh suhu terhadap hasil asam levulinat, maka sebanyak 5 ampul dipanaskan dalam oven pada suhu yang bervariasi yakni: 130, 140, 150, 160 dan 170 $^{\circ}$ C selama 15 menit. Untuk menentukan pengaruh waktu terhadap hasil asam levulinat, maka 5 ampul lainnya dipanaskan pada suhu 150 $^{\circ}$ C selama waktu yang bervariasi yakni 5, 10, 20, 30 dan 40 menit. Adapun untuk menentukan pengaruh

faktor konsentrasi katalis, substrat inulin 5% dilarutkan dalam larutan asam sulfat dengan konsentrasi yang bervariasi yakni 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 dan 1 M kemudian dipanaskan pada suhu 150 $^{\circ}$ C selama 15 menit.

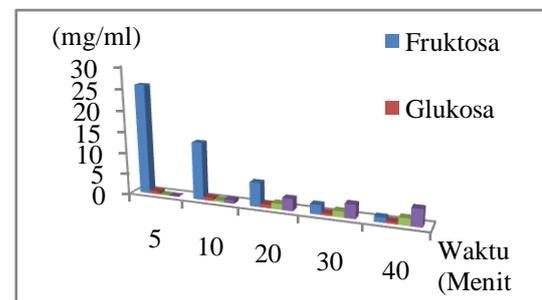
Tiap ampul dikeluarkan dari oven dan dicelupkan ke dalam air es untuk menghentikan reaksi. Larutan dikeluarkan dari ampul, dipindahkan dalam ependorf dan disimpan dalam pendingin untuk selanjutnya dianalisis dengan HPLC detektor refraktif indeks. Larutan sampel sebanyak 200 μ L dimasukkan dalam *micro tube* dan diencerkan dengan menambahkan 1800 μ L air RO (*reverse osmosis*). Larutan disentrifus dengan kecepatan 13000 rpm selama 15 menit. Sebanyak 400 μ L larutan supernatan dipipet ke dalam botol vial kemudian dimasukkan ke dalam sistem HPLC dengan metode sebagai berikut: fasa gerak larutan H₂SO₄ 5mM, laju alir 0,55 mL/menit dan suhu sistem 60 $^{\circ}$ C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

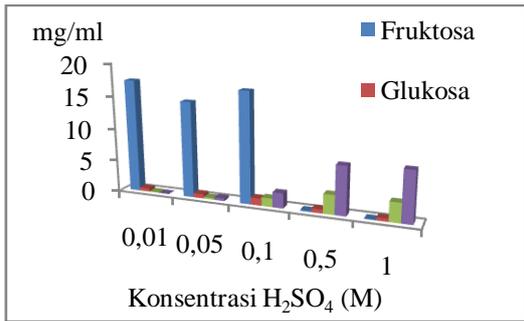
Hasil



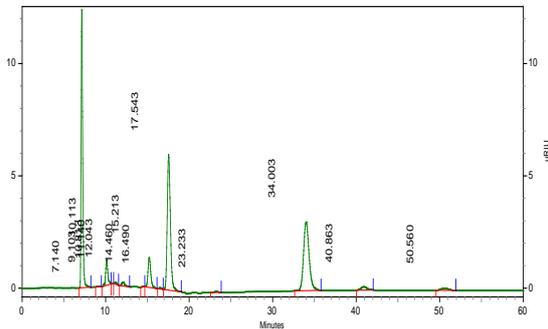
Gambar 1. Diagram konsentrasi senyawa hasil hidrolisis inulin dipengaruhi oleh suhu



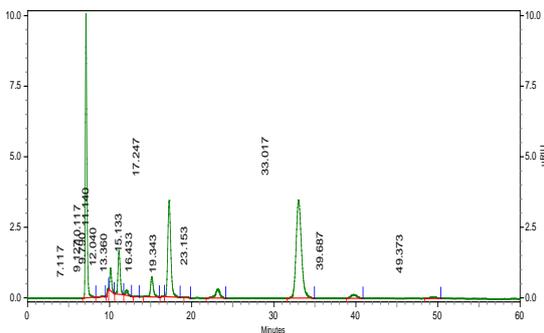
Gambar 2. Diagram konsentrasi senyawa hasil hidrolisis inulin dipengaruhi oleh waktu



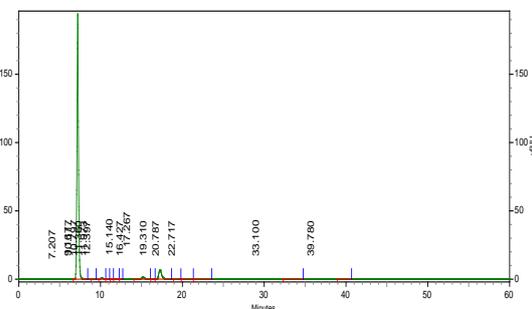
Gambar 3. Diagram konsentrasi senyawa hasil hidrolisis inulin dipengaruhi oleh konsentrasi katalis asam sulfat



Gambar 4. Kromatogram HPLC hidrolisis inulin pada suhu 170°C, 0,1 M H₂SO₄ selama 15 menit



Gambar 5. Kromatogram HPLC hidrolisis inulin pada suhu 150°C, 0,1 M H₂SO₄ selama 40 menit



Gambar 6. Kromtogram HPLC hidrolisis inulin pada suhu 150°C, 1 M H₂SO₄ selama 15 menit

Pembahasan

100 g umbi dahlia segar diolah melalui proses penambahan air diikuti pemanasan pada suhu 80–90°C, pengendapan inulin dengan penambahan etanol 30% dan penambahan arang aktif diperoleh 4 g tepung inulin (4% b/b). Uji Seliwanoff dan Nelson Somogyi menunjukkan bahwa tepung inulin yang diperoleh positif mengandung gula-gula pereduksi.

Tepung inulin yang dilarutkan dalam larutan asam sulfat memiliki warna putih keabuan. Namun setelah dipanaskan dalam oven selama waktu tertentu berubah warna menjadi kuning muda. Warna kuning berubah semakin pekat mendekati orange dan selanjutnya menjadi kecoklatan serta terbentuknya endapan hitam yang disebut humin dengan meningkatnya suhu, waktu reaksi dan konsentrasi katalis asam sulfat. Hasil analisis HPLC menunjukkan adanya 5 senyawa utama yang terbentuk dari proses hidrolisis inulin dengan katalis asam sulfat. Senyawa-senyawa tersebut adalah fruktosa, glukosa, HMF, asam levulinat dan asam formiat. Dalam reaksi konversi inulin menjadi asam levulinat oleh hidrolisis asam, inulin yang terdiri atas monomer utama fruktosa dan sedikit glukosa akan terdegradasi menjadi monomernya, kemudian fruktosa dan glukosa mengalami konversi menjadi bentuk perantara yakni hidroksi metil furfural yang selanjutnya membentuk asam levulinat dengan melepaskan satu molekul asam formiat.

Hasil perhitungan konsentrasi senyawa-senyawa hasil hidrolisis inulin yakni fruktosa, glukosa, asam levulinat dan asam formiat terhadap variabel suhu, waktu dan konsentrasi katalis dapat dilihat pada Gambar 1, 2, dan 3. Grafik-grafik tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu, waktu dan konsentrasi asam sulfat, maka semakin banyak fruktosa dan glukosa yang terkonversi menjadi asam levulinat dan asam formiat. Namun glukosa masih mengalami peningkatan konsentrasi hingga suhu 150°C, waktu 20 menit dan konsentrasi asam sulfat 0,1 M. Hal ini dapat disebabkan ikatan glikosidik antar fruktosa-fruktosa empat hingga lima kali lebih cepat putus oleh hidrolisis asam daripada ikatan glikosidik antar fruktosa-glukosa (Nguyen, 2008). Dengan demikian, fruktosa akan lebih cepat dihasilkan dan bereaksi dengan asam daripada glukosa. Selain itu, fruktosa (ketoheksosa) lebih cepat terenolasi dan terkonversi menjadi bentuk antara HMF daripada glukosa (aldoheksosa) (Amarasekara, 2008). Penurunan konsentrasi glukosa tidak terlihat

signifikan disebabkan jumlah glukosa yang sangat sedikit dalam inulin.

Berdasarkan hasil analisis dan perhitungan konsentrasi asam levulinat, maka dapat disimpulkan bahwa faktor yang paling berpengaruh terhadap rendemen asam levulinat adalah suhu dan konsentrasi katalis. Hal ini disebabkan faktor suhu dan katalis asam berhubungan langsung dengan kinetika reaksi.

KESIMPULAN

Ekstraksi inulin dari umbi dahlia segar dengan metode pemanasan dan pengendapan menggunakan etanol 30% diperoleh inulin sebanyak 4% (b/b). Faktor yang paling ber-

pengaruh terhadap rendemen asam levulinat adalah suhu dan konsentrasi katalis. Hal ini disebabkan faktor suhu dan katalis asam berhubungan langsung dengan kinetika reaksi. Kadar asam levulinat yang diperoleh dengan menggunakan substrat inulin 5% pada suhu tertinggi yakni 170°C, konsentrasi asam sulfat 0,1 M selama 15 menit adalah 14,785% (b/b inulin) dan pada konsentrasi asam sulfat terbesar yakni 1 M, suhu 150°C selama 15 menit adalah 15,6636% (b/b inulin). Sedangkan pada waktu terlama yakni 40 menit, suhu 150°C, konsentrasi asam 0,1 M kadar asam levulinat yang diperoleh adalah 8% (b/b inulin).

DAFTAR PUSTAKA

- Amarasekara, A.S., William, L.D., Ebede, C.C. 2008. Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150°C : An NMR Study. *Carbohydrate Research*. 343 : 3021–3024.
- Barclay, T., Markovic, M.G., Cooper, P., Pertovsky, N. 2010. inulin- a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses. *J. Excipient and Food Chem.* 1 (3) : 27-50.
- Biorad. 1998. *Guide to Aminex HPLC Column*. <http://www.bio-rad.com> (Tanggal Akses : 7 Mei 2012).
- Bozell, J.J., Moens, L., Wang, Y., Neuenswander, G.G., Fitzpatrick, S. W., Bilski, R. J., Jarnefeld, J.L. 2000. the use of renewable feedstocks for the production of chemicals and materials. *National Renewable Energy Laboratory 1617 Cole Boulevard Golden, CO 80401*
- Franck, A., dan Leenher, D. 1996. *Inulin*. ORAFTI, Aandorenstraat 1, 3300 Tienen, Belgium.
- Girisuta, B., Danon, B., Manurung, R., Janssen, L.P.B.M., Heeres, H.J. 2008. Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. *Bioresource Technology* 99:8367-8375.
- Girisuta, B., Janssen, L.P.B.M., Heeres, H.J. 2007. *Exploratory Catalyst-Screening Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethyl-furfural and Glucose to Levulinic Acid*.
- Glibowski, P., dan Bukowska, A. 2011. The effect of pH, Temperature and Heating Time on Inulin Chemical Stability. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 10 (2) : 189-196
- Green, F., Clausen., Highley, T. L. 1989. adaptation of the nelson–somogyi reducing sugar assay to a microassay using microtiter plates. *Anal. Biochem.* 182: 197 – 199.
- Hariono, M., Akbar, M.F., Sularsih, I., Najihah, L., Purwadi, S., Nugrahani, A. W. 2009. Extraction, identification and acetylation of inulin from Dahlia tuber (*dahlia pinata cav.*). *The 9th National Symposium on Polymeric Materials 2009 (NSPM 2009)*
- Jow, J., Rorrer, G.L., Hawley, M.C. 2003. Dehydration of D-fructose to levulinic acid over LZ Y Zeolite Catalyst. *Elsevier*. 14 (3) : 185 – 194.

- Kuster, B. 1975. The Dehydration of D-Fructose. *Geroben T Groningen*, Eindhoven, The Netherlands.
- Nguyen, S.K. 2008. *Hydrolytic methods for the quantification of fructose equivalents in herbaceous biomass*. Tesis. Origen State University.
- Saryono dan Reginawanti. 1999. *Tanaman Dahlia : Potensi Bahan Alami Sumber Karbohidrat dan Senyawa Bioaktif*, Unri Press, Pekanbaru - Riau.
- Saryono. 2000. *Pemanfaatan Inulin Umbi Dahlia Sebagai Sumber Karbon yang Potensial*, Seminar Laboratorium Penelitian Jurusan Kimia, Fmipa-Unpad.
- Sidpuria, K.B., Daniel-da-silva, A., Trindade, T., Coutinho, J. 2010. Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry* (3) : 340–349.
- Tabaranko, V.E., Chernyak, M.Y., Aralova, S.P., Kuznetsov, B.N. 2002. Kinetics of levulinic acid formation from carbohydrates at moderate temperatures. *React.Kinet.Catal.Lett.*75 (1) : 117 – 126.
- Widowati, S. 2005. *Dahlia Bunganya Indah, Umbinya Mengandung Inulin*. Sumber: Sinar Tani Edisi 19 - 25 April 2006.
- Yan, L., Yang, N., Pang, H., Liao, B. 2008. Production of levulinic acid from bagasse and paddy straw by liquefaction in the presence of hydrochloric acid. *Clean* 36(2):158-163.