

STUDI REAKSI KONDENSASI ALDOL ANTARA FURFURAL DAN ASETON MENGUNAKAN KATALIS $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Amaniyah, Siti Mariyah Ulfa*, Edi Priyo Utomo

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

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

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan metode *oil batch reactor autoclave*. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode difraksi sinar-X (DSX) dan mikroskop elektron pindai-dispersi energi sinar-X (SEM-EDX). Uji aktivitas katalis dilakukan dengan perbandingan mol furfural dan aseton 1:1. Reaksi kondensasi dilakukan dengan variasi waktu 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 jam pada suhu 80 °C bertekanan 2,5 atm dalam atmosfer gas N_2 . Pembentukan produk dianalisis dengan spektrofotometri UV-Vis menunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang pada produk 4, 8 dan 10 jam dengan λ_{max} berturut-turut 322,50 nm, 315,50 nm dan 313,50 nm. Produk kondensasi yang teridentifikasi yaitu 4-furan-2-il-3-buten-2-on.

Kata kunci: aseton, furfural, kondensasi aldol, *oil batch reactor autoclave*, $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

ABSTRACT

The aim of this research is to know about the catalytic activity and selectivity of $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the aldol condensation between furfural and acetone using oil batch reactor autoclave method. Catalysts characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX). Catalyst activity performed in condensation of furfural and acetone with the mole ratio of 1: 1. Condensation reaction was carried out with the time variation is 2, 4, 6, 8, 10 and 12 hour at 80 ° C and 2.5 atm under N_2 atmosphere. The formation of product detected by UV-Vis spectrophotometry show wavelength shift in 4, 8, and 10 hours respectively were 322,50 nm, 315,50 nm dan 313,50 nm. The product identified was 4-furan-2-yl-3-buten-2-on.

Keyword: acetone, furfural, aldol condensation, oil batch reactor autoclave, $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

PENDAHULUAN

Biofuel merupakan bahan bakar yang dihasilkan dari konversi biomassa dan bersifat dapat diperbaharui. Limbah pertanian seperti tongkol jagung merupakan sumber biomassa yang mengandung pentosan sekitar 30-32% dan berpotensi untuk dikonversi menjadi bahan kimia furfural melalui reaksi hidrolisis asam dan dehidrasi [1]. Furfural merupakan zat cair tidak berwarna yang memiliki rumus molekul $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ dan dapat dijadikan sebagai sumber biofuel dengan cara memperpanjang rantai karbonnya melalui reaksi kondensasi aldol. Produk yang

dihasilkan lebih lanjut akan dihidrogenasi dan deoksigenasi menjadi alkana rantai lurus dengan panjang rantai antara C8-C15 [2]. Reaksi kondensasi aldol merupakan reaksi adisi nukleofilik dari keton enolat terhadap suatu aldehida yang menghasilkan produk dengan rantai karbon antara C8 – C13 [3]. Untuk mempercepat reaksi kondensasi dapat digunakan katalis heterogen, seperti $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Metode pengembangan oksida MgO pada penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat dilakukan dengan metode impregnasi basah (*wet impregnation*) [4]. Tujuan menambahkan oksida MgO kedalam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untuk meningkatkan sifat basa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5].

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Shao Ming [6] melakukan reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan katalis 20% MgO/NaY menggunakan pelarut air/metanol selama 4 jam menghasilkan produk 4-furan-2-il-3-buten-2-on yang teridentifikasi dengan spektra UV-Vis pada λ_{max} 320 nm.

Berdasarkan uraian di atas, maka pada penelitian ini dilakukan reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton 1:1 dengan katalis $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menggunakan metode *oil batch reactor autoclave*. Produk kondensasi yang dihasilkan dikarakterisasi dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dan spektrofotometri UV-Vis.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ MERCK, asam sulfat (H_2SO_4) *pro-analysis* SmartLAB 98%, furfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$) standar SIGMA-ALDRICH dan aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) MERCK. Sedangkan alat-alat yang digunakan adalah reaktor autoclave modifikasi, tanur modifikasi, seperangkat alat uji kromatografi lapis tipis (KLT), Spektrofotometer UV-Vis 1601 Shimadzu, *X-ray diffraction* (XRD) E'Xpert PRO PanAlytical, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) HITACHI TM3000 yang dilengkapi dengan *Energy-Dispersive X-ray Spectrometer* (EDX) SWIFT ED3000.

Prosedur

Preparasi dan karakterisasi katalis

Pembuatan katalis $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dilakukan dengan cara menimbang 15,81 gram padatan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan diencerkan dalam 100 mL metanol. Selanjutnya larutan dimasukkan ke dalam labu alas bulat dan ditambahkan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebanyak 8,5 gram. Larutan diaduk selama 24

jam dalam suhu ruang. Setelah itu sisa metanol diuapkan dengan evaporator pada suhu 35 °C selama 1 jam. Padatan yang terbentuk dikeringkan pada suhu 110 °C selama 3 jam. Katalis dikalsinasi pada suhu 650 °C sambil dialiri gas Nitrogen dengan kecepatan alir 30 cm³·min⁻¹ selama 5 jam. Sebagai pembanding, dilakukan juga kalsinasi terhadap γ -Al₂O₃ dengan metode yang sama. Karakterisasi katalis dilakukan dengan Difraksi Sinar-X (DSX) dan Mikroskop Pemindai Elektron-Spektrometri-Energi Dispersi Sinar-X (SEM-EDX).

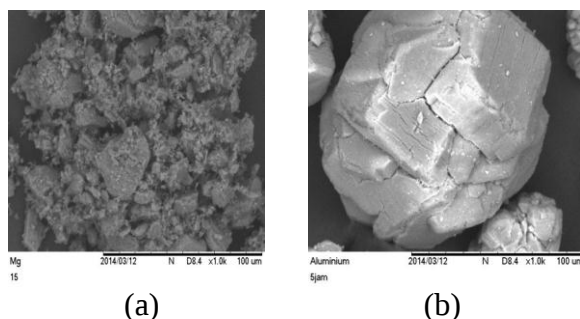
Uji aktivitas katalis pada reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton

Reaksi kondensasi aldol berlangsung pada autoclave dengan daya tampung larutan sebesar 10 mL. Larutan organik yang digunakan adalah furfural dan aseton dengan pebandingan 1:1 mmol. Reaksi dilakukan dengan mencampurkan katalis sebanyak 0,4 gram, furfural 1 mL (12,1 mmol ; 1,16 gram) dan aseton 0,9 mL (12,1 mmol ; 0,702 gram) ke dalam reaktor autoclave. Sebelum reaksi kondensasi dimulai, reaktor dialiri gas N₂ hingga bertekanan 2,5 atm. Reaksi kondensasi aldol dilakukan pada suhu 80 °C dengan variasi waktu 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 jam dengan sistem *oil batch*. Produk hasil kondensasi diuji dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dan spektrofotometri UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi dan karakterisasi katalis

Karakterisasi katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃ dilakukan dengan menggunakan SEM-EDX yang berfungsi untuk mengetahui struktur permukaan dan komposisi unsur senyawa dalam katalis. Struktur permukaan katalis ditunjukkan pada **Gambar 1** dan komposisi unsur pada katalis ditunjukkan pada **Tabel 1**.

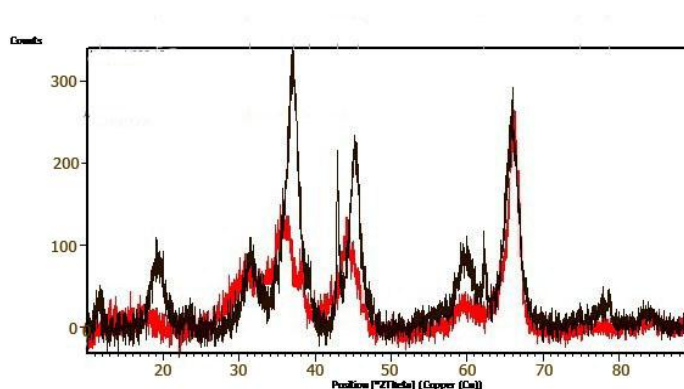


Gambar 1. Struktur permukaan katalis (a)MgO/ γ -Al₂O₃ dan (b) γ -Al₂O₃

Tabel 1. Komposisi unsur katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃

Katalis	Kadar Unsur (%)		
	Al	O	Mg
MgO/ γ -Al ₂ O ₃	29,174	53,110	9,105
γ -Al ₂ O ₃	36,810	55,793	-

Pada **Gambar 1** diatas, hasil uji SEM menunjukkan bahwa katalis MgO/ γ -Al₂O₃ memiliki permukaan katalis yang lebih luas dibandingkan dengan γ -Al₂O₃. Sedangkan berdasarkan hasil EDX menunjukkan bahwa kadar Mg yang teridentifikasi di dalam katalis MgO/ γ -Al₂O₃ sebesar 9,1%. Hal ini mengindikasikan bahwa logam Mg telah terimpregnasikan pada permukaan γ -Al₂O₃. Karakterisasi penentuan sifat kristal katalis dilakukan dengan menggunakan DSX dengan radiasi Cu-K α ($\alpha=1.54056$ Å) menghasilkan grafik difraktogram MgO/ γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃ ditunjukkan pada **Gambar 2** dan nilai sudut difraksi pada **Tabel 2**



Gambar 2. Difraktogram MgO/ γ -Al₂O₃ (hitam) dan γ -Al₂O₃ (merah)

Tabel 2. Nilai sudut difraksi 2 θ MgO/ γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃

Katalis	Nilai 2 θ (°)	
	Penelitian	Teoritis ()
MgO	-	43, 62, 74 ,78 (JCPDC 00-001-1235)*
γ -Al ₂ O ₃	32,6; 39,7; 45,8; 46,7; 67,2	19,2; 31,3; 37,5; 45,5; 66,0 (JCPDS00-001-1235)**
MgO/ γ -Al ₂ O ₃	19,1; 31,4; 37,1; 39,1; 42,9; 45,5; 62,2; 74,8; 78,7	-

(*) : penelitian oleh Faba (2012) [7]; (**) : penelitian Alarcon (2013) [8]

Berdasarkan hasil analisis DSX dapat diidentifikasi adanya puncak MgO terukur ($42,9^\circ$; $62,2^\circ$; $74,8^\circ$ dan $78,7^\circ$) dari katalis $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang sesuai dengan nilai standar JCPDS 00-001-1235 yaitu $2\theta = 43^\circ$, 62° , 74° dan 78° . Dari hasil identifikasi tersebut dapat dinyatakan bahwa garam $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ telah berhasil terdekomposisi menjadi bentuk oksidanya (MgO) melalui proses kalsinasi [9].

Uji aktivitas katalis pada reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton

Hasil karakterisasi uji KLT dengan eluen n-heksana dan etil asetat 9:1 serta spektrofotometri UV-Vis produk hasil kondensasi aldol ditunjukkan pada **Tabel 3**

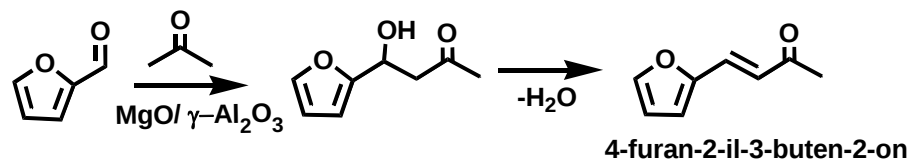
Tabel 3. Data karakterisasi produk hasil kondensasi dengan katalis $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kode sampel	Waktu reaksi (jam)	Massa (gram)	Rf n-heksana:etil asetat (9:1)	Analisa UV-Vis	
				λ_{max}	ϵ
FS ^{*)}	-	-	0,25	272	5,2
A1	2	0,3	0,3	281	18,4
A2	4	0,46	0,3	277,50	14,2
				322,50	1,5
A3	6	0,54	0,3	285	13,1
A4	8	1,04	0,3	283	17,3
				315,50	1,5
A5	10	0,54	0,3	279,50	12,3
				313,50	0,78
A6	12	0,57	0,3	281,50	12,7

^{*)}Furfural standart

Hasil karakterisasi fisik produk kondensasi aldol memiliki perbedaan dengan *starting material* (furfural). Produk kondensasi aldol yang diperoleh berwarna kecoklatan. Sedangkan furfural berwarna kuning. Perbedaan warna yang terjadi disebabkan karena adanya penambahan ikatan dan berat molekul. Dari data analisis KLT, didapatkan nilai Rf pada produk kondensasi yang mengalami kenaikan dari nilai Rf furfural ($0,25 \rightarrow 0,3$). Sedangkan dari data analisis UV-Vis, pada produk **A2** (322 nm), **A4** (315 nm) dan **A5** (313 nm) menghasilkan panjang gelombang maksimum (λ_{max}) yang lebih besar daripada λ_{max} furfural (272 nm). Pergeseran panjang gelombang maksimum yang semakin besar dikarenakan adanya penambahan ikatan rangkap terkonjugasi pada produk hasil kondensasi. Transisi elektron yang terjadi adalah transisi dari n ke π^* dengan jenis kromofor yang menyerap sinar UV adalah gugus $\text{C}=\text{O}$ dan transisi dari π ke π^* pada gugus $\text{C}=\text{C}$. Berdasarkan penelitian serupa yang dilakukan

oleh Shao Ming [6], puncak spektra UV-Vis pada $\lambda_{\max}$ 320 nm diidentifikasi sebagai senyawa 4-furan-2-il-3-buten-2-on. Reaksi pembentukan produk kondensasi aldol ditunjukkan pada **Gambar 3**



Gambar 3. Reaksi kondensasi aldol furfural dan aseton

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis MgO/ γ - Al_2O_3 memiliki aktivitas dan selektivitas terhadap pembentukan produk kondensasi aldol pada waktu reaksi 4, 8, dan 10 jam. Senyawa yang teridentifikasi dari hasil analisis UV-Vis adalah 4-furan-2-il-3-buten-2-on. dengan nilai $\lambda_{\max}$ 313-322 nm.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hidajati, N., 2006, Pengolahan Tongkol Jagung Sebagai Bahan Pembuatan Furfural, *Jurnal Ilmu Dasar*, No. 1, Vol. 8, 45-53.
2. Sitthisa, S., dan Resasco, D.E., 2011, Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts : A comparative Study of Cu, Pd, and Ni, *Catalysts Letter*, Vol. 141, 784-791.
3. Riswiyanto, S., 2009, *Kimia Organik*, Erlangga, Jakarta.
4. Lestari, H.D., 2006, *Sintesis Katalis Ni/Mo untuk Hydrotreating Coker Nafta*, Tesis, Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung.
5. Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., dan Fernando, W.J.N., 2009, Solid Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides With Methanol: A review, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 363, 1-10.
6. Xiao-Ming, H., Qing, Z., Tie-Jun, W., Qi-Ying, L., Long-Long, M., Qi, Z., 2012, Production of Jet Fuel Intermediates from Furfural and Acetone by Aldol Condensation Over MgO/NaY, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, No. 8, Vol. 40, 973-978.
7. Faba, L., Díaz, E., dan Ordóñez, S, 2012, Aqueous-Phase Furfural-Acetone Aldol Condensation Over Basic Mixed Oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 113, 201-211.

8. Escobar-Alarcón, L., Klimova, T., Escobar-Aguilar, J., Romero, S., Morales-Ramírez, C., Solís-Casados, D., 2013, Preparation and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ Catalytic Supports Modified with Lithium, *Journal of Fuel*, Vol. 110, 278-285.
9. Regalbuto, J., 2007, Supported Metal Oxides and The Surfaces Density Metric, *Catalyst Preparation Science and Engineering*, CRC Press Taylor dan Francis Group, New York.