

## THE USE OF THE FURFURAL FROM THE SOLID WASTE OF SUGAR INDUSTRY (BAGASSE) TO SYNTHESIZE $\beta$ -(2-FURYL) ACRYLIC ACID AS AN ALTERNATIVE FOR THE RAW MATERIAL OF SUNSCREEN COMPOUND

Pemanfaatan Furfural dari Limbah Pabrik Gula (Ampas Tebu) Untuk Sintesis Asam- $\beta$ -(2-furil) Akrilat Sebagai Bahan Dasar Alternatif Senyawa Tabir Surya

Mitarlis\* and Prima Retno Wikandari

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
State University of Surabaya, Surabaya

Received 25 February 2005; Accepted 15 April 2005

### ABSTRACT

The research of the usefulness of furfural from bagasse for the production of  $\beta$ -(2-furyl)-acrylic acid as an alternative raw material of sunscreen compound had been done. The research was done on two stages, the first stage was synthesis of furfural from bagasse and the second was synthesis of  $\beta$ -(2-furyl)-acrylic acid that is an analog of cinnamic acid in which some derivatives are known possess activities as sunscreen. Cinnamic acid could be produced from benzaldehyde by Perkin methods using alkali hydrolysis. With the similarity of the main structure, so  $\beta$ -(2-furyl)-acrylic acid can also be synthesized from furfural by Perkin method. The  $\beta$ -(2-furyl)-acrylic acid had been synthesized in this research from furfural isolated from bagasse by NaOH hydrolysis. Synthesis was done by reflux for 2 hr at 140 – 145 °C and 3 hr at 145 – 150 °C. From the spectroscopic data its known that furfural could be produced from bagasse in 11.65 % yield and 33.83% of  $\beta$ -(2-furyl)-acrylic acid from the synthesis on the second process. The UV -Vis spectrophotometer analysis result of  $\beta$ -(2-furyl)-acrylic acids showed  $\lambda_{max}$  at 296.20 nm. It showed that until this step the sunscreen compound can be resulted from furfural isolated from bagasse, especially as a sunscreen that protected skin from eritema ( $\lambda_{max}$  at 290 - 320 nm) that is called as sunscreen UV-B.

**Keywords:** Bagasse, furfural, sunscreen,  $\beta$ -(2-furil) – acrylic acid.

### PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara berkembang yang sedang merencanakan dan menyelenggarakan pembangunan menuju negara industri. Pembangunan dalam bidang industri tidak lepas dari penyediaan bahan baku khususnya untuk industri kimia yang memerlukan bahan baku kimia. Selama ini banyak bahan kimia yang diperlukan masih didatangkan dari luar negeri. Ketergantungan ini membawa dampak yang cukup besar bila perekonomian belum stabil. Sebagai contoh, akibat krisis ekonomi yang melanda negara-negara Asia, menyebabkan banyak industri di Indonesia mengurangi atau bahkan menghentikan produksinya karena bahan-bahan kimia yang diimpor tersebut menjadi sangat mahal. Oleh sebab itu harus dicari terobosan-terobosan baru yang dapat mengurangi ketergantungan tersebut dengan cara mengembangkan dan memberdayakan potensi-potensi yang dimiliki negara sendiri, salah satunya adalah kekayaan bahan alam yang dimiliki oleh Indonesia.

Sebagai negara yang beriklim tropis Indonesia terkenal dengan keanekaragaman sumber alamnya dan sebagai negara agraris mempunyai potensi yang besar untuk menunjang pengadaan bahan baku kimia dari limbah pertanian. Keuntungan sumber daya hayati ini adalah dapat diperbaharui (*renewable*) dalam waktu yang relatif pendek. Dengan demikian selain kita dapat menyediakan bahan baku kimia sendiri juga tidak perlu memakan waktu yang relatif lama.

Hasil pertanian yang dapat digunakan sebagai bahan baku kimia dapat digolongkan menjadi: hasil utama pertanian; seperti karet, kayu, tebu, pinus dan lain-lain serta hasil limbah pertanian seperti jerami, tongkol jagung, ampas tebu, tetes, grajen kayu dan lain-lain. Menurut Othmer limbah industri pertanian seperti ampas tebu dari industri gula merupakan limbah yang cukup potensial untuk pembuatan bahan baku kimia furfural karena kandungan pentosannya yang relatif tinggi [1].

Ampas tebu dari pabrik gula biasanya hanya digunakan sebagai bahan bakar oleh pabrik yang bersangkutan disamping dapat pula dimanfaatkan sebagai bahan baku kertas, *particle board* atau

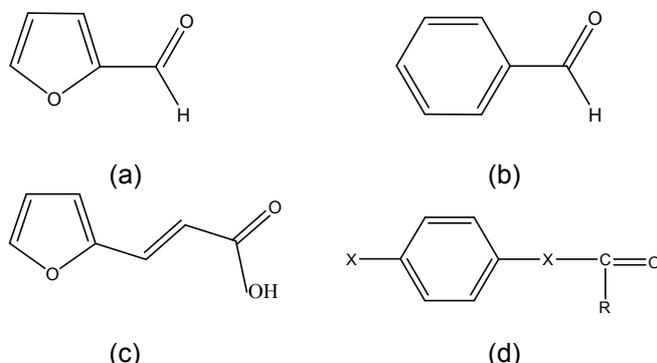
\* Corresponding author.  
Email address : mitarlis@yahoo.com

paper board [2]. Mengingat kandungan senyawa pentosannya yang relatif tinggi perlu dilakukan pengembangan pemanfaatan lebih lanjut.

Furfural merupakan senyawa yang mempunyai banyak kegunaan dalam industri kimia antara lain sebagai bahan baku pembuatan derivat-derivat furan, sebagai pelarut terpilih dalam memisahkan senyawa jenuh dan tidak jenuh pada industri minyak bumi dan sebagai *chemical intermediate*, pada pembuatan bahan kimia dalam industri. Furfural mempunyai sifat lebih reaktif dari pada benzaldehida karena pada senyawa furfural terdapat atom oksigen sebagai heteroatom pada inti furan yang bersifat lebih elektronegatif dibandingkan atom karbon [3].

Asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat merupakan senyawa yang strukturnya analog dengan asam sinamat yang beberapa turunannya diketahui mempunyai aktivitas sebagai tabir surya misalnya etilheksilpara-metoksisinamat. Menurut Singh asam sinamat dapat disintesis dari benzaldehida dengan metode Perkin menggunakan penghidrolisis alkali [4]. Dengan struktur induk yang mirip dengan asam sinamat yaitu sama-sama aromatis, meskipun yang satu heterosiklis dan sifat furfural yang lebih reaktif dari pada benzaldehida, maka dengan bahan awal furfural juga dapat disintesis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat dengan metode Perkin. Sebagai perbandingan struktur, rumus bangun furfural, benzaldehida, asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat dan rumus umum senyawa tabir surya dapat dilihat pada Gambar 1.

Dengan struktur induk yang mirip dengan asam sinamat yaitu sama-sama aromatis, meskipun yang satu heterosiklis, maka asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat juga diharapkan mempunyai aktivitas sebagai bahan tabir surya. Menurut Shaath senyawa tabir surya adalah senyawa yang dapat melindungi kulit terhadap eritema (panjang gelombang 290-320nm) yang disebut sebagai *sunscreen* [5].



**Gambar 1** Struktur senyawa-senyawa tabir surya, (a) furfural, (b) benzaldehida, (c) asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat dan (d) Rumus umum senyawa tabir surya

Tujuan penelitian ini adalah untuk memanfaatkan ampas tebu dari limbah pabrik gula menjadi bahan baku pembuatan furfural, lebih lanjut furfural yang dihasilkan akan digunakan untuk sintesis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat sebagai bahan dasar alternatif senyawa tabir surya. Tujuan yang kedua adalah melakukan uji awal aktivitas sebagai bahan tabir surya terhadap senyawa yang dihasilkan dengan spektrofotometer UV-Vis seperti prosedur yang pernah dilakukan pada penelitian sebelumnya [6]

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas, maka permasalahan dalam penelitian ini dirumuskan sebagai berikut: Berapakah rendemen furfural hasil sintesis dari bahan dasar ampas tebu dan berapa persen hasil asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat. Permasalahan kedua adalah berapakah harga absorbansi maksimum ( $\lambda_{maks}$ ) asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat.

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan bagi pengembangan pengetahuan tentang sintesis bahan baku kimia menggunakan bahan dasar dari sumber alam. Secara khusus diharapkan dapat memberikan sumbangan pemikiran dalam usaha pemanfaatan limbah pertanian atau industri pertanian untuk mencari alternatif baru dalam pengadaan furfural sebagai bahan baku kimia serta mengetahui pemanfaatan lebih lanjut dari bahan kimia yang dihasilkan khususnya aktivitas asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat sebagai bahan tabir surya.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ampas tebu yang diambil dari limbah padat pabrik gula "Krembong" Sidoarjo. Untuk pembuatan furfural digunakan pereaksi asam sulfat, natrium klorida dan kloroform sebagai pelarut furfural yang dihasilkan. Furfural yang dihasilkan kemudian digunakan sebagai bahan pembuatan asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat. Bahan-bahan lain berupa reagen yang dibutuhkan dalam reaksi seperti anhidrida asetat, aquades, natrium hidroksida, natrium asetat dan asam klorida.

### Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat yang biasa digunakan dalam laboratorium kimia organik seperti satu set alat destilasi destilasi uap, alat refluks dan beberapa alat bantu instrumen untuk identifikasi senyawa hasil reaksi antara lain: Spektroskopi Inframerah Jasco FT/IR-5300, Fisher John Melting Point Apparatus, dan Corning Plate PC-35

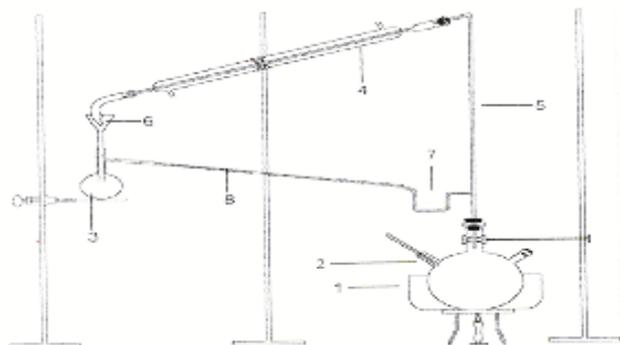
### Prosedur Penelitian Sintesis Furfural dari Ampas Tebu

Bahan dasar ampas tebu yang sudah dikeringkan, dibuat serbuk dan diayak dengan ayakan 20 mesh. Bersama dengan 1 L asam sulfat 5-10% dan 250 g natrium klorida, 200 g bahan dasar dimasukkan ke dalam labu leher tiga berkapasitas 2 liter. Campuran diaduk sampai didapatkan campuran yang homogen. Ke dalam labu destilasi 100ml dimasukkan 75 mL kloroform dan alat dirangkai sedemikian rupa seperti pada Gambar 2. Labu alas bulat dipanaskan dengan penangas udara pada suhu 120 °C selama 5 jam. Furfural yang terbentuk akan menguap bersama-sama uap air dan selanjutnya akan terkondensasi dalam pendingin Liebig. Furfural dan air akan menetes melalui corong yang ujungnya tercelup kloroform dalam labu destilasi. Furfural akan larut dalam kloroform sedangkan airnya akan memisah membentuk dua lapisan (lapisan kloroform di bagian bawah dan lapisan air di bagian atas). Lapisan air akan kembali ke dalam labu dasar bulat melalui pipa samping labu destilasi dan demikian seterusnya sampai terjadi sirkulasi air. Lapisan air dan kloroform dipisahkan dengan corong pisah, dan lapisan kloroform yang mengandung furfural didestilasi sederhana dan destilat ditampung pada suhu 60-70 °C.

Destilat berupa kloroform dan filtrat merupakan furfural kasar dimurnikan dengan destilasi vakum dan destilat ditampung pada suhu sekitar 140 °C. Furfural murni kemudian diuji identifikasi dengan uji warna anilin asetat dan uji gugus fungsi dengan spektrofotometer Infra Merah.

### Sintesis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat

Sintesis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat dengan bahan awal furfural yang diperoleh dari ampas tebu menggunakan NaOH menurut metode Perkin dilakukan sebagai berikut : Ke dalam labu dasar



**Gambar 2** Rangkaian alat pembuatan furfural (Keterangan : 1. penangas udara, 2. labu leher tiga, 3. labu destilasi, 4. pendingin Liebig, 5. pendingi udara, 6. corong kaca, 7. pipa U, 8. selang plastik)

bulat dimasukkan 8,5 mL furfuraldehida; 11,0 mL anhidrida asetat dan 6 gram serbuk kering natrium asetat. Kemudian di atas dipasang pendingin udara yang dilengkapi dengan tabung berisi  $\text{CaCl}_2$  di atasnya. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 140-145 °C selama 2 jam kemudian suhu dinaikkan 145-150 °C selama 3 jam, selanjutnya larutan dibasakan dengan NaOH. Furfural yang tidak bereaksi dihilangkan dengan destilasi uap air. Kemudian larutan disaring dan didinginkan dengan air es, selanjutnya ditambahkan HCl pekat sedikit-demi sedikit sampai terbentuk endapan sempurna. Dalam keadaan dingin, residu disaring kemudian dicuci dengan air dingin, selanjutnya dikeringkan. Kristalisasi dilakukan dengan pelarut etanol – air [7]

Selanjutnya dilakukan uji identifikasi asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dengan (1) uji titik leleh yang dilakukan dengan menguji titik leleh asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dibandingkan dengan titik leleh asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat pembanding (2) uji KLT (Kromatografi Lapis Tipis) dan (3) identifikasi gugus fungsi dengan Spektroskopi Infra Merah.

Untuk uji aktivitas sebagai bahan tabir surya dilakukan secara *in vitro* dengan spektrofotometer UV-Vis.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pembuatan Furfural dari Ampas Tebu

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 1, furfural yang dihasilkan dari ampas tebu rata-rata 11,05%. Hasil ini cukup tinggi bila dibandingkan dari bahan dasar yang lain yaitu dari 5,86% dari sekam padi dengan waktu pemanasan 5 jam [8]; 8,38% dari tongkol jagung dengan waktu pemanasan 3 jam [9]. Menurut Othmer ampas tebu (*bagasse*) dari industri gula juga merupakan limbah yang cukup potensial untuk pembuatan bahan baku kimia furfural karena kandungan pentosannya yang relative tinggi yaitu 20,3% dari varietas tebu F154 (Taiwan) [1].

Untuk menentukan terbentuknya furfural dilakukan uji sederhana dengan pereaksi anilin-asetat (1:1). Uji dengan anilin-asetat dilakukan terhadap furfural hasil sintesis dari ampas tebu dan furfural pembanding. Berdasarkan hasil uji warna furfural dari ampas tebu menunjukkan warna yang sama dengan warna furfural pembanding yaitu merah tua. Menurut Feigl perubahan warna merah

**Tabel 1** Data hasil sintesis furfural dari ampas tebu

No	Berat sampel(berat kering) (g)	Berat furfural (g)	Rendemen (%)	Rata-rata (%)
1.	93,67	9,71	9,72	11,05
2.	93,67	10,6	11,32	
3.	93,67	9,84	10,50	

tua pada uji anilin asetat tersebut menunjukkan bahwa hasil yang diperoleh adalah furfural. Warna merah yang terbentuk disebabkan oleh terjadinya reaksi kondensasi antara furfural dengan anilin membentuk senyawa dianilhidroksiglutanukat dialdehida [10]. Senyawa dianilhidroksi glutanukat inilah yang menghasilkan warna merah.

Hasil uji identifikasi gugus fungsi dengan spektrofotometer IR terhadap furfural hasil sintesis dari ampas tebu dan furfural pembanding menunjukkan kesesuaian puncak-puncak serapan pada beberapa bilangan gelombang. Serapan-serapan tersebut menunjukkan vibrasi ulur C-H aromatis pada  $3134\text{ cm}^{-1}$ ; C-H aldehida  $2851,05\text{ cm}^{-1}$  dan  $2814,49\text{ cm}^{-1}$  (sering tampak dua puncak); C=C aromatis pada  $1568,27\text{ cm}^{-1}$  dan C-O-C pada  $1157,39\text{ cm}^{-1}$  untuk furfural hasil sintesis dan pembanding. Vibrasi C=O pada  $1674,36\text{ cm}^{-1}$  untuk furfural hasil sintesis dan  $1676,29\text{ cm}^{-1}$  untuk furfural pembanding.

#### Sintesis Asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat Dengan Bahan Awal Furfural dari Ampas Tebu

Sintesis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat sesuai dengan metode Perkin menggunakan penghidrolisis NaOH dan dilakukan tiga kali replikasi diperoleh hasil seperti Tabel 2.

Untuk menguji dan memastikan asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat yang dihasilkan dilakukan uji kualitatif dengan uji KLT, menentukan titik leleh dan uji gugus fungsi dengan spektrofotometer Infra Merah. Untuk uji KLT dan uji titik leleh masing-masing dilakukan tiga kali dengan uraian di bagian berikut. Uji KLT dilakukan untuk menentukan harga Rf kristal asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dengan kristal asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat pembanding. Pelarut sampel digunakan methanol dengan eluen pelarut campuran methanol : kloroform (8 : 2). Masing-

**Tabel 2** Data hasil sintesis 4,6 mL asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat dan 14,2 mL anhidrida asetat dengan bahan awal 8,5 mL furfural dari ampas tebu

Replikasi	Persen hasil (%)
I	33,3
II	33,3
III	34,7
Rata-rata	33,77

**Tabel 3** Hasil KLT asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat

Asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat	Jumlah noda	Harga Rf	Rerata harga Rf
Hasil sintesis dari furfural	Satu	0,76	0,763
	Satu	0,77	
	Satu	0,76	
Pembanding	Satu	0,77	0,773
	Satu	0,78	
	Satu	0,77	

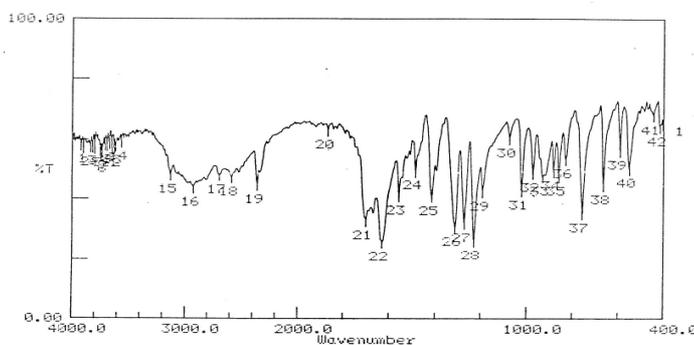
masing kristal dilakukan KLT tiga kali dengan hasil seperti pada Tabel 3.

Berdasarkan Tabel 3 harga Rf untuk asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dengan bahan awal furfural dari ampas tebu hampir sama dengan harga Rf asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat pembanding dengan jumlah noda satu.

Demikian pula hasil uji titik leleh (Tabel 4) menunjukkan bahwa harga titik leleh asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis sesuai dengan harga titik leleh asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat pembanding maupun harga titik leleh pada literatur dengan harga masing-masing  $140,3 - 141,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $139,0 - 141,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan  $139,5 - 140,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Uji identifikasi gugus fungsi dilakukan dengan alat spektrofotometer Infra Merah Jasco FT/IR-5300 terhadap kristal asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dan pembanding. Hasil spektra asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis (Gambar 3) menunjukkan bilangan gelombang sebagai berikut: adanya vibrasi ulur C=O pada  $1699,44\text{ cm}^{-1}$  dengan serapan yang tajam; gugus -OH serapan melebar pada  $3130,75 - 2588,70\text{ cm}^{-1}$ ; gugus C - O tekuk teridentifikasi pada  $1311,71$  dan  $1269,28\text{ cm}^{-1}$ .

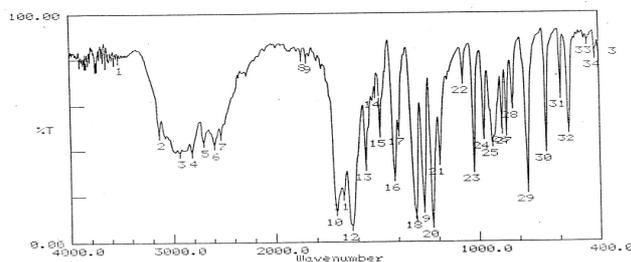
Bilangan gelombang dari semua gugus fungsi tersebut secara garis besar sesuai dengan bilangan gelombang yang terdapat pada spektra IR asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat pembanding (Gambar 4).



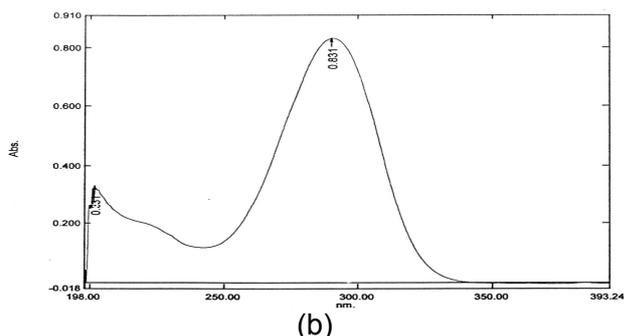
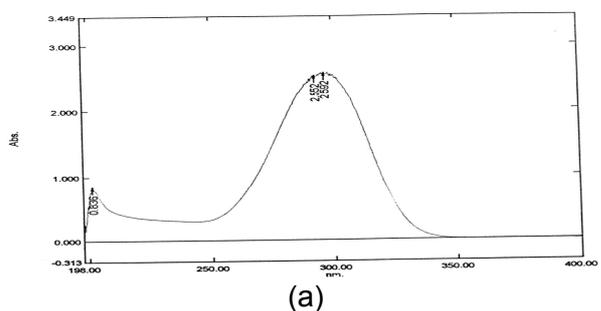
**Gambar 3** Spektra IR Asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis

**Tabel 4.** Hasil uji titik leleh asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis

Asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat	Titik leleh ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rata-rata ( $^{\circ}\text{C}$ )
Hasil sintesis dari Furfural ampas tebu	139,0 - 140,0	139,3 - 140,3
	140,0 - 141,0	
	139,0 - 140,0	
Pembanding	139,0 - 141,0	139,0 - 141,0
	139,0 - 141,0	
	135,0 - 141,0	
Teoritis	139,5 - 140,0	-



**Gambar 4** Spektra IR asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat Pembanding



**Gambar 5** Spektra UV-Vis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat (a) hasil sintesis dan (b) Pembanding

#### Uji Aktivitas Sebagai Tabir surya dengan Spektrofotometer UV-Vis

Aktivitas sebagai bahan tabir surya dapat diuji secara *in vitro* dengan mengukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis [6], yang pernah dilakukan penelitian untuk menguji efektivitas beberapa minyak atsiri sebagai *sunscreen*. Dari hasil pengukuran terhadap asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dengan bahan awal furfural dari ampas tebu menunjukkan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 296,20 nm (Gambar 5a) mirip juga dengan pembanding dengan absorbansi maksimum pada 290,0 nm (Gambar 5b). Harga panjang gelombang maksimum tersebut memenuhi salah satu syarat sebagai senyawa tabir surya. Salah satu syarat senyawa yang beraktivitas sebagai tabir surya adalah senyawa yang dapat melindungi kulit terhadap eritema (panjang

gelombang 290-320nm) yang disebut sebagai *sunscreen* UV-B [5].

#### KESIMPULAN

1. Hasil sintesis furfural dengan bahan awal ampas tebu dengan penghidrolisis NaOH diperoleh rendemen rata-rata 11,65%.
2. Persen hasil sintesis asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat dengan bahan awal furfural dari ampas tebu diperoleh sebesar 33,83%.
3. Hasil uji dengan spektrofotometer UV-Vis memberikan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 296,20nm. Hal ini menunjukkan bahwa asam- $\beta$ -(2-furil) akrilat hasil sintesis dengan bahan awal furfural dari ampas tebu telah memenuhi salah satu syarat sebagai bahan tabir surya khususnya sebagai *sunscreen* UV-B ( panjang gelombang 290-320nm).

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Othmer K., 1985, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York.
2. Anonim, 2000, *Pembudidayaan Tanaman Tebu Pada Lahan Sawah dan Tegal*, Penebar Swadaya, Jakarta.
3. Achesson, RM., 1976, *An Introduction to The Chemistry of Heterocyclic Compound 3<sup>th</sup>*, John Wiley and Sons, New York.
4. Singh PR., Gupta DS., and Bajpai K.S., 1980 *Exerimental Organic Chemistry*, Mc. Graw Hill Publishing Company Ltd. New Delhi.
5. Shaath, N.A., Lowe and Nicholas J., 1990, *Sunscreens. Development, Evaluation and Regulatory Aspects*, Marcel Dekker Inc., New York.
6. Warsito, Prasetyo A dan Soebiantoro, 1994, *Uji Efektivitas Pemanfaatan Beberapa Minyak Atsiri sebagai Sunscreen*, Universitas Brawijaya Malang.
7. Vogel A.I. 1956, *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, 3<sup>nd</sup>, Longmans Green and Co Ltd, London.
8. Muslih, 1990, *Sintesis 5-Nitro 2-furfuraldehida semikarbazon dari Bahan Dasar Pentosan yang terdapat dalam Sekam Padi*, Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Surabaya.
9. Subyakto, A., Syafril, I., 1990, *Studi Awal Pembuatan Furfural dari Tongkol Jagung*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
10. Feigl, F., 1960, *Spot Test In Organic Analysis*, Elsevier Publishing Company.