

**Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Turunan Furfural Melalui Reaksi Kondensasi Dengan
Aseton**

SKRIPSI

**Oleh :
FIRDAUSY AMALINA ESYA
105090201111006**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2014**

**Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Turunan Furfural Melalui Reaksi Kondensasi Dengan
Aseton**

SKRIPSI

**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia**

**Oleh :
FIRDAUSY AMALINA ESYA
105090201111006**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG**

2014

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Turunan Furfural Melalui Reaksi Kondensasi Dengan Aseton**

Oleh :

Firdausy Amalina Esya

105090201111006

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Dr. Sc. Siti Mariyah Ulfa, M.Sc. Moh. Farid Rahman, S.Si., M.Si.

NIP. 198104062005022009

NIP. 197007201997021001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Dr. Edi Priyo Utomo, MS

NIP.195712271986031003

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Firdausy Amalina Esya
NIM : 105090201111006
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul :
Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa Turunan Furfural Melalui Reaksi Kondensasi Dengan Aseton

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang,
Yang menyatakan,

Firdausy Amalina Esya
NIM. 105090201111006

Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa Turunan Furfural Melalui Reaksi Kondensasi Dengan Aseton

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 adalah 4-(2-furanyl)-3-buten-2-on.

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

Study of Reaction Times Dependent toward the Formation of Furfural Derivatives by Condensation Reaction using Acetone

ABSTRACT

This research is concern with the synthesis of furfural derivatives by aldol condensation reaction with acetone. The reaction were conducted in 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 identifies as 4-(furan-2-yl)-3-buten-2-one.

Keyword : furfural, aldol condensation reaction, reaction time, acetone

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT. yang telah memberikan kemudahan dalam penelitian serta penulisan tugas akhir ini yang berjudul **“Studi Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa Turunan Furfural Melalui Reaksi Kondensasi Dengan Aseton”**.

Penulis menyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung selama pelaksanaan penelitian, antara lain kepada :

1. Ibu Siti Mariyah Ulfa, Dr.Sc., selaku Pembimbing I, dan Bapak Moh. Farid Rahman, S.Si, M.Si., selaku Dosen Pembimbing II, atas segala bimbingan, pengarahan, perhatian dan kesabaran yang diberikan kepada penulis.
2. Dr. Edi Priyo Utomo, MS. selaku dosen Penguji Tugas Akhir atas masukan dan saran kepada penulis.
3. Ketua Jurusan Kimia, staf pengajar dan semua karyawan Jurusan Kimia atas segala fasilitas dan bantuan yang diberikan kepada penulis.
4. Kedua orang tua dan seluruh keluarga besar penulis, atas doa, motivasi, nasihat, dan segala hal yang diberikan kepada penulis.
5. Seluruh teman - teman dan rekan - rekan di laboratorium, yang telah membantu tersusunnya skripsi ini.

Penulis mengharapkan masukan, kritik dan saran yang bersifat membangun untuk lebih melengkapi penulisan skripsi ini. Penulis juga berharap skripsi ini dapat bermanfaat dan menambah wawasan bagi pembacanya.

Malang,
Yang menyatakan,

Firdausy Amalina Esya
NIM. 105090201111006

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xiii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Batasan Masalah.....	2
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Furfural.....	4
2.2 Reaktivitas Aseton.....	5
2.3 Kondensasi Aldol.....	7
2.4 Spektrofotometer UV-VIS.....	10
2.5 Spektrofotometer FT-IR.....	10
2.6 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa.....	11
2.7 Spektrometer ¹ H-NMR.....	12
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	14
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	14
3.2 Alat dan Bahan Penelitian.....	14
3.2.1 Alat Penelitian.....	14
3.2.2 Bahan Penelitian.....	14
3.3 Tahapan Penelitian.....	14
3.4 Metode Kerja.....	15

3.4.1 Isolasi Furfural.....	15
3.4.2. Karakterisasi furfural hasil hidrolisis menggunakan kromatografi gas	15
3.4.3 Karakterisasi furfural hasil hidrolisis menggunakan Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa	16
3.4.4 Reaksi kondensasi antara furfural dan aseton pada berbagai waktu reaksi	16
3.4.5 Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV–VIS.....	17
3.4.6 Karakterisasi Produk Kondensasi Aldol Menggunakan Kromatografi FT-IR.....	17
3.4.7 Karakterisasi menggunakan spektrometer ¹ H-NMR.....	18
3.4.8. Analisa hasil.....	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	19
4.1 Isolasi dan Karakterisasi Furfural dari Tongkol Jagung	19
4.1.1 Isolasi Furfural dari Tongkol Jagung.....	19
4.1.2 Karakterisasi Furfural Hasil Hidrolisis dari Tongkol Jagung.....	20
4.2 Reaksi Kondensasi antara Furfural dan Aseton pada berbagai waktu	24
4.3 Karakterisasi Produk Kondensasi Aldol Menggunakan Spektrofotometer UV-VIS.....	26
4.4 Karakterisasi Produk Kondensasi Aldol Menggunakan Spektrofotometer IR	27
4.5 Karakterisasi Produk Kondensasi Aldol Menggunakan Spektrofotometer ¹ H – NMR	30
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	33
5.1 Kesimpulan.....	33
5.2 Saran	33
DAFTAR PUSTAKA.....	34
LAMPIRAN	38

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Rumus Struktur Furfural	4
Gambar 2.2 Struktur senyawa aseton	5
Gambar 2.3 Struktur resonansi dari anion enolat.....	6
Gambar 2.4 Pergeseran elektron.....	7
Gambar 2.5 Mekanisme reaksi aldol secara umum	8
Gambar 4.1 Spektra IR Furfural Standar	21
Gambar 4.2 Kromatogram furfural hasil hidrolisis.....	22
Gambar 4.3 <i>Total Ionic Chromatogram (TIC)</i> dan Spektra Massa Furfural Standar	23
Gambar 4.4 Pola fragmentasi furfural berdasarkan spektra massa.....	24
Gambar 4.5 Reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton	24
Gambar 4.6 Spektra IR antara FS dan A1.....	29
Gambar 4.7 Spektra IR antara A1, A2, A3	29
Gambar 4.8 Perkiraan produk hasil kondensasi furfural dan aseton..	29
Gambar 4.9 <i>Peak</i> NMR produk A1(merah), A2 (biru), A3 (hijau) dan FS (hitam)	31
Gambar 4.10 <i>Peak</i> NMR Produk A2	32
Gambar 4.11 Perkiraan produk hasil kondensasi furfural dan aseton	32

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Keasaman hidrogen pada beberapa senyawa.....	6
Tabel 2.2 Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:1 dengan menggunakan katalis Pd/MgO-ZrO ₂	9
Tabel 2.3 Reaksi kondensasi aldol antara benzaldehid dan aseton dengan kombinasi katalis NaOH dan ZrO ₂ -montmorillonit	9
Tabel 2.4 Jenis transisi energi pada berbagai gugus kromofor	10
Tabel 2.5 Interpretasi gugus fungsi senyawa furfural.....	11
Tabel 2.6 Jenis dan harga kopling konstan (Hz).....	12
Tabel 2.7 Variasi harga kopling dengan sudut valensi dari alkena siklik (Hz).....	13
Tabel 4.1 Parameter kualitatif furfural hasil hidrolisis dari tongkol jagung	20
Tabel 4.2 Kromatogram furfural hasil hidrolisis	22
Tabel 4.3 Parameter kualitatif produk reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton	24
Tabel 4.4 Nilai R _f produk kondensasi aldol dengan variasi waktu reaksi	25
Tabel 4.5 Data hasil UV produk kondensasi aldol	26
Tabel 4.6 Perbandingan data IR antara furfural dan sampel A1	28
Tabel 4.7 Interpretasi <i>peak</i> produk A2	31

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran A. Skema Kerja	38
Lampiran A.1 Diagram Alir Penelitian.....	38
Lampiran A.2 Diagram Alir Percobaan	38
Lampiran A.2.1 Persiapan Bahan Sampel.....	38
Lampiran A.2.2 Preparasi H ₂ SO ₄ 10% dari H ₂ SO ₄ 98%.....	39
Lampiran A.2.3 Isolasi Furfural dengan Metode Hidrolisis	39
Lampiran A.2.4 Reaksi Kondensasi Aldol.....	40
Lampiran A.2.5 Karakterisasi menggunakan spektrometer FT-IR.....	40
Lampiran A.2.6 Karakterisasi komponen penyusun produk hasil reaksi aldol dengan menggunakan KG-MS	41
Lampiran B.Perhitungan	41
Lampiran B.1 Perhitungan H ₂ SO ₄ 5M dari H ₂ SO ₄ 98%	41
Lampiran B.2 Perhitungan Reaktan	41
Lampiran B.3 Tabulasi massa furfural dan produk hasil kondensasi... 43	
Lampiran B.3.1. Perhitungan persen massa produk hasil kondensasi... ..	43
Lampiran B.4 Perhitungan Analisis KG Furfural Standar.....	44
Lampiran B.5 Perhitungan Analisis KG Furfural Hasil Hidrolisis.....	46
Lampiran C. Jalur Mekanisme Reaksi Kondensasi Aldol antara Furfural dan Aseton	47
Lampiran D. Spektrum UV-VIS	48
Lampiran D.1 Spektrum UV-VIS FS A1	48
Lampiran D.2 Spektrum UV-VIS FS A2.....	48
Lampiran D.3 Spektrum UV-VIS FS A3	48
Lampiran D.4 Spektrum UV-VIS FH A1	49
Lampiran D.5 Spektrum UV-VIS FH A2	49
Lampiran D.6 Spektrum UV-VIS FH A3	49
Lampiran E.Spektra IR	50
Lampiran E.1 Spektrum IR A1	50
Lampiran E.2 Spektrum IR A2	50
Lampiran E.3 Spektrum IR A3	50
Lampiran F.Spektra NMR	51
Lampiran F.1 Spektrum NMR A1	51
Lampiran F.2 Spektrum NMR A3	52

Lampiran G. Dokumentasi Kegiatan	52
Lampiran G.1 Noda pada KLT	53
Lampiran G.1.1. Noda pada KLT untuk pelarut n-hex : et.ac. = 8:2 ...	53
Lampiran G.1.1. Noda pada KLT untuk pelarut n-hex : et.ac. = 7:3 ...	53
Lampiran G.2 Isolasi Furfural dari Tongkol Jagung.....	54
Lampiran G.3 Pemurnian Furfural Hasil Isolasi dari Tongkol Jagung	54
Lampiran G.4 Sampel untuk analisis UV-VIS.....	55
Lampiran G.5 Proses Reaksi Kondensasi Aldol antara Furfural dan Aseton	55



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang didukung oleh sumber daya alam yang melimpah sebagai sumber energi bagi keberlangsungan hidup. Saat ini ketersediaan sumber daya alam tersebut semakin berkurang, sebagai contoh semakin menipisnya cadangan minyak bumi. Berkurangnya cadangan minyak bumi akan berpengaruh pada peningkatan harga minyak dunia. 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, sehingga dapat menjadi sumber rantai karbon yang panjang yang merupakan struktur dasar dari alkana pada minyak mentah. Salah satu limbah pertanian yang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk bahan bakar alternatif adalah tongkol jagung karena kandungan pentosannya tinggi yaitu antara 30–32%. Ditinjau dari ketersediaan tongkol jagung, pengembangan upaya tersebut sangat strategis jika dilaksanakan di daerah Malang khususnya mengingat daerah Malang merupakan salah satu penghasil jagung terbesar di propinsi Jawa Timur [3].

Salah satu senyawa penting yang dapat diisolasi dari tongkol jagung adalah furfural yang dapat dikembangkan untuk bahan dasar senyawa berantai karbon panjang sebagai bahan baku minyak bumi. Furfural merupakan senyawa heterosiklis lingkar lima yang mempunyai lima atom karbon. Jumlah atom karbon ini perlu diperpanjang untuk meningkatkan densitas energi. Reaksi yang umum dipakai untuk meningkatkan jumlah atom karbon eksosiklis adalah reaksi kondensasi aldol. Produk kondensasi ini yang lebih lanjut akan dihidrogenasi dan dioksidasi menjadi alkana rantai lurus [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 dengan rendemen 19,7% [5]. Pada sintesis dibenzalaseton, waktu reaksi yang optimum dilaporkan selama kurun waktu 5 jam [6].

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

1.2. Perumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh waktu reaksi kondensasi terhadap rendemen produk yang dihasilkan?
2. Senyawa turunan furfural apa saja yang dihasilkan pada berbagai waktu reaksi?

1.3. Batasan Masalah

1. Furfural yang dipakai merupakan hasil isolasi dari tongkol jagung yang diperoleh dari daerah Petung Sewu tanpa dilakukan pemurnian.
2. Reaksi kondensasi dilakukan menggunakan katalis basa NaOH 10% pada temperatur ruang.
3. Variasi waktu reaksi yang dipakai adalah 4 jam, 8 jam, dan 16 jam.

4. Karakterisasi produk senyawa hasil reaksi dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer UV–VIS, Infra Merah (FT–IR), dan $^1\text{H-NMR}$.

1.4. Tujuan Penelitian

1. Mengetahui rendemen produk yang dihasilkan pada berbagai variasi waktu reaksi.
2. Mengetahui senyawa turunan furfural apa saja yang diperoleh pada berbagai waktu reaksi.

1.5. Manfaat Penelitian

1. Dapat menghasilkan produk yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar sumber energi terbarukan.
2. Dapat mengatasi persoalan limbah karena dalam penelitian ini bahan dasar furfural yang dipakai berasal dari hasil isolasi limbah pertanian.

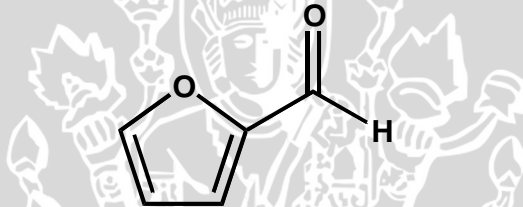


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Furfural

Furfural ($C_5H_4O_2$) atau sering disebut dengan 2-furankarboksaldehida, furanaldehida, 2-furfuraldehida, furaldehida, merupakan senyawa organik turunan dari golongan furan. Senyawa ini memiliki titik didih $161,5^{\circ}C$, berat molekul sebesar $96,086$ gram/mol, dan densitas pada suhu $20^{\circ}C$ adalah $1,16$ g/cm³. Rumus struktur furfural disajikan pada **Gambar 2.1**. [7].

Furfural mempunyai banyak kegunaan sebagai bahan baku dalam industri kimia, diantaranya pembuatan derivat-derivat furan, sebagai pelarut dalam pemisahan senyawa jenuh dan tidak jenuh pada industri minyak bumi dan sebagai senyawa intermediet pada pembuatan bahan kimia dalam industri [7].



Gambar 2.1. Struktur senyawa furfural

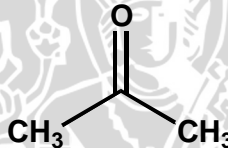
Furfural dihasilkan dari hidrolisis biomassa pertanian melalui 2 tahap reaksi, yaitu hidrolisis dan dehidrasi. Pada tahap hidrolisis ini lignoselulosa pada biomassa mengalami dekonstruksi yang dikatalisis oleh asam kuat seperti HNO_3 , HCl , dan H_2SO_4 . Katalis asam ini diperlukan untuk mempercepat protonasi oksigen yang terikat pada monomer gula dan pemutusan heterolitik ikatan C–O untuk membentuk karbokation dan gugus hidroksil, serta melepas proton yang dihasilkan dari pelepasan molekul H_2O . Sedangkan pada tahap dehidrasi, terjadi pembentukan furfural dengan pelepasan 3 molekul H_2O . Secara komersial, pembuatan furfural dapat berlangsung dalam siklus *batch* maupun kontinyu. Banyaknya rendemen furfural yang dihasilkan juga dipengaruhi oleh lamanya waktu reaksi. Hasil furfural

akan semakin meningkat dengan semakin lamanya waktu reaksi sampai pada waktu optimum [9].

Furfural adalah senyawa yang dapat dijadikan *starting material* untuk proses reaksi kondensasi aldol. Senyawa ini tidak memiliki hidrogen- α , sehingga reaksi kondensasi yang dapat terjadi adalah kondensasi silang *Claisen-Schmidt* dengan suatu aldehida atau keton seperti propanal atau aseton. Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk kondensasi dengan rendemen tinggi dihasilkan melalui reaksi antara furfural dengan aseton menggunakan katalis basa [10].

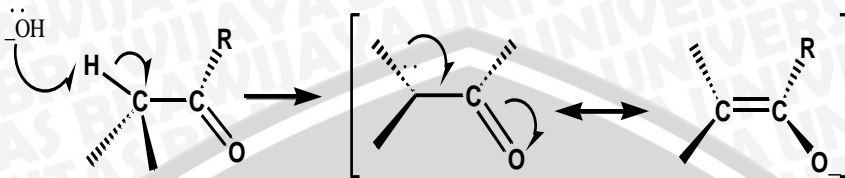
2.2. Reaktivitas Aseton

Aseton merupakan senyawa yang memiliki rumus struktur seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.2**. Aseton merupakan senyawa yang berbentuk cairan, mudah menguap, tidak berwarna, serta beraroma *mint* dan manis, memiliki berat molekul 58,08 gram/mol, titik didih 56 °C, serta larut dalam alkohol, eter, benzen, dan kloroform [28].



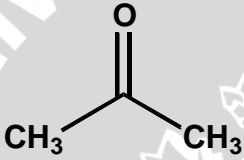
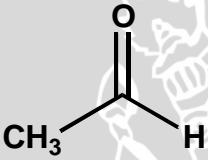
Gambar 2.2. Struktur senyawa aseton

Aseton memiliki gugus karbonil (C=O) yang mempunyai ikatan rangkap dua antara karbon-oksigen. Umumnya atom hidrogen yang terikat pada atom karbon sangat stabil dan sangat sukar diputuskan. Namun lain halnya dengan atom hidrogen yang berada pada karbon di samping gugus karbonil yang disebut atom hidrogen alfa (H- α). Sebagai akibat penarikan elektron oleh gugus karbonil, kerapatan elektron pada atom karbon α semakin berkurang dan ikatannya semakin lemah. Hal ini akan meningkatkan keasaman H- α . Jika dalam reaksi terdapat suatu basa/nukleofil maka akan terjadi eliminasi H- α menghasilkan ion enolat [14]. Ion enolat dapat berada dalam dua bentuk karena pengaruh resonansi dapat disajikan pada Gambar 2.3 [13]. Nilai keasaman (pKa) senyawa aldehida dan keton ditabulasikan pada **Tabel 2.1**. [25].

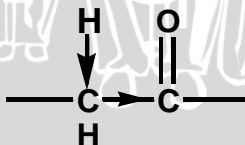


Gambar 2.3. Struktur resonansi dari anion enolat

Tabel 2.1. Keasaman hidrogen pada beberapa senyawa

Senyawa	Nama	pKa
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propana	-50
	aseton	19
	asetaldehida	17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	etanol	16

Berdasarkan tabel tersebut, dapat dianalisis bahwa akibat adanya gugus karbonil di sebelah proton metil dapat meningkatkan keasaman hingga mencapai 10^{30} . Hal ini terjadi karena karbon karbonil membawa muatan positif parsial. Densitas elektron bergeser ke arah karbon karbonil dan menjauhi hidrogen α yang ditunjukkan oleh tanda panah pada **Gambar 2.4**.

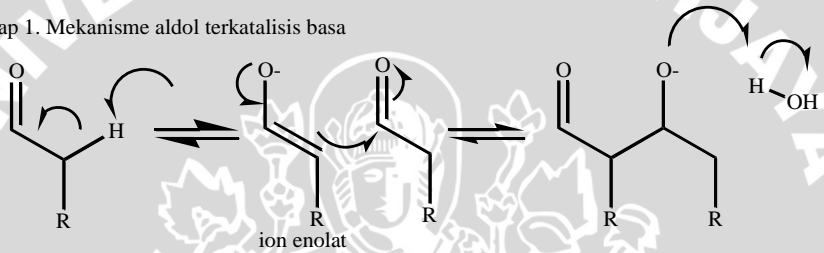


Gambar 2.4. Pergeseran elektron

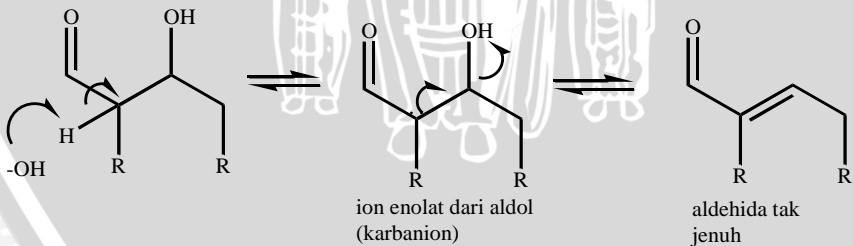
2.3. Kondensasi Aldol

Reaksi aldol merupakan salah satu contoh reaksi kondensasi karbonil, reaksi ini sangat penting dalam kimia organik. Apabila suatu aldehida diolah dengan basa seperti NaOH dalam air, maka ion enolat yang terjadi dapat bereaksi pada gugus karbonil dari molekul aldehida yang lain. Hal ini akan dihasilkan suatu adisi satu molekul aldehida ke molekul aldehida lain. Reaksi ini disebut suatu reaksi kondensasi aldol (Aldehida dan alkohol) [22]. Dalam kondensasi aldol, suatu ikatan karbon-karbon baru yang terbentuk antara atom karbon α dari satu senyawa karbonil dan atom karbonil yang lainnya. Mekanisme reaksi aldol dengan katalis basa dapat diilustrasikan pada **Gambar 2.5**.

Tahap 1. Mekanisme aldol terkatalisis basa



Tahap 2. Dehidrasi



Gambar 2.5. Mekanisme reaksi aldol secara umum

Reaksi aldol dapat berjalan melalui dua mekanisme yaitu mekanisme enolat dan mekanisme enol. Mekanisme enolat terjadi dengan bantuan katalis basa kuat, misalnya NaOH dan KOH. Mekanisme enol terjadi dengan katalis asam, misalnya asam klorida [13].

Jenis-jenis reaksi kondensasi antara lain reaksi adisi aldol yang merupakan reaksi kesetimbangan ketika reaksi diawali dengan pelarut protik dengan basa sebagai ion hidroksida atau ion alkoksida. Reaksi kondensasi aldol silang yang melibatkan aldehida atau keton dengan karbonil dari aldehida atau keton yang lain. Reaksi kondensasi *Claisen-Schmidt* yang digunakan pada senyawa aldehida atau keton yang tidak memiliki hidrogen- α sehingga membentuk campuran aldehida atau keton enolat dan menjadikan reaksi ini sangat kompetitif.

Kajian penelitian tentang reaksi kondensasi aldol pada furfural antara lain dilaporkan oleh Barret pada tahun 2006. Reaksi dilakukan dengan *batch reactor* menggunakan katalis Pd/MgO-ZrO₂ pada temperatur 120°C (10 bar) selama 24 jam. Data penelitian (Tabel 2.2) menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi, rendemen produk yang dihasilkan semakin meningkat [26] :

Tabel 2.2. Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:1 dengan menggunakan katalis Pd/MgO-ZrO₂.

No	Waktu Reaksi (jam)	Temperatur (°K)	% Rendemen keseluruhan
1	26	326	91
2	26	326	93
3	26	326	90
4	26	326	91
5	24	353	88
6	25	393	85

Penelitian lain mengenai kondensasi aldol dilakukan oleh Handayani (2012). Reaksi yang dilakukan antara benzaldehid dan aseton dengan kombinasi katalis NaOH dan ZrO₂-montmorillonit.

Data penelitian disajikan pada **Tabel 2.3.** menunjukkan bahwa persen rendemen paling maksimal yaitu selama 4 jam [29] .

Tabel 2.3. Reaksi kondensasi aldol antara benzaldehida dan aseton dengan kombinasi katalis NaOH dan ZrO_2 -montmorillonit

No	Waktu Reaksi (jam)	% rendemen
1	1	17
2	2	28
3	3	34
4	4	43
5	5	33

Penelitian lain mengenai sintesis dibenzalaseton dengan reaksi kondensasi *Claisen-Schmidt* antara benzaldehid dan aseton dengan katalis NaOH 10% dan dengan pelarut etanol dilakukan selama 1,5 jam pada temperatur ruang. Produk yang terbentuk sebanyak 105–110 gram dengan % rendemen sebesar 90–94% [23].

2.4. Spektrofotometer UV-Visible

Spektrofotometri UV-Visible merupakan salah satu teknik analisis spektroskopi yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190–380 nm) dan sinar tampak (380–780 nm) . Spektrofotometri UV-VIS ini didasarkan pada absorpsi sinar ultraviolet yang menghasilkan tingkat energi dasar yang berbeda dengan tingkat energi yang tereksitasi. [18].

Karakteristik transisi energi dan panjang gelombang yang terabsorpsi dipengaruhi oleh sifat gugus fungsi yang terletak pada senyawa yang dianalisis. Gugus fungsi atau senyawa yang dapat menyerap sinar UV dikenal dengan kromofor. Transisi energi pada beberapa jenis gugus kromofor dapat ditunjukkan pada **Tabel 2.4.**[18].

Tabel 2.4. Jenis transisi energi pada berbagai gugus kromofor

Gugus Kromofor	Jenis Transisi Energi
Alkana	$n \rightarrow \sigma^*$
Alkohol, Eter, Amina, Sulfur	$n \rightarrow \sigma^*$
Alkena dan Alkuna	$\pi \rightarrow \pi^*$
Senyawa Karbonil	$n \rightarrow \pi^*$

2.5. Spektrofotometer FT-IR

Analisis spektrofotometer IR digunakan untuk mengetahui gugus-gugus spesifik dari suatu senyawa. Analisis ini didasarkan pada panjang gelombang puncak-puncak karakteristik dari suatu sampel yang diterjemahkan dalam bentuk bilangan gelombang. Bilangan gelombang puncak-puncak tersebut menunjukkan adanya gugus fungsi tertentu yang ada pada sampel [15].

Penanganan sampel tergantung pada wujud secara fisik dari senyawa yang akan diidentifikasi menggunakan spektrofotometer IR. Untuk sampel yang berwujud padat atau jel, harus dihaluskan dengan pellet KBr menggunakan mortar. Partikel yang tersuspensi harus berukuran kurang dari 2 μm untuk mencegah hamburan radiasi yang berlebih. Untuk sampel yang berwujud cairan harus ditekan di antara piringan datar hingga berukuran tebalnya 0,01 mm [20].

Daerah serapan IR beberapa gugus fungsi disajikan pada **Tabel 2.5.** [20]:

Tabel 2.5. Interpretasi gugus fungsi senyawa furfural

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Interpretasi Gugus Fungsi
1710–1685	C=O α - β -aldehida tak jenuh
2830–2810 dan 2740–2720	C–O eter fermi doblet
1250–1710	C–O–C stretch eter siklis
1665–1620	–CH=CH– (C=C ulur)

2.6. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa

Prinsip dari kromatografi gas adalah perbedaan interaksi komponen-komponen dalam campuran terhadap fase diam dan fase gerak dalam kolom. Komponen-komponen yang telah melewati fase diam akan dideteksi dan terbaca pada *Total Ionic Chromatogram* (TIC). Informasi yang diberikan oleh TIC menunjukkan waktu retensi dan persen area puncak dari masing-masing senyawa dari kolom kromatogram. Pada kromatografi gas fasa geraknya gas yang bersifat inert seperti helium, nitrogen, argon, hidrogen [18] sedangkan fasa diamnya berupa kolom dengan panjang 2–3 m dan diameter 2–4 μm [19].

Setelah komponen senyawa dipisahkan oleh kromatografi gas, spektrometer massa berfungsi mendeteksi masing–masing molekul yang dipisahkan. Prinsipnya yaitu suatu senyawa organik ditembak elektron dengan energi yang sangat tinggi menghasilkan suatu fragmen–fragmen ion bermuatan positif dan fragmen–fragmen bermuatan tersebut dapat dipisahkan menurut massanya sehingga diperoleh suatu spektrum massa. Spektrum massa merupakan data output dari spektrometer massa dalam bentuk grafik kelimpahan dengan rasio massa per muatan (m/z) dari partikel bermuatan positif [20].

Spektrum KG–SM untuk senyawa furfural menunjukkan peak ion molekular pada m/z 96 yang berkorelasi dengan rumus molekul furfural ($C_5H_4O_2$). Di samping itu, terdapat base peak pada m/z 75 yang menunjukkan fragmentasi pada karbon aldehida yang merupakan fragmentasi yang paling memungkinkan karena kation stabil dapat terbentuk. Peak fragmentasi sesuai dengan spektrum massa furfural yang telah dipublikasikan pada NIST tahun 2004 [10]. Kajian penelitian yang dilakukan oleh Nurul Hidajati (2006) menunjukkan bahwa pola fragmentasi furfural berdasarkan spektra KG–SM adalah yang pertama pemutusan H^+ dan $C-H$ aldehida sehingga menunjukkan nilai $m/z = 95$. Diikuti dengan pemutusan $C=O$, yaitu puncak $m/z = 39$ [21].

2.7. Spektrometer 1H -NMR

NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) adalah metode spektroskopi yang digunakan untuk menentukan suatu senyawa yang belum diketahui berdasarkan resonansi magnetik inti. Spektroskopi ini berhubungan dengan karakter inti dari suatu atom dalam suatu molekul yang dianalisis. Berdasarkan resonansi magnet proton, akan dapat diperoleh gambaran tentang berapa banyak jenis lingkungan hidrogen yang ada dalam molekul dan jumlah atom hidrogen yang ada pada atom tetangga [18].

Pada analisis menggunakan spektroskopi 1H -NMR, proton yang terletak pada lingkungan kimia yang berbeda memiliki pergeseran kimia yang berbeda. Pergeseran kimia atau ditunjukkan dengan simbol δ dipengaruhi oleh faktor–faktor, antara lain faktor induksi dengan atom tetangga yang bersifat elektronegatif. Jika kerapatan elektron di


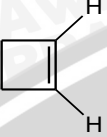
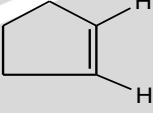
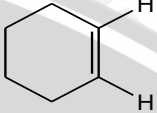
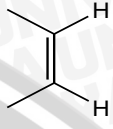
sekitar atom berkurang karena efek induksi dari atom tetangga yang bersifat elektronegatif, maka terjadi pergeseran kimia ke arah yang lebih besar (*low field region*). Hal ini menyebabkan proton menjadi kurang terlindungi. Letak pergeseran kimia (δ) suatu proton yang terikat pada C=C pada alkena lebih tinggi daripada pengaruh elektronegativitas. Hal ini disebabkan karena adanya elektron π yang dapat menghasilkan pergeseran paramagnetik dan diamagnetik. Jika suatu proton mengalami ikatan hidrogen, maka dapat menyebabkan pergeseran kimia ke medan yang lebih rendah daripada proton yang tidak mengalami ikatan hidrogen [18].

Kopling konstan adalah perbedaan frekuensi (J) dalam satuan Hz antara dua garis multiplet sederhana. Besarnya harga kopling konstan tidak tergantung pada kuat medan magnet. Besarnya harga kopling konstan menunjukkan seberapa kuat suatu inti dipengaruhi oleh spin inti tetangganya. Kopling konstan merupakan bukti adanya interaksi antar inti yang berdekatan [18].

Tabel 2.6. Jenis dan harga kopling konstan (Hz)

Beberapa Tetapan Kopling Tiga Ikatan (J_{XY})			
H – C – C – H	6 – 8 Hz	H – C = C – H	<i>cis</i> 6 – 15 Hz <i>trans</i> 11 – 18 Hz
¹³ C – C – C – H	5 Hz	H – C = C – ¹⁹ F	<i>cis</i> 18 Hz <i>trans</i> 40 Hz
¹⁹ F – C – C – H	5 – 20 Hz	¹⁹ F – C = C –	<i>cis</i> 30 – 40 Hz <i>trans</i> –120 Hz
¹⁹ F – C – C – ¹⁹ F	–3 – (–20) Hz		
³¹ P – C – C – H	13 Hz		
³¹ P – O – C – H	5 – 13 Hz		

Tabel 2.7. Variasi harga kopling dengan sudut valensi dari alkena siklik (Hz)

				
0 - 2	2 - 4	5 - 7	8 - 11	6 - 15



BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia, Universitas Brawijaya selama 4 bulan. Untuk menganalisa sampel dilakukan pengukuran IR di Laboratorium Instrumentasi Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, pengukuran KG di Laboratorium Instrumentasi Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang, pengukuran KG–SM di Laboratorium Kimia di Jurusan Kimia Universitas Gajah Mada Yogyakarta, dan analisa menggunakan spektrometer NMR dilakukan di Universitas Okayama, Jepang.

3.2. Alat Dan Bahan Penelitian

3.2.1. Alat Penelitian

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 $^1\text{H-NMR}$ Varian 400.

3.2.2. Bahan Penelitian

Bahan–bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain tongkol jagung, larutan asam sulfat (H_2SO_4) SMART LAB 10%, Natrium Klorida (NaCl) MERCK, kloroform MERCK, furfural standar MERCK, aseton *pro analysis* MERCK, aquades, n–heksana, dan etil asetat, Natrium Hidroksida (NaOH) MERCK, serta larutan asam klorida (HCl) MERCK.

3.3. Tahapan Penelitian

Adapun tahapan penelitian yang akan dilakukan antara lain :

1. Isolasi furfural
2. Karakterisasi furfural hasil hidrolisis
3. Reaksi kondensasi furfural dan aseton pada berbagai variasi waktu reaksi

4. Karakterisasi produk hasil reaksi kondensasi menggunakan Spektrofotometer UV, FT-IR, dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$.
5. Analisa hasil.

3.4. Metode Kerja

3.4.1. Isolasi furfural

Isolasi furfural dari tongkol jagung diawali dengan membersihkan dan mengeringkan tongkol jagung. Setelah kering, tongkol jagung di giling hingga halus. Selanjutnya dilakukan hidrolisis terkatalisis asam menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) untuk mengisolasi furfural dari tongkol jagung. Sebanyak 100 gram serbuk tongkol jagung dimasukkan ke dalam labu alas bulat, lalu ditambahkan dengan 125 gram NaCl dan 500 mL larutan H_2SO_4 10%, kemudian diaduk hingga homogen dalam labu alas bulat. Campuran homogen yang telah didapat, dipanaskan pada suhu 120°C selama 5 jam. Setelah dilakukan pemanasan selama 5 jam, akan didapat campuran uap air dan furfural yang akan menetes melalui corong ke dalam labu destilasi yang berisi kloroform. Furfural akan larut ke dalam kloroform dan pemisahan furfural yang terlarut dalam air dilakukan dengan ekstraksi menggunakan corong pisah. Furfural dipisahkan dari pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator vacuum*.

3.4.2. Karakterisasi furfural hasil hidrolisis menggunakan kromatografi gas

Identifikasi furfural hasil hidrolisis menggunakan kromatografi gas dilakukan dengan mengambil masing-masing sampel produk hasil reaksi kondensasi aldol dengan variasi waktu reaksi pada kondensasi aldol, kemudian diinjeksikan menggunakan *syringe* pada instrumen GC HP 5890 dengan kondisi operasional sebagai berikut:

Jenis kolom	: HP 608
Jenis detektor	: FID
Panjang kolom	: 30 meter
Temperatur kolom	: 65°C - 200°C ($5^\circ\text{C}/\text{menit}$)

3.4.3. Karakterisasi furfural hasil hidrolisis menggunakan Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa

Identifikasi furfural hasil hidrolisis menggunakan kromatografi gas–spektroskopi massa dilakukan dengan mengambil masing–masing sampel produk hasil reaksi kondensasi aldol dengan variasi waktu reaksi pada kondensasi aldol, kemudian diinjeksikan dengan menggunakan *syringe* pada instrumen KG–SM–QP2010S SHIMADZU dengan kondisi sebagai berikut :

Jenis kolom	: Restek Rtx–5 MS
Fasa diam	: 5% difenil / 95% dimetil polisiloksan
Panjang kolom	: 30 meter
Tekanan gas	: 12 kPa
Kecepatan aliran gas	: 84,2 mL/menit
Split ratio	: 158,4
Gas pembawa	: He
Jenis Pengion	: EI 70 eV

Data yang dihasilkan dari instrumen KG–SM ini berupa *Total Ion Chromatogram (TIC)* yang terdiri dari kromatogram dan spektrum massa. Kromatogram yang diperoleh digunakan untuk menentukan jenis dan struktur produk kondensasi aldol.

3.4.4. 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 dengan variasi waktu selama 4 jam, 8 jam, dan 16 jam. Larutan hasil reaksi dinetralkan dengan asam klorida 10% dan dibiarkan sampai terbentuk endapan. Padatan yang dihasilkan kemudian dipisahkan dari larutannya dan dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa NaCl. Jika padatan tidak terbentuk, dilakukan ekstraksi cair–cair menggunakan kloroform sebanyak 2x10 mL.

Lapisan organik yang didapatkan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan sisa pelarutnya dipekatkan dengan *rotary evaporator vacuum*. Produk yang dihasilkan masing-masing dilakukan uji fisik, selanjutnya dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-VIS, FT-IR, dan $^1\text{H-NMR}$

3.4.5. Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV-VIS

Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV VIS diawali dengan pengenceran sampel dengan massa tertentu pada pelarut metanol. Selanjutnya dilakukan pengukuran *baseline* dengan menuang pelarut ke dalam kuvet serta mengatur panjang gelombang yang sesuai dengan pelarut metanol. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi dan panjang gelombang sampel dengan mengganti salah satu kuvet dengan larutan sampel. Setiap pengukuran absorbansi dan panjang gelombang sampel, sebelumnya harus dilakukan pengukuran *baseline* dahulu pada *range* panjang gelombang 200–600 nm. Pengukuran sampel dilakukan hingga memperoleh pola nilai absorbansi yang tidak berbeda nyata sehingga dapat mempermudah dalam melakukan analisis.

3.4.6. Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer FT-IR

Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer IR dimulai dengan menghaluskan serbuk hasil reaksi dan memasukkannya ke dalam *sample holder*. Selanjutnya sampel dipress agar terbentuk lapisan tipis sampel. Kemudian lapisan tipis sampel ini diletakkan pada pemegang *sample holder* beserta *sample holder*-nya untuk disinari dengan sinar infra merah hingga didapat *printout* spectrum infra merah dari sampel. Hasil spektrofotometri IR ini kemudian dibandingkan dengan data IR silika dari literatur. Keterangan alat dari spektrofotometer FT-IR yang digunakan adalah:

Tipe alat	: Shimadzu 8400S
Interferometer	: Tipe Michelson
Sistem optik	: Sinar tunggal
Sumber Inframerah	: Keramik globular

S/N : 20000:1
Medium sampel : Pellet KBr

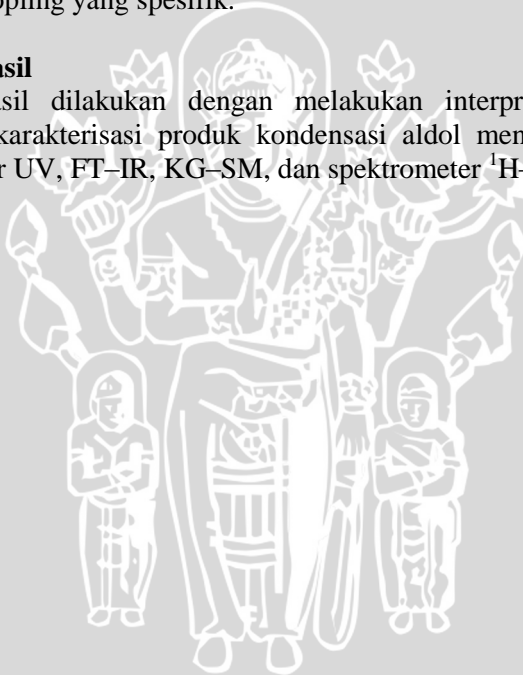
Data yang dihasilkan berupa spektrum yang kemudian digunakan untuk memprediksi gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa.

3.4.7. Karakterisasi menggunakan spektrometer $^1\text{H-NMR}$

Identifikasi produk kondensasi aldol menggunakan NMR dilakukan untuk menentukan struktur produk kondensasi. Sejumlah sampel dilarutkan dalam CDCl_3 dan diukur pada $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz. Data yang didapatkan berupa puncak-puncak dengan *splitting* singlet, dublet, triplet, quartet, dan multiplet pada pergeseran kimia tertentu dan konstanta kopling yang spesifik.

3.4.8. Analisa hasil

Analisa hasil dilakukan dengan melakukan interpretasi dan elusidasi hasil karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV, FT-IR, KG-SM, dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$.

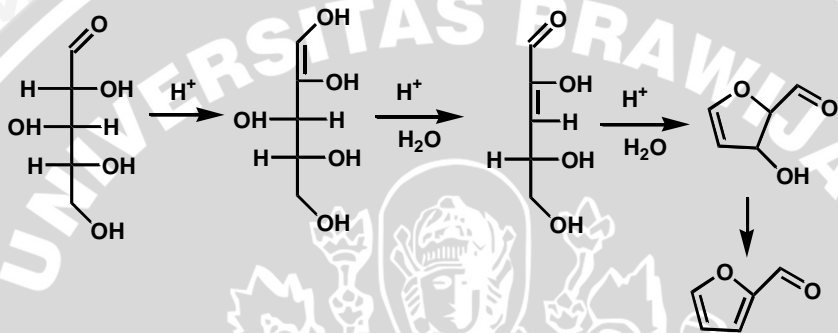


BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Isolasi dan Karakterisasi Furfural dari Tongkol Jagung

4.1.1. Isolasi furfural dari tongkol jagung

Furfural diisolasi melalui proses hidrolisis pentosan dari tongkol jagung. Reaksi yang terjadi pada proses ini adalah sebagai berikut [11] :



Pada reaksi ini, pentosan yang terkandung dalam tongkol jagung mengalami hidrolisis oleh asam sulfat kemudian terjadi dehidrasi dan siklisasi sehingga membentuk furfural. Furfural yang terbentuk dari hidrolisis akan menguap dan menetes bersama dengan air pada suhu 106–110 °C atau setelah mendidih selama 2–2,5 jam. Tetesan air dan furfural ini akan tertampung pada kloroform yang ada dalam corong pisah di mana furfural larut dalam kloroform (lapisan organik). Proses ini dilakukan secara terus menerus selama 4–5 jam hingga diperoleh dua lapisan fasa air dan fasa organik campuran antara furfural dan kloroform. Pemisahan air dan furfural dalam kloroform dilakukan menggunakan ekstraksi cair–cair. Langkah selanjutnya dilakukan penambahan Na₂SO₄ anhidrat untuk mengikat kadar air yang masih tersisa dalam fase organik. Selanjutnya dilakukan destilasi untuk memisahkan furfural dari kloroform. Rendemen furfural yang didapatkan adalah 6,67 % (**Lampiran B.2**).

Furfural hasil isolasi diuji secara kualitatif dengan pengamatan warna, bentuk, dan bau, serta pengukuran densitas. Hasil pengamatan ditunjukkan pada **Tabel 4.1**.

Tabel 4.1. Parameter kualitatif furfural hasil hidrolisis

Parameter Kualitatif	Furfural Hasil Hidrolisis	Furfural Standar	Furfural Teoritis^{*)}
Warna	Coklat kehitaman	Coklat kehitaman	Kuning muda agak kecoklatan
Bentuk	cairan pekat	cairan pekat	cairan pekat
Bau	manis	manis	almond
Densitas	1,13 g/mL	1,16 g/mL	1,16 g/mL

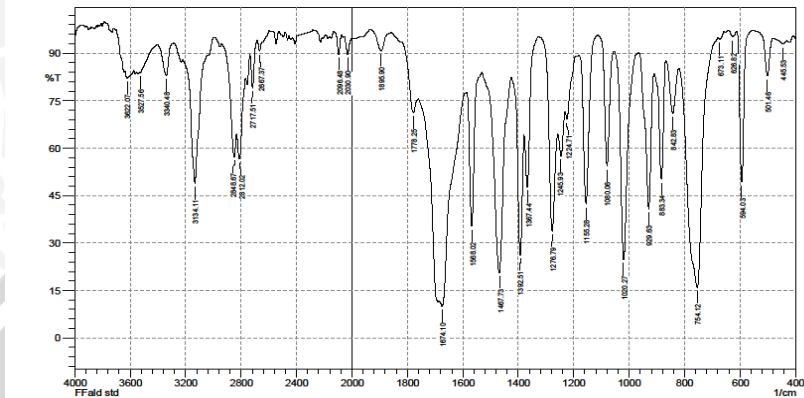
***) Secara teoritis dikutip dari NIST**

4.1.2. Karakterisasi furfural hasil hidrolisis dari tongkol jagung

Identifikasi senyawa furfural hasil hidrolisis dilakukan dengan analisis kualitatif menggunakan Kromatografi Lapis Tipis. **Furfural hasil hidrolisis (FH)** dan **furfural standar (FS)** ditotolkan pada plat KLT pada satu garis yang sejajar. Selanjutnya dielusi dengan eluen n-heksana:etil asetat dengan perbandingan 9:1 karena senyawa furfural cenderung non polar sehingga jumlah n-heksana yang cenderung non polar lebih banyak daripada etil asetat yang cenderung polar, sehingga senyawa furfural hasil hidrolisis dapat teradsorpsi dan menghasilkan noda jika disinari UV. Nilai Rf pada furfural hasil hidrolisis sebesar 0,187 sedangkan furfural standar sebesar 0,175. Berdasarkan hasil pengamatan, noda furfural hasil hidrolisis memiliki Rf yang hampir sama dengan furfural standar. Hasil ini menunjukkan bahwa senyawa yang diperoleh pada proses hidrolisis adalah senyawa furfural.

Identifikasi senyawa furfural melalui pengukuran panjang gelombang maksimum dilakukan dengan spektrofotometer UV-VIS menggunakan pelarut metanol. Panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) yang terukur adalah 276,5 nm untuk **FS**, sedangkan **FH** adalah 275 nm. Nilai λ_{\max} yang terukur mendekati nilai teoritis yaitu 276 nm [30].

Identifikasi senyawa furfural berdasarkan gugus fungsi dilakukan dengan karakterisasi menggunakan spektrofotometer IR. Berikut ini adalah spektra IR pada furfural standar (**Gambar 4.1**).



Gambar 4.1. Spektra IR Furfural Standar

Berdasarkan spektra IR di atas, dapat diinterpretasikan bahwa gugus fungsi pada senyawa furfural yang terdeteksi yaitu pada bilangan gelombang 2848,67–2812,02 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C–H aldehida dengan resonansi fermi doublet. Pada daerah bilangan gelombang 1674 cm^{-1} menunjukkan serapan aldehida α,β -tak jenuh. Pada daerah bilangan gelombang 754,12 cm^{-1} menunjukkan cincin- β yang terikat pada furan. Pada daerah bilangan gelombang 1276 cm^{-1} dan 1020,27 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetrik pada ikatan C–O–C aril alkil eter. Pada daerah bilangan gelombang 1467,73 cm^{-1} dan 1392,51 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk C–H aldehida.

Identifikasi senyawa furfural juga dilakukan menggunakan Kromatografi Gas (KG) dengan tipe kolom HP 608 untuk mengetahui persen kemurnian senyawa **FS** dan **FH**. Hasil karakterisasi menggunakan KG untuk **FH** ditunjukkan pada **Gambar 4.2.** dan analisisnya pada **Tabel 4.2.** Berdasarkan perhitungan dengan metode perbandingan dengan furfural standar, diperoleh kadar senyawa furfural hidrolisis sebesar 96% (**Lampiran B.5**).

Gambar 4.2. Kromatogram furfural hasil hidrolisis

Tabel 4.2. Interpretasi puncak pada kromatogram FS dan FH

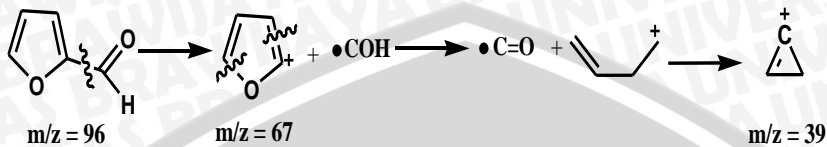
Nomor Puncak	FS (Furfural Standar)		FH (Furfural Hidrolisis)	
	Waktu Retensi (menit)	Senyawa	Waktu Retensi (menit)	Senyawa
1	4,10	Etanol	4,12	Etanol
2	10,459	Furfural	10,53	Furfural
3	17,05	Benzil Alkohol	17,06	Benzil Alkohol

Identifikasi senyawa furfural dapat dilakukan karakterisasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM). Pada karakterisasi KG-SM ini dihasilkan *Total Ionnic Chromatogram (TIC)* dan spektra massa untuk mendeteksi senyawa yang dianalisis. Kromatogram Furfural Standar dapat ditunjukkan pada gambar di bawah ini :

Gambar 4.3. *Total Ionic Chromatogram (TIC)* dan Spektra Massa Furfural Standar

Berdasarkan hasil TIC Furfural Standar di atas, diperoleh satu puncak pada waktu retensi 4,283 menit. Hasil ini menunjukkan bahwa hanya ada 1 senyawa yang terdeteksi dengan persen area sebesar 100% yang menunjukkan kadar senyawa yang dianalisis memiliki kemurnian yang tinggi.

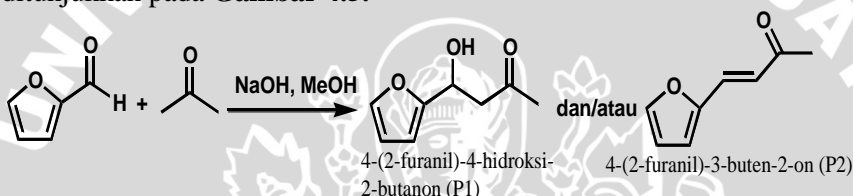
Berdasarkan Spektra Massa hasil analisis furfural standar menggunakan Spektrometer Massa, pola fragmentasi senyawa furfural ditunjukkan dengan *base peak* ($m/z = 96$) yang merupakan berat molekul dari senyawa furfural, yang pertama pemutusan H^+ dan C-H aldehida sehingga menunjukkan nilai $m/z = 95$. Diikuti dengan pemutusan C=O, yaitu puncak $m/z = 39$. Berikut ini merupakan pola fragmentasi furfural berdasarkan spektra massa :



Gambar 4.4. Pola fragmentasi furfural berdasarkan spektra massa

3.5. Reaksi Kondensasi antara Furfural dan Aseton pada berbagai waktu reaksi

Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:1 menggunakan katalis NaOH dan metanol dapat ditunjukkan pada **Gambar 4.5**.



Gambar 4.5. Reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton

Reaksi ini diawali dengan pencampuran NaOH dengan metanol dalam wadah yang diatur pada kondisi dingin, kemudian ditambahkan furfural dan aseton secara perlahan–lahan agar reaksi kondensasi terjadi secara merata dan signifikan. Pada tahap reaksi ini, terbentuk endapan berwarna kuning muda di fasa bagian bawah. Kemudian, ketika dilakukan reaksi dengan menggunakan stirer selama variasi waktu 4 jam, 8 jam, dan 16 jam pada suhu ruang, campuran perlahan berubah warna menjadi kuning kecoklatan. Ketika reaksi kondensasi sudah berjalan selama 4 jam, 8 jam, dan 16 jam, campuran terlihat terpisah menjadi dua fasa berwarna coklat. Selanjutnya dilakukan reaksi penetralan dengan penambahan HCl 10% perlahan–lahan hingga pH menjadi 7. Selanjutnya, pemisahan dilakukan dengan metode dekantasi dan penyaringan untuk memisahkan fasa air dan organik. Endapan yang dihasilkan berbentuk gel berwarna coklat dengan massa untuk waktu reaksi 4 jam, 8 jam, dan 16 jam berturut–turut 1,31 gram (54,58%); 1,39 gram (57,91%); 2,04 gram (85%).

Hasil ini menunjukkan bahwa semakin bertambah waktu reaksi kondensasi, jumlah rendemen produk semakin meningkat. Parameter kualitatif dari produk kondensasi aldol antara **furfural standar (FS)** dan **furfural hasil hidrolisis (FH)** dengan aseton ditunjukkan pada **Tabel 4.3**.

Tabel 4.3. Parameter kualitatif produk reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton

Kode Sampel*	Waktu reaksi (jam)	Massa	% hasil (b/b)	Bentuk	Warna	Bau
A1	4	1,31 g	54,58	gel	Coklat tua	Manis
A2	8	1,39 g	57,91	gel	Coklat tua	Manis
A3	16	2,04 g	85	gel	Coklat tua	Manis

*) Kode A1: waktu reaksi 4 jam; A2: waktu reaksi 8 jam; A3: waktu reaksi 16 jam

Produk reaksi kondensasi aldol pada variasi waktu reaksi dilakukan karakterisasi dengan menggunakan Kromatografi Lapis Tipis. Pelarut yang digunakan yaitu n-heksana dan etil asetat dengan perbandingan 8:2 dan 7:3. Hasil pengamatan pada karakterisasi produk menggunakan Kromatografi Lapis Tipis menunjukkan bahwa terdapat perubahan noda dari furfural sebagai *starting material* dan produk reaksi kondensasi aldol pada variasi waktu reaksi. Nilai Rf untuk produk senyawa reaksi kondensasi aldol pada variasi waktu reaksi dapat ditunjukkan pada **Tabel 4.4**.

Tabel 4.4. Nilai Rf produk kondensasi dengan variasi waktu reaksi

Kode Sampel *)	Data Nilai Rf	
	7:3	8:2
A1	0,7	0,5
A2	0,7	0,5
A3	0,7	0,5

A1'	0,84	0,575
A2'	0,8	0,5
A3'	0,8	0,5

*) 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

Berdasarkan tabel di atas, dapat dianalisis bahwa reaksi kondensasi aldol antara FS dan aseton dihasilkan 1 jenis produk yang sama pada waktu reaksi 4 jam, 8 jam, dan 16 jam. Sedangkan pada reaksi kondensasi aldol antara furfural hidrolisis dan aseton dihasilkan produk yang berbeda pada waktu reaksi 4 jam dan produk yang sama pada waktu reaksi 8 dan 16 jam. Hasil ini menunjukkan bahwa senyawa produk reaksi kondensasi aldol pada waktu reaksi 4 jam bersifat lebih polar dibandingkan dengan produk reaksi kondensasi aldol pada waktu reaksi 8 dan 16 jam.

3.6. Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV-Vis

Untuk mengidentifikasi senyawa produk hasil reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton melalui panjang gelombang maksimum, dapat dilakukan karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Data panjang gelombang maksimum dan absorbansi dapat ditunjukkan pada **Tabel 4.5**.

Tabel 4.5. Data panjang gelombang maksimum produk kondensasi aldol

Kode	Data Hasil UV
------	---------------

Sampel *)	λ max	A	C (mg/mL)	$\epsilon^{(*)}$
A1	326	1,30	6,43	16,24
A2	328	1,33	6,59	16,20
A3	325	1,37	6,39	16,24
A1'	369	1,33	3,11	32,48
A2'	330	1,41	3,43	32,72
A3'	328,5	1,23	3,94	24,5

*) 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

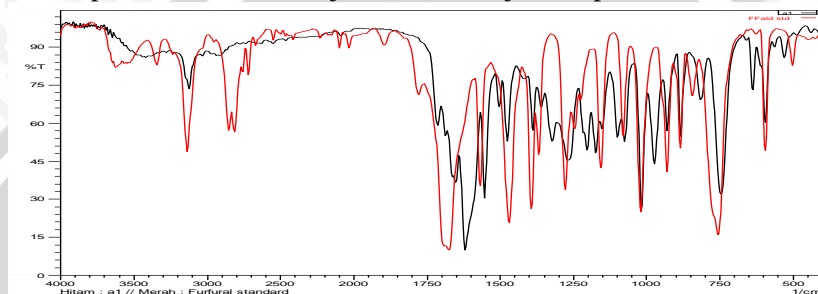
(*) : dihitung berdasarkan pengenceran sampel secara bertingkat

Berdasarkan data hasil karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer UV-VIS di atas, dapat dianalisis bahwa nilai panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) A1, A2, dan A3 cenderung sama dan berbeda dengan nilai λ_{\max} untuk furfural standar (276,5 nm). Sedangkan untuk nilai λ_{\max} A1', A2', dan A3' cenderung sama dan berbeda dengan λ_{\max} untuk furfural hidrolisis (275 nm).

Berdasarkan nilai panjang gelombang maksimum yang terukur dapat dianalisis bahwa transisi yang terjadi dari n ke π^* dengan jenis kromofor yang menyerap sinar UV adalah gugus C=O yang memiliki pasangan elektron bebas terkonjugasi. Selain itu, terjadi transisi π ke π^* dengan jenis kromofor yang menyerap sinar UV adalah senyawa yang memiliki orbital molekul π yaitu C=C. Panjang gelombang maksimum produk kondensasi aldol ini memiliki rentang antara 325–369 nm yang lebih panjang bila dibandingkan dengan panjang gelombang furfural sebagai *starting material*. Hasil ini dapat dianalisis bahwa produk kondensasi aldol mengalami perpanjangan rantai karbon dan ikatan rangkap terkonjugasi serta penambahan gugus kromofor pada struktur senyawanya.

3.7. Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer FT-IR

Untuk mengidentifikasi produk hasil reaksi kondensasi aldol berdasarkan gugus fungsi dapat dilakukan dengan karakterisasi menggunakan spektrofometer FT-IR. Spektra IR antara furfural standar dan produk reaksi kondensasi aldol antara furfural standar dan aseton pada waktu reaksi 4 jam (A1) ditunjukkan pada **Gambar 4.6**.



Gambar 4.6. Spektra IR antara FS (merah) dan A1 (hitam)

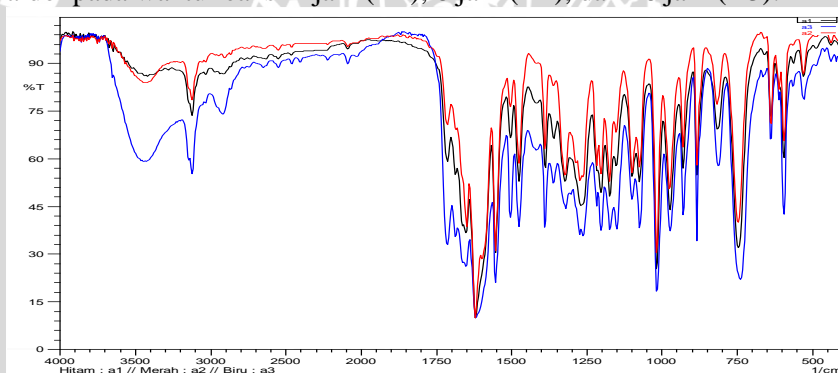
Secara kualitatif dapat disebutkan bahwa terjadi pembentukan produk reaksi yang ditandai dengan gugus fungsi yang sudah berbeda dengan furfural standar sebagai *starting material*. Analisis spektra IR antara FS dan A1 dapat ditunjukkan pada **Tabel 4.6**.

Tabel 4.6. Perbandingan data IR antara furfural dan sampel A1

Puncak	Furfural	Sampel A1
1	—	Gugus OH ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) intensitas kecil
2	$=\text{C}-\text{H stretch}$ ($3134,11 \text{ cm}^{-1}$)	Gugus $=\text{C}-\text{H}$ (3090 cm^{-1}) intensitas kecil
3	<i>Fermi doublet</i> C-H aldehida ($2848,67$ dan $2812,02 \text{ cm}^{-1}$)	—
4	C=O (aldehida) <i>stretch</i> terkonjugasi ($1674,10 \text{ cm}^{-1}$)	Gugus $\alpha-\beta$ keton tak jenuh (C=O ulur) pada $1710-1665 \text{ cm}^{-1}$

5	Vibrasi ulur C=C (1568,52 dan 1467,73)	Gugus C–C ulur pada cincin (1500 –1400 cm^{-1}) intensitas sedang
6	Vibrasi tekuk C–H aldehida (1392,51 cm^{-1})	Vibrasi tekuk C–H (1361,65 cm^{-1})
7	Vibrasi ulur C–O–C eter siklis (1276,79 cm^{-1})	Gugus C–O–C eter pada 1150–1085 cm^{-1} dengan intensitas besar
8	Vibrasi tekuk =C–H (754,12 cm^{-1})	Gugus eter aromatik pada (800–750 cm^{-1}) dengan intensitas besar

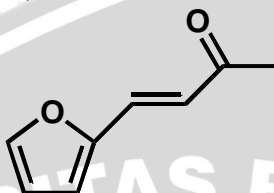
Berikut ini adalah spektra IR antara produk reaksi kondensasi aldol pada waktu reaksi 4 jam (A1), 8 jam (A2), dan 16 jam (A3):



Gambar 4.7. Spektra IR antara A1, A2, A3

Berdasarkan spektra IR di atas interpretasi gugus fungsi di atas dapat dianalisis bahwa produk reaksi kondensasi aldol antara furfural standar dan aseton memiliki kecenderungan gugus fungsi yang hampir sama namun dengan intensitas yang berbeda. Pada waktu reaksi 16 jam, gugus –OH memiliki intensitas yang cukup besar, hal ini dapat dianalisis bahwa –OH yang terbaca pada spektra IR merupakan –OH dari senyawa metanol yang didukung oleh serapan –OH primer pada

bilangan gelombang 1000–1060 cm^{-1} (nomor 6) . Berdasarkan spektra IR di atas, dapat dianalisis bahwa produk yang terbentuk adalah produk P2 (**Gambar 4.8**).

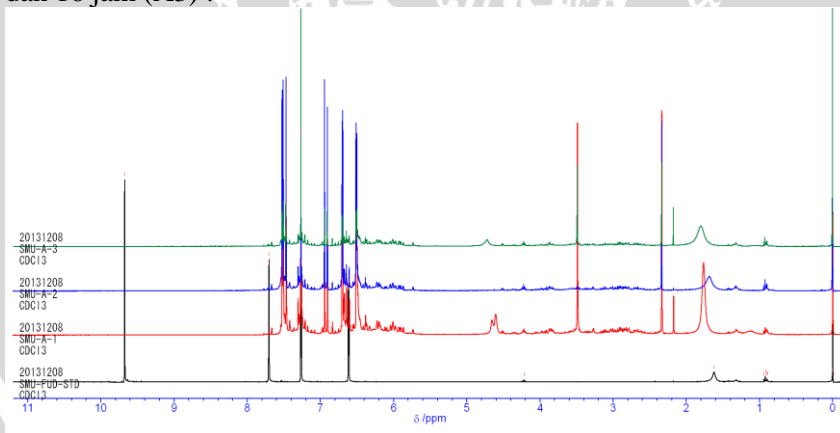


4-(2-furanil)-3-buten-2-on (P2)

Gambar 4.8. Perkiraan produk hasil kondensasi furfural dan aseton

3.8. Karakterisasi produk kondensasi aldol menggunakan spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$

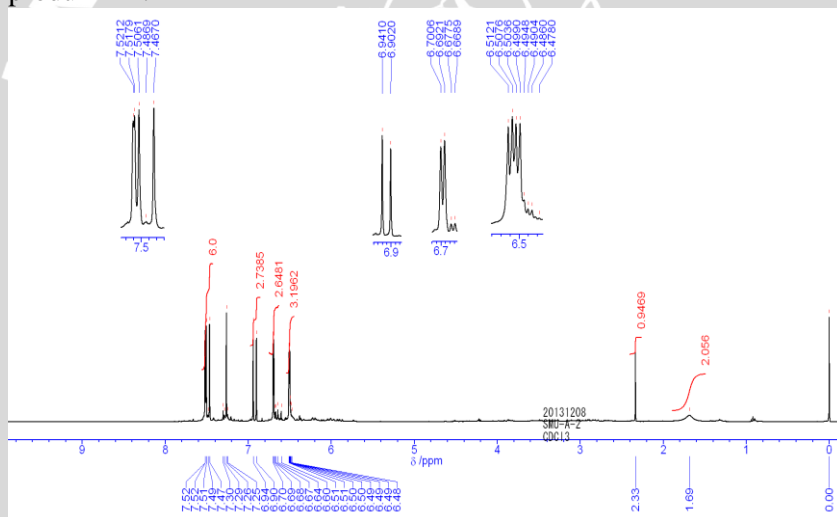
Untuk mengidentifikasi produk hasil reaksi kondensasi aldol berdasarkan resonansi magnet inti pada proton H, dapat dilakukan dengan karakterisasi menggunakan spektrofotometer NMR. Berikut ini merupakan gambar spektra NMR furfural dibandingkan dengan produk hasil kondensasi pada waktu reaksi 4 jam (A1), 8 jam (A2), dan 16 jam (A3) :



Gambar 4.9. Peak NMR produk A1(merah), A2 (biru), A3 (hijau) dan FS (hitam)

Berdasarkan **Gambar 4.9.** di atas, dapat ditunjukkan bahwa spektrum yang berwarna hitam merupakan FS yang merupakan *starting material* pada reaksi kondensasi aldol. Spektrum yang berwarna merah merupakan Sampel A1 pada waktu reaksi 4 jam. Spektrum yang berwarna biru merupakan sampel A2 pada waktu reaksi 8 jam. Spektrum yang berwarna hijau merupakan A3 pada waktu reaksi 16 jam. Berdasarkan kurva di atas, dapat dianalisis secara kualitatif bahwa terjadi reaksi pembentukan produk yang ditandai dengan perubahan spektrum yang berbeda dengan *starting material*.

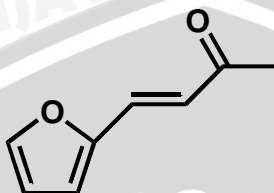
Analisis lebih lanjut dilakukan interpretasi untuk masing-masing puncak pada produk A1, A2, dan A3. Oleh karena semua produk yang dihasilkan mengacu pada 1 produk, sehingga yang ditampilkan adalah produk A2 pada **Gambar 4.10.** Berikut ini merupakan *peak* NMR produk A2 :



Gambar 4.10. *Peak* NMR Produk A2

Pergeseran kimia tersebut dipengaruhi oleh lingkungan yang berada di sekitar proton H. Proton H yang di sekitarnya terdapat atom yang memiliki elektronegativitas besar, maka akan mengalami pergeseran kimia ke arah kiri. Interpretasi pergeseran kimia pada **Gambar 4.10.** dapat ditunjukkan pada **Tabel 4.8** berikut serta

perkiraan produk hasil kondensasi aldol dapat ditunjukkan pada **Gambar 4.12**.



4-(2-furanyl)-3-buten-2-on (P2)

Gambar 4.11. Perkiraan produk hasil kondensasi furfural dan aseton

Tabel 4.7. Interpretasi *peak* produk A2

Peak	Pergeseran Kimia	Integral Value	Jenis <i>Splitting</i>	Konstanta Kopling	Keterangan
1	1,69	2	Singlet	–	
2	2,33	1	Singlet	–	–CH ₃ pada ujung P2 (1)
3	6,5	3	Double Doblet	1,84 MHz dan 3,44 MHz	CH=CH alkena pada P2 (2 dan 3)
4	6,6–6,7	3	Doblet	3,4 MHz	CH=CH alkena pada cincin furan
5	6,9	3	Doblet	15,6	CH=CH (4) alkena pada cincin furan
6	6,48 – 6,7	3	Multiplet	–	CH=CH (5) alkena pada P2
7	7,5	6	Triplet	–	CH=CH alkena pada cincin furan (6)

Berdasarkan karakterisasi produk kondensasi aldol pada berbagai waktu reaksi menggunakan spektrofotometer UV-VIS, FT-IR, dan NMR dapat dianalisis bahwa produk senyawa yang dihasilkan yaitu produk P2. 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.

BAB V **KESIMPULAN DAN SARAN**

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan 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). Hal ini 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).

5.2. Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pemurnian senyawa furfural hasil hidrolisis menggunakan kromatografi kolom. Selain itu, perlu dilakukan pemurnian dan karakterisasi produk hasil kondensasi aldol sehingga diperoleh persen rendemen.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

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, 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, 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, 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, 1–10.
- [6] Monroe, Leah, 2003, **Aldol Condensation :Synthesis of Dibenzalacetone**, Organic Chemistry Lab II.
- [7] Kirk, R. E. And Othmer, D., 1978, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 10, 237–250, The Interscience Encyclopedia Inc., New York.
- [8] Groggins, Bill, 1958, **Unit Processes in Organic Synthesis**, 5th Edition, New York, Mc. Graw Hill.
- [9] Resasco, D. E., Sitthisa, S., Jimmy, F., Prasomsri, T., dan Ruiz, M. P., 2011, **Furfurals as chemical platform for biofuels production**, *Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels*, 37, 661–695.
- [10] Sitthisa, S., Wie An, Resasco, D. E., 2011, **Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts**, *Journal of Catalysis*, 284, 90–101.
- [11] Sashikala, M., and Ong, H. K., 2007, **Synthesis and Identification of furfural from rice straw**, *Journal of Tropical Agriculture*, 35, 165–172.
- [12] Chheda, J. N., Huber, G. W. dan Dumesic, 2007, **Production of Fuels from Biomass**, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7164–7183

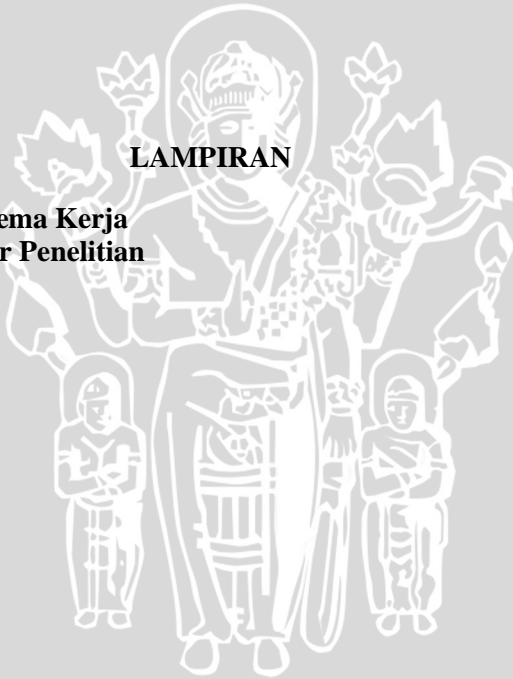
- [13] Rahman, Motiur A. F. M., Ali, R., Jahng, Y., 2012, **A Facile Solvent Free Claisen–Schmidt Reaction: Synthesis of bis–(Substituted–benzylidene) cycloalkanones and bis–(Substituted–alkylidene) cycloalkanone**, *Journal Molecules*, 17, 571–583.
- [14] Hoffman, Robert V., 2004, **Organic Chemistry an Intermediate Text**, 2nd Edition, John Wiley and Sons, United States.
- [15] Wade, L. G., 2006, **Organic Chemistry**, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River.
- [16] Bassler. 1986, **Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik**, edisi keempat, Erlangga, Jakarta.
- [17] Namies´nik, J. 2001, **Green analytical chemistry–Some remarks**, *Journal of Separation Science*, 24, 151–153.
- [18] Hwang, B. S., Wang, J. T., 2003, **A simplified method for the quantification of total cholesterol in lipids using gas chromatography**, *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 169–178.
- [19] Pavia, D. L., Lampman, G. M., 2001, **Introduction to Spectroscopy A Guide for Students of Organic Chemistry**, 3rd Edition, Thompson, USA.
- [20] Hidajati, N., 2006, **Pengolahan Tongkol Jagung sebagai Bahan Pembuatan Furfural**, *Jurnal Ilmu Dasar*, 8, 48–53.
- [21] Fessenden R. J., dan Fessenden J. S., 1986, **Kimia Organik Jilid 2 Edisi Ketiga**, Jakarta, Erlangga.
- [22] Conard, C., dan Dolliver, M., 1943, **Dibenzalacetone (3–Pentanone,1,5–diphenyl–)**, *Organic Syntheses*, 2, 167 .

- [23] West, R. N., Liu, Zhen Y., Peter, M., Gartner, C. A., Dumesic, J. A. 2008, **Carbon–carbon bond formation for biomass–derived furfurals and ketons by aldol condensation in a biphasic system**, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 296.
- [24] Hart, H. L. E., Craine. D. J. Hart, 2003, **Organic Chemistry**. 11th Edition, Houghton Mifflin Company, Boston, USA.
- [25] Barrett C. J., J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, 2006, **Single-reactor process for sequential aldol–condensation and hydrogenation of biomass–derived compounds in water**, *Applied Catalysis*, 66, 111–118.
- [26] Sikernas, 2011, **Aseton : Acetone**, Badan POM RI Bidang Informasi Keracunan, Pusat Informasi Obat dan Makanan.
- [27] Handayani, S., Sabirin, M., Chairil, A., Sri, A., 2012, **Reaction Efficiency of Crossed–Aldol Condensation between Acetone and Benzaldehyde over ZrO₂ and ZrO₂–Montmorillonite Catalyst**, *Journal of Applied Sciences Research*, 8, 2457–2464.
- [28] Othmer, K., 1980, **Encyclopedia of Chemical Technology: Flourine Compounds, Organic to Gold Compound**, 11th Edition, John Wiley and Sons, New York.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

LAMPIRAN

Lampiran A. Skema Kerja A.1 Diagram Alir Penelitian



Lampiran A.2 Diagram Alir Percobaan

Lampiran A.2.1 Persiapan Bahan Sampel

- Dibersihkan hingga tidak ada kotoran yang menempel
- Dikeringkan hingga benar-benar kering
- Digiling hingga halus

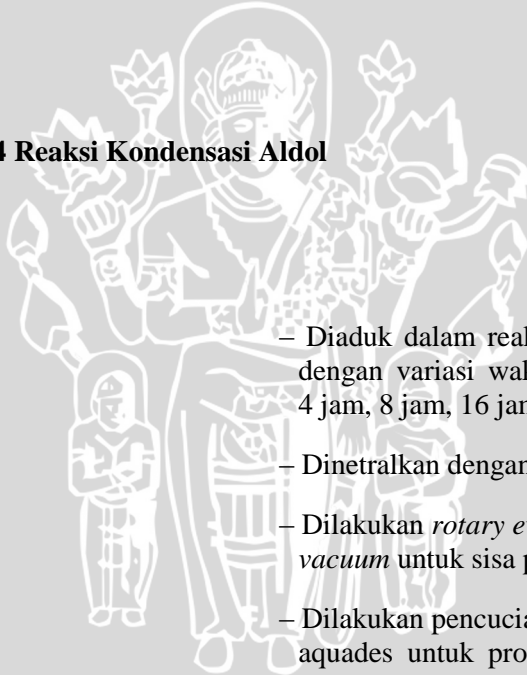
Lampiran A.2.2 Preparasi H₂SO₄ 10% dari H₂SO₄ 98%

- Dimasukkan 50 mL dalam labu labu ukur 500 mL yang sebelumnya sudah ditambahkan aquades 50 mL
- Ditambah aquades hingga tanda batas
- Dihomogenkan dengan cara dikocok

Lampiran A.2.3 Isolasi Furfural dengan Metode Hidrolisis

- Ditimbang 100 gram tongkol jagung
- Ditambah dengan 500 mL H₂SO₄ 10%
- Ditambah 125 gram NaCl
- Diaduk menggunakan pengaduk *mechanic stirrer* hingga homogen
- Dipanaskan pada suhu 120 °C selama 5 jam dan terbentuk dua fasa (fasa organik yaitu kloroform dan furfural)
- Dilakukan evaporasi menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 60 °C–70 °C

Lampiran A.2.4 Reaksi Kondensasi Aldol



- Diaduk dalam reaktor gelas dengan variasi waktu reaksi 4 jam, 8 jam, 16 jam
- Dinetralkan dengan HCl
- Dilakukan *rotary evaporator vacuum* untuk sisa pelarut
- Dilakukan pencucian dengan aquades untuk produk yang terbentuk agar sisa NaCl hilang

Lampiran A.2.5 Karakterisasi menggunakan spektrometer FT-IR

- Dihaluskan dan dimasukkan dalam *sample holder*
- Dilakukan pengepresan agar terbentuk lapisan tipis dari sampel
- Dilakukan penyinaran dengan infra merah hingga didapatkan spektrum infra merah dari sampel
- Dibandingkan hasil dengan data IR dari literatur

Lampiran A.2.6 Karakterisasi komponen penyusun produk hasil reaksi aldol dengan menggunakan KG-MS

- Diinjeksikan menggunakan *syringe* pada KG-SM
- Diperoleh data kromatogram

Lampiran B. Perhitungan

Lampiran B.1 Perhitungan H₂SO₄ 5M dari H₂SO₄ 98%

Asam sulfat 98% menjadi asam sulfat 10% dalam 500 ml

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

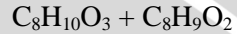
$$V_1 \times 98\% = 500 \text{ ml} \times 10\%$$

$$V_1 = \frac{500 \text{ ml} \times 10\%}{98\%}$$

$$V_1 = \frac{5000 \text{ ml}}{98}$$

$$V_1 = 51,02 \text{ ml}$$

Lampiran B.2 Perhitungan Reaktan



Perbandingan mol furfural dan aseton 0,025 mol : 0,025 mol

- Furfural

Kebutuhan reaksi 0,1 mol

Massa furfural = mol furfural x BM furfural

$$= 0,025 \text{ mol} \times 96 \text{ gram/mol}$$

$$= 2,4 \text{ gram}$$

- Massa furfural hasil isolasi =

$$\frac{100\%}{\% \text{ furfural pada analisis GC-MS}} \times \text{massa furfural}$$

$$= \frac{100\%}{96\%} \times 0,96 \text{ gram}$$

$$= 1 \text{ gram}$$

$$\text{Volume furfural yang dibutuhkan} = \frac{\text{massa Furfural}}{\text{massa jenis Furfural}}$$

$$= \frac{1 \text{ gram}}{1,1275 \text{ gram/ml}}$$

$$= 0,8869 \text{ ml}$$

- aseton

Kebutuhan reaksi 0,1 mol

Massa aseton = mol aseton x BM aseton

$$= 0,025 \text{ mol} \times 58,08 \text{ gram/mol}$$

$$= 1,452 \text{ gram}$$

$$\text{Volume furfural yang dibutuhkan} = \frac{\text{massa aseton}}{\text{massa jenis aseton}}$$

$$\frac{1,452 \text{ gram}}$$

$$\frac{0,79 \text{ gr/mL}}$$

$$= 1,83 \text{ ml}$$

- Berat furfural yang diperoleh dari hasil hidrolisis = 18 ml = 20,295 gram

$$\begin{aligned} \% \text{ Hasil} &= \frac{W \text{ furfural}}{W \text{ tongkol jagung}} \times 100\% \\ &= \frac{20,295 \text{ gram}}{300 \text{ gram}} \times 100 \\ &= 6,67\% \end{aligned}$$

- Massa jenis furfural hasil hidrolisis = $\frac{W \text{ furfural}}{V \text{ furfural}}$
 $= \frac{20,295 \text{ gram}}{18 \text{ ml}}$
 $= 1,1275 \text{ g/ml}$

Lampiran B.3 Tabulasi massa furfural dan produk hasil kondensasi

Kode Sampel	Massa Furfural Standar (gram)	Massa Produk FSA (gram)	Kode Sampel	Massa Furfural Hasil Hidrolisis (gram)	Massa Produk FSH (gram)
A1	2,4	1,31	A1'	1	0,75
A2	2,4	1,39	A2'	1	0,53
A3	2,4	2,04	A3'	1	0,47

Lampiran B.3.1 Perhitungan persen massa produk hasil kondensasi

Persen hasil (b/b) senyawa hasil kondensasi aldol furfural standar (FS) dan aseton pada waktu reaksi 4 jam (A1), 8 jam (A2), dan 16 jam (A3) adalah:

$$\text{Persen Massa A1} = \frac{1,31}{2,4} \times 100\% = 54,58\% \text{ (b/b)}$$

$$\text{Persen Massa A2} = \frac{1,39}{2,4} \times 100\% = 57,9\% \text{ (b/b)}$$

$$\text{Persen Massa A3} = \frac{2,04}{2,4} \times 100\% = 85\% \text{ (b/b)}$$

Persen hasil (b/b) senyawa hasil kondensasi aldol furfural hasil hidrolisis (FH) dan aseton pada waktu reaksi 4 jam (A1), 8 jam (A2), dan 16 jam (A3) adalah:

$$\text{Persen Massa A1}' = \frac{0,75}{1} \times 100\% = 75\% \text{ (b/b)}$$

$$\text{Persen Massa A2}' = \frac{0,53}{1} \times 100\% = 53\% \text{ (b/b)}$$

$$\text{Persen Massa A3}' = \frac{0,47}{1} \times 100\% = 47\% \text{ (b/b)}$$

Lampiran B.4. Perhitungan Analisa KG Furfural Standar

Sampel Furfural	= 5 μ L
Benzil Alkohol	= 5 μ L
Area furfural	= 1241599,63 uV*sec
Area benzil alkohol	= 2121621,29 uV*sec

$$\begin{aligned} \text{Rasio Area} &= \frac{\text{area furfural}}{\text{area benzil alkohol}} \\ &= \frac{1241599,63}{2121621,29} \\ &= 0,59 \end{aligned}$$

Rasio Volume Furfural Standar

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{Volume sampel } (\mu\text{L})}{\text{Volume pembanding } (\mu\text{L})} \\ &= \frac{5}{5} = 1 \mu\text{L} \end{aligned}$$

Rasio Area Furfural Standar

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{Area sampel}}{\text{Area pembanding}} \\ &= \frac{1241599,63}{2121621,29} \\ &= 0,59 \end{aligned}$$

Rasio Area/Berat Furfural Standar

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{Rasio Area Furfural Standar}}{\text{Rasio Volume Furfural Standar}} \\ &= \frac{0,59}{1} \\ &= 0,59 \end{aligned}$$

Lampiran B.5 Perhitungan Analisa KG Furfural Hasil Hidrolisis

$$\begin{aligned}\text{Sampel Furfural} &= 5 \mu\text{L} \\ \text{Benzil Alkohol} &= 5 \mu\text{L} \\ \text{Area furfural} &= 1224313,63 \text{ uV} \cdot \text{sec} \\ \text{Area benzil alkohol} &= 2153325,39 \text{ uV} \cdot \text{sec}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Rasio Area} &= \frac{\text{area furfural}}{\text{area benzil alkohol}} \\ &= \frac{1224313,63}{2153325,39} \\ &= 0,57\end{aligned}$$

Perbandingan sampel furfural / furfural standar

$$\begin{aligned}&= \frac{\text{Rasio Area}}{\text{Rata-rata rasio area standar}} \\ &= \frac{0,57}{0,59} \\ &= 0,96\end{aligned}$$

Jumlah furfural dalam sampel

Volume furfural dalam sampel

$$\begin{aligned}&= \text{perbandingan sampel} \times \text{vol pembandingan} \\ &= 0,96 \times 5 \\ &= 4,82 \mu\text{L}\end{aligned}$$

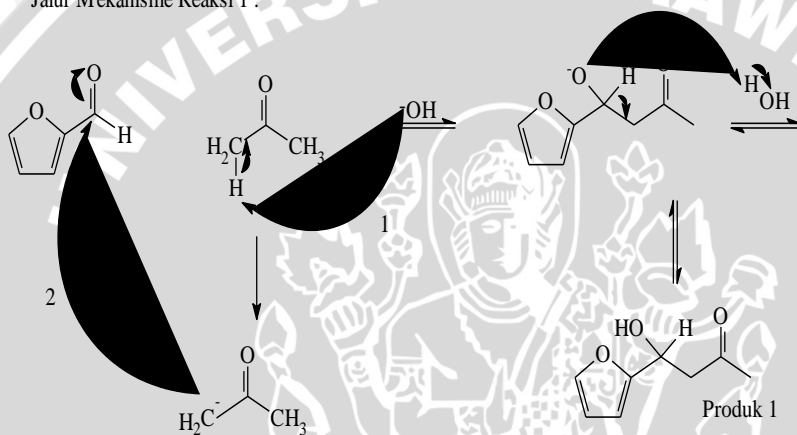
$$\% \text{kemurnian} = \frac{\text{vol furfural dlm sampel}}{\text{vol sampel}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned}&= \frac{4,82}{5} \times 100\% \\ &= 96,37 \%\end{aligned}$$

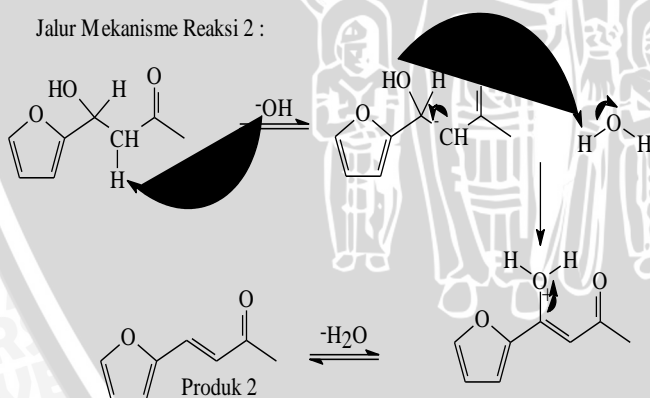
Perhitungan %rendemen furfural hasil hidrolisis ini didasarkan pada perbandingan antara area furfural standar yang dianalisis sebanyak dua kali untuk didapatkan rata-rata area furfural standar (STANDAR 1 dan STANDAR 2) dan furfural hasil hidrolisis (SPL Furfural), sehingga diperoleh %rendemen furfural hasil hidrolisis sebesar 96,37%

Lampiran C. Jalur Mekanisme Reaksi Kondensasi Aldol antara Furfural dan Aseton

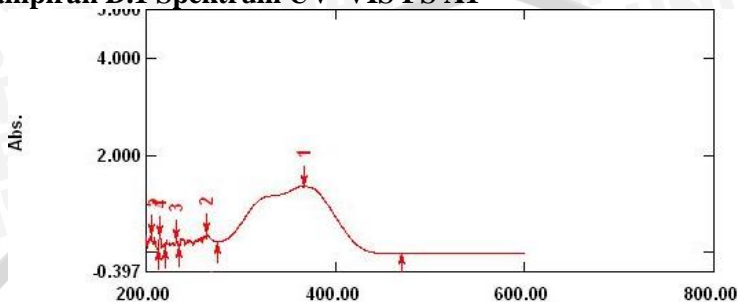
Jalur Mekanisme Reaksi 1 :



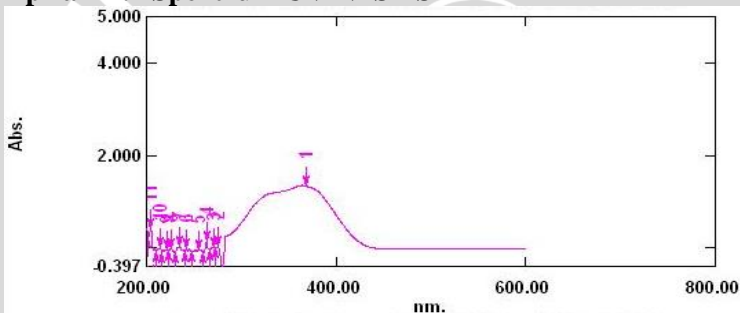
Jalur Mekanisme Reaksi 2 :



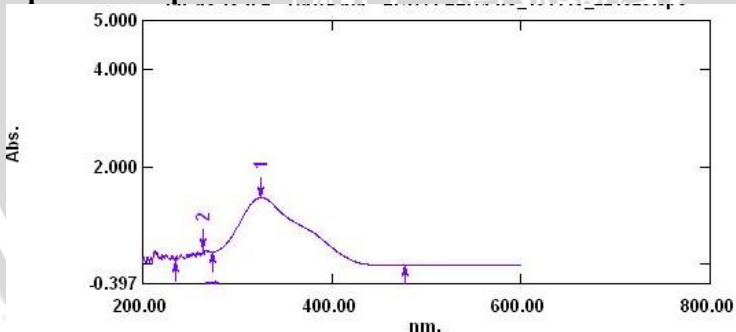
Lampiran D. Spektrum UV-VIS
Lampiran D.1 Spektrum UV-VIS FS A1



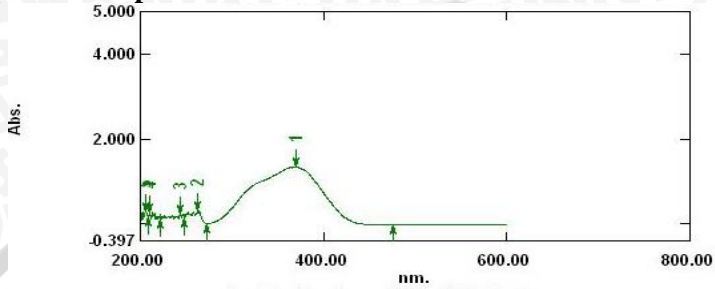
Lampiran D.2 Spektrum UV-VIS FS A2



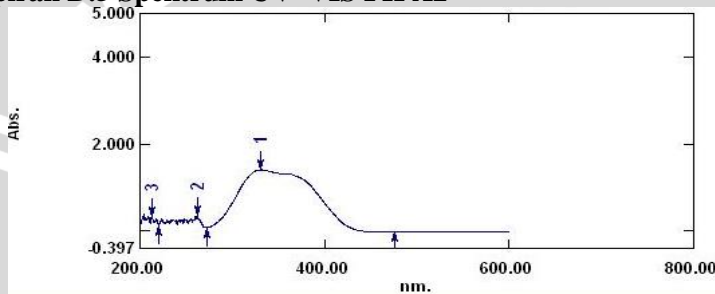
Lampiran D.3 Spektrum UV-VIS FS A3



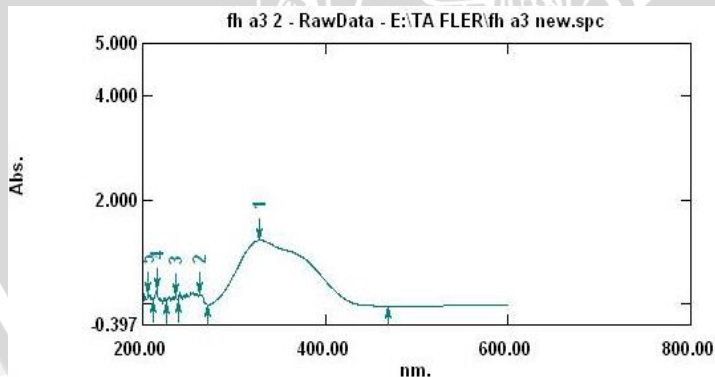
Lampiran D.4 Spektrum UV-VIS FH A1



Lampiran D.5 Spektrum UV-VIS FH A2

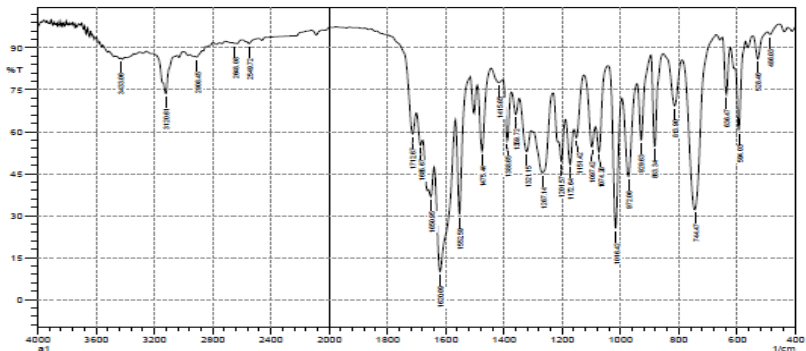


Lampiran D.6 Spektrum UV-VIS FH A3

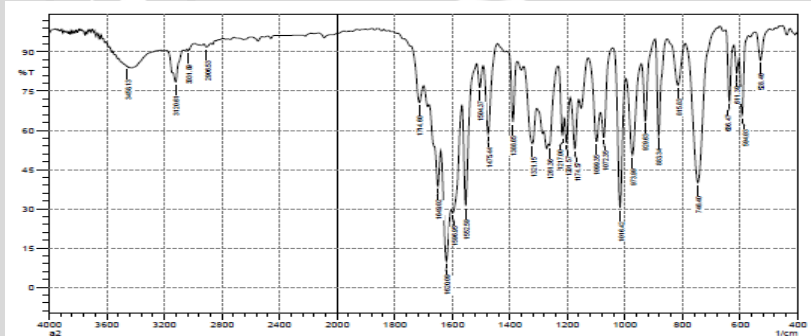


Lampiran E. Spektra IR

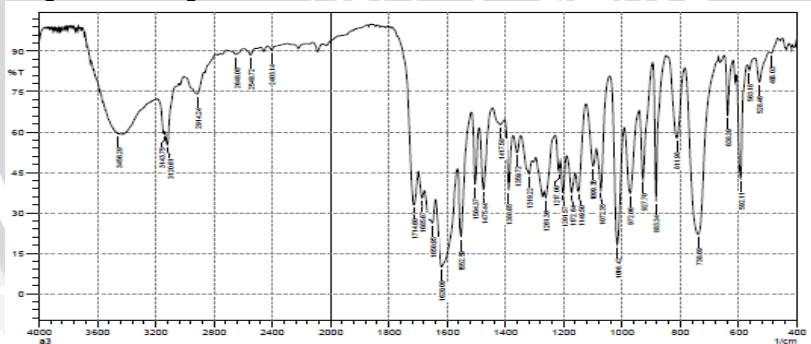
Lampiran E.1 Spektra IR A1



Lampiran E.2 Spektra IR A2

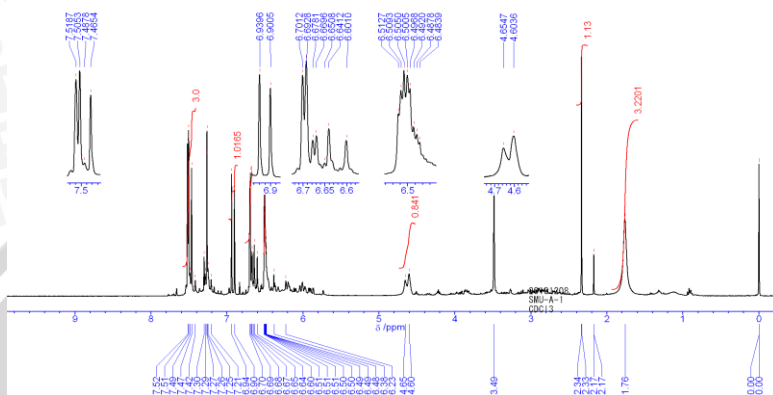


Lampiran E.3 Spektra IR A3



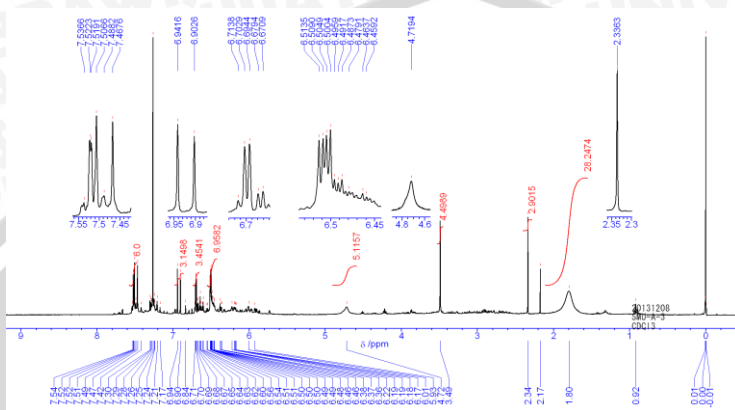
Lampiran F. Spektra NMR

Lampiran F.1 Spektra NMR A1



Peak	Pergeseran Kimia	Integral Value	Jenis Splitting	Coupling Constant	Keterangan
1	1,9	3	Singlet	—	C=OCH ₃ pada ujung P2
2	2,3	1	Singlet	—	—OCH ₃ pada metanol
3	4,6 – 4,7	1	Dublet	20	CH=CH alkena pada cincin furan
4	3,5	1	Singlet	—	—OCH ₃ pada metanol
5	6,5	1	Multiplet	—	CH=CH alkena pada cincin furan
6	6,6–6,7	2	Multiplet	—	CH=CH alkena pada cincin furan
7	6,9	1	Duplet	15,6	CH=CH alkena pada P2
8	7,5	3	Triplet	—	CH=CH alkena pada cincin furan

Lampiran F.2 Spektra NMR A3



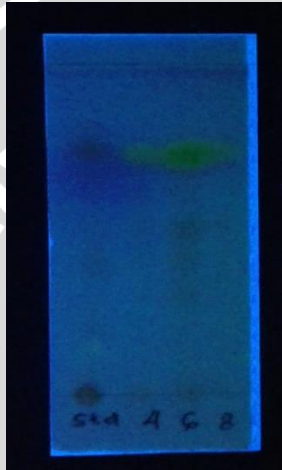
Peak	Pergeseran Kimia	Integral Value	Jenis Splitting	Coupling Constant	Keterangan
1	1,9	3	Singlet	–	
2	2,3	1	Singlet	–	C=OCH ₃ pada ujung P2
3	4,6 – 4,8	1	Singlet	20	
4	3,5	1	Singlet	–	–OCH ₃ pada metanol
5	6,5	1	Multiplet	–	CH=CH alkena pada cincin furan
6	6,6 – 6,7	2	Multiplet	–	CH=CH alkena pada cincin furan
7	6,9	1	Duplet	15,6	CH=CH alkena pada P2
8	7,5	3	Triplet	–	CH=CH alkena pada cincin furan

Lampiran G. Dokumentasi Penelitian

Lampiran G.1 Noda pada KLT

**Lampiran G.1.1 Noda pada KLT untuk pelarut n-hex : et.ac =
8 : 2**

**Lampiran G.1.2 Noda pada KLT untuk pelarut n-hex : et.ac =
7 : 3**



Lampiran G.2 Isolasi Furfural dari Tongkol Jagung



Lampiran G.3 Pemurnian Furfural Hasil Isolasi dari Tongkol Jagung



Lampiran G.4 Sampel untuk analisis UV-VIS



Lampiran G.5 Proses reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton

