

## Hidrolisis Sekam Padi Menjadi Furfural Dengan Berbagai Katalisator Asam

Mega Kasmiyatun<sup>1\*</sup>, Agutien Zulaidah<sup>2</sup>, Siti Rochana<sup>3</sup>, St. Muryanto<sup>4</sup>.

<sup>1,3,4</sup>Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Untag Semarang

<sup>2</sup>Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Pandanaran

\*Email : [megakasmiyatun@gmail.com](mailto:megakasmiyatun@gmail.com)

### Abstract

*Indonesia is an agricultural country with large rice production, where abundant rice husk waste can be used as raw material for furfural production. This study aims to analyze the optimum conditions for the effect of the size of the material, the reaction temperature and the type of acid catalyst with the same weight percent 9% on the furfural content produced. The research was carried out starting with hydrolysis of rice husks (50-80, 80- 100, <100 mesh) with several types of catalysts H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> (9%) at temperatures of 60oC, 80oC, 105oC. Furthermore, qualitative analysis with aniline acetate, quantitative analysis of furfural yield with volumetric, FTIR spectrophotometer. The research method to determine the most efficient conditions for producing furfural uses the Box Behnken Response Surface Methodology (RSM) method with Software Design Expert @9. Obtaining optimum conditions, namely material size 90-100 mesh, reaction temperature 90 °C, reaction at that level obtained furfural yield of  $\pm 0.7\%$ .*

*Keywords: Rice husk, furfural, hydraulic, RSM Box Behnken, FTIR*

### ABSTRAK

Indonesia merupakan negara agraris dengan produksi padi yang besar, dimana limbah sekam padi yang melimpah dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan furfural. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisa kondisi optimum pengaruh besar ukuran bahan, suhu reaksi dan jenis katalisator asam dengan persen berat yang sama 9% terhadap kadar furfural yang dihasilkan. Penelitian dilakukan mulai hidrolisis sekam padi (50-80, 80- 100, <100 mesh) dengan beberapa jenis katalisa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>(9%) pada kondisi suhu 60oC, 80 oC, 105oC. Selanjutnya analisa kualitatif dengan anilin asetat, analisa kuantitatif yield furfural dengan volumetric, Spektrofotometer FTIR. Metode penelitian untuk menentukan kondisi paling efisien dalam menghasilkan furfural menggunakan metode Response Surface Methodology (RSM) Box Behnken dengan Software Design Expert @9. Perolehan kondisi optimum yaitu ukuran bahan 90-100 mesh, suhu reaksi  $\leq 90$  °C, reaksi pada level tersebut didapatkan yield furfural  $\pm 0,7\%$ .

**Kata Kunci :** Sekam padi, furfural, hidrolis, RSM Box Behnken, FTIR

Info Artikel :

Masuk : 19 November 2021

Revisi : 28 November 2021

Diterima : 18

Terbit : 30 Desember 2021

### PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara agraris dengan produksi padi yang melimpah. Sehingga sekam padi yang dihasilkan juga melimpah. Sekam padi yang selama ini dipandang sebagai polutan sebenarnya salah satu sumber energi biomassa

yang mengandung pentosan (Fang, 2004 dalam Paramita, 2010). Dimana zat kimia pentosan inilah yang akan digunakan sebagai bahan dasar pembuatan furfural.

## TINJAUAN PUSTAKA

Furfural merupakan salah satu bahan baku kimia yang banyak digunakan dalam industri. Furfural memiliki aplikasi yang cukup luas dalam beberapa industri dan dapat disintesis menjadi turunannya seperti furfural alkohol, furan dihasilkan melalui reaksi hidrolisa pentosan (Kirk and Othmer, 1955).

Selain sekam padi produksi furfural dapat dihasilkan dari bahan bahan sisa pertanian yang mengandung pentosan lainnya seperti tongkol jagung, kulit biji kapas, kulit kacang tanah, ampas tebu, kulit biji gandum, kulit siwalan yang di hidrolisis melalui reaksi hidrolisa dengan menggunakan asam kuat, seperti asam sulfat, asam nitrat dan lain-lain. (Kirk and Othmer, 1955).

Proses yang terjadi pada pembuatan furfural adalah proses hidrolisa. Hidrolisa adalah salah satu proses antara reaktan dengan air agar suatu senyawa pecah atau terurai. Reaksi ini merupakan reaksi orde satu, karena air yang digunakan berlebih sehingga perubahan reaktan dapat diabaikan (Retno, 2009).

Reaksi yang pembentukan yaitu pentosan dihidrolisis menjadi pentosa, kemudian pentosan didehidrasi menjadi furfural.

Hidrolisis pentosan menjadi pentosa



Pentosan                      pentosa

Dehidrasi pentose membentuk furfural



Pentose                      furfural

(Zeitsch, 2000)

Asam yang biasa digunakan adalah asam asetat, asam fosfat, asam klorida dan asam sulfat. Asam sulfat banyak digunakan di Eropa dan asam klorida banyak digunakan di Amerika (Retno, 2009). Asam sulfat paling umum digunakan sebagai katalisator. Katalisator asam sulfat menghasilkan kadar furfural yang lebih besar daripada asam klorida, dimana untuk kedua jenis katalisator semakin besar konsentrasi asam maka semakin kecil kadar furfural yang diperoleh.

## METODE

### A. Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah Sekam padi dengan ukuran 50 -80 mesh, 80 -100 mesh dan 100 < mesh, Katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  (9%). Reaksi Hidrolisa dengan menggunakan labu leher tiga. Variabel yang digunakan pada penelitian ini adalah temperatur 60°C, 80 °C, 105 °C.



Gambar 1. Rangkaian Alat Percobaan

### B. Prosedur Penelitian

#### 1. Hidrolisis Sekam padi

Sebanyak 15 gr sekam padi dihidrolisa dengan larutan asam 9% , 150 ml dalam labu leher tiga 500 ml. Filtrat yang dihasilkan di diamkan sampai suhu kamar. Selanjutnya hidrolisat (produk cair furfural) dipisahkan dari residunya.

#### 2. Analisa kualitatif

Uji warna dengan pereaksi Anilin Asetat untuk mendeteksi adanya furfural.

Tiap hidrolisat furfural ditambah anilin asetat dengan perbandingan 1:1, furfural yang semula kuning menjadi merah menunjukkan hidrolisat mengandung furfural (Hidajati, 2006).



(a)

(b)

Gambar 2. Filtrat dengan katalis berbagai asam (a) sebelum ditetesi anilin asetat; (b) setelah ditetesi anilin asetat

### 3. Analisis Kuantitatif

Untuk analisis kualitatif, yield furfural dapat ditentukan secara volumetric dengan beberapa reagent seperti hydroxylamine, potassium bisulfite dan phenyl-hydrazine (Huges and Acree, 1937).

Mengambil 5 ml larutan filtrat ditambah 20 ml natrium bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) 0,1 N. Larutan dikocok dan didiamkan selama 15 menit agar furfuralnya bereaksi dengan  $\text{NaHSO}_3$ . Setelah itu larutan dititrasi dengan iodium ditambah amilum sebagai indikator. Sebagai pembanding, dibuat blangko 20 ml natrium bisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) 0,1 N. (Dunlop, 1984; Dunlop and Trymble, 1939):

Untuk mengetahui besarnya yield furfural dapat menggunakan rumus

$$\text{Yield furfural \%} = \frac{fp \times (V_2 - V_1) \times N \times 48,04}{w} \times 1$$

- Fp : Faktor pengenceran (Volume hasil reaksi/volume sampel) (ml)  
V2 : Volume larutan iodium untuk titrasi blangko (ml)  
V1 : Volume larutan iodium untuk titrasi sampel (ml)  
N : Normalitas lar. iodium (mgrek/ml)  
w : Berat kering sekam (mg)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

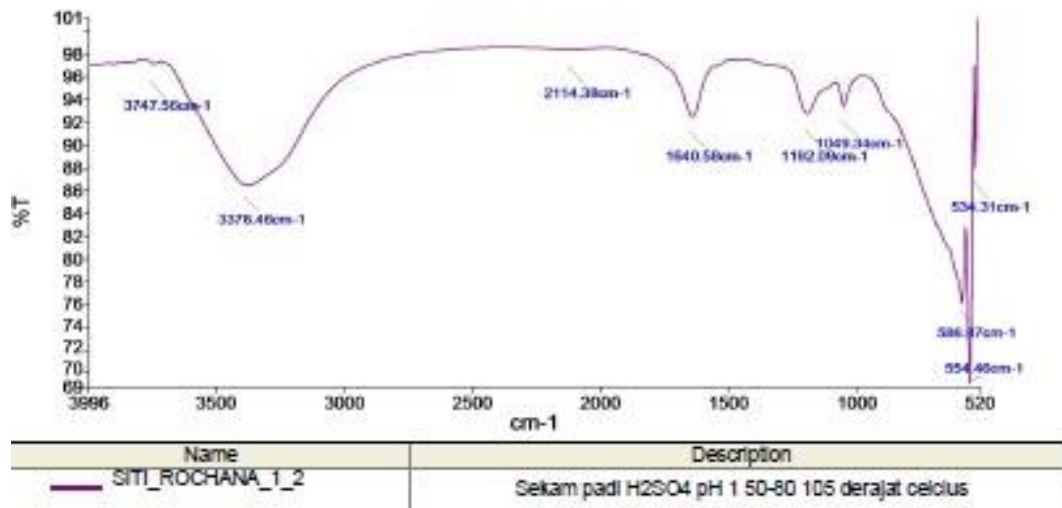
Rancangan hasil penelitian pembentukan furfural dengan variabel berbeda di tunjukkan pada Tabel 1.

1. Analisis gugus fungsi pada hidrolisat furfural. Identifikasi struktur kimia dan gugus fungsi menggunakan analisis Spektro- fotometer FTIR (Fourier Transform Infra Red). Hasil data spektra selanjutnya dikonfirmasi posisi puncak dan bilangan gelombangnya dengan beberapa data literatur (Iryani dkk, 2014).

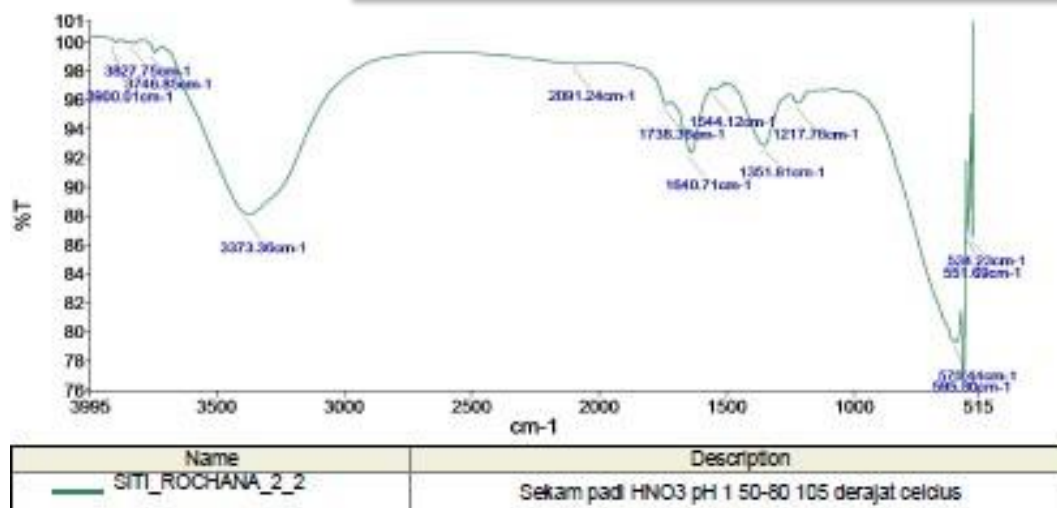
Pada Tabel 4, model yang memenuhi syarat adalah model jenis “Quadratic”, terlihat dari nilai *R-Squared*, *Adj R-Squared* dan *Pred R-Squared* yang lebih baik dari model jenis lainnya. Sehingga *software* Design Expert @9 akan menyarankan model “Quadratic”.

Tabel 1 Hasil Penelitian

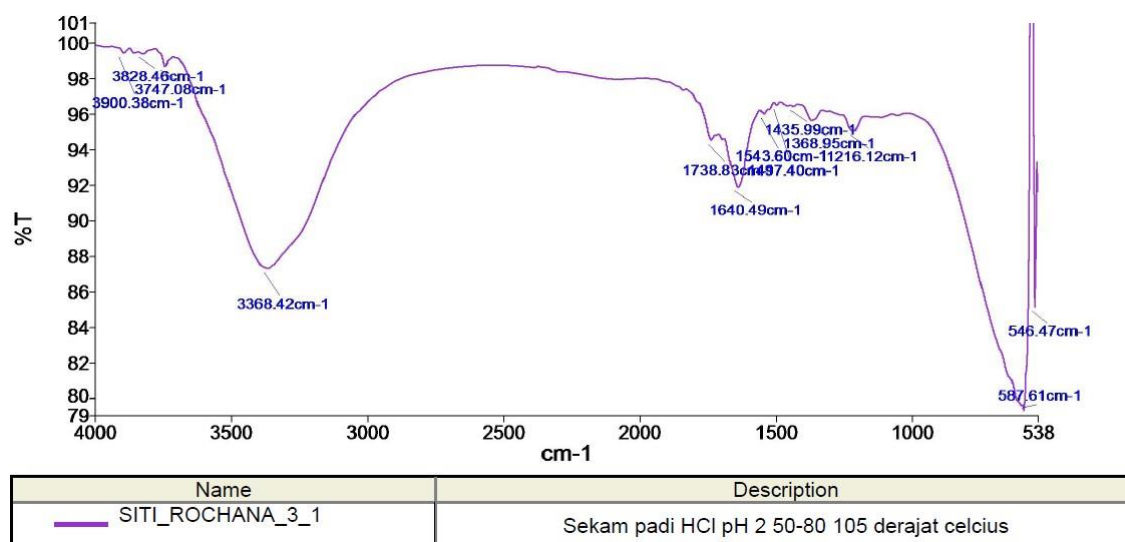
|             | Faktor 1              |                                | Faktor 2               |        | Faktor 3            |     | Yield               |
|-------------|-----------------------|--------------------------------|------------------------|--------|---------------------|-----|---------------------|
| Perco<br>b. | A : Katalis (% berat) |                                | B : ukuran bahan(mesh) |        | C: Suhu reaksi (°C) |     | furfu<br>ral<br>(%) |
| 1           | -1                    | HCl                            | 0                      | 80-100 | 1                   | 105 | 0,14                |
| 2           | 1                     | HNO <sub>3</sub>               | 1                      | 100<   | 0                   | 80  | 0,54                |
| 3           | -1                    | HCl                            | -1                     | 50-80  | 0                   | 80  | 0,24                |
| 4           | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1                      | 100<   | -1                  | 60  | 0,68                |
| 5           | -1                    | HCl                            | 1                      | 100<   | 0                   | 80  | 0,41                |
| 6           | -1                    | HCl                            | 0                      | 80-100 | -1                  | 60  | 0,33                |
| 7           | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0                      | 80-100 | 0                   | 80  | 0,64                |
| 8           | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -1                     | 50-80  | -1                  | 60  | 0,57                |
| 9           | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1                      | 100<   | 1                   | 105 | 0,66                |
| 10          | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0                      | 80-100 | 0                   | 80  | 0,7                 |
| 11          | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0                      | 80-100 | 0                   | 80  | 0,66                |
| 12          | 1                     | HNO <sub>3</sub>               | 0                      | 80-100 | -1                  | 60  | 0,45                |
| 13          | 1                     | HNO <sub>3</sub>               | 0                      | 80-100 | 1                   | 105 | 0,43                |
| 14          | 0                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -1                     | 50-80  | 1                   | 105 | 0,59                |
| 15          | 1                     | HNO <sub>3</sub>               | -1                     | 50-80  | 0                   | 80  | 0,40                |



Gambar 3. Hasil spectra FTIR larutan furfural dengan katalisator H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Gambar 4. Hasil spectra FTIR larutan furfural dengan katalisator HNO3



Gambar 5. Hasil spectra FTIR larutan furfural dengan katalisator HCl

Tabel 2. Hasil uji gelombang spektrofotometer FTIR furfural dengan berbagai katalis

|   | Vibrasi       | Daerah serapan (cm <sup>-1</sup> ) furfural |                                |                  |         |
|---|---------------|---------------------------------------------|--------------------------------|------------------|---------|
|   |               | Teoritis                                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | HCl     |
| 1 | -OH           | 3400-3000                                   | 3378.46                        | 3373.36          | 3368.42 |
| 2 | C=C           | 1675-1600                                   | 1640.58                        | 1640.71          | 1640.49 |
| 3 | C=O (aldehid) | 1740-1680                                   |                                | 1738,38          | 1738,83 |
| 5 | C-O           | 1040-1260                                   | 1192.09                        | 1217.76          | 1216.12 |

Terlihat puncak (*peak*) pita serapan gugus fungsi -OH (alkohol, air fenol) yang terekam pada *wave number* mendekati 3378–3368cm<sup>-1</sup>,menurun dengan katalis asam. Hal ini mengindikasikan bahwa molekul air dalam serapan residu secara bertahap menghilang dan terjadi peristiwa

dehidrasi. *Peak pita serapan* diantara 1738,83-1640,49 cm<sup>-1</sup> mewakili gugus rangkap 2 fungsi karbonil (C=C) alkena dan C=O dari ikatan acetil yang terdapat di xilan (hemiselulosa) semakin melemah akibat dekomposisi ikatan yang terdapat di bagian hemiselulosa (Nine,2015).



## Optimasi Perolehan furfural

*Response Surface Methodology (RSM) Box Behnken* adalah tool yang dapat menjelaskan hubungan pengaruh antar variable (minimal 2 variabel) dengan respon yang diperoleh. Data yang diperoleh diolah dengan menggunakan *Software Design Expert @9* tujuannya adalah untuk mendapatkan persamaan matematis yang menjelaskan tentang hubungan variable-variabel. Pengujian untuk menentukan suatu model dipilih sesuai dengan kondisi yang sebenarnya. Pengujian tersebut diantaranya adalah uji *Sum of Square* dan uji statistika dasar (*R-Squared*). Model dinyatakan cocok apabila probabilitas nilai  $-p > F$  adalah lebih kecil daripada 0,05 nilai *R-Squared* mendekati 1.

Berdasarkan Tabel 3 nilai  $p$ -value prob  $> F$  yang kurang dari 0,05 adalah model “Quadratic vs 2FI” untuk itu dipilih model tersebut sebagai saran dari *Software* yang digunakan (*Design Expert @9*).

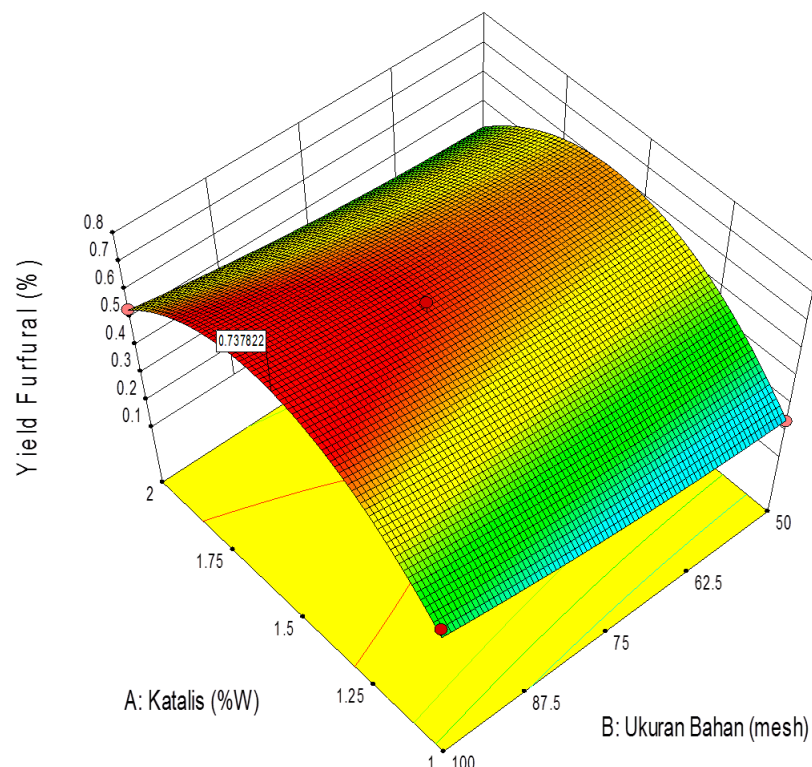
Tabel 3. Nilai Uji *Sum of Square*

| Source             | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F |           |
|--------------------|----------------|----|-------------|---------|------------------|-----------|
| Mean vs Total      | 3.69           | 1  | 3.69        |         |                  |           |
| Linear vs Mean     | 0.094          | 3  | 0.031       | 1.09    | 0.3922           |           |
| 2FI vs Linear      | 9.399E-003     | 3  | 3.133E-003  | 0.082   | 0.9680           |           |
| Quadratic vs 2FI   | 0.30           | 3  | 0.099       | 48.50   | 0.0004           | Suggested |
| Cubic vs Quadratic | 8.289E-003     | 3  | 2.763E-003  | 2.96    | 0.2626           | Aliased   |
| Residual           | 1.867E-003     | 2  | 9.333E-004  |         |                  |           |
| Total              | 4.10           | 15 | 0.27        |         |                  |           |

Tabel 4. Nilai Uji *R-Squared*

| Source    | Sequential p-value | Lack of Fit p-value | Adjusted R-Squared | Predicted R-Squared |           |
|-----------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------|
| Linear    | 0.3922             | 0.0264              | 0.0198             | -0.4792             |           |
| 2FI       | 0.9680             | 0.0182              | -0.3075            | -2.6162             |           |
| Quadratic | 0.0004             | 0.2626              | 0.9305             | 0.6468              | Suggested |
| Cubic     | 0.2626             |                     | 0.9681             |                     | Aliased   |

Design-Expert® Software  
Factor Coding: Actual  
Yield Furfural (%)  
● Design points above predicted value  
● Design points below predicted value  
0.7  
0.14  
X1 = A: Katalis  
X2 = B: Ukuran Bahan  
Actual Factor  
C: Suhu Reaksi = 80



Gambar 6. Contour of Plot 3D Katalis vs Ukuran bahan

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Yield Furfural (%)

• Design points above predicted value

• Design points below predicted value

0.7

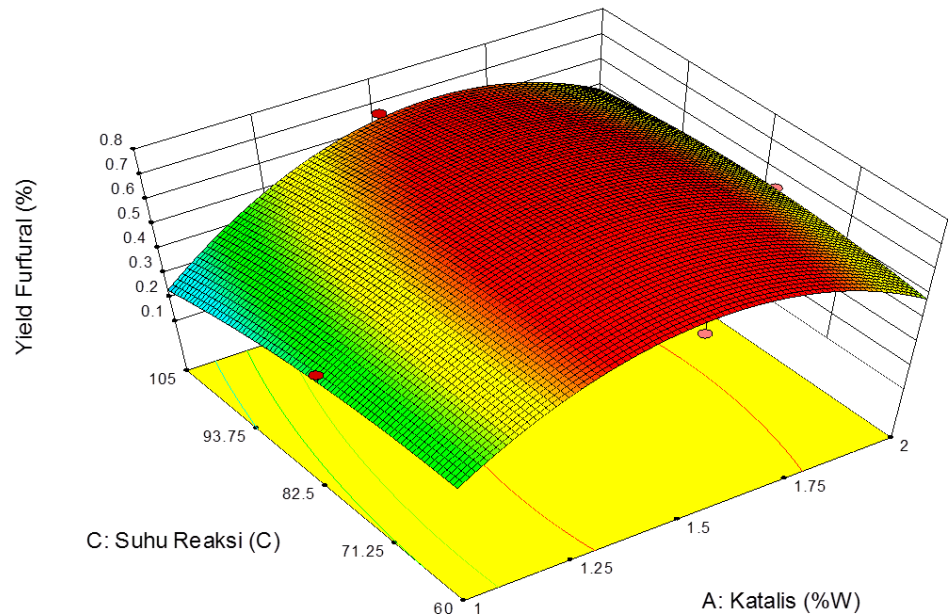
0.14

X1 = A: Katalis

X2 = C: Suhu Reaksi

Actual Factor

B: Ukuran Bahan = 100



**Gambar 7.** Contour of Plot 3D Katalis vs Suhu reaksi

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Yield Furfural (%)

• Design points above predicted value

• Design points below predicted value

0.7

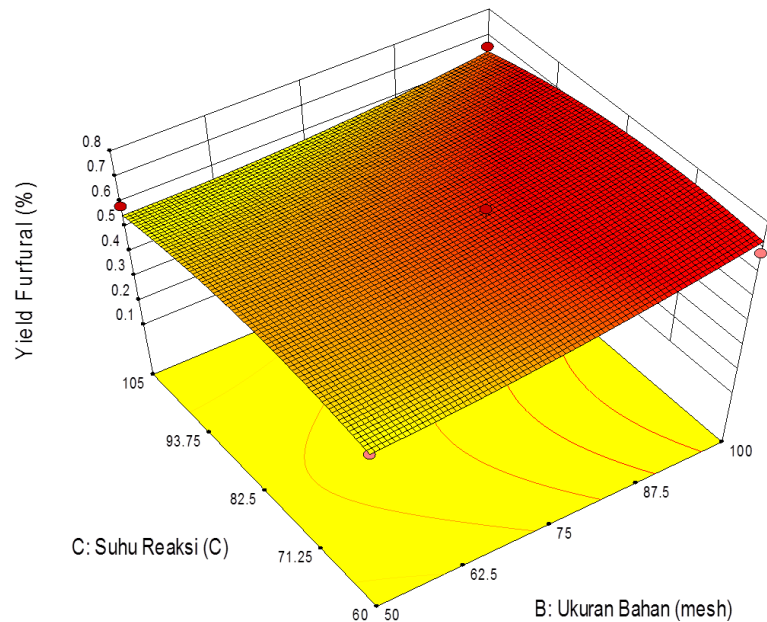
0.14

X1 = B: Ukuran Bahan

X2 = C: Suhu Reaksi

Actual Factor

A: Katalis = 1.5



**Gambar 8.** Contour of Plot 3D Suhu reaksi vs Ukuran bahan

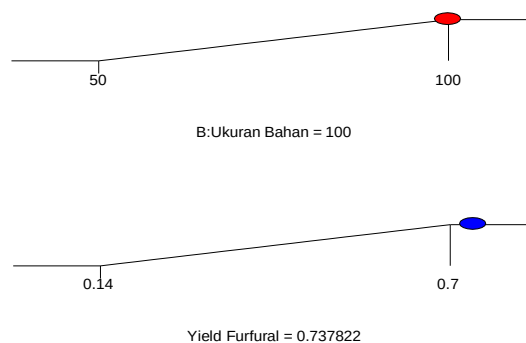
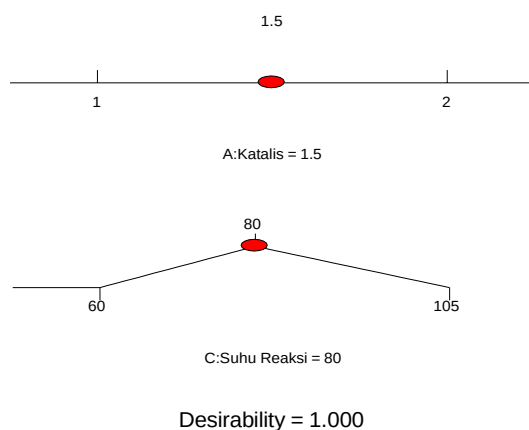
Gambar 6 diatas menunjukkan hubungan antara jenis katalis (%W) dengan Ukuran Bahan (mesh) terhadap respon Yield Furfural. Tampilan gambar tersebut menyatakan bahwa Yield Furfural terbaik akan tercapai jika jenis katalis berada pada 1,45 - 1,75(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan Ukuran Bahan diantara 90 – 100 mesh. Dengan jenis katalis (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan Ukuran Bahan pada level tersebut maka akan didapatkan nilai Yield furfural (%W) sebesar ± 0,7%.

Gambar 8 diatas menunjukkann hubungan antara Ukuran Bahan (mesh) dengan Suhu Reaksi (°C) terhadap respon Yield Furfural. Tampilan gambar tersebut menyatakan bahwa Yield Furfural terbaik akan tercapai jika Ukuran Bahan berada

Gambar 7 diatas menunjukkan hubungan antara jenis katalis (%W) dengan Suhu Reaksi (°C) terhadap respon Yield Furfural. Tampilan gambar tersebut menyatakan bahwa Yield Furfural terbaik akan tercapai jika jenis Katalis berada pada 1,35 - 1,7(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan Suhu Reaksi diantara

60 sampai ≤87°C. Dengan jenis Katalis (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan Suhu Reaksi pada level tersebut maka akan didapatkan nilai Yield furfural (%W) sebesar ± 0,6%.

pada 90 - 100 dan Suhu Reaksi diantara 60 sampai ≤90°C. Dengan jenis Katalis(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan Suhu Reaksi pada level tersebut maka akan didapatkan nilai Yield furfural (%W) sebesar ± 0,7%.



**Gambar 9.** Nilai optimum variable respon oleh variable faktor

Nilai optimal terhadap respon Yield Furfural dari variabel faktor, didapatkan data dan hasil olahan data oleh *software* Design Expert, didapatkan persamaan (Bentuk Quadratic) sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Yield Furfural (\%)} = & -2,409 + 3,22A \\ & + 8,34 \cdot 10^{-5}B + 0,011C - 3,91 \cdot 10^{-4}AB + \\ & 3,90 \cdot 10^{-4}AC - 2,95 \cdot 10^{-5}BC - 1,11A^2 + \\ & 3,57 \cdot 10^{-5}B^2 - 9,58 \cdot 10^{-5}C^2 \end{aligned}$$

Dimana :

A : Jenis katalis

B : Ukuran Bahan (mesh)

C : Suhu Reaksi (°C)

Dari persamaan diatas akan didapatkan nilai respon Yield Furfural Optimal sebesar 0,74%.



## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh dapat disimpulkan Sekam padi mengandung pentosan yang dapat dihidrolisis menghasilkan furfural dengan menggunakan katalisator asam. Katalisator asam sulfat menghasilkan yield yang lebih tinggi daripada asam klorida dan asam nitrat karena jumlah ion  $H^+$  yang lebih banyak. Nilai optimal terhadap respon Yield Furfural dari variabel faktor, didapatkan data dan hasil olahan data oleh *software* Design Expert, didapatkan persamaan (Bentuk Quadratic)

Yield Furfural (%) =

$$\begin{aligned} & -2,40913 + 3,22569A + 8,34416 \cdot 10^{-5}B + \\ & 0,011076C - 3,91242 \cdot 10^{-4}AB + \\ & 3,90664 \cdot 10^{-4}AC - 2,95476 \cdot 10^{-5}BC - \\ & 1,11259A^2 + 3,56944 \cdot 10^{-5}B^2 - \\ & 9,58333 \cdot 10^{-5}C^2 \end{aligned}$$

dengan suhu 80 °C, ukuran bahan 100 mesh, katalis  $H_2SO_4$ , dan nilai yield Furfural Optimal sebesar 0,74%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Andaka, Ganjar 2011 Hidrolisa ampas tebu menjadi furfural dengan katalisator asam sulfat, *Jurnal Teknologi*, 4, 180-188.
- Box, G.E.P., N.R. Draper, 1987. *Empirical model-building and response surfaces*, A Wiley-Interscience Publication. 1st ed. Canada John Wiley and Sons pp. 34-57, 304-381, 423-474
- Dunlop, A.P, and Trymble, F, 1939, industrial *Methods of Analysis*, 5<sup>th</sup> ed, p.602, The Quaker Oats Company, Chicago.
- Hidajati, N, 2006, *Pengolahan Tongkol jagung sebagai Bahan Pembuatan Furfural*, Jurnal Ilmu dasar Vol 8, p48, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Negeri Surabaya.
- Houston, D.F., 1972 "Rice Chemistry and Technology", vol. IV, American Association of Cereal Chemistry, Inc, St.Paul, Minnesota,
- Iryani, D.A, Kumagai, S, Nonaka M., Sasaki,K.,Hirajima,T 2014 The Hot compressed water treatment of solid waste material from the sugar industry for valuable chemical production, *International Journal of Green Energy*, 11(6), 577-587
- Kirk, R E and Othmer, D., 1955, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 10, pp 237-250, The Interscience Encyclopedia Inc., New York
- Mitarlis, 2011, "Pengembangan metode sintesis furfural berbahan dasar campuran limbah pertanian dalam rangka mewujudkan prinsip green chemistry" vol 18 Nine Tria Rossa, Surtipto D Yuwono ( 2015) Synthesis of furfural from Sugarcane Bagasse Via Hydrolysis Reaction Using Acetic Acid Catalyst at Atmospheric Condition, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 10, 157-164
- Sitti Nurmiah et al 2013 Aplikasi Response Surface Methodology pada optimalisasi kondisi proses pengolahan alkali treated cottonii (ATC), *Jurnal PB Kelautan dan Perikanan* Vol 8 No. 1 Tahun 2013: 9-22
- V.U Ambalkar, Mohd I Talib 2012, Synthesis of Furfural from Lignocellulosic Biomass as Agricultural Residues: A Review, *The International Journal of Engineering And Science (IJES)*, 1, 30-36.