

STUDI WAKTU REAKSI KONDENSASI TERHADAP SENYAWA TURUNAN FURFURAL DENGAN ASETON

Firdausy Amalina Esya, Siti Mariyah Ulfa*, Mohammad Farid Rahman

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: ulfa.ms@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis senyawa turunan furfural yang diperoleh dari reaksi kondensasi aldol dengan aseton. Reaksi kondensasi ini berlangsung pada waktu reaksi 4, 8, dan 16 jam menggunakan katalis NaOH 10% pada temperatur ruang. Metode yang dilakukan dalam penelitian ini adalah dengan mengisolasi furfural dari tongkol jagung, kemudian dilakukan uji kualitatif dan uji spektrometri. Dari hasil analisis kromatografi gas didapatkan furfural hasil hidrolisis memiliki kemurnian sebesar 96%. Selanjutnya, reaksi kondensasi pada berbagai waktu reaksi menunjukkan furfural telah terkonversi menjadi produk kondensasi sebesar 54,58% (b/b) untuk waktu reaksi 4 jam, 57,91% (b/b) untuk waktu reaksi 8 jam, dan 85% (b/b) untuk waktu reaksi 16 jam. Hal ini menunjukkan bahwa dengan bertambahnya waktu reaksi akan meningkatkan produk kondensasi yang terbentuk. Tahap selanjutnya adalah analisis produk kondensasi dengan spektrofotometer UV-Vis, FT-IR, dan $^1\text{H-NMR}$. Produk hasil kondensasi aldol yang teridentifikasi adalah 4-(2-furanil)-3-buten-2-on.

Kata kunci: furfural, reaksi kondensasi aldol, waktu reaksi, aseton

ABSTRACT

This research is concern with the synthesis of furfural derivatives by aldol condensation reaction with acetone. The reaction were conducted at room temperature for 4, 8, and 16 hours using 10% NaOH as a catalyst. Furfural as starting material was isolated by hydrolisis of corn cobs, and then identified the purity by Gas Chromatography. This analysis showed that the isolated furfural have a purity up to 96%. Aldol condensation reaction were carried out for 4, 8, and 16 hours and the yield of the products is 54,58 % (b/b), 57,91% (b/b), and 85% (b/b), respectively. From this result, prolonged the reaction time from 4 to 16 hours increasing the product yield. The next steps were structure elucidation of the products which performed by spectrophotometer UV-Vis, Infra-Red, and proton NMR. The product of aldol condensation is identified as 4-(furan-2-yl)-3-buten-2-one.

Key words: furfural, aldol condensation reaction, reaction time, acetone

PENDAHULUAN

Saat ini ketersediaan sumber daya alam semakin berkurang, sebagai contoh semakin menipisnya cadangan minyak bumi. Hal ini mendorong munculnya berbagai penelitian yang bertujuan untuk menemukan bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi [1]. Oleh karena itu, pengembangan bahan bakar yang efisien dan ramah lingkungan yang berbasis biomassa menjadi pusat perhatian para peneliti saat ini [2].

Konversi biomassa pertanian menjadi sumber energi telah menjadi kajian penting karena kandungan lignoselulosa yang tinggi dapat menjadi sumber rantai karbon yang panjang. Salah satu limbah pertanian yang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk bahan

bakar alternatif adalah tongkol jagung. Biomassa ini memiliki kandungan pentosan yang tinggi yaitu antara 30–32%. Reaksi hidrolisis pada pentosan akan menghasilkan furfural [3].

Furfural merupakan senyawa heterosiklis lingkaran lima yang mempunyai lima atom karbon. Jumlah atom karbon pada furfural perlu diperpanjang untuk meningkatkan densitas energinya. Reaksi yang umum dipakai untuk meningkatkan jumlah atom karbon eksosiklis adalah reaksi kondensasi aldol [4].

Kajian penelitian tentang reaksi kondensasi aldol menggunakan bahan dasar furfural dengan parameter waktu reaksi yang telah dilakukan adalah dengan menggunakan reaktor dua fasa. Pada reaksi ini furfural direaksikan dengan aseton dan NaOH selama 24 jam pada tekanan atmosfer. Hasil reaksi menunjukkan peningkatan selektivitas produk Furfural–Aseton–Furfural (FAF) dengan rendemen total kondensat 87–96% [4]. Penelitian lain menunjukkan bahwa waktu reaksi optimum yang digunakan pada reaksi kondensasi aldol yang dikombinasikan dengan reaksi hidrogenasi yaitu selama 6 jam pada kondisi temperatur 80 °C menghasilkan produk alkana dengan rantai C₈ dan rendemen 19,7% [5].

Dari penelitian yang telah dilaporkan dapat diketahui bahwa waktu reaksi berpengaruh terhadap produk yang dihasilkan. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian mengenai reaksi kondensasi aldol menggunakan furfural yang dihasilkan dari hidrolisis tongkol jagung dengan parameter waktu reaksi untuk mengetahui rendemen produk serta senyawa turunan furfural apa saja yang dihasilkan berdasarkan perbedaan waktu reaksinya.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan–bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain tongkol jagung, larutan asam sulfat (H₂SO₄) SMART LAB 10%, natrium klorida (NaCl), kloroform, furfural standar, natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), aseton *pro analysis* MERCK, aquades, n–heksana, serta etil asetat. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat destilasi, seperangkat alat gelas, neraca massa, spektrofotometer UV–VIS 1601 Shimadzu, spektrofotometer FT–IR Shimadzu 8400S, Kromatografi Gas (GC) HP 5890, Kromatografi Gas–Spektrometer Massa (KG–SM) QP2010S SHIMADZU, *rotary evaporator vacuum*, dan spektrometer ¹H–NMR Varian 400.

Prosedur

Isolasi dan karakterisasi furfural hasil hidrolisis

Tongkol jagung kering digiling hingga menjadi serbuk tongkol jagung. Sebanyak 50 gram serbuk tongkol jagung dimasukkan ke dalam labu alas bulat 500 mL ditambah 250 mL asam sulfat (H_2SO_4) 10% dan 125 gram NaCl. Campuran diaduk hingga homogen dalam labu alas bulat. Campuran homogen dipanaskan pada suhu 120°C selama 5 jam [3]. Selanjutnya diperoleh dua lapisan, lapisan atas yaitu fasa air dan lapisan bawah yaitu fasa organik pada labu destilasi yang telah berisi kloroform. Fasa organik dipisahkan dan ditambahkan padatan Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat molekul H_2O . Furfural dipisahkan dari kloroform dengan menggunakan *rotary evaporator vacuum*. Selanjutnya, dilakukan karakterisasi furfural hasil hidrolisis menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), spektrofotometer UV-Vis, dan Kromatografi Gas (KG).

Reaksi kondensasi antara furfural dan aseton pada berbagai waktu reaksi

Reaksi kondensasi aldol dilakukan dengan mereaksikan furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:1. Sebanyak 1 gram pellet NaOH dalam 10 mL air dan 8 gram metanol diaduk dalam *beaker glass* yang didinginkan dengan air es. Sebanyak 2,4 gram (2,069 mL, 0,025 mol) furfural dan 1,45 gram (1,83 mL, 0,025 mol) aseton ditambahkan secara perlahan-lahan pada *beaker glass* yang berisi larutan NaOH serta metanol. Campuran diaduk dengan magnetik stirer pada temperatur ruang (30°C) dengan variasi waktu selama 4 jam, 8 jam, dan 16 jam. Larutan hasil reaksi dinetralkan dengan asam klorida 10% dan didiamkan sampai terbentuk endapan. Produk yang dihasilkan masing-masing dilakukan uji fisik dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-VIS, FT-IR, dan ^1H -NMR serta interpretasi hasil karakterisasi produk kondensasi aldol.

HASIL DAN PEMBAHASAN

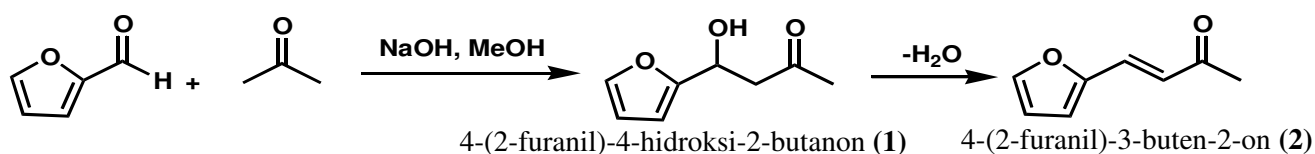
Isolasi dan karakterisasi furfural dari tongkol jagung

Isolasi furfural dilakukan sebanyak enam kali menghasilkan volume furfural sebanyak 18 mL dengan massa 20,295 gram (6,67%) dan kemurnian sebesar 96,37%. Hasil karakterisasi secara kualitatif menunjukkan furfural hasil hidrolisis berwarna coklat kehitaman, berbentuk cairan pekat, dan berbau manis. Karakterisasi furfural hasil hidrolisis dilakukan dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dan Spektrofotometer UV-Vis. Karakterisasi menggunakan KLT dilakukan dengan perbandingan eluen n-heksana : etil asetat sebesar 9 : 1. Nilai R_f pada furfural hasil hidrolisis sebesar 0,187 sedangkan furfural standar sebesar 0,175. Hal ini menunjukkan bahwa proses hidrolisis berhasil mengisolasi furfural dari

tongkol jagung. Karakterisasi selanjutnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan pelarut metanol. Panjang gelombang maksimum ($\lambda_{\max}$) yang terukur adalah 276,5 nm untuk furfural standar, sedangkan furfural hidrolisis adalah 275 nm. Berdasarkan karakterisasi yang telah dilakukan, dapat dianalisis bahwa senyawa yang diperoleh pada proses hidrolisis adalah senyawa furfural.

Reaksi kondensasi antara furfural dan aseton serta karakterisasi produk hasil reaksi

Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dilakukan dengan perbandingan mol 1:1 menggunakan katalis NaOH dan pelarut metanol (**Gambar 1**). Produk kondensasi yang dapat terbentuk dari reaksi ini adalah 4-(2-furanyl)-4-hidroksi-2-butanon (**1**) dan 4-(2-furanyl)-3-buten-2-on (**2**). Senyawa **1** dapat terbentuk melalui reaksi kondensasi *Claisen-Schmidt* antara ion enolat dari aseton yang menyerang gugus C=O pada furfural. Kemudian senyawa turunan hidroksil ini akan mengalami reaksi hidrolisis lebih lanjut menghasilkan produk **2**.



Gambar 1. Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton

Parameter fisik produk kondensasi antara furfural dengan aseton disajikan pada **Tabel 1**. Produk hasil kondensasi selama 4, 8, dan 16 jam berbentuk gel berwarna coklat dengan massa dan persen hasil sebesar 1,31 gram (54,58%); 1,39 gram (57,91%) dan 2,04 gram (85%). Hal ini menunjukkan bahwa semakin panjang waktu reaksi akan meningkatkan jumlah rendemen produk yang terbentuk.

Tabel 1. Parameter fisik produk reaksi kondensasi antara furfural dan aseton

Kode Sampel*	Waktu Reaksi	Massa	% hasil (b/b)	Bentuk	Warna	Bau	Nilai $\lambda_{\max}$ (nm)
FS	-	-	-	-	-	-	276,5
FH	-	-	-	-	-	-	275
A1	4 jam	1,31 g	54,58	gel	Coklat tua	Manis	326
A2	8 jam	1,39 g	57,91	gel	Coklat tua	Manis	328
A3	16 jam	2,04 g	85	gel	Coklat tua	Manis	325
A1'	4 jam	0,75 g	75	gel	Coklat tua	Manis	369
A2'	8 jam	0,53 g	53	gel	Coklat tua	Manis	330
A3'	16 jam	0,47 g	47	gel	Coklat tua	Manis	328,5

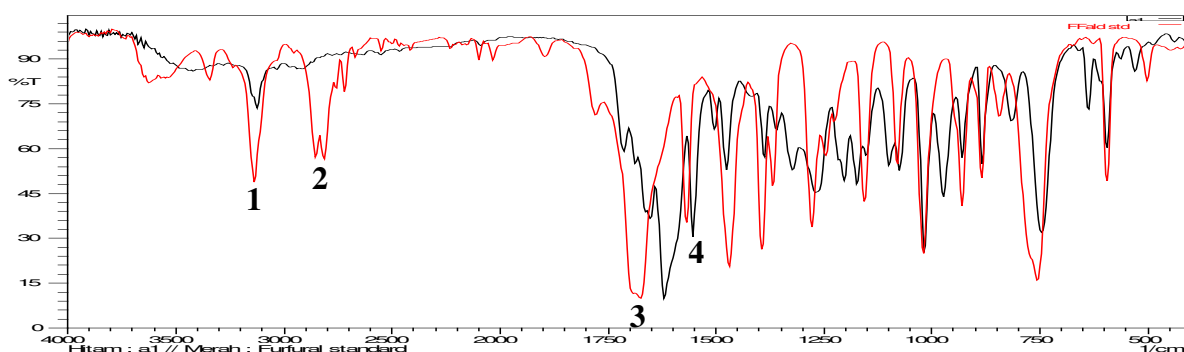
*) FS : Furfural Standar ; FH : Furfural Hidrolisis

*) Kode A1: produk hasil kondensasi FS dan Aseton waktu reaksi 4 jam; A2: waktu reaksi 8 jam; A3: waktu reaksi 16 jam

*) Kode A1': produk hasil kondensasi FH dan Aseton waktu reaksi 4 jam; A2': waktu reaksi 8 jam; A3': waktu reaksi 16 jam

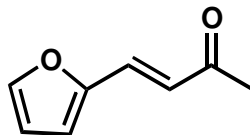
Hasil karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan nilai λ_{max} produk kondensasi pada rentang antara 325–369 nm. Nilai λ_{max} yang diperoleh lebih besar bila dibandingkan dengan panjang gelombang furfural (276,5 nm) sebagai *starting material*. Berdasarkan nilai panjang gelombang maksimum yang terukur dapat dianalisis bahwa terjadi perbedaan transisi elektronik dalam senyawa hasil kondensasi. Transisi yang terjadi dari π ke π^* dengan jenis kromofor senyawa yang memiliki orbital molekul π yaitu C=C serta dari n ke π^* dengan jenis kromofor gugus C=O yang memiliki pasangan elektron bebas terkonjugasi. Hal ini dapat dianalisis bahwa produk kondensasi mengalami perpanjangan rantai karbon dan ikatan rangkap terkonjugasi serta penambahan gugus kromofor pada struktur senyawanya. Produk kondensasi yang sesuai dengan hasil karakterisasi UV-VIS mengarah pada produk kedua yaitu 4-(2-furanil)-3-buten-2-on (2).

Karakterisasi selanjutnya dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer IR. **Gambar 2** menunjukkan spektra IR dari produk reaksi selama 4 jam (merah) dibandingkan dengan furfural (hitam). Secara kualitatif dapat dianalisis bahwa terjadi pembentukan produk reaksi yang ditandai dengan perubahan gugus fungsi pada antara furfural dan produk reaksi. Serapan fermi doublet pada bilangan gelombang 2848,67 dan 2812,02 cm^{-1} (nomor 2) pada furfural tidak tampak lagi pada senyawa produk reaksi. Selain itu, terjadi pergeseran untuk bilangan gelombang gugus fungsi karbonil (C=O) dari aldehid terkonjugasi (1674,10 cm^{-1}) yang dimiliki oleh furfural menjadi gugus α - β keton tak jenuh (C=O ulur) pada terkonjugasi (1674,10 cm^{-1}) [ウルファ1] yang ditunjukkan pada nomor 3. Pada bilangan gelombang 1568,52 dan 1467,73 cm^{-1} terdapat peningkatan intensitas pada vibrasi ulur C=C (nomor 4).



Gambar 1. Spektra IR antara FS (merah) dan A1 (hitam)

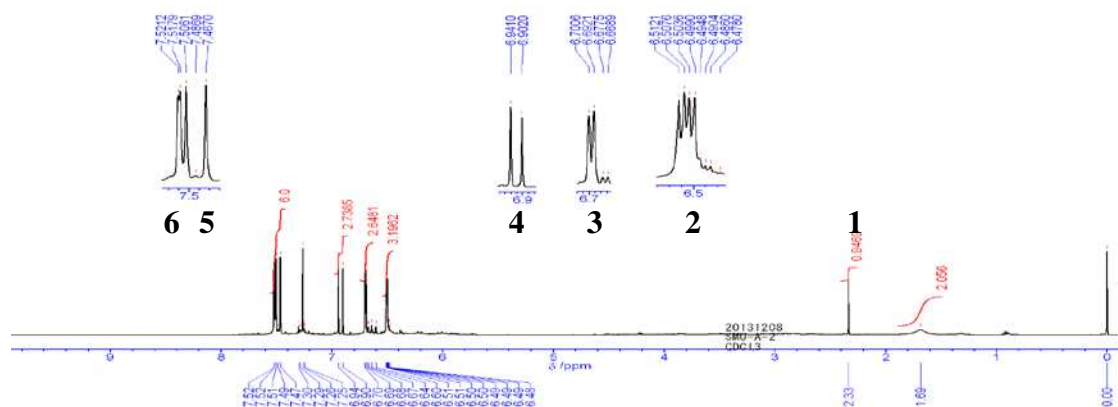
Spektra IR hasil kondensasi aldol pada waktu reaksi 8 jam dan 16 jam mempunyai profil serapan yang hampir sama dengan A1 yang menunjukkan bahwa produk yang terbentuk adalah sama. Dari analisis spektra IR, produk yang terbentuk senyawa **2** (**Gambar 2**).



4-(2-furanil)-3-buten-2-on (2)

Gambar 2. Produk hasil kondensasi antara furfural dan aseton

Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer NMR pada furfural standar (FS) dibandingkan produk hasil kondensasi pada waktu reaksi 4 jam (A1), 8 jam (A2), dan 16 jam (A3) menunjukkan terbentuknya produk reaksi. Hal ini ditunjukkan dengan perubahan spektrum antara *starting material* dan hasil reaksi. Analisis lebih lanjut dilakukan dengan interpretasi puncak pada sampel A2, seperti pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Serapan NMR Produk A2

Berdasarkan karakterisasi produk kondensasi aldol dapat dianalisis bahwa senyawa yang terbentuk adalah 4-(2-furanil)-3-buten-2-on. Hal ini didukung dengan adanya puncak spesifik pada nomor 2 dengan pergeseran kimia 2,34 ppm dan *splitting* singlet untuk atom H pada metil ($-\text{CH}_3$). Selain itu adanya *splitting* double doublet pada 6,50–6,51 ($J = 1,8$ dan 3,4 Hz) untuk H pada metin ($-\text{CH}=\text{CH}-$). Nilai kopling konstan yang sama menunjukkan kedua proton berada pada lingkungan yang berdekatan. Sedangkan *splitting double doublet* pada 6,67–6,70 ppm ($J = 3,4$ Hz) menunjukkan $-\text{CH}=\text{CH}-$ alkena pada cincin furan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi, akan mengalami reaksi dehidrasi untuk membentuk produk yang lebih stabil.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa rendemen produk kondensasi aldol antara furfural dan aseton yang dihasilkan pada waktu reaksi 4 jam sebesar 54,58 % (b/b), 8 jam sebesar 57,91 % b/b, dan 16 jam sebesar 85 % b/b yang menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi akan meningkatkan rendemen produk. Senyawa turunan furfural yang dapat diidentifikasi dari analisis UV-VIS, IR, dan NMR pada berbagai waktu reaksi adalah 4-(2-furanil)-3-buten-2-on (P2).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Hadi Kurniawan dan Kaliawan yang telah membantu analisis produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer FT-IR dan Kromatografi Gas. Kepada Profesor Hideki Okamoto yang telah menganalisis produk kondensasi aldol menggunakan spektrometer ¹H-NMR.

DAFTAR PUSTAKA

1. Huber, G. W., dan J. A. Dumesic, 2006, "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery", *Journal of Catalysis*, 111, 1-2, pp. 119-132.
2. Dutta, S., De, S., Saha, B., dan Alam, M.I., 2012, Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels, *Journal of Catalysis Science Technology*, 2, pp. 2025-2036.
3. Yuwono, S. D. dan H. Susanto, 2000, Model Development for Waste Utilization of Agricultural Wastes as Furfural Source, Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.
4. Rong Xing, Ayyagari V. S., Hakan Olcay, dan Wei Qi, 2010, Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions, *Journal of Green Chemistry*, 12, pp. 1873-2068.
5. Dedsuksophon, W., Champreda, V., and Laosiripojana, N., 2010, Study of Liquid Alkanes Production from Biomass-Derived Carbohydrates by Aldol-Condensation and Hydrogenation Processes, *Engineering Journal*, 14, pp. 1-10.