

**REAKSI KONDENSASI ALDOL ANTARA FURFURAL DAN ASETON
MENGUNAKAN KATALIS $MgO/\gamma-Al_2O_3$ DENGAN METODE
MICROWAVE ASSISTED ORGANIC SYNTHESIS (MAOS)**

Khibrun Nisa', Siti Mariyah Ulfa*, Mohammad Farid Rahman

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

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

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis $MgO/\gamma-Al_2O_3$ terhadap reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan metode MAOS. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode difraksi sinar-X (DSX) dan mikroskop elektron pindai-dispersi energi sinar-X (SEM-EDS). Uji aktivitas katalis dilakukan dengan variasi waktu reaksi 30, 40, 120, 240 menit menggunakan perbandingan mol furfural dan aseton 1:1. Hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa katalis $MgO/\gamma-Al_2O_3$ mempunyai aktivitas rendah terhadap reaksi kondensasi. Produk kondensasi memiliki panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) yang sama dengan furfural.

Kata kunci: furfural, aseton, $MgO/\gamma-Al_2O_3$, kondensasi aldol, microwave

ABSTRACT

The purpose of this research is to know about activity and selectivity of catalysts $MgO/\gamma-Al_2O_3$ in the aldol condensation between furfural and acetone using MAOS Method. Catalysts characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX). Catalyst activity performed with variations of reaction time 30, 40, 120, 240 minutes using furfural and acetone mole ratio of 1: 1. The results of the analysis by UV-Vis spectrophotometer showed that the $MgO/\gamma-Al_2O_3$ catalyst has low activity to condensation reaction. Condensation product has a maximum wavelength (λ_{maks}) same with furfural.

Keywords: furfural, acetone, $MgO/\gamma-Al_2O_3$, aldol condensation, microwave

PENDAHULUAN

Krisis energi di dunia telah memacu para ilmuwan untuk meneliti bahan bakar alternatif sebagai pengganti bahan bakar berbasis fosil. Bahan bakar alternatif yang dikembangkan adalah bahan bakar berbasis biomassa yang bersifat terbarukan [1]. Salah satu limbah biomassa yang potensial untuk dikonversi menjadi bahan bakar alternatif adalah tongkol jagung. Biomassa ini memiliki kadar pentosan yang cukup tinggi (30-32%) dibandingkan limbah pertanian lainnya. Hidrolisis pentosan menggunakan katalis asam akan menghasilkan furfural [2]. Furfural merupakan senyawa aldehid heterosiklik dengan lima atom karbon yang berpotensi menjadi sumber bahan bakar dengan cara memperpanjang rantai karbonnya. Rantai karbon pada furfural dapat diperpanjang melalui kondensasi aldol (*Claisen schimdt*) menjadi

senyawa dengan atom karbon C₈-C₁₃ dengan aseton. Produk yang dihasilkan dihidrogenasi menjadi alkohol dan hidrodeoksigenasi lanjut untuk memperoleh alkana rantai lurus [3].

Perpanjangan rantai karbon melalui reaksi kondensasi aldol menggunakan katalis heterogen lebih menguntungkan karena memiliki aktivitas katalitik, serta selektivitas yang tinggi dibandingkan katalis homogen. Katalis heterogen juga mudah dipisahkan dari produk maupun reaktan setelah proses reaksi selesai, dapat diregenerasi dan digunakan kembali, serta lebih ramah lingkungan [4]. Pada penelitian yang telah dilakukan Sharma dkk. [5] reaksi kondensasi aldol antara propanal menjadi 2-metilpentenal menggunakan katalis Mg/Al-hidrotalsit dalam kondisi bebas pelarut diperoleh konversi maksimum 97% dengan selektivitas 99% pada temperatur 100 °C selama 10 jam dengan rasio molar 3:5. Katalis dapat diregenerasi enam kali dengan efisiensi yang sama.

Selain metode konvensional, reaksi kondensasi dapat dilakukan dengan menggunakan metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS). Keunggulan dari metode MAOS ialah memerlukan waktu reaksi dalam orde menit, kebutuhan pelarut kecil dan menghasilkan rendemen lebih tinggi dibanding reaksi yang sama dengan metode konvensional. Rawal [6] melaporkan reaksi kondensasi aldol silang antara berbagai macam aldehyd aromatik dan sikloalkanon dengan katalis zirkonia sulfat menggunakan radiasi gelombang *microwave*. Hasilnya adalah peningkatan produk (79-99%) pada suhu reaksi yang lebih rendah (120-140 °C) dan waktu reaksi 20 menit. Sedangkan pada pemanasan termal diperoleh produk sebesar 63-96% pada suhu 170 °C setelah 4 jam.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka pada penelitian ini akan dilakukan reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton menggunakan katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dengan metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS). Hasil reaksi kondensasi kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dan spektrofotometer UV-Vis.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan diantaranya Mg(NO₃)₂.6H₂O MERCK, γ -Al₂O₃ MERCK, Metanol MERCK, gas N₂, furfural SIGMA-ALDRICH, aseton MERCK, dan diklorometana MERCK. Sedangkan alat-alat yang digunakan adalah *microwave merk* Panasonic dengan daya 450 watt yang telah dimodifikasi untuk reaksi kondensasi aldol, seperangkat alat refluks, seperangkat alat uji kromatografi lapis tipis (KLT), Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu

1601, tanur modifikasi, DSX XPERT PRO Panalytical, SEM HITACHI TM3000, EDX Swift ED3000, dan seperangkat alat refluks.

Prosedur

Preparasi dan Karakterisasi Katalis MgO/ γ -Al₂O₃

Preparasi katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dilakukan dengan melarutkan sebanyak 10,54 gram Mg(NO₃)₂·6H₂O kedalam 100 mL metanol. Kemudian 9 gram γ -Al₂O₃ ditambahkan kedalam larutan dan dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* pada temperatur ruang selama 24 jam. Pelarut dipisahkan dari padatan dengan cara diuapkan menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 60 °C, kemudian dikeringkan dalam oven 110 °C dan dikalsinasi pada suhu 650 °C selama empat jam di bawah aliran gas nitrogen dengan kecepatan alir 50 cm³min⁻¹. Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan DSX dan SEM-EDX.

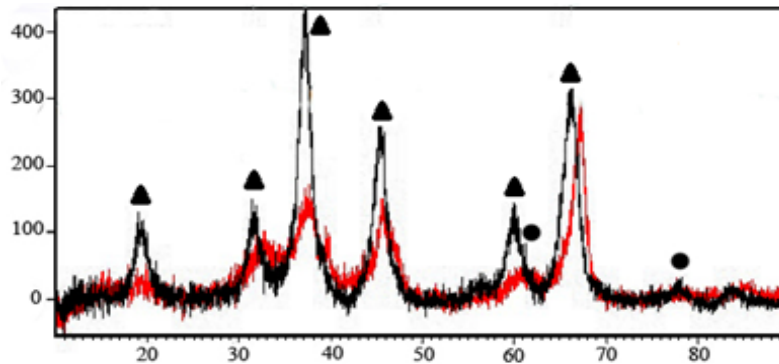
Uji Aktivitas Katalis MgO/ γ -Al₂O₃ Terhadap Reaksi Kondensasi Aldol Antara Furfural dan Aseton

Sebanyak 0,25 gram katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dimasukkan kedalam labu alas bulat 100 mL, kemudian dicampur dengan (1,66 mL; 0,02 mol) furfural, (1,48 mL; 0,02 mol) aseton dan 10 mL metanol. Campuran reaksi diaduk terlebih dahulu selama 30 menit menggunakan *magnetic stirrer* kemudian dimasukkan ke dalam *microwave* dan dihubungkan dengan kondensor. Reaksi dilakukan selama 30, 40, 120, 240 menit [6]. Setelah reaksi berlangsung campuran reaksi disaring untuk memisahkan katalis. Larutan yang diperoleh kemudian diuapkan pelarutnya menggunakan *rotary evaporator vacuum*. Produk yang dihasilkan ditimbang dan dikarakterisasi menggunakan KLT dan spektrofotometer UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

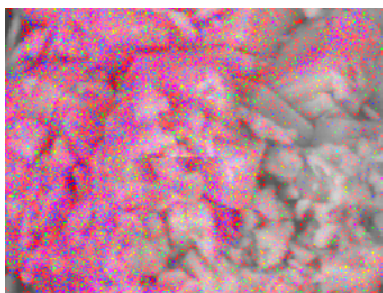
Preparasi dan Karakterisasi Katalis MgO/ γ -Al₂O₃

Preparasi katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dilakukan dengan metode impregnasi basah. Katalis MgO/ γ -Al₂O₃ yang diperoleh berupa padatan berwarna putih dengan berat 9,8 gram. Hasil analisa DSX menunjukkan bahwa katalis MgO/ γ -Al₂O₃ memiliki bentuk kristalinitas yang tinggi, hal ini ditunjukkan dengan terbentuknya puncak-puncak tajam pada pola difraksi (**Gambar 1**). Logam MgO terdeteksi pada puncak $2\theta = 62^\circ$ dan 78° , hal ini sesuai dengan data JCPDS00-001-1235, bahwa logam MgO terlihat pada puncak 2θ : 43° , 62° , 74° , 78° [7]. Hasil ini menunjukkan bahwa garam Mg(NO₃)₂ telah terdekomposisi menjadi logam MgO melalui proses kalsinasi.



Gambar 1. Pola difraksi MgO/ γ -Al₂O₃ (hitam) dan γ -Al₂O₃ (merah).
Keterangan: ▲. γ -Al₂O₃, ●. MgO

Hasil analisa SEM-EDS menginformasikan keberadaan logam Mg pada katalis MgO/ γ -Al₂O₃. Hal ini menunjukkan logam Mg telah terimpregansi dan terdistribusi secara merata pada permukaan γ -Al₂O₃ seperti terlihat pada **Gambar 2**. Komposisi unsur penyusun katalis disajikan pada **Tabel 1**.



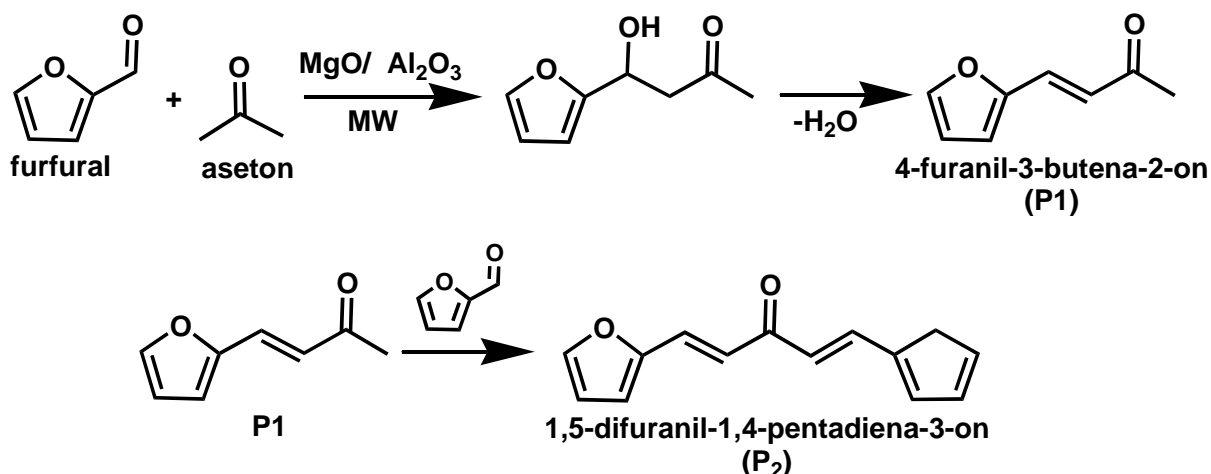
Gambar 2. Topografi permukaan katalis MgO/ γ -Al₂O₃ pada perbesaran 5000 kali aluminium (merah), magnesium (hijau), oksigen (biru)

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

Unsur	Kadar Unsur (%)
Mg	4,9
Al	32
O	52,88
C	10,19

Uji Aktivitas Katalis MgO/ γ -Al₂O₃ Terhadap Reaksi Kondensasi Aldol Antara Furfural dan Aseton

Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dilakukan dengan perbandingan molar 1:1 menggunakan katalis MgO/ γ -Al₂O₃ dibawah radiasi gelombang *microwave*. Tujuan penggunaan gelombang mikro dapat menghasilkan pemanasan yang merata. Gelombang elektromagnetik yang terpancar akan diserap oleh reaktan, sehingga elektron akan tereksitasi dan menghasilkan panas [8]. Prediksi produk hasil kondensasi ditunjukkan pada **Gambar 3**. Karakterisasi produk kondensasi dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis. Berdasarkan penelitian Xiao-ming (2012) [9] produk 4-furanil-3-butena-2-on (P1) terdeteksi pada λ_{maks} 322 nm dan 1,5-difuranil-1,4-pentadiena-3-on (P2) teridentifikasi pada λ_{maks} 369 nm [10].



Gambar 3. Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton

Produk yang dihasilkan berbentuk minyak dan berwarna hitam. Data hasil uji sifat fisik dan karakterisasi produk kondensasi disajikan pada **Tabel 2**.

Tabel 2. Data uji sifat fisik dan karakterisasi produk kondensasi

Kode sampel	Waktu (menit)	Katalis	Produk			
			Massa (gram)	KLT ^a	UV-Vis ^b	
				Rf	λ_{max} (nm)	E
FS	-	-	-	0,25	272	5,2
1	30	MgO/ γ Al ₂ O ₃	0,86	0,325	278,50	2,3
2	40	MgO/ γ Al ₂ O ₃	0,77	0,325	271,00	5,1
3	120	MgO/ γ Al ₂ O ₃	1,35	0,3	271,50	1,2
4	240	MgO/ γ Al ₂ O ₃	1,25	0,325	271,00	8,9

a: uji KLT menggunakan eluen n-heksan : etil asetat (9:1)

b : uji UV-Vis menggunakan pelarut methanol

Dari data pada **Tabel 2**, dapat dianalisis bahwa nilai λ_{max} produk kondensasi (271-278,50) mempunyai nilai yang sama dengan furfural (272 nm). Hasil ini menunjukkan bahwa tidak adanya pertambahan ikatan rangkap terkonjugasi pada produk kondensasi, sehingga tidak terjadi pergeseran panjang gelombang. Hal ini menunjukkan senyawa 4-furanil-3-butena-2-on (P1) tidak terbentuk.

Katalis MgO/ γ Al₂O₃ tidak memberikan aktivitas dan selektivitas yang baik pada pembentukan produk kondensasi dengan metode MAOS, hal ini dimungkinkan katalis MgO/ γ Al₂O₃ bersifat asam karena memiliki sisi asam lewis dan asam bronsted. Penggunaan katalis asam pada reaksi kondensasi aldol akan mengikuti mekanisme enol. Aseton dalam bentuk enol kurang stabil sehingga akan kembali pada bentuk keto. Peran enol dalam mekanisme reaksi kondensasi aldol di sini adalah sebagai nukleofil yang akan

menyerang atom C gugus karbonil furfural yang telah terprotonasi. Tetapi karena bentuk enol dalam mekanisme reaksi ini berperan sebagai nukleofil kurang stabil maka reaksi selanjutnya tidak terjadi [11]. Kemungkinan lain disebabkan katalis MgO/ γ -Al₂O₃ mengalami penurunan aktivitas dan selektivitas yang disebabkan adanya proses deaktivasi katalis seperti peracunan, pencemaran dan pengumpalan (*sintering*) sehingga tidak menghasilkan produk yang diinginkan [12].

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penggunaan katalis MgO/ γ -Al₂O₃ tidak mempunyai aktivitas dan selektivitas yang baik pada reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton menggunakan metode MAOS. Hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa produk kondensasi memiliki panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) yang sama dengan furfural

DAFTAR PUSTAKA

1. Perlack, R.D., Wright, L.L., Turhollow, A.F., Graham, R.L., Erbach, D.C., Stokes, B.J., 2005, *Biomass as Feedstock For A Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of A Billion-Ton Annual Supply*, ANSI std, USA.
2. Yuwono, S.D. dan Susanto, H., 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.
3. Malinowski, A., dan Wardzińska, D., 2012, Catalytic conversion of furfural towards fuel biocomponents, *CHEMIK*, 66, pp. 982-990
4. Guan, Guoqing, Kusakabe, Katsuki, dan Yamasaki, S., 2009, Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Fuel Processing Technology*, 90, pp. 520-524.
5. Sharma, S.K., Parikh, P.A., Jasra, R.V., 2007, Solvent free aldol condensation of propanal to 2-Methylpentenal using solid base catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278, pp. 135-144.
6. Rawal, K., Mishra M.K., Dixit, M., Srinivisarao, M., 2012, Microwave assisted solvent free synthesis of α,α -bis(arylidene) cycloalkanones by sulfated zirconia catalyzed cross aldol condensation of aromatic aldehydes and cycloalkanones, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, pp. 144–148.

7. Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S., 2012, Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113, pp. 201-211.
8. Sridar, V. 1998, Microwave radiation as a catalyst for chemical reaction, *CURRENT SCIENCE*. 74, pp. 446-450.
9. 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*, 40, pp. 973-978.
10. Puspitasari, R.D., Ulfa, S.M., Utomo, E.P., 2014, Studi temperatur reaksi kondensasi terhadap sintesis senyawa turunan furfural dengan aseton, *Kimia Student Journal*, 1, pp. 15-21.
11. Budimarwanti, C., dan Handayani, S., 2010, Efektivitas katalis asam basa pada sintesis 2-hidroksikalkon senyawa yang berpotensi sebagai zat warna, *Jurdik Kimia UNY*.
12. Utomo, M.P., dan Laksono, E.W, 2007, *Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalisis Heterogen*, Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Yogyakarta, 25 Agustus 2007