

SINTESIS XILITOL DENGAN PROSES ELEKTROREDUKSI XILOSA

Adi Darmawan dan W.H Rahmanto

Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Diponegoro, Semarang

ABSTRAK

Proses produksi xylitol secara elektrokatalitik dari D-xilosa dalam larutan sodium sulfat menggunakan timbal amalgam telah dipelajari. Produk yang dihasilkan ditentukan memakai HPLC. Katoda timbal amalgam digunakan untuk mempertinggi rendemen relatif faraday pada produksi xylitol melalui reaksi hidrogenasi katalitik heterogen dengan H_{ads} . Pada densitas arus rendah dan konsentrasi D-xilosa yang tinggi, rendemen relatif Faraday meningkat. Tidak banyak perbedaan jumlah xylitol yang dihasilkan akibat variasi pH. Produk samping dalam jumlah yang sedikit juga dihasilkan.

PENDAHULUAN

Xylitol merupakan pemanis yang banyak manfaatnya dan telah diterima secara medis, dilihat dari sifatnya yang non kariogen (tidak menyebabkan kerusakan gigi) dan terdapatnya xylitol pada metabolisme

karbohidrat dalam tubuh manusia. Xylitol telah direkomendasikan untuk digunakan sebagai pemanis bagi penderita diabetes. Selain itu xylitol telah dimanfaatkan pada bermacam teknologi pengolahan makanan^[1,2].

Produksi xylitol umumnya dilakukan melalui hidrogenasi xylosa pada tekanan tinggi (di atas 80 barr) dan temperatur 353 K dengan katalis nikel, sementara xylosa diperoleh dari hidrolisis kayu atau biomassa lainnya^[1].

Keberhasilan elektrosintesis Kolbe dan metoda reduksi monosakarida yang diperkenalkan oleh Fischer menimbulkan minat terhadap elektrosintesis karbohidrat dan derivatnya^[3]. Oleh karena itu reduksi secara elektro kimia merupakan salah satu metoda yang dapat digunakan sebagai alternatif pengganti proses reduksi katalitik bertekanan tinggi.

Beberapa pustaka^[3,4,5] yang umumnya membahas reduksi elektrokimiawi glukosa menunjukkan bahwa proses reduksi monosakarida ini agak kompleks dan dapat dipengaruhi oleh berbagai faktor seperti bahan elektroda, konsentrasi zat, densitas arus, pH, temperatur, komposisi katolit dan lain sebagainya.

EKSPERIMEN

Bahan dan Alat

Semua bahan kimia yang digunakan berderajat p.a (for analysis) dan digunakan tanpa pemurnian kembali. Katoda dibuat dari logam Pb yang diperoleh dari sisa accu dilebur dan dicetak pada suatu cetakan dan dilapisi dengan merkuri dengan cara mencelupkan elektroda Pb tersebut pada larutan $Hg(NO_3)_2$ selama 1 menit sedangkan anoda diperoleh dari batang karbon yang terdapat pada baterai 1,5 volt Untuk analisis digunakan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) Shimadzu LC-10A yang dilengkapi dengan detektor indeks refraksi (RID-6A) menggunakan aquabidest sebagai eluen. Kolom yang digunakan adalah C_8 (Shimpack SCR-101) yang panjangnya 30 cm dan dilengkapi dengan guard colom (SCR-H).

Metode

Percobaan dilakukan pada sel elektrolisis terbuat dari gelas kaca. Sisi

katolit dan sisi anolit dipisahkan oleh membran semipermeabel. Elektrolisis dijaga pada suhu tetap $30^{\circ} - 32^{\circ} \text{C}$ dengan cara menempatkan sel elektrolisis pada penangas berair. Pb amalgam digunakan sebagai katoda dan batang karbon digunakan sebagai anoda lalu menghubungkannya dengan sumber arus DC pada densitas arus tetap 40 mAcm^{-2} , 20 mAcm^{-2} dan 3 mAcm^{-2} .

Efisiensi arus dihitung berdasarkan jumlah xilitol yang terbentuk relatif terhadap jumlah xilitol teoritik yang dihitung berdasarkan hukum faraday.

Xilitol yang dihasilkan dianalisis dengan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC). Pengukuran kadar xilitol yang terbentuk ditentukan berdasarkan luas puncak kromatogram relatif terhadap xilitol standar.

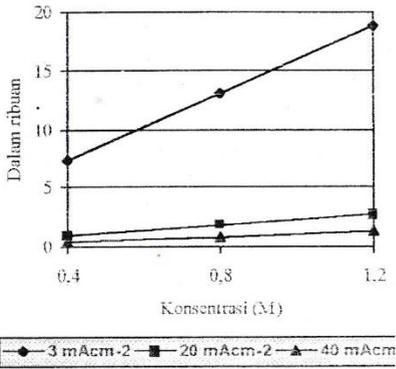
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil reduksi elektrokimiawi dari xilosa ditampilkan dalam bentuk hubungan antara rendemen relatif

faraday sebagai pengganti efisiensi arus terhadap densitas arus, konsentrasi D-xilosa dan pH sistem elektrolisis. Rendemen relatif faraday didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi xilitol hasil percobaan relatif terhadap konsentrasi xilitol teoritik berdasarkan persamaan faraday $M = it/(2FV)$. Pada model percobaan ini, hanya reaksi di katoda yang diamati dengan asumsi bahwa reaksi anodik tidak memiliki pengaruh terhadap proses reduksi xilosa.

Menurut Pintauro^[4,5] bahwa reaksi reduksi elektroorganik pada katoda biasanya terjadi dengan transfer langsung elektron ke reaktan pada permukaan elektroda. Oleh karena itu sering dipilih logam yang memiliki overpotensial hidrogen yang tinggi seperti merkuri atau timbal untuk meminimalkan kehilangan arus karena adanya evolusi hidrogen. Dari penelitian sebelumnya diketahui bahwa penggunaan merkuri sebagai katoda memerlukan pengadukan yang intensif^[3]. Oleh karena itu pada percobaan ini dicoba digunakan Pb

b)



Gambar 3 : Grafik rendemen relatif faraday terhadap variasi konsentrasi α -D-xilosa pada densitas arus (\blacklozenge) 3, (\square) 20 dan (\blacktriangle) 40 mAcm⁻² (a) pada kondisi asam (b) kondisi basa

Reaksi reduksi elektroorganik pada katoda Pb amalgam menunjukkan bahwa rendemen relatif faraday tergantung pada densitas arus dan konsentrasi xilosa. Pada densitas arus rendah memberikan hasil yang sangat baik. Rendemen relatif faraday meningkat tajam pada densitas arus rendah (3 mAcm⁻²), sementara pada densitas arus di atas 20 mAcm⁻² tidak terjadi peningkatan yang begitu berarti.

Rendemen relatif faraday juga memperlihatkan ketergantungan pada konsentrasi xilosa. Makin tinggi konsentrasi xilosa makin tinggi pula rendemen relatif faraday, hal ini menunjukkan bahwa reaksi reduksi xilosa tergantung pada perpindahan massa atau difusi massa ke permukaan elektroda.

Makin tinggi densitas arus, makin rendah jumlah xilitol yang dihasilkan sehingga dapat diperkirakan bahwa reaksi reduksi xilosa tergantung pada reaksi kimia katalitik heterogen yang tergantung pada luas dan bentuk elektroda serta kuat arus. Kuat arus yang makin tinggi akan mempertinggi potensial sel dan menyebabkan reaksi evolusi gas hidrogen semakin banyak sementara atom hidrogen yang mereduksi xilosa semakin sedikit (reaksi bersaing).

Sementara pH tidak memberikan pengaruh yang berarti terhadap rendemen xilitol yang dihasilkan, hanya saja pada keadaan basa memberikan hasil yang sedikit

lebih baik daripada kondisi asam, hal ini dapat dilihat dari rata-rata rendemen relatif faraday pada kondisi basa lebih tinggi dari kondisi asamnya. Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan Piszczek yang menunjukkan bahwa keadaan basa menunjukkan hasil yang lebih baik daripada keadaan asam.

Rendemen relatif faraday yang sangat tinggi (jauh di atas hasil teoritik) menunjukkan bahwa katoda Pb amalgam berfungsi sangat baik sebagai katalis. Diperkirakan permukaan elektroda tidak rata atau berpori sehingga permukaan elektroda sangat luas sehingga memperbesar jumlah H yang teradsorpsi. Hal ini juga menunjukkan bahwa proses ini memiliki tingkat efisiensi yang tinggi dan memerlukan energi yang jauh lebih rendah dibandingkan proses reduksi kimia biasa sehingga dapat dijadikan salah satu alternatif proses hidrogenasi xilosa.

Kurva kromatogram memperlihatkan hanya terdapat dua puncak besar dan tingginya

konsentrasi xilitol yang dihasilkan (70 - 95%) menunjukkan bahwa membran dapat memisahkan anolit dan katolit dengan baik dan selektif. Sebagian besar xilosa yang terdapat pada kompartemen katoda tereduksi, sementara dapat diasumsikan bahwa sedikit sekali atau tidak ada xilosa yang menembus kompartemen anoda dan teroksidasi menjadi asam xilonat.

Kurva kromatogram menunjukkan bahwa reduksi xilosa pada densitas arus tinggi akan memberikan produk sampingan yang lebih banyak daripada densitas arus rendah. Sementara pada pH basa produk samping yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan dengan pH asam. Hal ini dapat pula dilihat pada warna larutan basa yang lebih bervariasi. Produk samping yang mungkin terjadi adalah 2-deoksixilitol⁽¹⁶⁾ dan 1-deoksipentit⁽¹⁶⁾ sebagai hasil reduksi lanjut dari xilitol. Tetapi jumlah produk sampingan tersebut sangatlah sedikit bila dibandingkan dengan jumlah xilitol yang dihasilkan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil-hasil pengamatan dan pembahasan yang telah diulas di atas, maka dapat diambil kesimpulan bahwa Pb amalgam berfungsi sangat baik sebagai elektroda pada proses reduksi elektrokatalitik xilosa karena mempunyai overpotensial hidrogen yang tinggi dan dapat mengadsorpsi hidrogen dengan baik. Rendemen relatif faraday meningkat dengan turunnya densitas arus rendah dan naiknya konsentrasi. Variasi pH tidak memberikan pengaruh yang besar terhadap proses, walaupun kondisi basa memberikan hasil yang lebih baik. Reduksi elektrokatalitik menghasilkan rendemen produk hidrogenasi yang tinggi dan produk sampingan yang sedikit. Suasana asam menghasilkan produk sampingan yang lebih sedikit daripada suasana basa.

Dan melihat besarnya manfaat penelitian ini hendaknya perlu adanya pengembangan lebih lanjut terhadap proses hidrogenasi elektrokatalitik sebagai suatu cara alternatif pengganti proses reduksi kimia biasa dalam proses produksi xilitol atau senyawa yang sejenis. Dan pula penelitian ini dapat dilanjutkan ke sistem atau model yang berbeda.

Ucapan Terima Kasih

Kami ucapkan banyak terima kasih kepada Bapak Damin Sumardjo atas bimbingannya pada penelitian ini.

REFERENSI

1. Ylikahri, R., 1979, *Metabolic and Nutritional Aspects of Xylitol*, In Adv. in Food Resrch, 25, p.159 - 180.
2. Hyvonen, L., and Koivistoinen, P., 1982, *Food Technological Evaluation of Xylitol*, In Adv. in Food Resrc., 28, p. 373 - 403, Academic Press, New York

3. Fedoronko, M., 1974, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 29, Academic Press, New York
 4. Pintauro, P.N., and Anantharaman, V., 1994, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, p. 2729-2741
 5. Pintauro, P.N., and Anantharaman, V., 1994, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, p. 2742-2752
 6. Piszczek L., Geldon, K., Wojtkowiak, S.Z., 1992 *J. App. Electrochem*, **22**, p. 1055-1059
 7. Jokic, A., Ristic, N., Jaksic, M.M., Spasojevic, M., and Krstajic, N., 1991, *J. App. Elec. Chem*, **21**, p. 321 - 326
-