



SCRIPT

SYNTHESIS UiO-66 ON MESOPOROUS SILICA SUPPORT

**ARFYANTI FAJRIN
NRP 1412100075**

**Lecturer advisor
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS DAN SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016**



SKRIPSI

SINTESIS UiO-66 PADA PENDUKUNG SILIKA MESOPORI

ARFYANTI FAJRIN
NRP 1412100075

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016

SINTESIS UiO-66 PADA PENDUKUNG SILIKA MESOPORI

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk melaksanakan Tugas Akhir di Jurusan
Kimia Program S-1
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Disusun oleh:

ARFYANTI FAJRIN
NRP 1412100075

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**

LEMBAR PENGESAHAN

**SINTESIS UiO-66 PADA PENDUKUNG SILIKA
MESOPORI**

SKRIPSI

Oleh:

ARFYANTI FAJRIN

NRP. 1412 100 075

Surabaya, 10 Februari 2016

Dosen Pembimbing,



Dra. Ratna Ediaty, M.S., Ph.D

NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui:
Ketua Jurusan Kimia



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

NIP. 19710616 199703 1 002

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
KATA PENGATAR	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan	4
1.5 Manfaat	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOF)	5
2.2 MOF Zr-BDC atau UiO-66.....	7
2.3 Pengaruh Penambahan Senyawa Lain Pada MOF.....	8
2.3.1 Komposit UiO-66/Polyurethena	8
2.3.2 Komposit Ag ₂ CO ₃ /UiO-66	11
2.3.3 Komposit CuBTC-SBA-15	14
2.4 Silika Mesopori	17
2.5 Metode Penambahan Senyawa sebagai Pendukung.....	21
2.6 Peralatan untuk Karakterisasi	22
2.6.1 XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>)	22
2.6.2 Spektrofotometer FTIR	25
2.6.3 SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)	26
2.6.4 <i>Thermo Gravimetry Analysis</i> (TGA)	29
2.6.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	30
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	33
3.1 Alat	33
3.2 Bahan	33
3.3 Prosedur Kerja	33

3.3.1 Sintesis Zr-BDC (UiO-66)	33
3.3.2 Sintesis UiO-66/MCM-41	34
3.3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis	34
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	37
4.1 Sintesis Zr-BDC (UiO-66)	37
4.2 Sintesis UiO-66/MCM-41	38
4.3 Karakterisasi Hasil Sintesis	41
4.3.1 Hasil Karakterisasi Menggunakan Difraksi Sinar-X	42
4.3.2 Hasil Karakterisasi Menggunakan Spektrometer <i>Fourier Transform Infrared (FTIR)</i>	45
4.3.3 Hasil Karakterisasi Menggunakan <i>Scanning electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)</i>	47
4.3.4 Hasil Karakterisasi Menggunakan <i>Thermo Gravimetry Analysis (TGA)</i>	53
4.3.5 Hasil Karakterisasi Menggunakan Adsorpsi-Desorpsi Isoterm Gas Nitrogen	57
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	63
5.1 Kesimpulan	63
5.2 Saran	63
DAFTAR PUSTAKA	65
LAMPIRAN	73
BIODATA PENULIS	97

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Komposisi sintesis material UiO-66/MCM-41.....	39
Tabel 4.2	Nilai 2θ dan % kristalinitas puncak Zr-BDC dan UiO-66/MCM-41 pada pola difraksi sinar-X	44
Tabel 4.3	Data perbandingan % berat dari unsur UiO-66/MCM-41	51
Tabel 4.4	Nilai kestabilan termal dan persentase berat pada masing-masing sampel	57
Tabel 4.5	Luas permukaan padatan UiO-66 dan UiO-66/MCM-41	62

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Sintesis MOF	5
Gambar 2.2	Struktur kristal tunggal dari MOF (A), IRMOF-6 (B), dan IRMOF-8 (C)	6
Gambar 2.3	Struktur Zr-BDC pada dua tipe sangkar (a) Tetrahedral dan (b) Oktahedral	7
Gambar 2.4	Hasil XRD UiO-66, komposit A dan B	9
Gambar 2.5	Komposit A (x50) (a), komposit A (x5000) (b), komposit B (x150) (c), dan komposit B (x2000) (d)	10
Gambar 2.6	Adsorpsi isoterm nitrogen pada suhu 196 °C untuk UiO-66 dan komposit A dan B	11
Gambar 2.7	Hasil XRD dari (a) UiO-66 murni, (b) Ag ₂ CO ₃ /UiO-66-0,5, dan (c) Ag ₂ CO ₃ /UiO-66-0,5 setelah percobaan degradasi RhB	12
Gambar 2.8	Hasil SEM (a) UiO-66 murni, (b,c) Ag ₂ CO ₃ /UiO-66-0,5, dan (d) Ag ₂ CO ₃ /UiO-66-0,5 setelah percobaan degradasi RhB	13
Gambar 2.9	Hasil XRD dari komposit MOF-silika mesopori (1-4) dan CuBTC sebagai referensi..	15
Gambar 2.10	Pengamatan SEM (a) SBA-15, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) CuBTC <i>bulk</i> yang dilaporkan dalam prosedur sebelumnya dan (f) CuBTC <i>bulk</i> tanpa tambahan silika mesopori	16
Gambar 2.11	Isoterm adsorpsi N ₂ pada 77K dengan sampel 1 (lingkaran), sampel 2 (wajik), sampel 3 (kotak), dan sampel 4 (segitiga). Warna hitam menunjukkan adsorpsi dan yang tidak berwarna menunjukkan desorpsi, (Kondo dkk, 2012)	17
Gambar 2.12	Difraktogram MCM-41	19
Gambar 2.13	Hasil SEM dari material MCM-41	20
Gambar 2.14	Hasil TEM material MCM-41	20
Gambar 2.15	Gambar ilustrasi difraksi sinar-X	24
Gambar 2.16	Hasil XRD dari material UiO-66	24

Gambar 2.17	Hasil analisis FTIR dari (a) sintesis Zr-MOF (b) sintesis Zr-MOF yang sudah diaktifasi	26
Gambar 2.18	Diagram skematik fungsi dasar dan cara kerja SEM	27
Gambar 2.19	Hasil SEM UiO-66	28
Gambar 2.20	Profil TGA dari UiO-66	29
Gambar 2.21	Tipe adsorpsi isoterm BET I-VI	31
Gambar 2.22	Adsorpsi isoterm nitrogen untuk Zr-MOF pada suhu 77 K dan tekanan 1 atm. Kurva dalam merupakan distribusi ukuran pori dari metode BJH	32
Gambar 4.1	Hasil pemanasan material UiO-66/MCM-41(50 dalam oven selama 24 jam	39
Gambar 4.2	Padatan (a) Zr-BDC, (b) UiO-66/MCM-41(50), (c) UiO-66/MCM-41(100), dan (d) UiO-66/MCM-41(200)	40
Gambar 4.3	Grafik hasil sintesis	41
Gambar 4.4	Perbandingan difraktogram (a) UiO-66 sintesis Rahmawati dkk dan (b) UiO-66 pada penelitian ini.....	42
Gambar 4.5	Intensitas dan pergeseran puncak UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 pada pola difraksi sinar-X.....	43
Gambar 4.6	Hasil spektra FT-IR.....	46
Gambar 4.7	Morfologi Material UiO-66 Pada Penelitian ini	48
Gambar 4.8	Foto SEM Pada Material UiO-66/MCM-41 (200)	49
Gambar 4.9	Foto SEM pada material UiO-66/MCM-41 (50)	50
Gambar 4.10	Foto SEM pada material UiO-66/MCM-41 (200)	50
Gambar 4.11	Spektra EDX dari material UiO-66/MCM-41 (50)	51
Gambar 4.12	Spektra EDX dari material UiO-66/MCM-41 (200)	52

Gambar 4.13	Hasil TGA dan DTG material UiO-66	54
Gambar 4.14	Hasil TGA dan DTG material UiO-66/MCM-41(50)	55
Gambar 4.15	Hasil TGA dan DTG material UiO-66/MCM-41(200)	56
Gambar 4.16	Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen ..	58
Gambar 4.17	Distribusi ukuran pori dengan metode BJH ..	59
Gambar 4.18	Distribusi ukuran pori dengan metode HK ...	61



KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur kehadirat Allah SWT yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan dengan baik naskah Skripsi yang berjudul “**Sintesis UiO-66 Pada Pendukung Silika Mesopori**”. Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa serta dorongan semangat dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D., yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah Skripsi ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, MSc. selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Kedua orang tua dan adik-adikku yang selalu memberi dukungan, doa, serta semangat yang tiada henti.
4. Mahasiswa Kimia SPECTRA yang selalu membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya.
5. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga Skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 10 Februari 2016

Penulis

SINTESIS UiO-66 PADA PENDUKUNG SILIKA MESOPORI

Nama : Arfyanti Fajrin
NRP : 1412 100 075
Jurusan : Kimia ITS
Dosen Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstrak - Zirkonium-benzendikarboksilat (Zr-BDC) atau UiO-66, telah disintesis dengan metode solvotermal menggunakan reaktan $ZrCl_4$ dan asam 1,4-benzendikarboksilat dengan pelarut DMF pada suhu $120^\circ C$ selama 24 jam. Selain itu UiO-66 juga disintesis dengan pendukung silika mesopori (UiO-66/MCM-41) menggunakan metode yang sama dengan variasi massa silika mesopori 50, 100, dan 200 mg. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Semua material yang telah disintesis memiliki puncak difraktogram pada sudut $2\theta = 7,4^\circ$ dan $8,5^\circ$ dengan intensitas dan pelebaran yang berbeda dengan intensitas UiO-66. Material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 memiliki morfologi yang hampir sama, yaitu bulatan kecil-kecil yang bergerombol. Semua material menunjukkan kestabilan termal antara $455-513^\circ C$ dengan luas permukaan spesifik UiO-66 ($497 m^2/g$) lebih rendah dibanding UiO-66/MCM-41(50) ($614 m^2/g$) dan UiO-66/MCM-41(200) $548 m^2/g$.

Kata kunci : Silika mesopori, Zr-BDC, UiO-66/MCM-41, Solvotermal, Kloroform, DMF

SYNTHESIS UiO-66 ON MESOPOROUS SILICA SUPPORT

Name : Arfyanti Fajrin
NRP : 1412 100 075
Department : Chemistry ITS
Advisor Lecturer : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstract - Zirconium-benzenedicarboxylate or UiO-66, has been synthesized by the method solvothermal using $ZrCl_4$ reactant and the acid 1,4-benzendikarboksilat with the solvent DMF at $120^\circ C$ for 24 hours. In addition UiO-66 is also synthesized by supporters of mesoporous silica (UiO-66/MCM-41) using the same method with mesoporous silica mass variation of 50, 100, and 200 mg. The solids obtained were characterized by XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, and nitrogen adsorption-desorption. All the materials have been synthesized have diffractogram peaks at angles $2\theta = 7,4^\circ$ and $8,5^\circ$ with different intensity and widening the intensity UiO-66. Material UiO-66 and UiO-66/MCM-41 has a similar morphology, namely small dots are clustered. All the material shows thermal stability between $455-513^\circ C$ with a specific surface area UiO-66 ($497 m^2/g$) lower than UiO-66/MCM-41(50) ($614 m^2/g$) and UiO-66/MCM-41(200) $548 m^2/g$.

Key word : mesoporous silica, Zr-BDC, UiO-66/MCM-41, solvotherm, chloroform, DMF

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metal Organic Frameworks (MOF) atau polimer koordinasi berpori merupakan golongan baru dari material berpori. Material berpori ini tersusun atas ion logam atau kluster logam dengan ligan organik sebagai penghubungnya. Dengan mengubah jenis ion logam dan ligan, dihasilkan MOF dengan struktur, morfologi, dan sifat kimia yang khas. MOF memiliki luas permukaan yang tinggi sekitar 800-1100 m²/g (Wißmann dkk., 2012), densitas kecil, dan struktur kristalin, sehingga MOF banyak diaplikasikan sebagai material penyimpan gas (Furukawa dkk., 2007; Llewellyn dkk., 2008), katalis heterogen (Maria dkk., 2014), dan luminesensi (Piscopio dkk., 2015).

Disamping memiliki kelebihan, MOF juga memiliki kelemahan yaitu stabilitas termal yang rendah, sekitar 350-400° C (Cavka dkk., 2008). Seperti yang telah dijelaskan oleh Zhao dkk. (2013), stabilitas termal dari MOF dipengaruhi oleh kekuatan ikatan kimia antara ion logam anorganik dengan ligan organiknya. Upaya peningkatan stabilitas termal MOF dapat dilakukan dengan cara penambahan ion logam atau senyawa lain. Ion logam yang dapat digunakan untuk peningkatan aplikasi MOF adalah kobalt, nikel, dan tembaga. Sedangkan senyawa lain yang dapat ditambahkan pada MOF adalah AgI, Al₂O₃, dan SiO₂. Penambahan ion logam atau senyawa dalam MOF juga digunakan untuk memperluas aplikasi MOF. Misalkan senyawa AgI ditambahkan pada MOF UiO-66 dan diaplikasikan sebagai fotokatalis untuk aplikasi *water treatment* (Sha dkk., 2014).

Selain stabilitas termal, ukuran pori dari MOF juga mempengaruhi kinerjanya. MOF yang memiliki ukuran pori mikropori, dapat memberikan masalah pada proses difusi larutan (Kondo dkk., 2012). Oleh karena itu, perlu penambahan senyawa lain dengan ukuran pori yang lebih besar daripada MOF yang digunakan. Beberapa penelitian terbaru, telah melakukan sintesis

MOF pada beberapa substrat berpori seperti polyHIPE, keramik foam, material makropori, alumina, dan silika mesopori (Pinto dkk., 2013). Diantara material-material tersebut, silika mesopori sering digunakan sebagai pendukung untuk mengurangi masalah difusi yang terjadi (Kondo dkk., 2012).

Silika mesopori memiliki beberapa keunggulan, yaitu luas permukaan yang tinggi ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$), volume pori yang besar (mencapai 70%) dan stabilitas termal yang tinggi. Contoh silika mesopori adalah MCM-41, MCM-48, dan SBA-15. Silika mesopori jenis MCM-41 dapat diaplikasikan sebagai katalis heterogen (Corma dkk., 1997) dan adsorben. Akan tetapi, material MCM-41 murni tidak memiliki keasaman yang cukup untuk dapat digunakan sebagai katalis secara langsung sehingga perlu dilakukan penambahan logam atau bukan logam untuk menciptakan sisi asam yang diharapkan (Sandi dkk., 2009).

Dalam penelitian yang dilaporkan oleh Kondo dkk. (2012), disebutkan bahwa penggunaan material mikropori dan mesopori secara bersamaan dalam suatu reaksi sintesis MOF, dapat dihasilkan material baru yang memiliki struktur pori bimodal dan dapat memperluas aplikasi dari MOF. Ukuran pori dari MOF memberikan ukuran dan bentuk yang selektif sehingga material berukuran mikro dapat teradsorpsi dalam material mesopori. Kondo dkk. (2012) melaporkan penggunaan silika mesopori yang memiliki stabilitas termal tinggi pada sintesis MOF CuBTC (HKUST-1). Silika mesopori yang digunakan adalah SBA-15, dan material HKUST-1 yang dihasilkan memiliki grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen sesuai dengan tipe IV yang menunjukkan bahwa material memiliki pori mesopori dengan total volume porinya adalah 0,38-0,87 mL/g.

Material zirkonium-MOF merupakan sub baru dari jenis MOF yang memiliki keunggulan, yaitu luas permukaan besar (Cavka dkk., 2008) dan stabilitas termal yang tinggi $\sim 540^\circ\text{C}$. Oleh karena itu, material Zr-MOF banyak diaplikasikan sebagai bahan penyimpan gas dan katalis (Ren dkk., 2014). Salah satu jenis Zr-MOF yang digunakan adalah Zr-BDC atau UiO-66 (*University of Oslo-66*). UiO-66 dilaporkan memiliki struktur dasar *cubic close*

packed (CCP) (Yang dkk., 2015). Berdasarkan hasil adsorpsi desorpsi nitrogen, diketahui bahwa UiO-66 memiliki grafik yang sesuai dengan tipe I yang menunjukkan pori mikropori (Abid dkk. 2012). Oleh karena itu perlu dilakukan sintesis dan analisis struktur UiO-66 atau Zr-BDC yang ditambahkan dengan silika mesopori sebagai pendukung dalam usaha untuk meningkatkan porositas material. Silika mesopori yang digunakan adalah MCM-41 yang telah disintesis oleh (Wiyanti dkk, 2010). Sintesis material UiO-66 atau Zr-BDC dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam (Rahmawati dkk., 2015). Pada sintesis ini digunakan $ZrCl_4$ sebagai logam prekursor, asam 1,4-benzenedikarboksilat (H_2BDC) sebagai ligan organik dan N,N- dimetilformalmida (DMF) sebagai pelarut (Zhao dkk., 2013).

1.2 Permasalahan

Material Zr-BDC yang telah diteliti oleh Cavka dkk (2008), memiliki luas permukaan yang besar. Sedangkan ukuran pori yang dimiliki adalah mikropori, sehingga dapat menyebabkan masalah difusi larutan. Penambahan silika mesopori dapat membentuk material yang memiliki pori bimodal (mikropori dan mesopori) (Kondo dkk., 2012), memperkuat stabilitas MOF, dan meningkatkan sifat mekanik untuk aplikasi lainnya (Hu dkk., 2015). Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan sintesis Zr-BDC (UiO-66) dan UiO-66/MCM-41 dengan variasi massa MCM-41 (silika mesopori) melalui metode solvotermal.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis material mikropori dan mesopori, dengan Zr-BDC sebagai material mikropori dan silika mesopori (MCM-41) sebagai material mesopori. Reaksi ini dilakukan pada suhu 120° C selama 24 jam dengan pelarut N,N'- dimetilformalmida (DMF). Variasi yang digunakan adalah variasi massa dari silika mesopori, yaitu 50,

100, dan 200 mg. Material yang dihasilkan akan dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

1.4 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan padatan UiO- yang disintesis pada silika mesopori, serta untuk mengetahui pengaruh jumlah silika mesopori yang ditambahkan terhadap struktur dan morfologi nano *Metal Organic Framework* Zr-BDC.

1.5 Manfaat

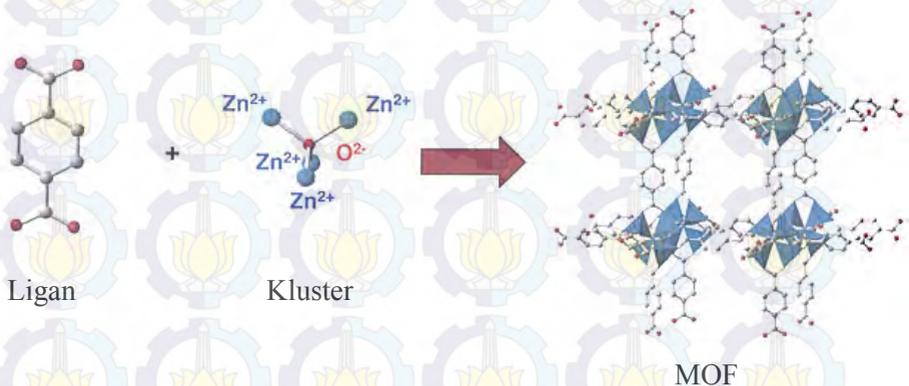
Beberapa manfaat yang diharapkan dari adanya penelitian ini adalah untuk dapat mengetahui informasi struktur dan karakteristik dari material yang dihasilkan. Serta adanya pengetahuan tentang penambahan silika mesopori yang optimum untuk bisa meningkatkan aplikasi dari MOF.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Metal Organic Frameworks* (MOF)

Metal Organic Frameworks (MOF) adalah struktur kristal berpori dengan pori berukuran mikro. MOF terdiri dari ion-ion logam dan ligan-ligan organik (Sachse dkk, 2012). *Metal Organic Frameworks* merupakan salah satu material berpori yang telah menarik perhatian peneliti-peneliti didunia beberapa tahun terakhir dikarenakan luas permukaan yang tinggi, ukuran pori yang dapat diatur, dan variasi dari topologinya (Zhao dkk., 2013).

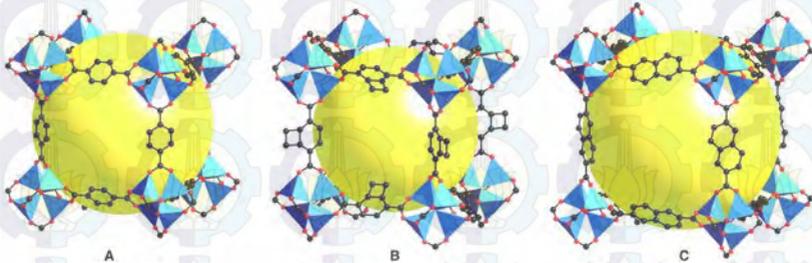
Perkembangan sintesis MOF semakin maju seiring dengan perkembangan sintesis zeolit. Perbedaan antara zeolit dengan MOF terletak pada proses pembentukannya. MOF terbentuk dari kluster logam dan ligan organik yang saling berhubungan melalui jembatan ligan. Sedangkan zeolit merupakan mineral kristal alumina silikat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi terbentuk dari tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$.



Gambar 2.1 Sintesis MOFs (Lukas dkk, 2011)

Kombinasi antara logam dan ligan yang digunakan akan menghasilkan MOF dengan struktur, morfologi, dan sifat kimia

lain yang berbeda-beda. Hal tersebut dikarenakan adanya perbedaan interaksi antar molekul akibat perbedaan ukuran atom yang saling berikatan, pertumbuhan kristal dan kerangka MOF, serta ukuran pori yang terbentuk. Oleh karena itu, jenis-jenis MOF juga sangat beragam (Zhao dkk., 2013). Misalnya Yaghi membuat suatu jenis MOF yang disebut IRMOF (Eddaoudi dkk, 2002). Jenis MOF yang lain adalah MIL-53, MOF-5, ZIF-8, UiO-66, MIL-101 (Cr), MIL-100 (Fe), MIL-47, dll (Yan dkk, 2014). Dari masing-masing jenis MOF tersebut yang membedakan adalah jenis ion logam dan ligan organik yang digunakan.



Gambar 2.2 Struktur kristal tunggal dari MOF-5 (A), IRMOF-6 (B), dan IRMOF-8 (C), (Langmi dkk, 2014).

Keunggulan MOF jika dibandingkan dengan material padatan lainnya misalkan zeolit adalah porositas tinggi, berstruktur nano dengan ukuran pori sekitar 2 nm. Hal ini terjadi karena saat ion logam bereaksi dengan ligan organik, ion logam mengalami suatu penataan dan berikatan dengan poliatomik organik sehingga terbentuk jembatan ligan (Czaja dkk., 2009). MOF memiliki ukuran pori yang beragam, mulai dari mikropori dengan diameter pori kurang dari 20 Å, mesopori memiliki diameter pori sebesar 20 Å – 500 Å, dan ukuran makropori memiliki diameter pori lebih dari 500 Å (Orefuwa dkk., 2012).

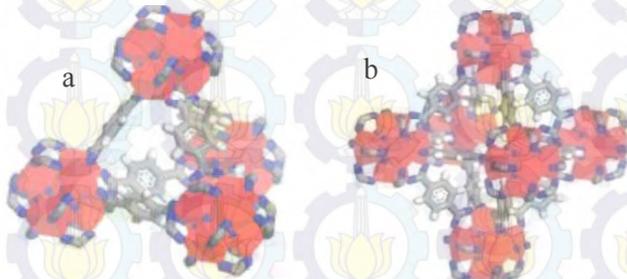
Kegunaan lain dari MOF adalah dapat digunakan sebagai material penyimpan gas (Furukawa dkk., 2007; Llewellyn dkk, 2008) dan luminesensi (Piscopo dkk., 2015). MOF bisa digunakan sebagai katalis heterogen (Maria dkk., 2014). Pada penelitian sebelumnya katalis dapat disintesis melalui beberapa

cara, diantaranya adalah melalui metode *solid state* (padat-padat), sol-gel, hidrotermal, dan solvotermal.

2.2 MOF Zr-BDC atau UiO-66

Zr-BDC atau biasa disebut dengan UiO-66 (*University of Oslo-66*) disintesis menggunakan prekursor $ZrCl_4$ sebagai ion logam dan H_2BDC (Asam 1,4-benzenedikarboksilat) sebagai ligan organik. UiO-66 pertama kali dipublikasikan oleh Lillerud dan *co-workers* dengan struktur dasar *cubic close packed* (CCP). Material UiO-66 memiliki stabilitas termal pada suhu $540^\circ C$ dan stabil apabila dilarutkan dalam pelarut aseton, benzen, dan DMF. UiO-66 disintesis melalui metode solvotermal dengan menggunakan pelarut organik N,N'-dimetilformalmida (DMF) dan dilakukan pada suhu $120^\circ C$ selama 24 jam (Rahmawati dkk., 2014).

Optimalisasi sintesis material melalui pengaruh suhu dan perbandingan logam : ligan juga telah diteliti. Kondisi sintesis yang menghasilkan massa, kristalinitas, dan morfologi yang baik untuk material UiO-66 adalah sintesis pada suhu $140^\circ C$ selama 6 jam dengan perbandingan logam : ligan sebesar 1 : 1 hingga 1 : 2 menggunakan prekursor sama dengan penelitian sebelumnya (Nurherdiana dkk., 2015). Selain itu untuk meningkatkan atau memperluas aplikasi dari material UiO-66 dapat ditambah dengan beberapa jenis logam, misalnya Ni, Cu, Zn.



Gambar 2.3 Struktur Zr-BDC pada dua tipe sangkar (a) Tetrahedral dan (b) Oktahedral. (Cavka dkk, 2008)

Gambar 2.3 adalah deskripsi struktur UiO-66 yang mengandung atom zirkonium, oksigen, karbon, dan hidrogen yang ditunjukkan dengan warna merah, biru, abu-abu, dan putih secara berurutan.

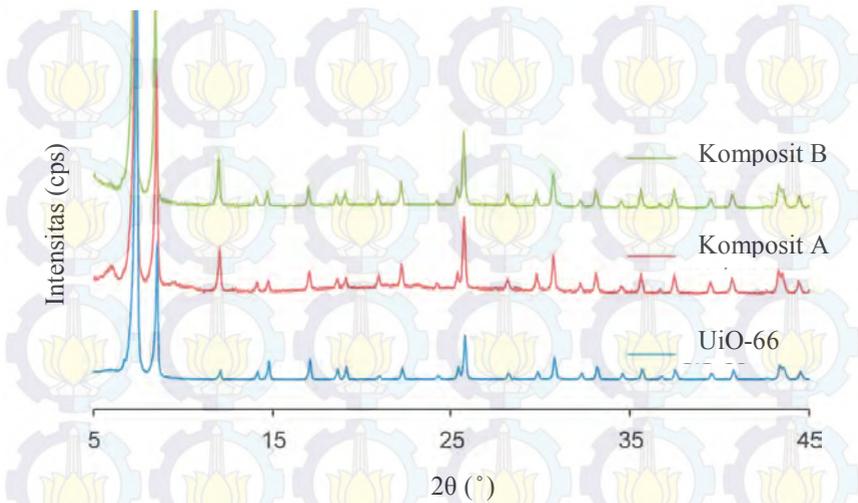
2.3 Pengaruh Penambahan Ion Logam atau Senyawa Lain pada MOF

Penambahan senyawa lain atau ion logam dalam MOF dilakukan untuk memperluas aplikasi dari MOF, bergantung dari sifat material itu sendiri. Beberapa contoh ion logam dan senyawa lainnya yang dapat ditambahkan dalam MOF adalah Mg^{2+} , Zr^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} (Yaghi dkk., 2010), Silika (Yan dkk., 2012), AgI, Ag_2CO_3 (Sha dkk., 2014), Silika mesopori (Kondo dkk., 2012), Polyurethane (Pinto dkk., 2013), NH_2 (Hou dkk., 2015).

Pada penelitian yang dilakukan oleh Yan dkk. (2014), material silika ditambahkan kedalam material UiO-66 yang disintesis menggunakan metode hidrotermal sederhana dan kemudian diterapkan sebagai fasa diam dari kromatografi cair untuk pemisahan zat secara cepat dan efisien.

2.3.1 Komposit UiO-66/Polyurethana

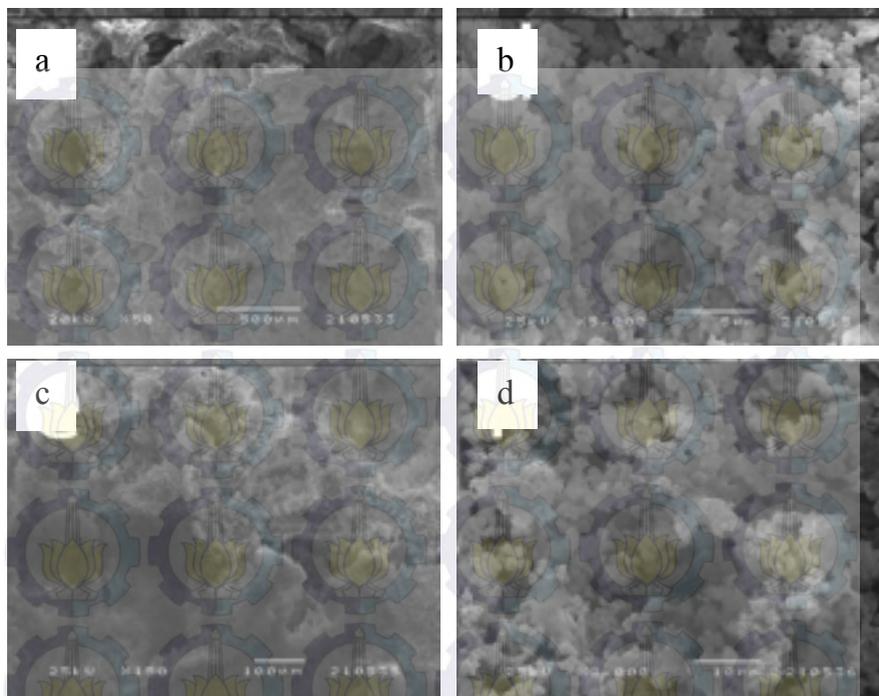
Pada penelitian yang dilakukan oleh Pinto dkk. (2013), material UiO-66 dengan ukuran pori mikropori disintesis dengan penambahan polyurethane yang berukuran makropori dan digunakan untuk membuat komposisi busa MOF. Pada penelitiannya Pinto dkk. (2013), dijelaskan bahwa komposisi busa MOF dibuat dengan mensintesis UiO-66 berlebih yang ditambah dengan busa polyurethane (PUF) sebagai template atau disebut dengan cetakan. Dalam kondisi optimal, material komposit UiO-66/Polyurethana akan mempertahankan ukuran pori (makropori) dan fleksibilitas dari PUF, serta menunjukkan luas permukaan yang tinggi sekitar $430-511 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan sifat adsorpsi dari UiO-66. Sintesis komposit UiO-66/Polyurethane menghasilkan material yang memiliki XRD seperti Gambar 2.4



Gambar 2.4 Hasil XRD UiO-66, komposit A dan B, (Pinto dkk., 2013)

Gambar 2.4 menunjukkan bahwa senyawa UiO-66, komposit A dan komposit B memiliki difraktogram yang sama. Komposit A dan komposit B yang telah ditambah dengan polyurethana dengan struktur amorf tidak menimbulkan adanya puncak difraksi baru. Hal tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan polyurethana tidak mempengaruhi struktur kristal UiO-66.

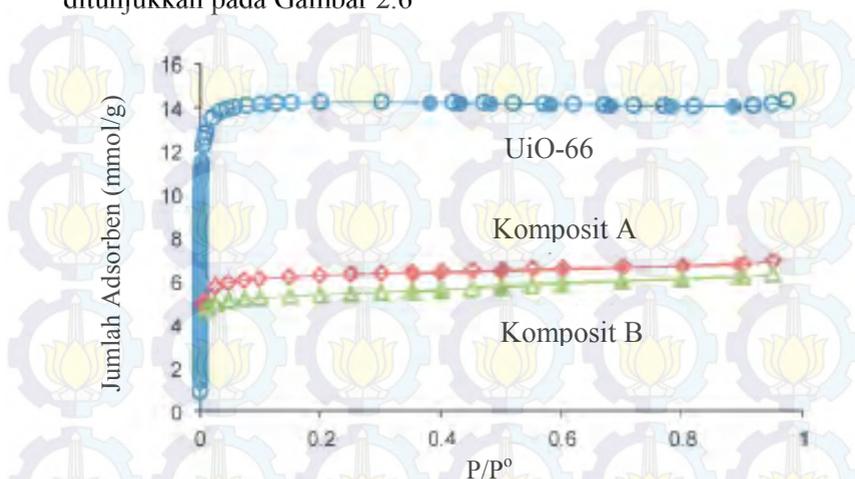
Sedangkan pada analisis SEM diperoleh gambar yang menunjukkan bahwa material UiO-66 telah terbentuk pada permukaan sel PUF dan menutup sebagian volume sel seperti Gambar 2.5. Hal tersebut ditunjukkan dari bentuk material yang seperti *shape* dan bergerombol. Kristal MOF tidak terikat kuat pada permukaan polyurethana hanya terserap secara fisik pada permukaan struktur sel dari PUF.



Gambar 2.5 Komposit A (x50) (a), Komposit A (x5000) (b), Komposit B (x150), dan Komposit B (x2000) (d), (Pinto dkk., 2013)

Hasil TG-DSC menyatakan adanya dekomposisi pada suhu sekitar 100°C , $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$ (untuk komposit A dan B), dan suhu $400\text{-}550^{\circ}\text{C}$. Hasil ini dapat menunjukkan adanya penurunan stabilitas termal dari UiO-66 murni (sekitar 400°C) yang dapat menimbulkan keterbatasan untuk aplikasi dari material. Kemampuan adsorpsi UiO-66 dan komposit A dan B diuji dengan menggunakan adsorpsi nitrogen suhu rendah. Pada pengujian ini didapatkan hasil yang menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi komposit kurang dari UiO-66 murni. Hal tersebut dikarenakan komposit mengandung polyurethana yang tidak memiliki kapasitas adsorpsi. Tipe isotherm dari komposit dan UiO-66 murni

adalah tipe I dengan kemiringan yang sangat kecil. Hasil isoterm ditunjukkan pada Gambar 2.6

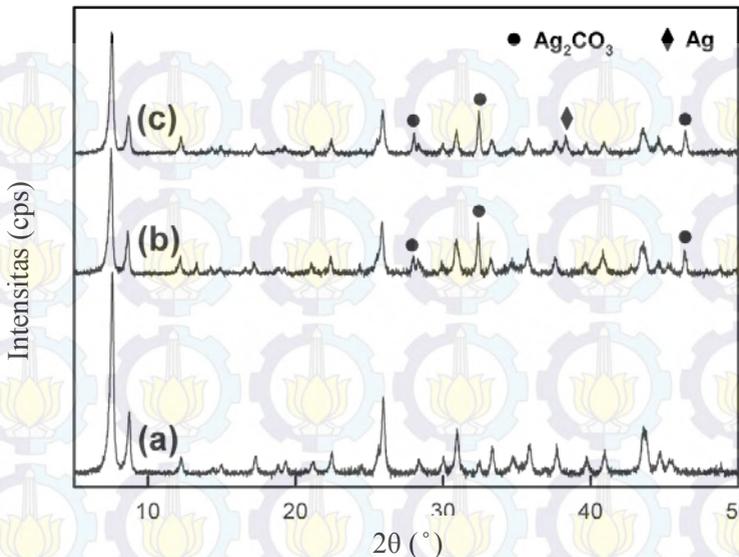


Gambar 2.6 Adsorpsi isoterm nitrogen pada suhu 196 °C untuk UiO-66 dan komposit A dan B, (Pinto dkk., 2013)

2.3.2 Komposit $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66}$

Material UiO-66 bisa ditambah dengan Ag_2CO_3 (Sha dkk., 2014). Pada penelitian tersebut material UiO-66 ditambahkan dengan Ag_2CO_3 melalui metode pelarutan yang sesuai dan digunakan untuk degradasi pewarna dari cahaya tampak. Komposit $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66}$ ditunjukkan untuk meningkatkan fotokatalitik dari degradasi rhodamin B dibawah penyinaran cahaya tampak. Komposit $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66}$ menunjukkan stabilitas struktur yang baik, hal tersebut terbukti setelah dilakukannya percobaan degradasi dan sebagian besar aktivitas fotokatalitik masih bisa dipertahankan setelah dilakukan uji *recycle* (Sha dkk., 2014).

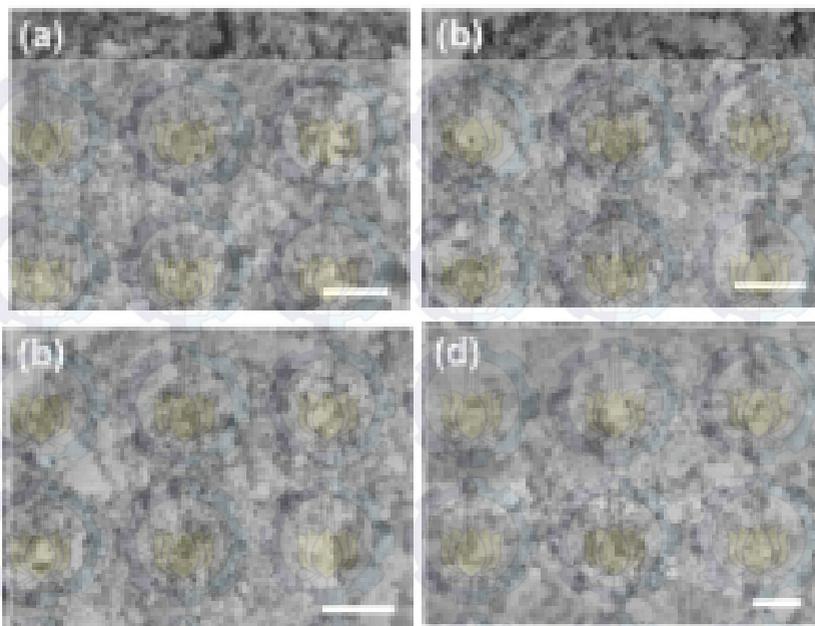
Pada penelitian tersebut diperoleh sampel yang kemudian dianalisis dengan XRD dan didapat hasil XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7



Gambar 2.7 Hasil XRD dari (a) UiO-66 murni, (b) $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66-0,5}$, dan (c) $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66-0,5}$ setelah percobaan degradasi RhB, (Sha dkk., 2014)

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7, pola difraksi UiO-66 murni sesuai dengan hasil yang telah dijelaskan pada penelitian sebelumnya yang membuktikan bahwa material UiO-66 telah berhasil disintesis (Cavka dkk., 2008). Setelah ditambah dengan senyawa Ag_2CO_3 , puncak difraktogram UiO-66 masih jelas, namun terdapat beberapa puncak baru. Hal tersebut terjadi dimungkinkan karena adanya penambahan Ag_2CO_3 . Puncak baru yang muncul memiliki intensitas yang sangat lemah karena adanya kristal UiO-66 yang mempengaruhi kristalinitas dari Ag_2CO_3 . Oleh karena itu, dengan adanya puncak yang kuat dari UiO-66 memungkinkan puncak Ag_2CO_3 tidak dapat dengan mudah diidentifikasi.

Morfologi $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66-0,5}$, UiO-66 murni dan Ag_2CO_3 ditunjukkan seperti Gambar 2.8



Gambar 2.8 Hasil SEM (a) UiO-66 murni, (b,c) $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO}-66-0,5$, dan (d) $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO}-66-0,5$ setelah percobaan degradasi RhB, (Sha dkk., 2014)

Hasil SEM tersebut menunjukkan bahwa morfologi partikel UiO-66 sangat seragam (Gambar 2.8a) dan untuk material $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO}-66-0,5$ memiliki partikel yang lebih kecil dibandingkan UiO-66 (Gambar 2.8b dan 2.8c). Pada Gambar 2.8b dan 2.8c diyakini terdapat material UiO-66 yang menempel. Oleh karena itu dimungkinkan adanya interaksi antara UiO-66 dengan Ag_2CO_3 pada material $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO}-66-0,5$ (Sha dkk., 2014). Sedangkan distribusi ukuran pori untuk UiO-66 murni menunjukkan luas permukaannya adalah $808 \text{ m}^2/\text{g}$ dan nilai ini sedikit lebih rendah dibandingkan dengan beberapa hasil pada penelitian sebelumnya yaitu $1069 \text{ m}^2/\text{g}$ (Valenzano dkk., 2011) dan $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Garibay dkk., 2010). Pada material komposit $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO}-66$ luas permukaannya menurun seiring dengan

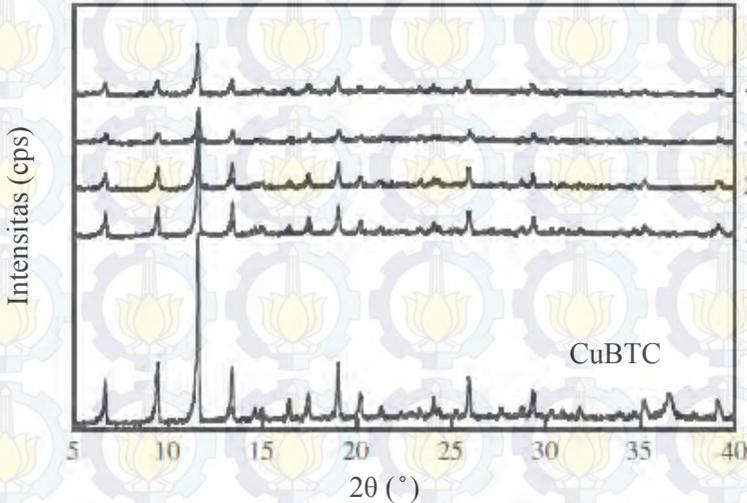
bertambahnya Ag_2CO_3 pada komposit. Hal tersebut terjadi dikarenakan adanya perbedaan morfologi dan struktur dari Ag_2CO_3 murni dengan Ag_2CO_3 yang ada dalam komposit.

Analisis TGA digunakan untuk mengetahui stabilitas termal dari sampel. Material UiO-66 memiliki tiga tahap dekomposisi yang sesuai dengan hasil pada penelitian Valenzano dkk. (2011), sebelumnya. Sedangkan untuk komposit $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66}$ memiliki dua tahap dekomposisi. Tahap I terjadi pada suhu sekitar 100°C dan tahap II pada suhu setelah 400°C yang menunjukkan adanya dekomposisi dari UiO-66. Diharapkan bahwa Ag_2CO_3 dan UiO-66 membentuk suatu komposit yang seragam dalam komposit $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{UiO-66}$ dan bukan membentuk campuran yang sederhana (Sha dkk., 2014).

2.3.3 Komposit CuBTC-SBA-15

Contoh lain penggabungan dua material yang memiliki ukuran pori berbeda adalah menggabungkan silika mesopori yang memiliki ukuran pori mesopori dengan MOF yang memiliki ukuran pori mikropori. Dalam penelitian yang dilakukan oleh Kondo dkk (2012), silika mesopori jenis SBA-15 dicampurkan dalam MOF Cu-BTC (HKUST-1) dengan variasi perbandingan komposisi logam-ligannya. Penelitian tersebut bertujuan untuk memperoleh material baru yang memiliki ukuran pori bimodal (mikropori dan mesopori), sehingga diharapkan dapat meningkatkan aplikasi dari material. Material silika mesopori yang digunakan pada penelitian Kondo dkk (2012) memiliki morfologi seperti pada Gambar 2.10a yang memiliki bentuk *shape* dan saling bergerombol. Material yang terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD.

Hasil analisis XRD pada penelitian tersebut dapat ditunjukkan seperti Gambar 2.9 berikut



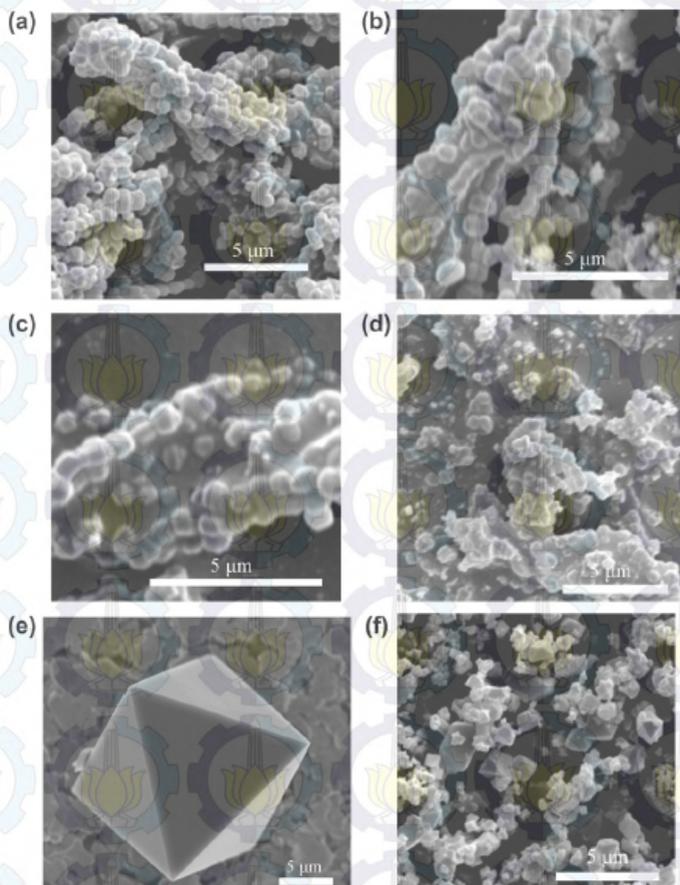
Gambar 2.9 Hasil XRD dari komposit MOF- silika mesopori (1-4) dan Cu-BTC sebagai referensi, (Kondo dkk., 2012)

Pada Gambar 2.9 menunjukkan bahwa difraktogram komposit MOF-silika mesopori (1-4) sama seperti difraktogram Cu-BTC murni. Pada material Cu-BTC murni dan komposit MOF-silika mesopori 1-4 memiliki intensitas puncak yang berbeda. CuBTC murni memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan MOF-silika.

Hasil XRD dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal CuBTC. Semakin kecil lebar puncak difraksi, maka ukuran partikel akan semakin kecil. Ukuran kristal CuBTC-silika mesopori lebih kecil dibanding CuBTC murni.

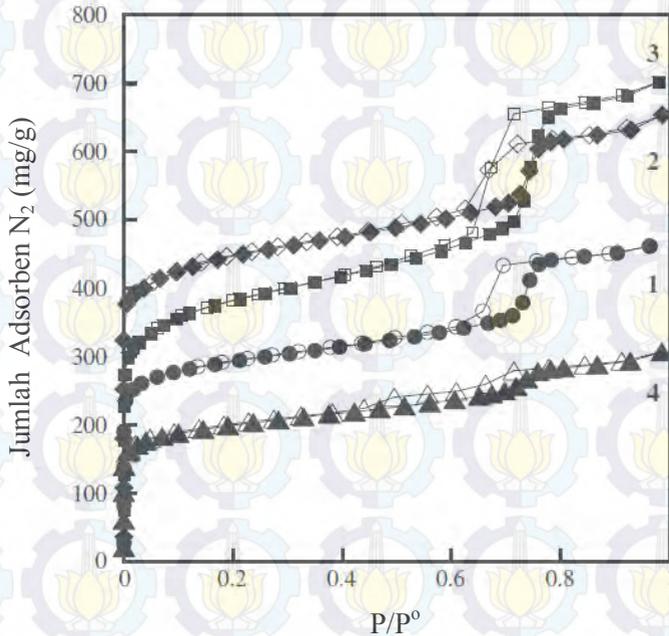
Hasil SEM dapat digunakan untuk melihat morfologi dari material padatan. Padatan pada penelitian Kondo dkk (2012) dapat dilihat hasil SEM seperti pada Gambar 2.10. Dari hasil SEM yang didapat untuk sampel 1-3 memiliki morfologi yang hampir sama dengan SBA-15, akan tetapi setelah diobservasi

lebih lanjut morfologi menunjukkan kemiripan dengan morfologi CuBTC. Dari Gambar 2.10 dapat disimpulkan bahwa struktur kristal CuBTC campuran akan berbeda bila komposisi ligan-logam yang digunakan berbeda.



Gambar 2.10 Pengamatan SEM (a) SBA-15, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) CuBTC *bulk* yang dilaporkan dalam prosedur sebelumnya dan (f) CuBTC *bulk* tanpa tambahan silika mesopori, (Kondo dkk., 2012)

Analisis adsorpsi desorpsi isoterm dilakukan dengan mengalirkan gas N_2 pada permukaan material sampel. Pada penelitian ini diperoleh hasil grafik isoterm berupa grafik tipe IV seperti Gambar 2.11. Grafik tipe IV merupakan grafik yang menunjukkan bahwa material memiliki pori mikropori dan mesopori.



Gambar 2.11 Isoterm adsorpsi N_2 pada 77K dengan sampel 1 (lingkaran), sampel 2 (wajik), sampel 3 (kotak), dan sampel 4 (segitiga). Warna hitam menunjukkan adsorpsi dan yang tidak berwarna menunjukkan desorpsi, (Kondo dkk., 2012)

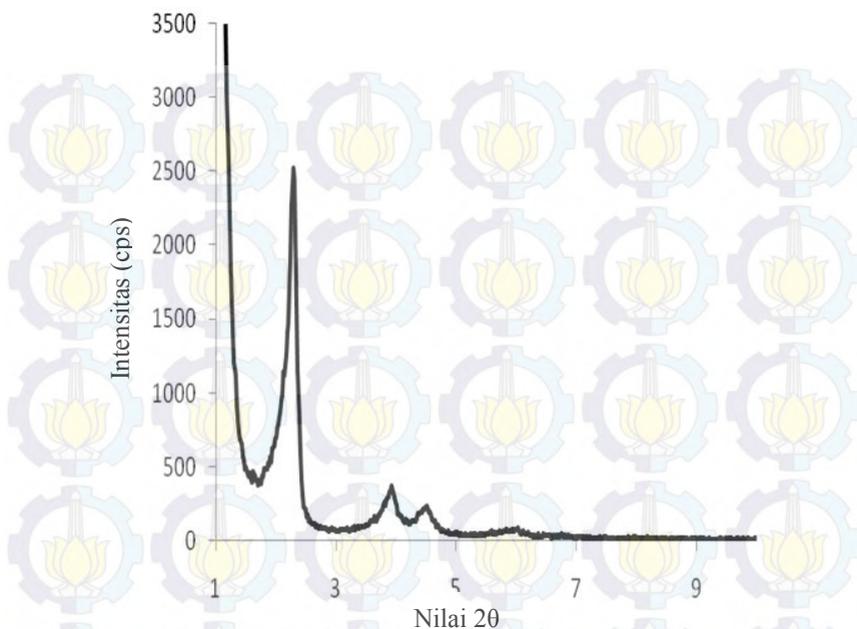
2.4 Silika Mesopori MCM-41

Material mesopori adalah suatu material yang memiliki pori dengan ukuran nanometer. Material mesopori dapat diaplikasikan sebagai penukar ion, katalis, sensor, dan template

untuk *carbon nanotube*. Hal tersebut karena luas permukaannya tinggi dibandingkan material pori konvensional maka material nanopori memiliki kemampuan yang baik dalam hal mengabsorpsi dan berinteraksi dengan atom, ion, dan molekul pada permukaan luarnya.

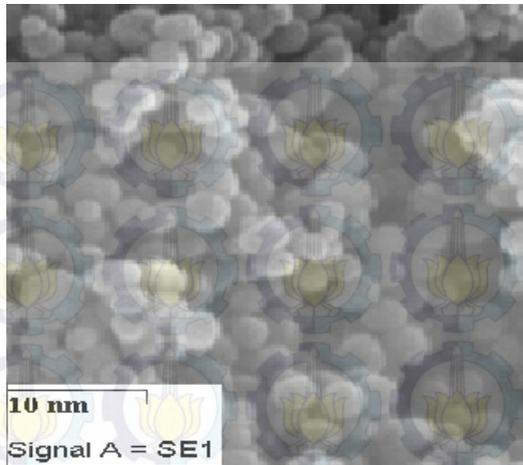
Jenis dari silika mesopori bermacam-macam, tergantung pada variasi dari prekursor. Misalnya saja tetraetilortosilikat, tetraetoksi-silicane, n-alkoksilan, natrium silikat, dan aerosol. Prekursor silika lainnya seperti limbah padatan industri telah digunakan untuk memproduksi material silika mesopori (MCM-41). Sebelumnya juga telah dilaporkan pembuatan beberapa jenis silika mesopori (SBA-15, MCM-41, dan MCM-48) dengan menggunakan limbah pembakaran batu bara *fly ash*. Bahan baku lain yang menarik perhatian beberapa peneliti adalah pembuatan silika mesopori dari bahan baku limbah pertanian atau disebut sekam padi, sebab sekam padi memiliki harga yang cukup ekonomis (Zhu dkk., 2015). Menurut data dari Badan Pusat Statistik tahun 2008 menyatakan bahwa jumlah produksi sekam padi mencapai 9-16 juta ton per tahunnya dan diperkirakan akan bertambah setiap tahunnya.

MCM-41 atau (*Mobile Crystallin of Materials*) merupakan material mesopori amorf tapi memiliki struktur pori berbentuk heksagonal seragam dengan luas permukaan spesifik besar (Ediati dkk., 2013), dengan ukuran pori 15-100 Å (Zhao dkk., 1996). Pada penelitian yang dilakukan oleh Vadia dkk (2013), telah dilakukan sintesis material MCM-41 yang memiliki hasil XRD dari MCM-41 dapat dilihat seperti pada Gambar 2.12



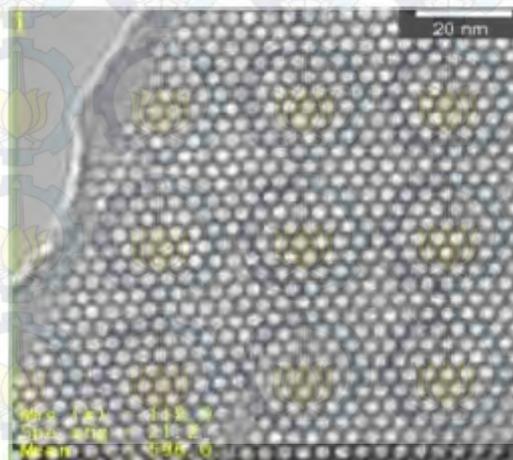
Gambar 2.12 Difraktogram MCM-41, (Vadia dkk., 2013).

Hasil XRD pada Gambar 2.12 dapat dilihat bahwa material MCM-41 memiliki satu puncak difraksi yang kuat pada sudut $2\theta = 2^\circ$ dan dua puncak yang memiliki intensitas lebih rendah pada sudut $2\theta = 4^\circ$ dan $4,5^\circ$ (Vadia dkk., 2013). MCM-41 merupakan jenis katalis heterogen yang memiliki pori-pori luas/besar dan dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi organik. Akan tetapi katalis MCM-41 murni tidak memiliki keasaman yang cukup baik untuk digunakan langsung sebagai katalis. Hasil SEM dari material MCM-41 dapat dilihat seperti pada Gambar 2.13



Gambar 2.13 Hasil SEM dari Material MCM-41 (Vadia dkk., 2013)

Dari Gambar 2.13 menunjukkan bahwa material silika memiliki bentuk morfologi bulat-bulat seperti bola dengan ukuran yang hampir sama. Data ini didukung dengan adanya hasil analisis menggunakan TEM yang seperti pada Gambar 2.14



Gambar 2.14 Hasil TEM material MCM-41 (Vadia dkk., 2013)

Dari Gambar 2.14 diatas membuktikan bahwa MCM-41 memiliki ukuran pori yang segaram, yaitu heksagonal 2D. MCM-41 mengandung material silika murni yang hanya memiliki sisi asam *Lewis* lemah dan tidak memiliki sisi asam *Bronsted*, sehingga sulit untuk dimanfaatkan secara langsung sebagai katalis dan absorben (Putri dkk., 2012). Oleh karena itu, perlu penambahan logam atau bukan logam pada campuran MCM-41 untuk menciptakan sisi asam yang diharapkan. Misalkan saja untuk meningkatkan sisi asam *Bronsted* ditambahkan logam Al dalam struktur silika mesopori. Sedangkan untuk meningkatkan sisi asam *Lewis* struktur silika mesopori perlu ditambahkan dengan logam-logam golongan transisi (Endud dkk., 1998). Sintesis pada bidang silika mesopori dapat dilakukan dengan mengontrol ukuran pori, distribusi bagian ukuran pori, dan luas permukaan area sangat penting dikarenakan pada bidang silika mesopori memberikan aksen pori yang lebih baik dan memiliki difusi molekuler yang lebih lembut. Oleh karena itu, menyebabkan bidang silika mesopori dapat digunakan pada berbagai aplikasi, termasuk dalam pelapisan material untuk kromatografi, kosmetik, biosensor, dan adsorption (Hartmann, 2005).

2.5 Metode Penambahan Material sebagai Pendukung

Dalam mengoptimalkan kinerja relatif dari suatu material berpori dapat dilakukan dengan penambahan logam pendukung pada material yang akan digunakan. Logam yang digunakan sebagai pendukung harus memiliki sifat yang inert, resistan, stabil pada kondisi reaksi dan regenerasi, luas permukaan tinggi, murah, ukuran rata-rata pori, dan distribusi pori yang tinggi. Metode penambahan logam terdiri dari beberapa cara, diantaranya dengan menggunakan metode impregnasi dan metode *doping*.

Pada metode *doping* semua bahan yang akan digunakan masih dalam bentuk senyawa masing-masing. Pada proses pembuatannya logam *doping* akan ditambahkan dan diiringi dengan penambahan logam dasar, sehingga semua bahan akan tercampur dan ditambah dengan pelarut. Campuran tersebut kemudian dikeringkan untuk menghilangkan sisa pelarut dan setelah itu baru dikalsinasi. Pada metode ini logam pendukung

akan larut dalam pelarut (Yang dkk., 2014). Logam yang sering digunakan untuk *doping* diantaranya adalah Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} .

Sedangkan untuk metode impregnasi logam atau senyawa yang akan digunakan sebagai impreg harus dibuat terlebih dahulu. Setelah itu bahan impreg tersebut ditambahkan dengan logam dasar, sehingga akan terjadi kontak antara logam dasar dengan larutan impregnasi. Selanjutnya campuran dikeringkan untuk menghilangkan sisa pelarut dan aktivasinya melalui kalsinasi, reduksi atau reaksi sejenisnya (Perego dkk., 1997).

Teknik lain yang digunakan untuk meningkatkan aktivitas material adalah penambahan logam dengan bahan pendukung. Bahan yang digunakan sebagai pendukung dapat dibuat dengan cara impregnasi atau *doping* logam. Proses penambahan MOF dengan bahan pendukung hampir sama dengan metode impregnasi yaitu logam yang akan ditambahkan harus dibuat terlebih dahulu. Kemudian logam tersebut dicampurkan dengan bahan dasar lainnya dan dilarutkan dalam pelarut. Sehingga nantinya diharapkan material yang ingin disintesis akan tertempel pada logam impreg. Akan tetapi logam tersebut akan tetap berada pada material baru tersebut (tanpa dihilangkan), sehingga logam tersebut bukan sebagai *template*.

2.6 Peralatan untuk Karakterisasi

2.6.1 XRD (X-Ray Diffraction)

XRD (X-Ray Diffraction) merupakan suatu metode analisis pada struktur kristal, tingkat kristalinitas, ukuran kristal, jumlah atau konsentrasi fasa, dispersi permukaan, dan kemurnian kristal. XRD merupakan teknik instrumental yang dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui struktur keteraturan kristal dan juga komposisi suatu kristal. Teknik ini dilakukan berdasarkan pada persamaan (Bragg, 1913) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

n = orde fraksi, 1,2,3,.....dst

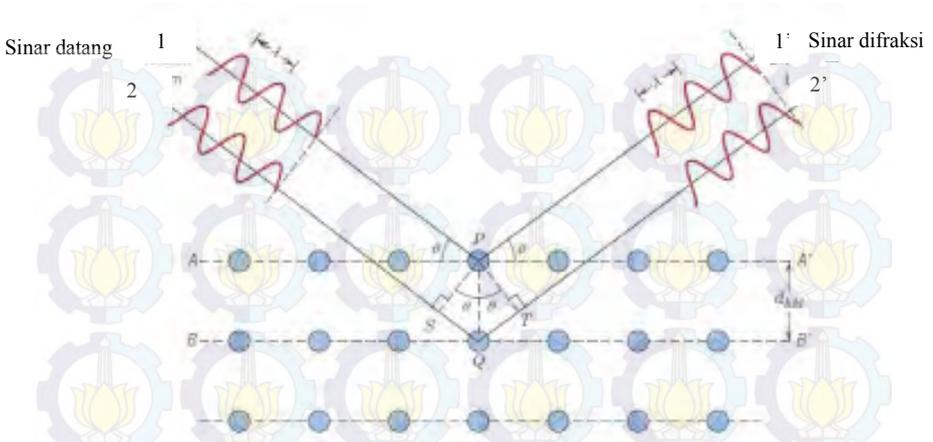
λ = panjang gelombang sinar-x

d = jarak antar kisi kristal

θ = sudut sinar datang

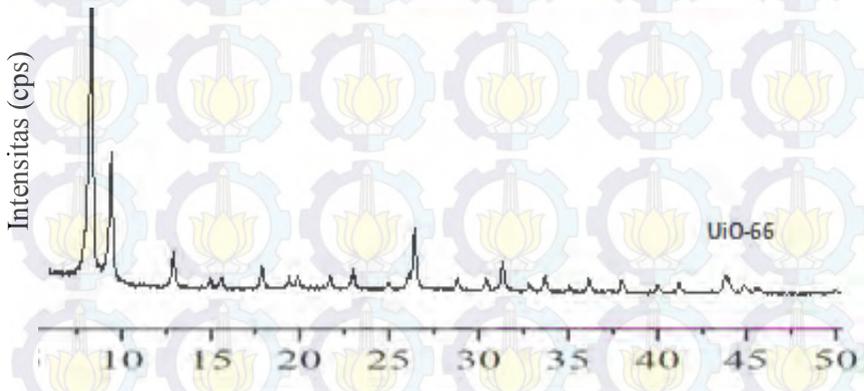
Pada instrumen difraksi sinar-X kristal yang akan diukur ditembak dengan menggunakan sinar-X. Saat kristal ditembak dengan sinar-X maka atom-atom akan menghasilkan berkas dimana sebagian berkas akan diabsorpsi, ditransmisikan, dan sebagian lagi dihamburkan. Berkas yang dihamburkan akan mengalami penurunan kecepatan dengan sangat cepat sehingga menghasilkan foton sinar-X yang dibiaskan. Sinar-X memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi kristal yang akan ditangkap oleh detektor. Ketika fasa arah bidang kristal dan foton sinar-X sama, maka hal ini disebut satu fase. Berkas difraksi yang fasanya sama akan saling menguatkan sesuai dengan persamaan Bragg sehingga akan diterjemahkan ke dalam puncak difraksi dimana satu bidang kristal mewakili satu puncak (Hamid dkk., 2011). Berdasarkan kondisi yang dijelaskan Bragg dapat digunakan untuk menghitung jarak interplanar pada material kristal. Jarak interplanar ini tergantung pada geometri unit kristal, jenis atom pada kristal, dan atom dalam unit sel.

Pada Gambar 2.15 tertera gambar ilustrasi proses hamburan sinar dengan menggunakan instrumen XRD. Material yang telah diletakkan dalam holder ditembak oleh sinar dan sinar tersebut akan mengenai material, sehingga akan terbentuk sinar hamburan yang membentuk suatu sudut tertentu antara sinar datang dengan sinar hamburan. Sudut yang terbentuk berbeda untuk masing-masing unsur atau senyawa yang terdapat dalam material, sehingga dapat digunakan untuk mengetahui unsur atau senyawa apa saja yang terdapat pada material sampel.



Gambar 2.15 Gambar ilustrasi difraksi sinar X, (Callister dkk., 2009)

Hasil karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar X berupa grafik dengan sumbu x adalah sudut 2θ dan sumbu y adalah intensitas kristalinitas material. Gambar 2.16 berikut merupakan contoh hasil difraksi sinar-X dari material UiO-66 yang telah disintesis oleh (Rahmawati dkk., 2015).



Gambar 2.16 Hasil XRD dari material UiO-66, (Rahmawati dkk., 2015)

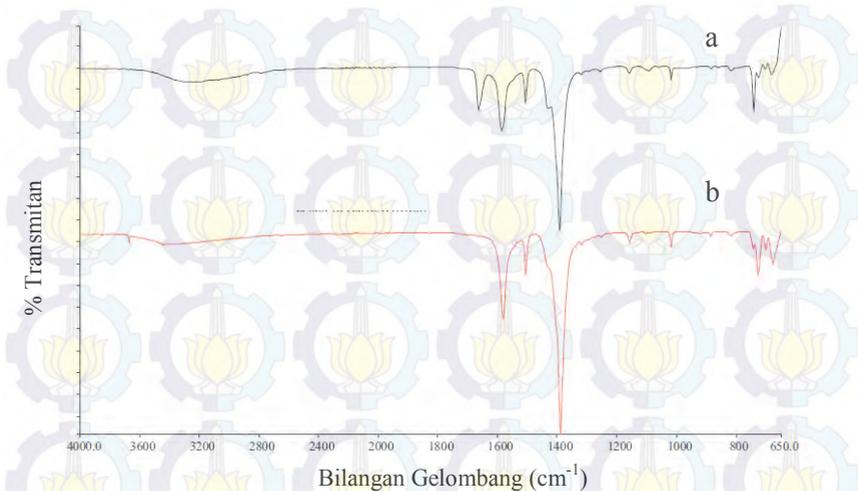
Gambar 2.16 merupakan hasil karakterisasi XRD dari material UiO-66 yang disintesis pada suhu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam. Pada gambar tersebut diketahui bahwa untuk material UiO-66 memiliki 2 puncak khas, yaitu pada sudut $2\theta = 7,35^{\circ}$ dan pada sudut $8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kedua puncak ini sama seperti puncak hasil UiO-66 yang telah disintesis oleh (Cavka dkk., 2008).

2.6.2 Spektrofotometer FTIR

Spektrofotometer infra merah (FTIR) adalah salah satu jenis spektroskopi yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa. Spektroskopi ini bekerja dengan memanfaatkan gerak vibrasi suatu molekul. Saat cahaya ditembakkan pada suatu molekul, maka molekul tersebut akan menyerap cahaya yang memiliki frekuensi sama dengan frekuensi vibrasi ikatan molekul.

Setelah terjadi penyerapan cahaya, diperoleh beberapa spektrum dan disesuaikan dengan jenis ikatan yang ada pada *database* atau dari penelitian sebelumnya. Hasil yang diperoleh berupa grafik dengan sumbu x adalah panjang gelombang masing-masing gugus fungsi dengan satuan cm^{-1} . Sedangkan sumbu y adalah % transmittan.

Dari Gambar 2.17 menunjukkan hasil analisis FTIR dari Zr-MOF. Untuk garis (a) merupakan hasil analisis dari sintesis Zr-MOF yang belum diaktivasi. Gugus yang paling kuat adalah karboksilat ($\text{C}=\text{O}$) yaitu pada puncak $1550\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$. Sedangkan pada garis (b) merupakan hasil sintesis dari Zr-MOF yang telah diaktivasi dengan kloroform. Pada grafik tersebut juga menunjukkan adanya gugus karboksilat pada puncak $1640\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$. Aktivasi menyebabkan puncak yang terbentuk akan semakin kuat (Abid dkk, 2012). Puncak lain yang muncul adalah $-\text{OH}$ pada panjang gelombang ~ 3300 , $\text{C}=\text{C}$ aromatik pada panjang gelombang 1400 , 1500 , dan 1600 . Ada pula gugus C-O stretching 1400 cm^{-1} dan OH serta CH bonding , ikatan Zr-O pada panjang gelombang $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 2.17 Hasil analisis FTIR dari (a) sintesis Zr-MOF (b) sintesis Zr-MOF yang sudah diaktivasi (Abid dkk., 2012)

2.6.3 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

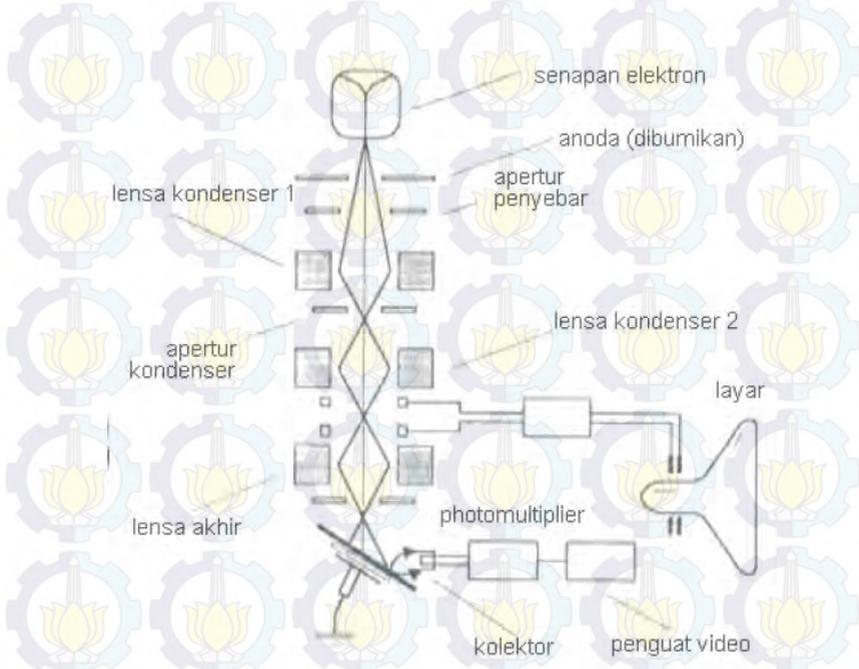
SEM merupakan salah satu instrumen mikroskop yang digunakan untuk menentukan morfologi dari suatu sampel. SEM bekerja dengan cara menembakkan elektron pada sampel yang menimbulkan beberapa sinyal yang terdeteksi, sehingga dari sinyal tersebut diperoleh topografi dan komposisi dari permukaan sampel (McMullan, 1995). Prinsip kerja SEM-EDX adalah pemantulan berkas sinar elektron berenergi tinggi pada permukaan spesimen sehingga dapat digunakan untuk analisis morfologi dan permukaan suatu material. Resolusinya dibatasi oleh panjang gelombang media sebagai berikut:

$$R = 0,61 \lambda/a \quad (2.2)$$

Keterangan:
R : resolusi

λ : panjang gelombang
 a : apertur (sudut divergen) efektif lensa obyektif

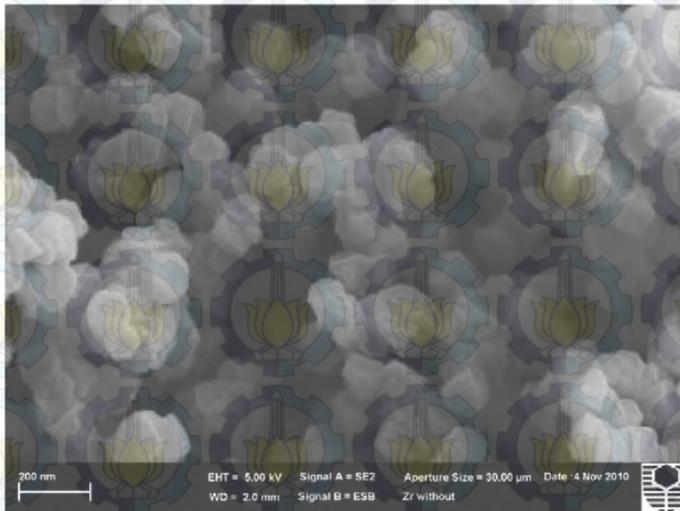
Resolusi pada karakterisasi SEM bisa mencapai 1 μm bahkan lebih sehingga dapat digunakan untuk mengetahui morfologi material yang berukuran nanometer. Gambar 2.18 merupakan gambar dari rangkaian alat yang digunakan dalam karakterisasi SEM. Alat ini terdiri dari senapan elektron yang dapat menghasilkan berkas elektron. Berkas tersebut akan dilewatkan pada beberapa lensa elektromagnetik untuk menghasilkan *image* pada sampel yang ditampilkan dalam bentuk film fotografi atau kedalam tabung layar (Anggraeni dkk., 2008). Perbesaran yang bisa dilihat adalah mulai dari berbesaran 20 sampai 500.000 kali.



Gambar 2.18 Diagram skematik fungsi dasar dan cara kerja SEM, (Anggraeni dkk, 2008).

Selain analisis dengan menggunakan SEM, ada pula analisis SEM yang dilengkapi dengan EDX. EDX ini dapat digunakan untuk menentukan komposisi unsur pada suatu material. Prinsip kerja yang dilakukan adalah mengemisikan sinar elektron dengan sinar-X pada EDX. Sinar-X yang diemisikan berbeda-beda untuk masing-masing unsur. Oleh karena itu, SEM-EDX mampu menganalisis peta unsur pada permukaan sampel (Al, 2009).

Pada analisis SEM-EDX diperlukan perlindungan pada permukaan obyek yang bersifat konduktif. Hal tersebut dilakukan agar elektron yang menumpuk dapat dialirkan pada obyek yang tidak konduktif. Keadaan ini dapat dilakukan dengan melapisi permukaan obyek menggunakan karbon, emas, atau platina dengan ketebalan setipis mungkin.



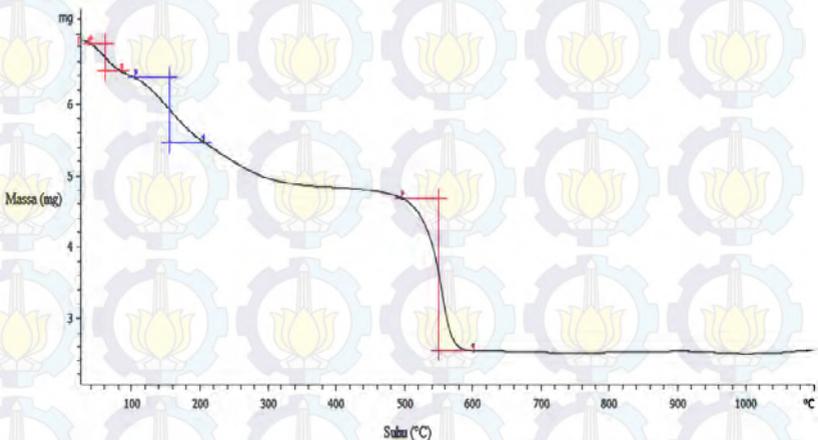
Gambar 2.19 Hasil SEM UiO-66 (Abid dkk., 2012)

Pada Gambar 2.19 merupakan gambar SEM dari material UiO-66 yang disintesis oleh Rahmawati dkk (2014). Pada Gambar 2.19 dapat diketahui bahwa morfologi dari material UiO-66 berbentuk seperti bola-bola kecil yang bergerombol.

2.6.4 *Thermo Gravimetry Analysis (TGA)*

Termogravimetri atau disingkat TGA, adalah metode analisis termal yang dilakukan dengan cara mengubah sifat fisik maupun sifat kimia dari suatu material dan diukur berdasarkan perubahan suhu pemanasan dalam waktu tertentu. TGA digunakan untuk menentukan karakteristik dari suatu material dengan cara mengidentifikasi massa yang hilang karena proses dekomposisi maupun oksidasi. Selain itu, analisis TGA dapat digunakan untuk menentukan kinetika dari suatu sampel, penentuan komponen organik dalam suatu senyawa, serta penentuan komponen anorganik dalam suatu senyawa (Coats dkk., 1963).

Analisis TGA menunjukkan kestabilan termal dari suatu material yang didasarkan pada pengurangan massa terhadap peningkatan suhu sebagai fungsi waktu. Semakin naik suhu maka akan terjadi pengurangan massa pada material. Pada analisa ini sampel akan dialiri gas nitrogen dengan kecepatan 15 mL/min.



Gambar 2.20 Profil TGA dari UiO-66 (Rahmawati dkk., 2014).

Gambar 2.20 menunjukkan profil TGA dari material UiO-66 yang telah disintesis oleh Rahmawati dkk (2014). Dari gambar diketahui bahwa terdapat 3 tahapan massa yang hilang.

Hal tersebut sama dengan hasil TGA yang ditunjukkan dalam penelitian Cavka dkk (2008). Pada suhu kurang dari 100°C komponen yang hilang adalah air. Sedangkan pada tahap kedua yang terjadi pada suhu antara $151\text{--}191^{\circ}\text{C}$ pelarut DMF mengalami dekomposisi. Pada suhu $526\text{--}572^{\circ}\text{C}$ akan terjadi dekomposisi UiO-66 menjadi ZrO_2 . Oleh karena itu dalam jurnal yang ditulis oleh (Abid dkk., 2007) menyebutkan bahwa stabilitas termal UiO-66 terjadi pada suhu 480°C (Rahmawati dkk., 2014).

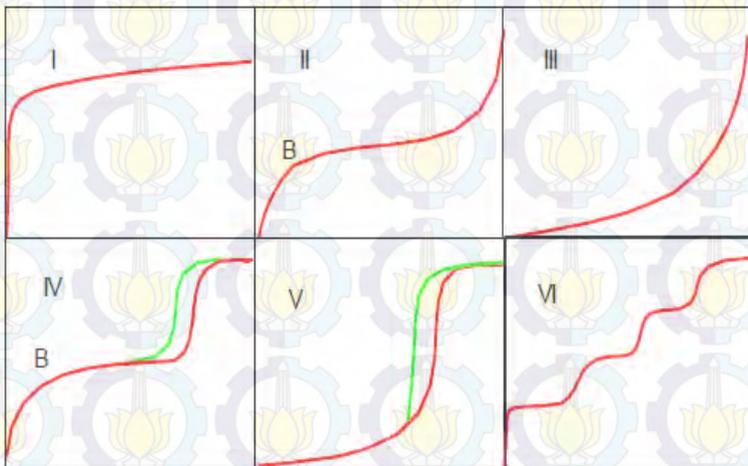
2.6.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Karakterisasi menggunakan adsorpsi-desorpsi nitrogen ini berfungsi untuk mengetahui apakah material sampel dapat mengadsorpsi suatu material atau logam lain yang ditambahkan. Adsorpsi gas merupakan salah satu karakterisasi yang penting dalam berbagai material berpori. Pengukurannya dilakukan dengan cara mengalirkan gas N_2 pada permukaan material yang akan diukur. Pengukuran molekul gas N_2 yang teradsorpsi selesai bila kondisi kesetimbangan adsorpsi-desorpsi tercapai. Dari pengukuran adsorpsi-desorpsi nitrogen, dapat diperoleh grafik adsorpsi tipe I – VI yang menjelaskan kekhasan suatu material (Adamson, 1990).

Pada analisis Adsorpsi Isoterm terbagi menjadi beberapa tipe klasifikasi, yaitu mulai tipe I sampai tipe VI. Pada grafik adsorpsi tipe I menunjukkan material mikropori. Tipe II dan III adalah grafik untuk material makropori atau tidak memiliki pori. Tipe IV merupakan bentuk grafik untuk material mesopori. Tipe V untuk interaksi antara molekul nitrogen lebih kuat dibandingkan dengan nitrogen dengan padatan. Tipe VI untuk padatan tidak berpori yang permukaannya seragam (Adamson, 1990). Gambar 2.21 menunjukkan grafik dari masing-masing tipe. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi kondensasi kapiler di dalam pori tersebut. Kondensasi kapiler yang terjadi menyebabkan timbulnya histerisis yang ditunjukkan oleh Adsorpsi tipe IV dan V (yang berwarna hijau). Gas yang terkondensasi di dalam pori menyebabkan jumlah gas yang terdesorpsi tidak sama dengan jumlah zat yang teradsorpsi.

Sehingga muncullah *loop* histerisis pada saat desorpsi (Hartanto dkk.,2011).

Pengukuran dilakukan pada suatu material yang digunakan sebagai katalis. Penggunaan katalis pada suatu reaksi sudah sangat berkembang pesat. Hal tersebut dikarenakan katalis dapat meningkatkan energi aktivasi suatu reaksi, sehingga reaksi tersebut akan berjalan lebih cepat dari reaksi biasanya. Reaksi yang terjadi adalah dengan cara adsorpsi. Adsorpsi terjadi dengan cara zat teradsorpsi dan bereaksi dalam katalis, dimana selanjutnya akan terjadi desorpsi produk. Banyaknya zat yang teradsorp per gram adsorbennya (katalis) dapat diketahui menggunakan analisis adsorpsi-desorpsi (Al, 2009). Jenis dari adsorpsi sangat beragam, diantaranya adalah Adsorpsi Isoterm *Langmuir*, Adsorpsi Isoterm *Brunauer Emmet Teller* (BET), dan Adsorpsi Isoterm *Freundlich* (Nurherdiana dkk., 2015).



Gambar 2.21 Tipe isoterm adsorpsi BET I-VI (Adamson, 1990)

Hasil yang diperoleh dari karakterisasi menggunakan Adsorpsi Isoterm adalah berupa luas permukaan dan distribusi ukuran pori pada masing-masing material. Luas permukaan sampel diperoleh dengan menghitung jumlah molekul yang teradsorp pada monolayer dengan menggunakan rumus

$$\text{Luas Permukaan} = \left(\frac{V_m}{0,0224} \right) \times N \times A_m \times 10^{-8} \quad (2.3)$$

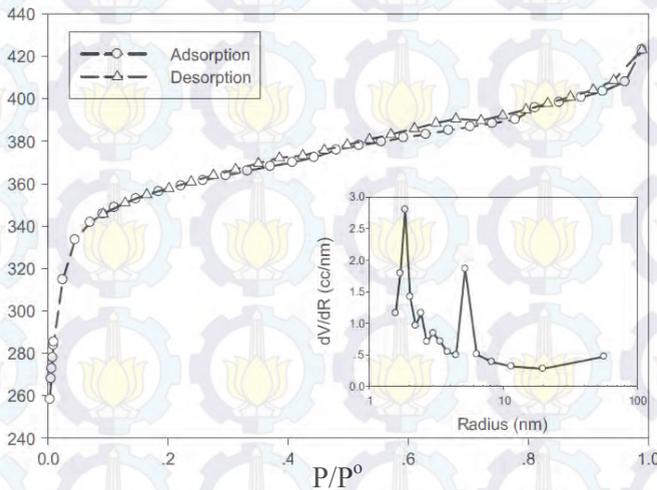
V_m = volume adsorbat per gram padatan

N = bilangan avogadro ($6,02 \times 10^{23}$)

A_m = luas dari adsorbat (nm)

Sedangkan untuk mengetahui ukuran pori diperoleh dari tekanan penguapan gas dalam pori.

Pada Gambar 2.22 berikut merupakan hasil karakteristik adsorpsi isoterm yang dilakukan pada penelitian Abid dkk (2012). Pada penelitian tersebut struktur pori material Zr-BDC mengikuti adsorpsi isotermal Tipe I. Dimana pada material tersebut memiliki luas permukaan BET 1434 m²/g dan total volumenya adalah 0,654 cm³/g. Hasil tersebut dianalisis dengan menggunakan metode BJH yang menunjukkan 2 puncak pusat, yaitu pada P/P₀ 1,9 dan 5,0 nm.



Gambar 2.22 Adsorpsi isoterm nitrogen untuk Zr-MOF pada suhu 77 K dan tekanan 1 atm. Kurva dalam merupakan distribusi ukuran pori dari metode BJH (Abid dkk., 2012)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat

Alat yang digunakan pada percobaan ini adalah gelas beaker, gelas ukur, neraca analitik, botol vial, “Duran”, pengaduk magnetik, spatula, pipet tetes, propipet, corong pisah, neraca analitik, pipet volum 10 mL, oven. Sedangkan peralatan untuk karakterisasi meliputi, *X-Ray diffraction* (XRD) (XRD-JOEL), spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscope* (SEM) (SEM-Zeiss, EVO MA10), *Thermo Gravimetry Analysis* (TGA) (Mettler Toledo), dan Quantachrome ¹ASIQwin™ *Gas Sorption Instruments*.

3.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini yaitu, Zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$, Sigma-Aldrich 99,0%), N,N'-dimetilformida (DMF, Merck 99,8%), Asam 1,4-benzenedikarboksilat (BDC, Sigma-Aldrich 99,0%), Kloroform ($CHCl_3$ Merck 99,9%), Silika mesopori (MCM-41).

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Sintesis Zr-BDC (UiO-66)

Sintesis Zr-BDC dilakukan dengan melarutkan 1,5 mmol $ZrCl_4$: 1,5 mmol BDC dalam 30 mL N,N-dimetilformamida (DMF) (Rahmawati dkk, 2014). Sebanyak 0,2490 g BDC dilarutkan dalam 15 mL DMF. Kemudian larutan dicampur dengan 0,349 g $ZrCl_4$ yang sudah dilarutkan dalam 15 mL DMF. Larutan yang terbentuk kemudian dimasukkan dalam botol “Duran” dan dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam dalam keadaan statis. Campuran tersebut kemudian didinginkan dan padatan yang terbentuk dipisahkan dengan cara dekantasi. Padatan yang terbentuk dicuci dengan cara perendaman dalam 30 mL DMF selama 24 jam, dan dicuci kembali dengan cara perendaman dalam 30 mL kloroform selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform diulangi sebanyak dua kali.

Padatan yang sudah dicuci kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 2 jam. Hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan isotherm adsorpsi-desorpsi nitrogen.

3.3.2 Sintesis UiO-66/MCM-41

UiO-66/MCM-41 disintesis dengan mereaksikan $ZrCl_4:DBC$ 1,5 mmol:1,5 mmol dengan MCM-41. Silika mesopori yang digunakan divariasi dalam beberapa variasi massa yaitu 50 mg, 100 mg, dan 200 mg. Sebanyak 0,2490 g BDC dilarutkan dalam 15 mL N,N-dimetilformamida (DMF), kemudian larutan tersebut ditambahkan dengan padatan silika mesopori (sesuai variasi massa). Larutan yang terbentuk kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirer* selama 30 menit. Saat pengadukkan berlangsung ditimbang pula 0,3490 g $ZrCl_4$ dan dilarutkan dalam 15 mL N,N-dimetilformamida (DMF). Setelah itu kedua larutan dicampur dalam botol “Duran” dan diaduk kembali menggunakan *magnetic stirer* selama 2 jam (Kondo dkk, 2012). Larutan yang telah diaduk kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam pada keadaan statis.

Campuran yang terbentuk kemudian didinginkan pada suhu kamar dan setelah dingin campuran dipisahkan dengan cara dekantasi. Padatan yang terbentuk dicuci dengan menggunakan 30 mL DMF dan direndam selama 24 jam. Kemudian padatan dicuci dengan menggunakan 30 mL kloroform sebanyak dua kali. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 90°C selama 2 jam. Padatan sampel kering dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan isotherm adsorpsi-desorpsi nitrogen.

3.3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis

Sampel yang diperoleh pada saat sintesis dianalisis menggunakan beberapa alat instrumen. Pertama adalah dilakukan analisis XRD (difraktometer Sinar-X), analisis ini digunakan untuk mengetahui morfologi kristal yang telah terbentuk. Untuk

mendapatkan pola hamburannya digunakan radiasi Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut 40 kV dan 40 mA. Sudut 2θ yang digunakan adalah sebesar $5\text{-}50^\circ$ dengan interval scan sebesar $0,02^\circ$. Analisis dilakukan dengan meletakkan sampel dalam holder yang telah disediakan, kemudian dianalisis. Hasil analisis berupa kurva antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ .

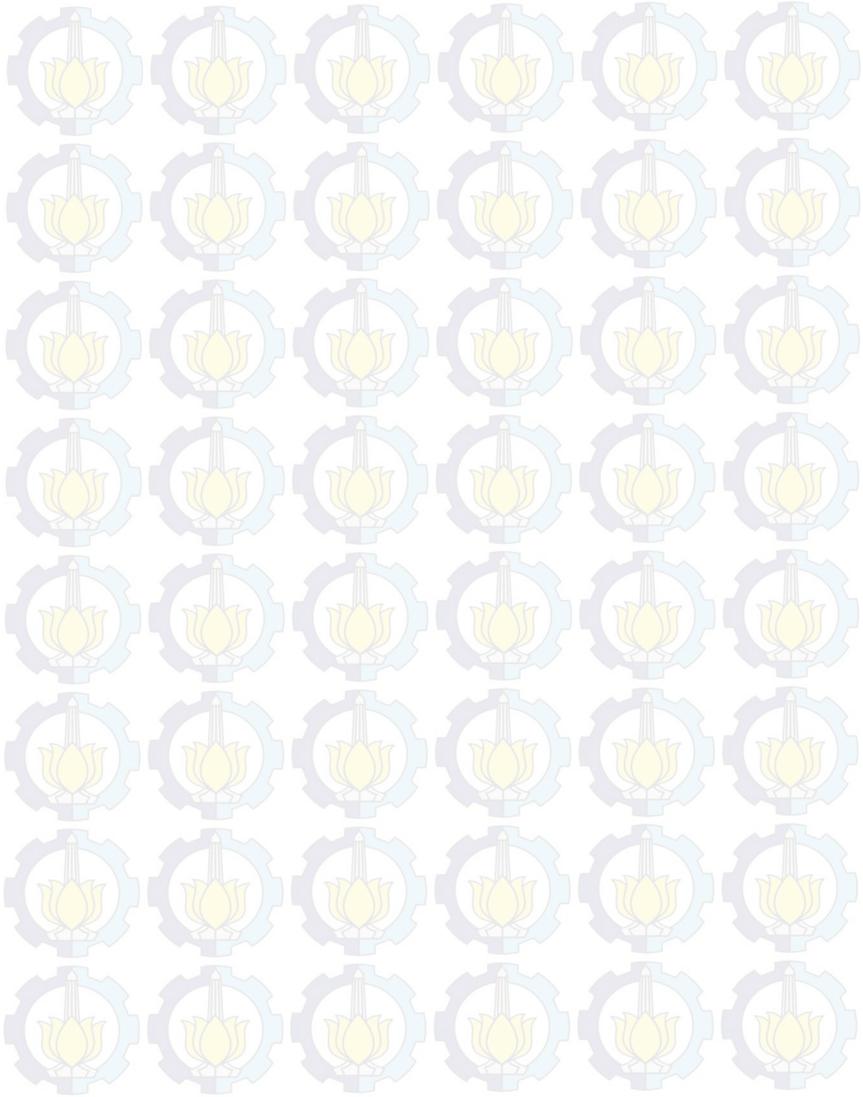
Analisis yang lain adalah analisis FTIR. Analisis ini digunakan untuk mengetahui gugus fungsi apa saja yang terdapat pada sampel. Spektra FTIR dipindai mulai panjang gelombang 500 sampai 4000 cm^{-1} dengan resolusi 4 cm^{-1} dan metode dilemahkan Total Reflektansi (ATR).

Stabilitas termal dari UiO-66 diukur dengan menggunakan analisis TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*). Sampel diletakkan dalam wadah dan dipanaskan pada suhu $25 - 750^\circ \text{C}$ dengan laju pemanasan $5\text{K}/\text{menit}$.

Analisis yang lain adalah analisis SEM- EDX (*Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray*). Analisis ini digunakan untuk menentukan ukuran partikel dan mengetahui morfologi dari material yang disintesis. Karakterisasi dilakukan dengan cara meletakkan sampel pada permukaan sampel holder yang telah berisi *carbon type* kemudian dilakukan *coating* berlapis emas agar permukaan sampel dapat terdeteksi oleh SEM. Hasil analisis dari karakterisasi ini berupa topologi dari material hasil sintesis.

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori suatu material dilakukan dengan menggunakan instrumen *Surface Area Analyzer*. Pengukuran ini dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi menggunakan gas nitrogen. Suhu digesting yang digunakan adalah 150°C dan akan didapat nilai P/P_0 dan nilai transformasi BET [$1/W(P/P_0)$] untuk perhitungan luas area.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, material UiO-66 dan material UiO-66/MCM-41 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Material UiO-66 disintesis dengan prekursor zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$), asam 1,4-benzendikarboksilat (BDC) dalam pelarut N,N-dimetilformamida (DMF). Perbandingan konsentrasi $ZrCl_4$:BDC adalah 1:1. Sedangkan material UiO-66 pada pendukung silika mesopori tipe MCM-41 disintesis menggunakan prekursor yang sama seperti sintesis UiO-66 tetapi dengan penambahan silika mesopori pada variasi massa 50, 100 dan 200 mg.

Material yang diperoleh berupa padatan putih dan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan instrumentasi XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Karakterisasi ini berfungsi untuk mengetahui struktur, morfologi permukaan, stabilitas termal, dan luas permukaan dari material yang diperoleh.

4.1 Sintesis Zr-BDC (UiO-66)

Metode solvotermal yang digunakan untuk sintesis material UiO-66 pada penelitian ini didasarkan pada penelitian Cavka dkk., (2008); Abid dkk., (2012); dan Rahmawati dkk., (2014) dengan beberapa modifikasi pada perbandingan logam : ligan : pelarut DMF.

Material UiO-66 disintesis dengan perbandingan mmol logam dan ligan sebesar 1,5:1,5 dalam 30 mL DMF. DMF sebagai pelarut berfungsi untuk melarutkan prekursor $ZrCl_4$ dan BDC. Setelah prekursor tercampur dengan pelarut DMF, dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirer* selama 30 menit. Campuran hasil pengadukan yang sedikit keruh, kemudian dipindahkan ke dalam botol vial tertutup dan dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam agar terjadi reaksi solvotermal secara sempurna. Setelah proses pemanasan, terbentuk endapan seperti gel berwarna putih. Campuran hasil

pemanasan didinginkan pada suhu ruang selama 24 jam hingga padatan putih yang dihasilkan mengendap sempurna. Padatan yang terbentuk didekantasi sehingga diperoleh padatan putih dan filtrat yang jernih. Padatan putih hasil dekantasi direndam dalam 30 mL DMF selama 24 jam untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi. Selanjutnya dilakukan perendaman dalam 30 mL kloroform selama 24 jam. Pencucian menggunakan kloroform diulang sekali lagi dengan tujuan untuk meningkatkan luas permukaan dan stabilitas termal melalui penukaran pelarut pada pori tanpa mempengaruhi struktur kerangka UiO-66 (Abid dkk, 2012). Oleh karena itu kloroform digunakan sebagai pembersih sisa DMF. Padatan yang diperoleh kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 90°C selama 2 jam, sehingga diperoleh padatan UiO-66 yang berwarna putih.

4.2 Sintesis UiO-66 Pada Pendukung Silika Mesopori tipe MCM-41

Sintesis material UiO-66 pada pendukung silika mesopori tipe MCM-41 bertujuan untuk mendapatkan material baru yang memiliki karakteristik lebih optimal dengan ukuran pori bimodal, sehingga dapat meningkatkan aplikasi dari material sampel yang dihasilkan. Material hasil sintesis dinotasikan sebagai UiO-66/MCM-41. Silika mesopori yang ditambahkan dalam sintesis divariasikan massa. Variasi massa dari silika yang ditambahkan berfungsi untuk mengetahui pengaruh jumlah silika pada struktur Zr-BDC.

Sintesis UiO-66/MCM-41 didasarkan pada penelitian Kondo dkk., (2012); Rahmawati dkk., (2014); dan Abid dkk, (2012) dengan perbandingan mmol logam : ligana adalah 1,5 mmol : 1,5 mmol dalam 30 mL pelarut DMF. Sintesis dilakukan dengan melarutkan ligan BDC 0,249 g dalam 30 mL DMF dan ditambah dengan silika mesopori dengan massa sesuai variasi yang tertera pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Komposisi sintesis material UiO-66/MCM-41

Material	Silika Mesopori (g)	DBC (g)	ZrCl ₄ (g)	DMF (mL)
UiO-66/MCM-41 (50)	0,05	0,2490	0,3492	30
UiO-66/MCM-41 (100)	0,1	0,2491	0,3491	30
UiO-66/MCM-41 (200)	0,2	0,2490	0,3490	30

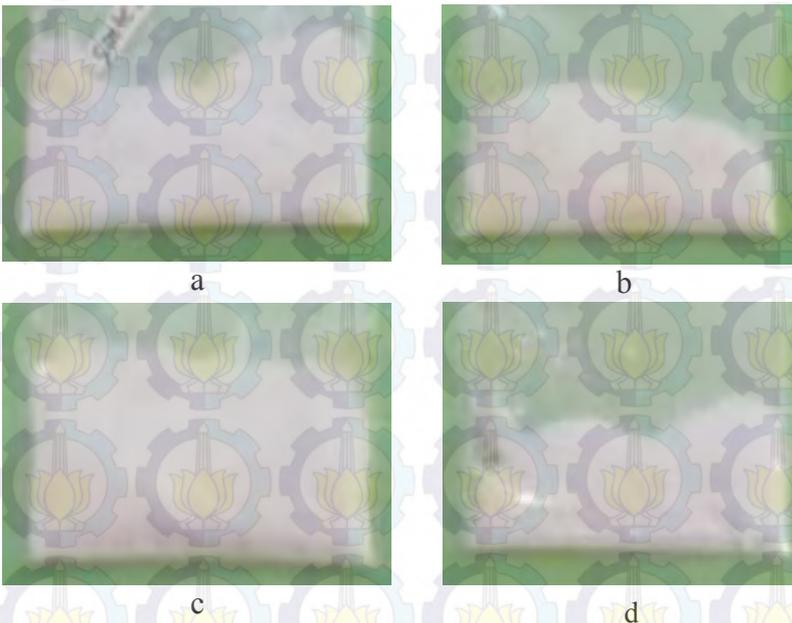
Setelah penambahan prekursor, campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit, diikuti dengan penambahan 0,349 g ZrCl₄ yang telah dilarutkan dalam 15 mL DMF dan campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Pengadukan berfungsi agar semua prekursor dapat tercampur. Campuran yang diperoleh dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam agar terjadi reaksi solvotermal yang sempurna. Hasil pemanasan campuran berupa endapan berwarna putih seperti gel sesuai dengan Gambar 4.1



Gambar 4.1 Campuran reaksi dengan penambahan silika mesopori setelah proses solvotermal.

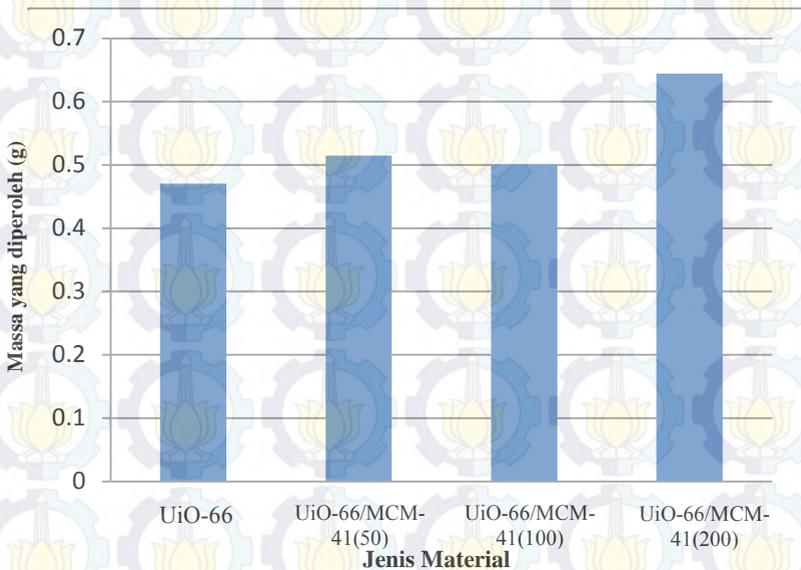
Endapan yang diperoleh direndam selama 24 jam dalam 30 mL DMF untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi pada sampel. Padatan yang terbentuk didekantasi dan direndam dalam 30 mL kloroform selama 24 jam dengan mengganti kloroform setiap 24 jam. Hasil padatan yang diperoleh disaring dan dikeringkan dalam oven suhu 90°C selama 2 jam.

Hasil sintesis berturut-turut dinotasikan sebagai UiO-66/MCM-41(50), UiO-66/MCM-41(100) dan UiO-66/MCM-41(200) seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2. Padatan hasil sintesis yang diperoleh berupa serbuk halus berwarna putih seperti padatan UiO-66. Oleh karena itu secara fisik tidak terdapat perbedaan antara material UiO-66 dengan material UiO-66/MCM-41.



Gambar 4.2 Padatan (a) Zr-BDC, (b) UiO-66/MCM-41(50), (c) UiO-66/MCM-41(100), dan (d) UiO-66/MCM-41(200)

Pada penelitian ini diharapkan material UiO-66 dapat tumbuh diatas permukaan silika mesopori. Keempat sampel yang telah disintesis menunjukkan massa yang berbeda-beda seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.3. Pada Gambar 4.3 dapat diketahui bahwa pada penambahan 200 mg silika mesopori dihasilkan padatan yang paling banyak dibandingkan dengan variasi lainnya.



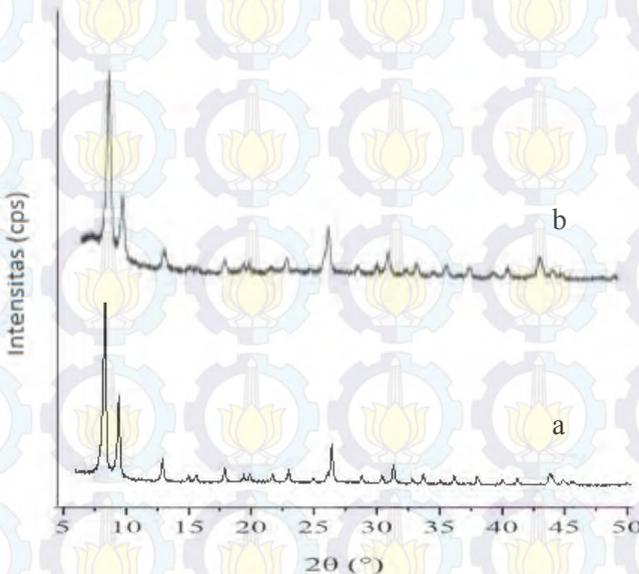
Gambar 4.3 Grafik hasil sintesis

4.3 Karakterisasi Hasil Sintesis

Pada penelitian ini, semua material yang telah disintesis dianalisis menggunakan beberapa instrumen, meliputi XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan Adsorpsi-desorpsi nitrogen. Hal tersebut dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan silika mesopori terhadap struktur morfologi dan luas permukaan dari material UiO-66.

4.3.1 Hasil Karakterisasi Menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD)

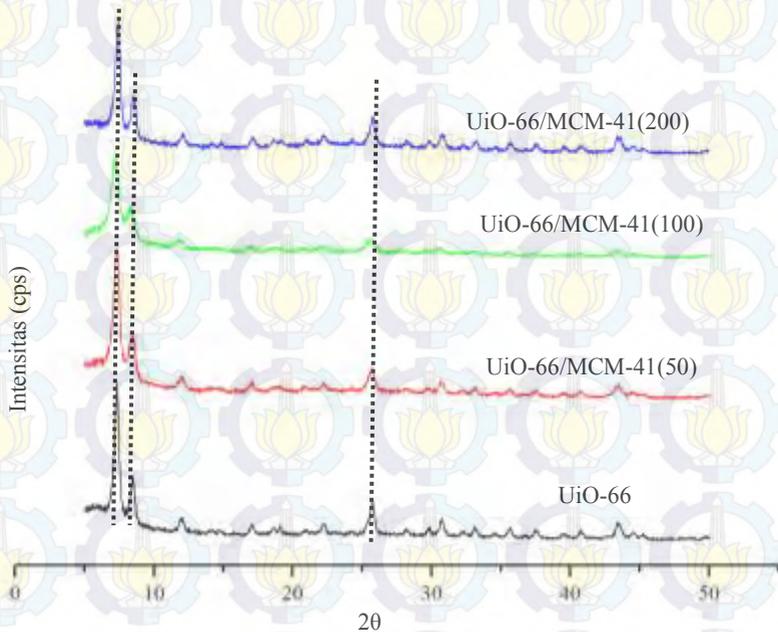
Karakterisasi material hasil sintesis dengan instrumen XRD bertujuan untuk mengidentifikasi fasa, kristalinitas, dan ukuran kristal dari suatu material. Difraktogram dari padatan Zr-BDC hasil sintesis, ditunjukkan pada Gambar 4.4, memiliki puncak karakteristik pada sudut $2\theta = 7,4$ dan $8,5^\circ$ yang sama dengan puncak karakteristik difraktogram dari material UiO-66 yang telah dilaporkan oleh Rahmawati dkk, (2015). Hasil tersebut mengindikasikan bahwa material UiO-66 telah berhasil disintesis pada penelitian ini



Gambar 4.4 Perbandingan difraktogram (a) UiO-66 sintesis Rahmawati dkk dan (b) UiO-66 pada penelitian ini

Hasil difraktogram dari masing-masing material hasil sintesis dapat dilihat seperti Gambar 4.5. Semua padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik yang sama yaitu pada sudut sekitar $2\theta = 7,4$; $8,5$; dan $25,7^\circ$. Jika dibandingkan, difraktogram UiO-66 murni memiliki kesamaan pola dengan

difraktogram UiO-66/MCM-41. Pola difraktogram yang sama mengindikasikan bahwa material UiO-66 telah berhasil disintesis pada MCM-41 sesuai dengan notasi UiO-66/MCM-41.



Gambar 4.5 Intensitas pola difraksi sinar-X puncak UiO-66 dan UiO-66/MCM-41

Apabila diperhatikan secara detail pada Gambar 4.5, menunjukkan bahwa puncak difraktogram dari masing-masing sampel tidak muncul pada nilai 2θ yang sama. Hal tersebut menunjukkan adanya pergeseran puncak difraktogram. Nilai pergeseran puncak untuk masing-masing sampel dapat dilihat pada Tabel 4.2

Tabel 4.2 Nilai 2θ dan % kristalinitas UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 pada pola difraksi sinar-X

Sampel	Nilai 2θ			Persen Kristalinitas
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3	
UiO-66	7,364	8,450	25,747	100%
UiO-66/MCM-41(50)	7,364	8,467	25,596	94,193%
UiO-66/MCM-41(100)	7,281	8,350	25,596	66,519%
UiO-66/MCM-41(200)	7,464	8,567	25,830	89,183%

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa material UiO-66 memiliki persen kristalinitas paling tinggi dibandingkan dengan material UiO-66/MCM-41. Hal tersebut dikarenakan material MCM-41 yang ditambahkan memiliki sifat amorf (Zhao dkk., 1996), sehingga saat MCM-41 ditambahkan dalam UiO-66 menyebabkan kristalinitas dari material UiO-66 menurun. Gambar 4.5 menunjukkan bahwa pelebaran dan intensitas puncak pada masing-masing sampel berbeda. Lebar puncak difraksi dapat digunakan untuk mengidentifikasi ukuran kristal dan untuk mengetahui kristalinitas dari suatu material berdasarkan intensitas yang ditunjukkan pada gambar difraktogram. Semakin kecil ukuran partikel suatu material, pelebaran puncak difraksi semakin besar (Prasetyoko dkk, 2014).

Berdasarkan difraktogram yang disajikan pada Gambar 4.5 tidak terlihat adanya puncak baru yang terbentuk. Hal ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan pada penelitian Kondo dkk. (2012), yang ditampilkan di BAB 2 Gambar 2.9, dimana penambahan silika mesopori SBA-15 pada sintesis Cu-BTC tidak menghasilkan puncak baru pada difraktogram hasil sintesis CuBTC-silika mesopori. SBA-15 merupakan salah satu jenis dari materi silika mesopori. Pada penelitian lain yang dilakukan oleh Pinto dkk. (2013), dinyatakan bahwa penambahan komposit pada

material UiO-66 tidak menunjukkan puncak difraktogram baru seperti yang terlihat pada Gambar 2.4 di BAB 2.

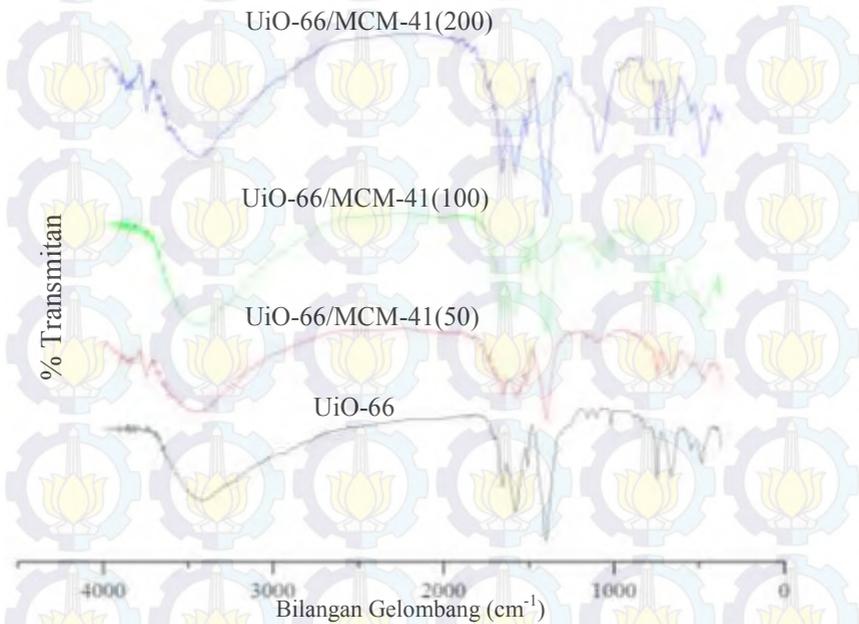
Oleh karena itu, dapat diambil hipotesis sementara bahwa walaupun terdapat pergeseran puncak dan perbedaan intensitas pada pola difraksi sinar-X padatan hasil sintesis, tetapi penambahan silika mesopori MCM-41 tidak mengubah struktur kristal maupun menambah kristal baru pada material UiO-66 hasil sintesis.

4.3.2 Hasil Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi selanjutnya dilakukan dengan spektrofotometer FTIR atau spektroskopi inframerah. Fungsi dari karakterisasi FTIR adalah untuk menganalisis senyawa organik maupun senyawa anorganik yang didasarkan pada gerakan vibrasi dari suatu molekul yang dapat menghasilkan perubahan momen dipol. Molekul-molekul yang berikatan akan memiliki gerakan vibrasi berbeda-beda, sehingga karakterisasi ini dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang ada pada suatu senyawa. Gugus fungsi yang terdeteksi dibandingkan dengan spektrum standar pada penelitian sebelumnya, atau dari *database* yang sudah ada untuk mengetahui jenis gugus fungsi. Karakterisasi dilakukan pada serapan bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} dan diperoleh spektra dari sampel hasil sintesis yang dapat dilihat pada Gambar 4.6.

Pada Gambar 4.6 dapat dilihat bahwa masing-masing material memberikan puncak serapan di sekitar bilangan gelombang 1400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-O *stretching* dari gugus karboksilat (C-OOH). Sedangkan puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1649-1656 cm^{-1} merupakan bilangan gelombang dari gugus karboksilat C=O. Akan tetapi puncak dari C=O telah mengalami pergeseran dari puncak standarnya yaitu 1700 cm^{-1} . Hal tersebut dikarenakan pada proses deprotonasi, ikatan C=O membentuk ikatan koordinasi dengan logam pusat pada O⁻ (Abid dkk, 2012). Puncak lain yang muncul adalah pada bilangan gelombang 1506,46-1581,68 cm^{-1} yang merupakan gugus fungsi dari ikatan C=C

aromatik. Pada bilangan gelombang 3443–3410 cm^{-1} terdapat puncak serapan, dimana itu menunjukkan adanya ikatan –OH dari H_2O . Selain itu muncul puncak serapan di bilangan gelombang 665 – 663 cm^{-1} , dimana merupakan bilangan gelombang dari Zr-O yang dipengaruhi oleh ikatan C-H dan O-H. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Cavka dkk, (2014), ikatan Zr-O muncul pada bilangan gelombang yang berdekatan dengan vibrasi *bonding* dari ikatan C-H dan O-H yaitu pada bilangan gelombang 746 ; 664 ; 482 dan 397 cm^{-1} .



Gambar 4.6 Spektra FT-IR dari padatan hasil sintesis

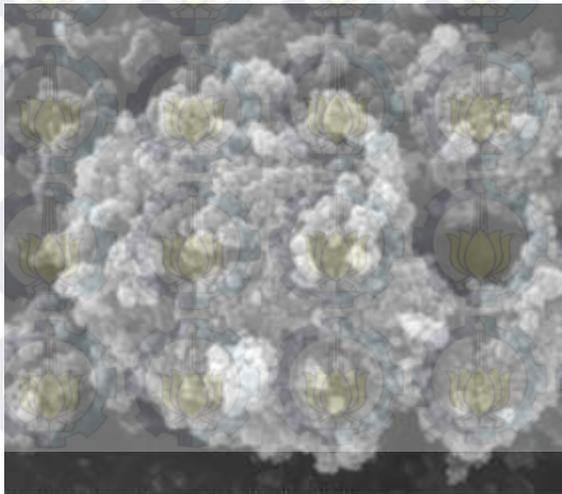
Pergeseran bilangan gelombang pada material yang ditunjukkan Gambar 4.6 memiliki beberapa pergeseran. Hal tersebut dikarenakan adanya pengaruh penambahan silika mesopori, dimana material UiO-66 akan menempel pada permukaan silika mesopori secara fisik. Hal ini sesuai dengan hasil pada penelitian Pinto dkk (2013) bahwa material UiO-66 akan menempel dipermukaan material pendukungnya secara fisik.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Gusliani (2012) menyatakan bahwa vibrasi tekuk Si-O-Si pada panjang gelombang 460 cm^{-1} dan vibrasi ulur simetri Si-O-Si pada panjang gelombang 802 cm^{-1} . Sedangkan pada penelitian Wang dkk. (2015) menyatakan bahwa vibrasi Si-OH dan Si-O-Si muncul pada panjang gelombang 914 cm^{-1} dan 805 cm^{-1} .

Pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa dengan penambahan silika mesopori jenis MCM-41 tidak menimbulkan pita serapan baru pada gelombang tertentu. Akan tetapi mengakibatkan terjadinya pergeseran puncak dan perbedaan persentase transmitan. Tidak adanya pita serapan baru membuktikan bahwa adanya pendukung silika tidak mengubah struktur kristal dari material UiO-66. Hasil karakterisasi FTIR sesuai dengan hasil karakterisasi XRD sebelumnya.

4.3.3 Hasil Karakterisasi Menggunakan *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

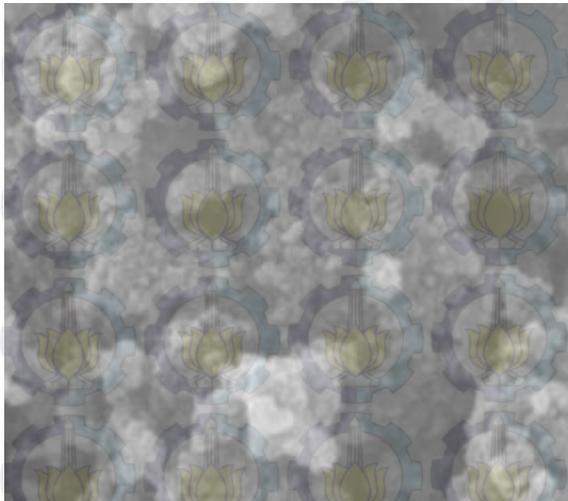
Karakterisasi menggunakan spektrofotometer SEM-EDX bertujuan untuk mengetahui morfologi dan bentuk kristal dari material padatan. Morfologi dari material UiO-66 dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Foto SEM material UiO-66 pada penelitian ini

Kristal yang terbentuk pada material UiO-66 hasil sintesis pada penelitian ini memiliki morfologi berbentuk kotak yang saling bergerombol, sehingga bentuknya terlihat seperti bola-bola kecil. Bentuk morfologi ini sama dengan yang ditunjukkan pada penelitian Abid dkk., (2012) dan Cavka dkk., (2008). Perbedaan perbandingan logam:ligan:pelarut tidak mempengaruhi bentuk morfologi dari suatu material, akan tetapi mempengaruhi ukuran kristal yang dihasilkan (Abid dkk., 2012). Hasil karakterisasi SEM dan XRD dapat dikorelasikan untuk mengetahui morfologi dan ukuran kristal yang terbentuk. Semakin tinggi intensitas puncak pada hasil XRD, maka susunan partikel kristal akan semakin teratur. Ukuran kristal ditunjukkan dengan lebar puncak difraksi, semakin kecil lebar puncak difraksi maka ukuran kristal akan semakin kecil.

Jika dibandingkan dengan morfologi UiO-66, material UiO-66/MCM-41 memiliki morfologi hampir sama seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Foto SEM pada material UiO-66/MCM-41(200)

Akan tetapi, keteraturan partikel material UiO-66 lebih bagus dibandingkan dengan material UiO-66 yang telah ditambah

dengan silika mesopori. Hal tersebut dapat dilihat dari intensitas hasil XRD pada Gambar 4.5.

Setiap material memiliki rata-rata ukuran kristal yang berbeda-beda. Apabila dilakukan perbandingan, morfologi dan ukuran partikel UiO-66/MCM-41(50) (Gambar 4.9) dan partikel UiO-66/MCM-41(200) (Gambar 4.10), maka material UiO-66/MCM-41(50) memiliki susunan partikel yang lebih teratur dan ukuran partikelnya lebih kecil dibandingkan dengan material UiO-66/MCM-41(200).



Gambar 4.9 Foto SEM material UiO-66/MCM-41(50)

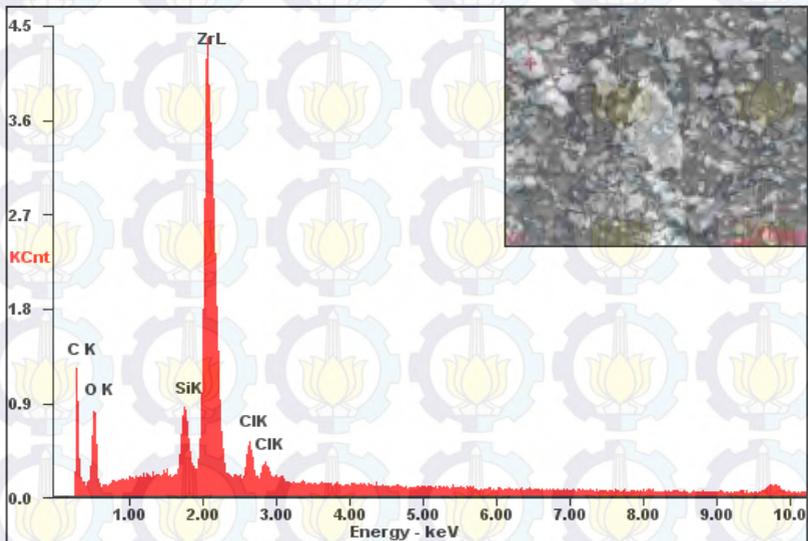


Gambar 4.10 Foto SEM material UiO-66/MCM-41(200)

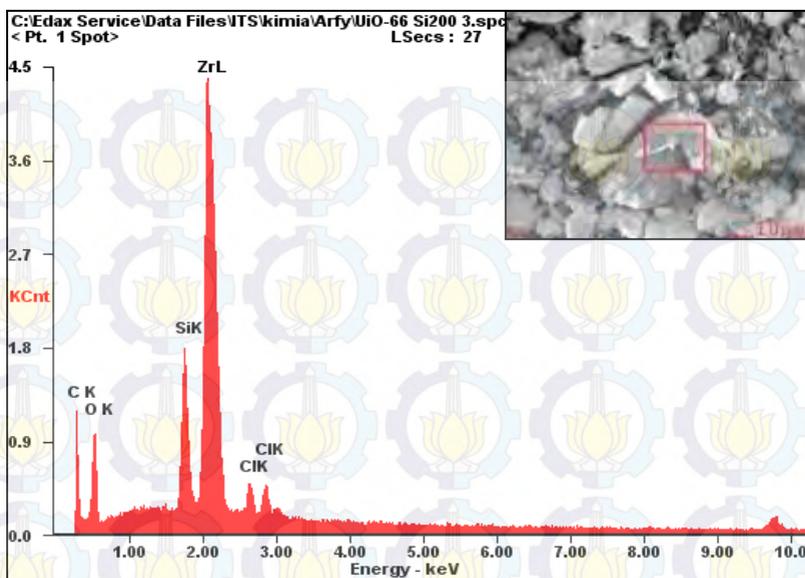
Sedangkan untuk mengetahui adanya silika mesopori dalam material tersebut dapat dilakukankarakterisasi menggunakan SEM-EDX. Hasil dari analisis EDX tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.3

Tabel 4.3 Data perbandingan % berat dari unsur UiO-66/MCM-41

Material	Unsur Zr (% berat)	Unsur Si (% berat)	Unsur O (% berat)	Unsur C (% berat)
UiO-66/MCM-41(50)	37,50	02,17	17,08	37,50
UiO-66/MCM-41(200)	41,09	05,07	18,78	33,03



Gambar 4.11 Spektra EDX dari material UiO-66/MCM-41(50)



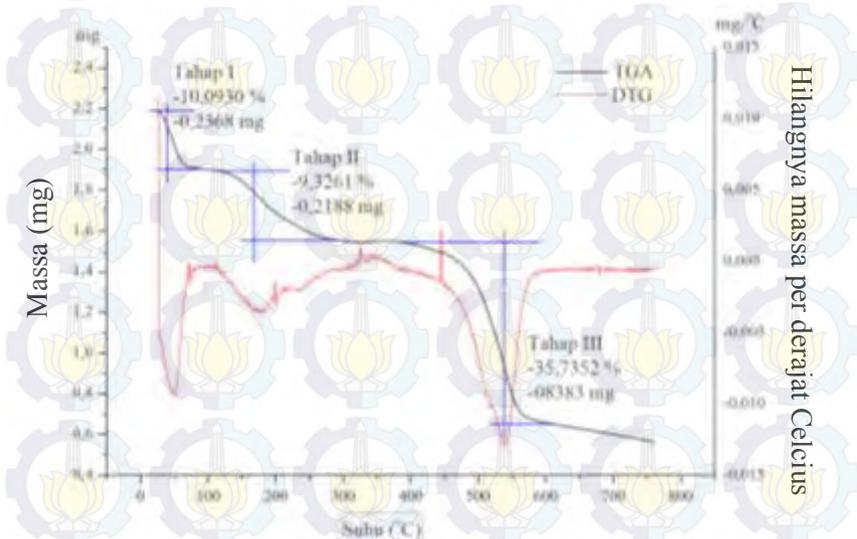
Gambar 4.12 Spektra EDX dari material UiO-66/MCM-41(200)

Spektra EDX dari material UiO-66/MCM-41(50) dan UiO-66/MCM-41(200) dapat dilihat pada Gambar 4.11 dan 4.12. Hasil EDX tersebut menunjukkan persentase berat atau keberadaan unsur Zr, Si, O, dan C dalam sampel. Semakin banyak silika mesopori yang ditambahkan menyebabkan persentase Zr^{4+} naik. Sedangkan untuk % berat dari unsur O bertambah dengan bertambahnya massa silika mesopori. Hal tersebut dikarenakan adanya sisa ligan yang terperangkap dalam kerangka tidak dapat dihilangkan saat pencucian dengan pelarut DMF dan kloroform sehingga dimungkinkan terbentuk unsur diluar kerangka yang berikatan dengan atom O (Nurherdiana dkk., 2015).

Pada hasil analisis menggunakan SEM-EDX dapat diketahui bahwa dalam material hasil sintesis tersebut, terdapat keberadaan unsur Si yang semakin bertambah dengan semakin banyaknya silika mesopori yang ditambahkan.

4.3.4 Hasil Karakterisasi Menggunakan *Thermo Gravimetry Analysis* (TGA)

Karakterisasi material dengan menggunakan *Thermo Gravimetry Analysis* (TGA) berfungsi untuk mengetahui sifat fisik dan kimia material sebagai fungsi suhu. Hasil yang diperoleh berupa data grafik yang menyatakan nilai kestabilan termal dari setiap material, bentuk dekomposisi material pada suhu tertentu dan jumlah persentase berat senyawa yang mengalami dekomposisi pada rentang suhu tertentu.

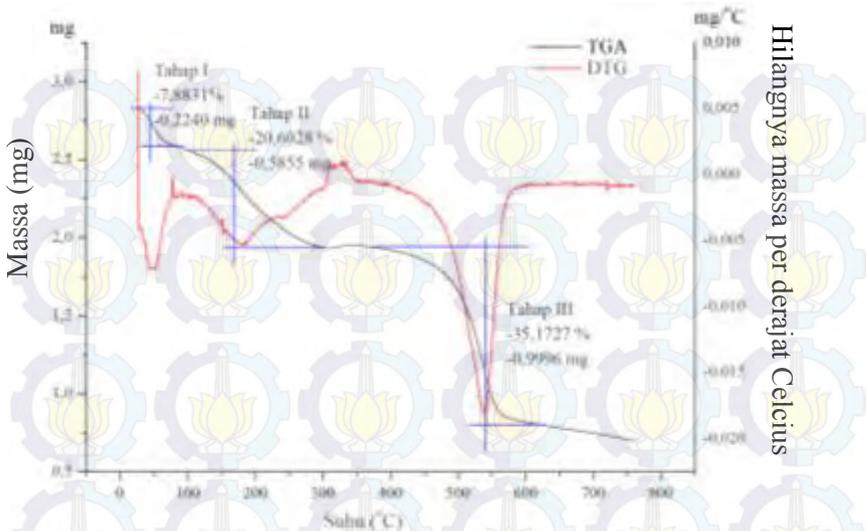


Gambar 4.13 Hasil TGA dan DTG Material UiO-66

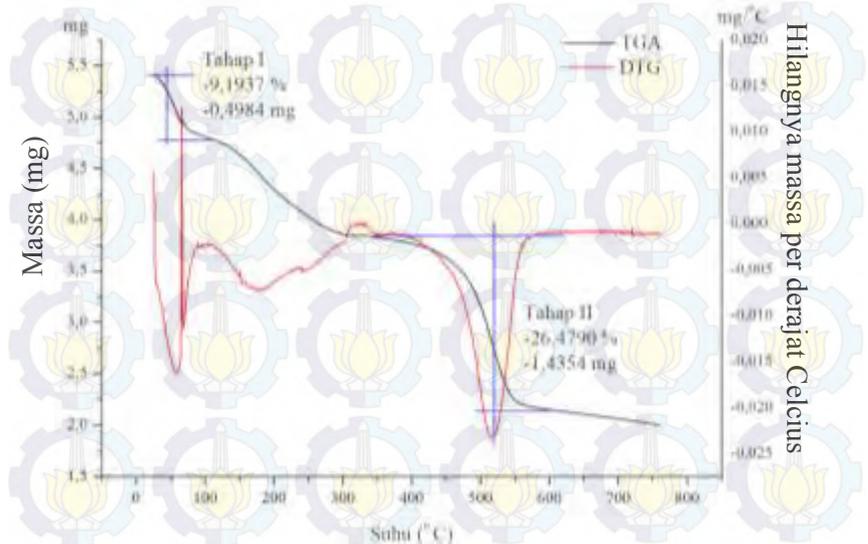
Gambar 4.13 merupakan hasil karakterisasi TGA dari material UiO-66, yang dilakukan analisis pada rentang 25-76 C. Material UiO-66 mengalami tiga tahap dekomposisi. Dekomposisi tahap pertama terjadi pada suhu 26-100 C dan menunjukkan adanya evaporasi air dan kloroform yang teradsorb pada permukaan material. Air memiliki titik didih 100 C dan kloroform memiliki titik didih 61 C (MSDS, 2013). Pada tahap II terjadi dekomposisi pada suhu sekitar 135-300 C yang merupakan suhu dekomposisi DMF dikarenakan pada saat pencucian

menggunakan kloroform tidak semua ion DMF tertukar dengan kloroform (Rahmawati dkk., 2014). Selain itu diketahui bahwa titik didih DMF adalah sekitar 153 C (MSDS, 2014). Tahap III terjadi pada suhu 455-62 C, yang merupakan dekomposisi dari Zr-BDC menjadi ZrO_2 . Setelah pada suhu 455-62 C tidak terdapat adanya dekomposisi, hal tersebut menunjukkan bahwa pada suhu lebih dari 620 C ZrO_2 telah stabil hingga suhu 750 C. Terjadinya tiga tahap dekomposisi pada Gambar 4.13 menunjukkan itu kesamaan dengan hasil UiO-66 yang disintesis oleh Abid dkk., (2012). Pada Gambar 4.13 juga terdapat grafik DTG. Grafik DTG digunakan untuk mengonfirmasi adanya penurunan dekomposisi dari material, mengetahui nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan berat dari suatu sampel. Puncak dekomposisi terjadi pada suhu 65,92; 187,15; dan 552,8 C.

Berikutnya adalah hasil TGA dan DTG dari material UiO-66/MCM-41(50) yang ditunjukkan pada Gambar 4.14. Material UiO-66/MCM-41(50) mengalami tiga tahap dekomposisi seperti yang terjadi pada material UiO-66. Hal tersebut sesuai dengan hasil TGA UiO-66 murni. Masing-masing perubahan memiliki pucak dekomposisi pada suhu 66,10, 197,81, dan 546,9 C. Sedangkan hasil TGA dan DTG dari material UiO-66/MCM-41(200) ditunjukkan pada Gambar 4.15. Pada material UiO-66/MCM-41(200) memiliki dua tahap dekomposisi. Hal tersebut tidak sesuai dengan hasil TGA dan DTG dari material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(50). Dekomposisi pada material UiO-66/MCM-41(200) pada suhu 26-44 C, dimana suhu ini menunjukkan adanya dekomposisi dari molekul air dan kloroform yang teradsorb pada permukaan material. Kemudian tahap II terjadi pada suhu 44-60 C, dimana pada suhu ini terjadi dekomposisi Zr-BDC menjadi ZrO_2 . Setelah suhu 440-600 C sudah tidak terjadi dekomposisi, hal tersebut menunjukkan bahwa ZrO_2 telah stabil hingga suhu 750 C.



Gambar 4.14 Hasil TGA dan DTG material UiO-66/MCM-41(50)



Gambar 4.15 Hasil TGA dan DTG material UiO-66/MCM-41(200)

Pada hasil UiO-66/MCM-41(200) tidak terjadi d i i ada 5 - C. Hal tersebut menunjukkan bahwa tidak terjadi dekomposisi dari DMF, dikarenakan pertukaran ion antara DMF dan kloroform terjadi pada saat proses pencucian material menggunakan kloroform terjadi secara sempurna. Hasil TGA yang diperoleh mempengaruhi grafik DTG, sehingga pada grafik DTG hanya menunjukkan dua kali perubahan dengan n a l a a dala 79,24 dan 527, C.

Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan berat dari masing-masing sampel dapat dilihat pada Tabel 4.4 yang mengacu pada Gambar 4.14, 4.15, dan 4.16

Tabel 4.4 Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan berat pada masing-masing sampel

Material	Berat Padatan yang hilang (%)			Kestabilan termal (°C)
	Tahap I 26-100°C	Tahap II 140-300°C	Tahap III 440-600°C	
UiO-66	10,0930	9,3261	35,7352	455,82
UiO-66/MCM-41(50)	7,8832	20,6028	35,1727	513,63
UiO-66/MCM-41(200)	9,1937	-	26,4790	486,44

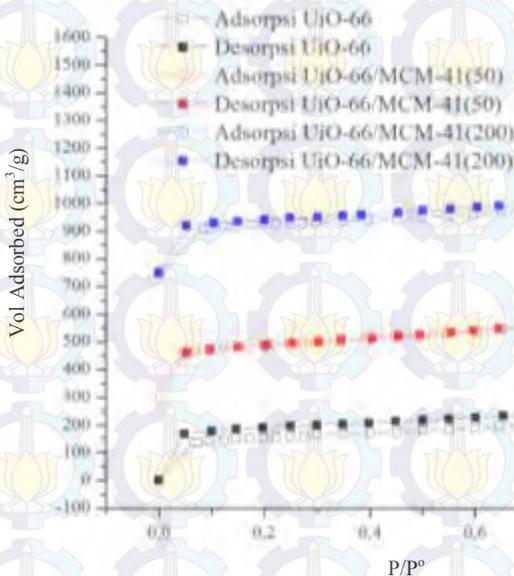
Dari tabel 4.4 diketahui bahwa sampel UiO-66/MCM-41(50) dan UiO-66/MCM-41(200) memiliki stabilitas termal lebih tinggi dibandingkan sampel UiO-66 murni. Semakin tinggi stabilitas termal menunjukkan bahwa kekuatan logam untuk mengikat ligan semakin kuat. Hal tersebut menunjukkan bahwa dengan penambahan MCM-41 yang semakin banyak tidak akan mempengaruhi ikatan antara logam-ligan sehingga tidak terjadi pembentukan struktur baru pada material ini.

Pada tahap terakhir dari masing-masing material menunjukkan bahwa semakin banyak MCM-41 yang

ditambahkan menyebabkan dekomposisi dari Zr-BDC menjadi ZrO_2 semakin menurun. Hal tersebut disebabkan oleh kerangka Zr-BDC yang menempel pada MCM-41 semakin banyak seiring dengan meningkatnya jumlah % berat silika. Oleh karena itu, Zr-BDC yang berubah menjadi ZrO_2 semakin sedikit.

4.3.5 Hasil Karakterisasi Menggunakan Adsorpsi-Desorpsi Isoterm Gas Nitrogen

Karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen dilakukan untuk menentukan luas permukaan dan volume pori dari suatu material. Metode yang digunakan dalam karakterisasi ini adalah metode BET (*Brunauer, Emmet, and Teller*). Gambar 4.16 menunjukkan kurva isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 pada padatan UiO-66 dan UiO-66/MCM-41 yang telah disintesis.



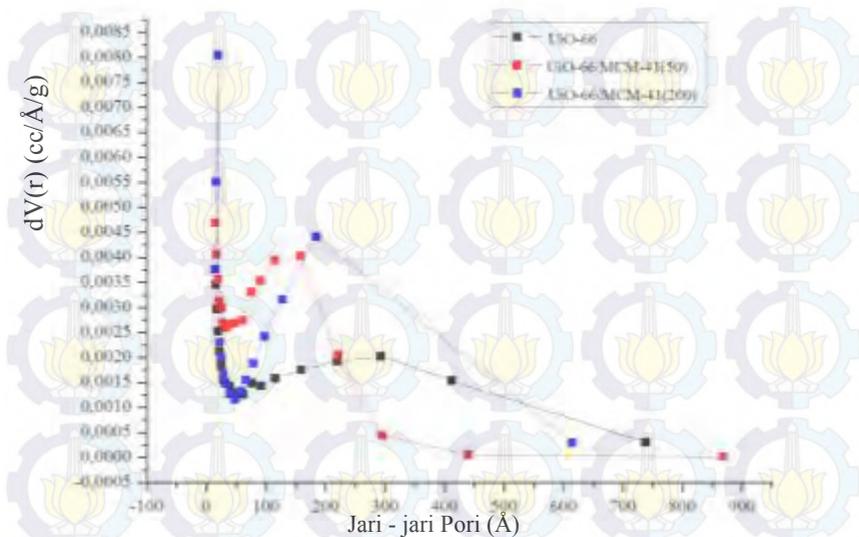
Gambar 4.16 Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen

Berdasarkan beberapa penelitian sebelumnya klasifikasi material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200) pada Gambar 4.16 termasuk dalam tipe I, sedangkan untuk material UiO-66/MCM-

41(50) termasuk dalam tipe IV. Tipe I merupakan klasifikasi untuk padatan mikropori dan tipe IV adalah klasifikasi untuk padatan mesopori. Pada Gambar 4.16 dapat diketahui bahwa saat tekanan relatif (P/P^0) kurang dari 0,2 akan ada anan an a , ai 5 -200 cm³/g. Kenaikan tekanan relatif dari 0,5-0,8 tidak menimbulkan kenaikan tajam untuk jumlah gas yang teradsorp, sedangkan saat kenaikan tekanan relatif lebih dari 0,8 hingga 1 menyebabkan kenaikan jumlah gas yang teradsorp secara tajam. Hal ini menunjukkan jumlah gas nitrogen yang teradsorp telah memenuhi seluruh dinding pori. Adsorpsi gas nitrogen terjadi secara fisisorpsi, yaitu peristiwa adsorpsi fisis yang digunakan pada karakterisasi material berpori (Prasetyoko dkk., 2014). Peristiwa fisisorpsi bergantung pada luas permukaan materi yang diukur.

Gambar 4.16 menunjukkan adanya *loop* histeris pada semua material. Hal tersebut mengindikasikan bahwa material memiliki pori dengan ukuran mikro dan meso. *Loop* histeris untuk material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200) lebih kecil dibandingkan material UiO-66/MCM-41(50). Pada tekanan relatif (P/P^0) 0,4-0,99 terdapat *loop* histeris pada material UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200), sedangkan *loop* histeris material UiO-66/MCM-41(50) terdapat pada tekanan 0,6-0,99.

Pada dasarnya distribusi ukuran pori yang dianalisis menggunakan adsorpsi-desorpsi nitrogen dapat dilakukan melalui metode BJH (*Barret, Joiner, Halenda*) dan HK (*Horvarty and Kavanzoe*). Perbedaan kedua metode tersebut berada pada ukuran pori material. Metode analisis BJH digunakan untuk analisis material mesopori yang memiliki diameter pori 2-50 nm. Sedangkan metode HK untuk analisis material mikropori dengan diameter pori kurang dari 2 nm. Distribusi ukuran pori dengan metode BJH ditunjukkan pada Gambar 4.17



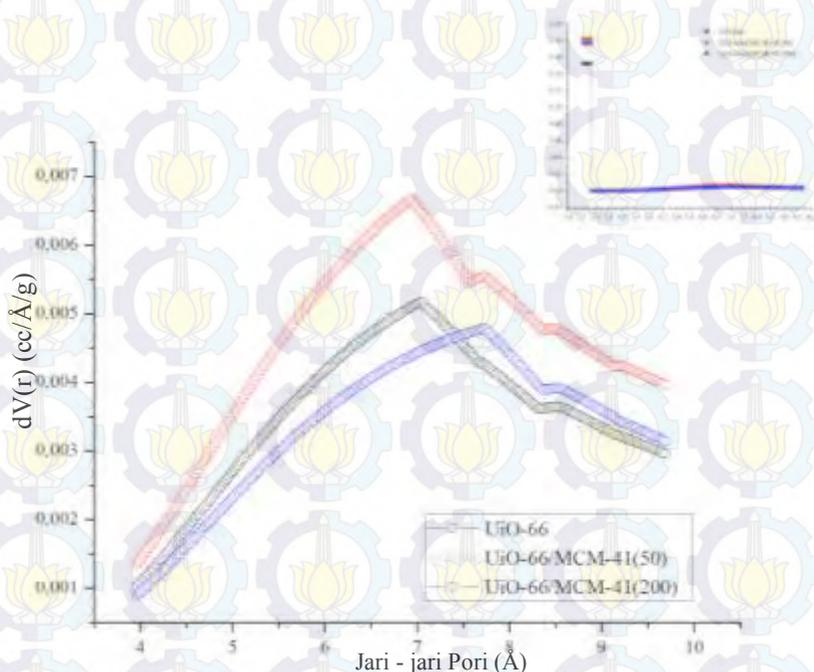
Gambar 4.17 Distribusi ukuran pori dengan metode BJH

Permodelan distribusi pori dengan menggunakan metode BJH seperti Gambar 4.17 menunjukkan bahwa UiO-66 memiliki jari-jari pori yang relatif kecil dan sempit untuk UiO-66/MCM-41(50) dan UiO-66/MCM-41(200) memiliki jari-jari pori yang lebih lebar dan lebar. Akan tetapi material UiO-66/MCM-41(200) memiliki distribusi volume pori mesopori paling besar dibandingkan dari material sampel yang lain. Hal tersebut merupakan pengaruh dari penambahan MCM-41 pada UiO-66, semakin banyak MCM-41 yang ditambahkan menyebabkan material UiO-66 akan semakin banyak teradsorpsi pada permukaan MCM-41.

Pada dasarnya material MCM-41 merupakan material amorf dengan pori heksagonal yang seragam dengan ukuran pori 15-100 Å. Selain itu luas permukaan dari MCM-41 juga besar yaitu $>700 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan volume pori $>70\%$ (Zhao dkk.,1996). Oleh karena itu saat material MCM-41 ditambahkan pada MOF UiO-66 dengan pori mikro, maka akan menambah luas permukaan dan volume dari material yang dihasilkan. Hal

tersebut dapat meningkatkan aplikasi dari material yang dihasilkan.

Distribusi ukuran pori dengan menggunakan metode HK dapat dilihat seperti Gambar 4.18. Permodelan HK merupakan metode paling sederhana berdasarkan potensial reaksi antara adsorben dan adsorbat, dimana permodelan ini menunjukkan distribusi ukuran pori mikro dari material sampel.



Gambar 4.18 Distribusi ukuran pori dengan metode HK

Gambar 4.18 menjelaskan bahwa distribusi volume pori mikropori dari material UiO-66/MCM-41(50) adalah yang paling tinggi, yaitu dengan jari-jari pori kurang dari 7 Å. Sedangkan untuk UiO-66 dan UiO-66/MCM-41(200) memiliki distribusi jari-jari pori mikro sebesar 7 dan 7,8 Å. Material UiO-66/MCM-41(200) memiliki volume pori mikro paling kecil dibandingkan sampel lain, hal tersebut menunjukkan bahwa distribusi ukuran pori mikronya lebih kecil dibandingkan distribusi ukuran pori

meso. Kondisi ini sesuai dengan hasil distribusi ukuran pori meso pada Gambar 4.19.

Setiap material memiliki luas permukaan yang berbeda-beda. Luas permukaan spesifik suatu material dipengaruhi oleh kondisi reaksi. Semakin tinggi suhu dan semakin singkat waktu reaksi solvotermal, menyebabkan luas permukaan spesifik semakin berkurang (Iflakhah dkk, 2015). Selain itu perbandingan logam:ligan juga mempengaruhi pembentukan kerangka sampel. Semakin banyak ligan yang mempunyai unsur O, maka akan memudahkan MOF berikatan secara Van der Waals dan elektrostatis dengan air sehingga membuat luas permukaannya mengecil (Nurherdiana dkk., 2015). Luas spesifik (S_{BET}), $S_{\text{mikropori}}$ dan S_{mesopori} ditunjukkan dalam Tabel 4.5

Tabel 4.5 Luas permukaan padatan UiO-66 dan UiO-66/MCM-41

Sampel	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{mikropori}}$ (m^2/g)	S_{mesopori} (m^2/g)
UiO-66	496,661	359,315	137,346
UiO-66/MCM-41(50)	613,920	427,434	186,486
UiO-66/MCM-41(200)	547,852	387,378	160,474

Tabel 4.5 menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan MCM-41 dapat meningkatkan luas permukaan UiO-66. Selain itu material UiO-66/MCM-41 juga membentuk tipe pori mikropori dan mesopori. Luas permukaan mesopori tertinggi adalah pada material UiO-66/MCM-41(50). Hal tersebut mengindikasikan bahwa penambahan MCM-41 sebanyak 50 mg adalah yang paling optimal pada penelitian ini.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

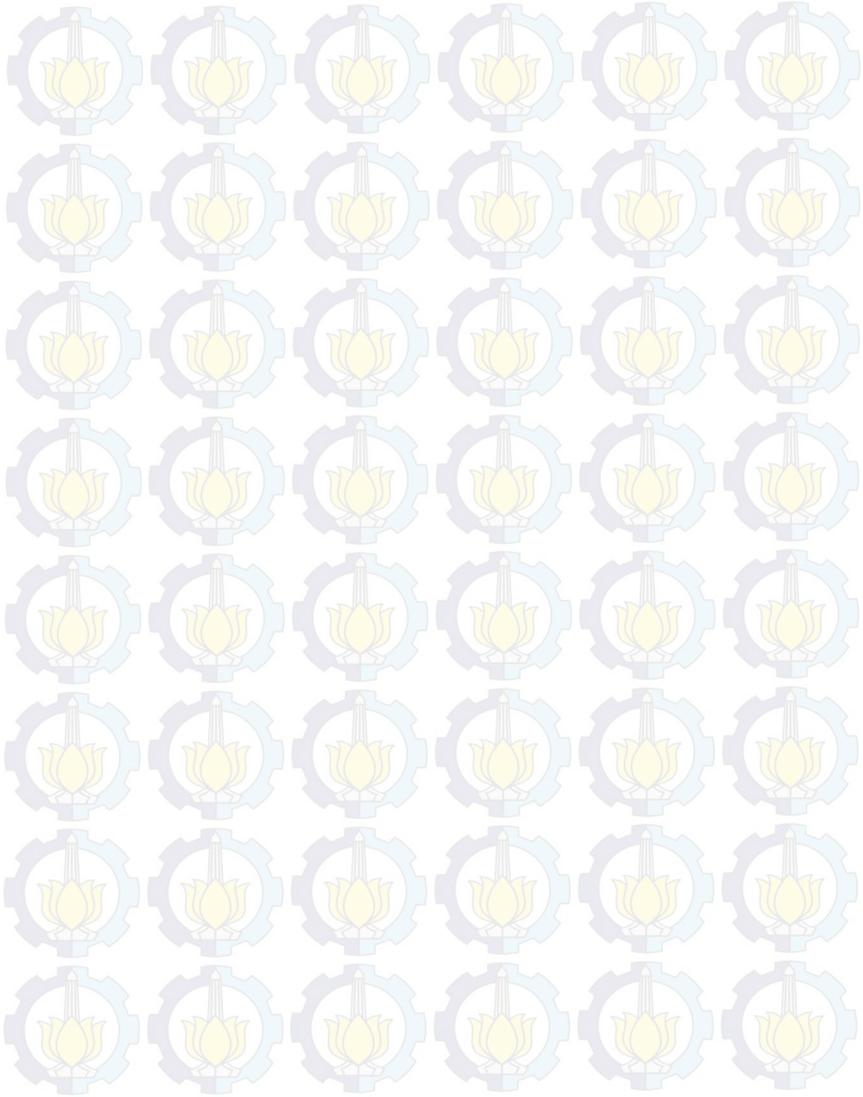
5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa material UiO-66 dan material UiO-66/MCM-41 telah berhasil disintesis melalui metode solvotermal dengan pemanasan dalam oven suhu 120°C selama 24 jam. Selain itu berdasarkan data yang diperoleh dari hasil karakterisasi XRD, FT-IR, SEM-EDX, dan TGA dapat disimpulkan bahwa penambahan silika mesopori (MCM-41) pada sintesis UiO-66 tidak berpengaruh terhadap struktur dan morfologi dari material UiO-66/MCM-41, hanya menyebabkan pergeseran puncak pada sudut $2\theta = 7,3; 8,4; \text{ dan } 25,5^\circ$ serta perbedaan intensitas pada hasil XRD. Akan tetapi dengan penambahan material MCM-41 dapat mengubah stabilitas termal dan luas permukaan sampel. Hasil sintesis UiO-66 yang telah ditambah dengan MCM-41 memiliki stabilitas termal lebih tinggi dibandingkan dengan sampel UiO-66 murni, yaitu 513,63°C dan 486,44°C, sedangkan untuk UiO-66 memiliki stabilitas termal 455,82°C. Penambahan MCM-41 pada UiO-66 menghasilkan luas permukaan yang lebih besar dibanding UiO-66 murni, yaitu 614 m²/g dan 548 m²/g, sedangkan untuk UiO-66 memiliki luas permukaan 497 m²/g.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai aplikasi dari material UiO-66/MCM-41 sebagai katalis maupun material penyimpan hidrogen.

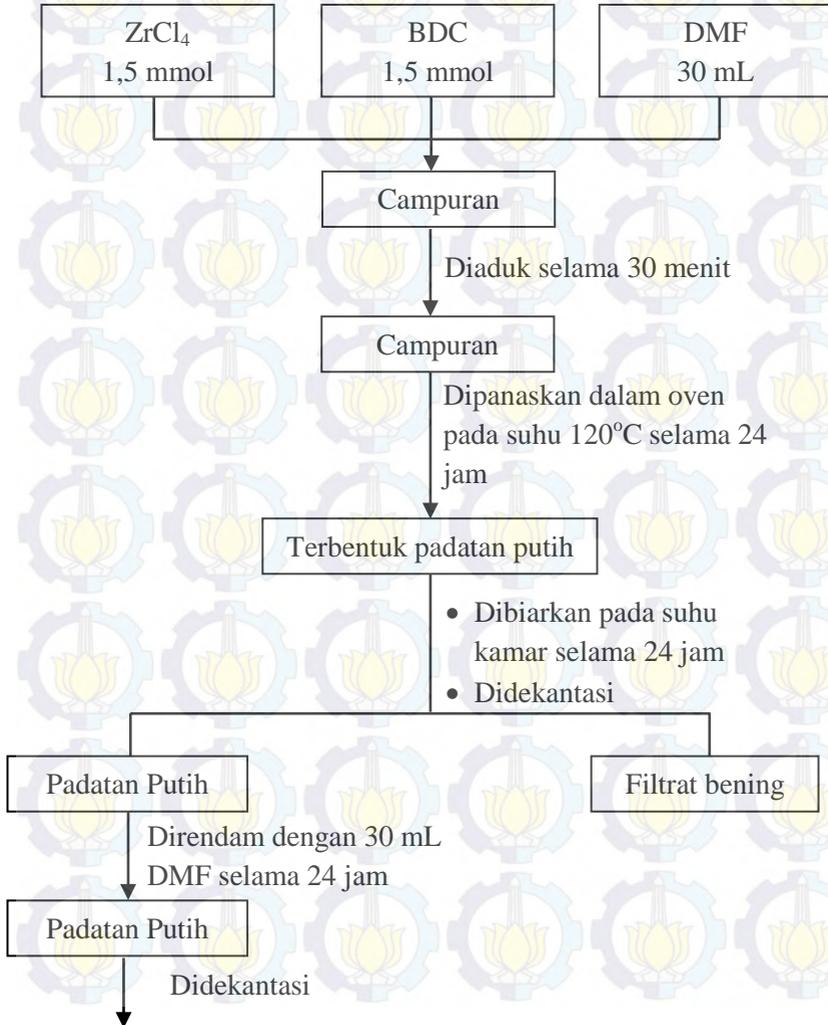
Halaman ini sengaja dikosongkan

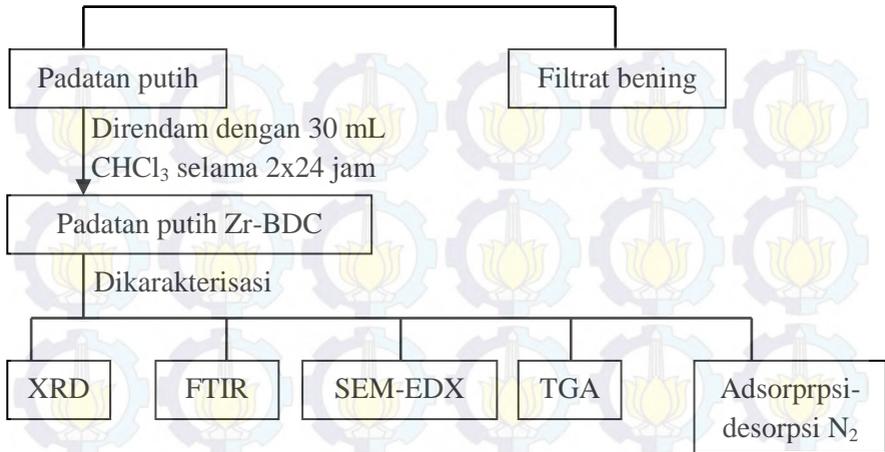


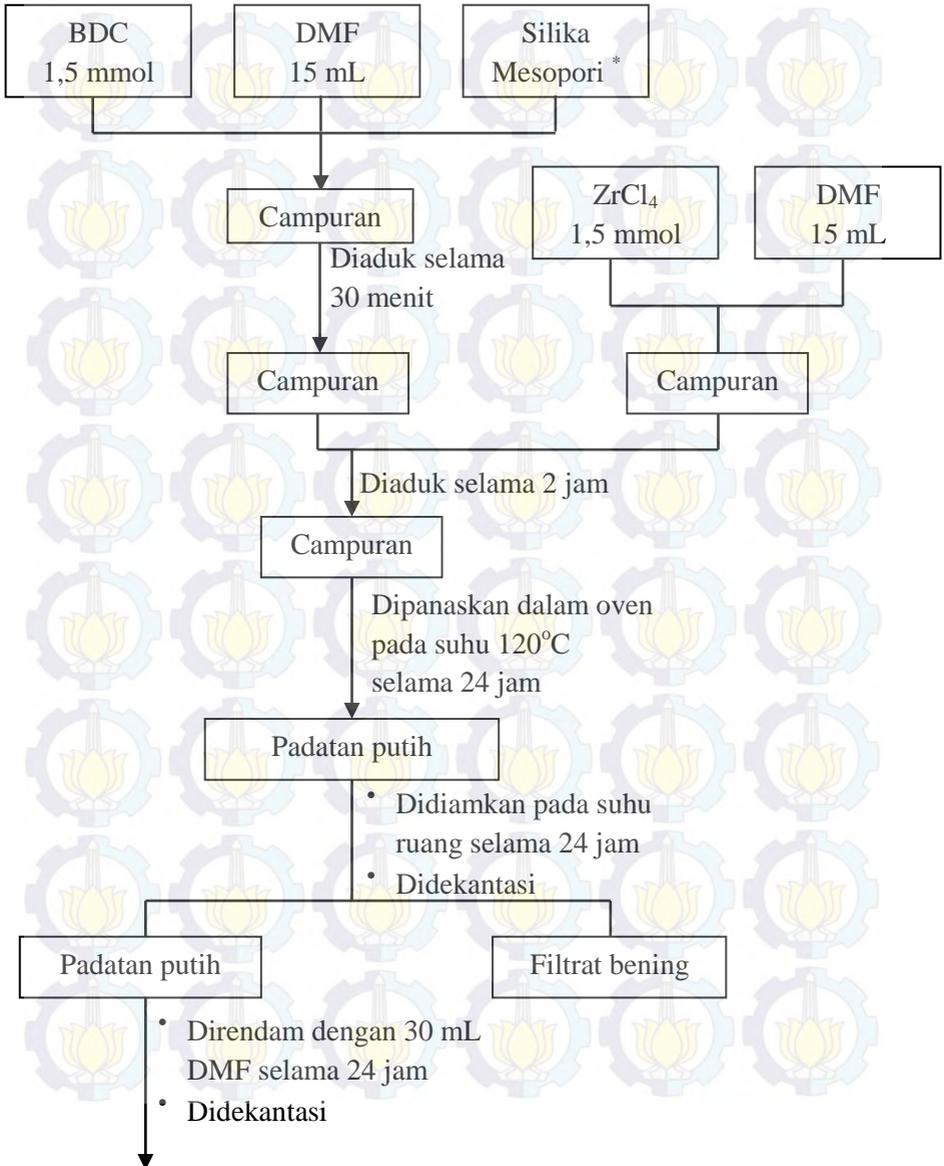
LAMPIRAN

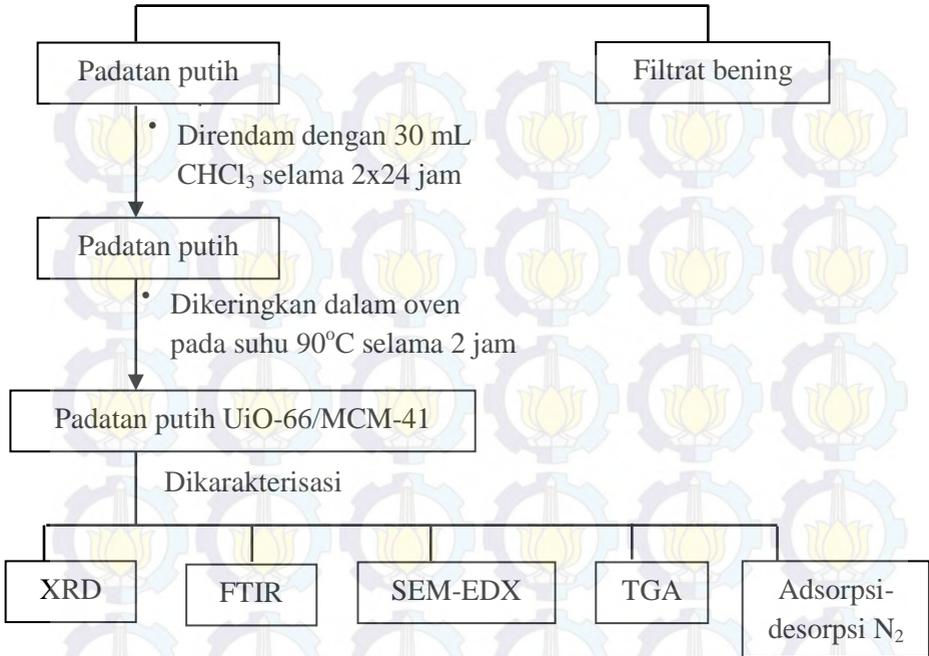
LAMPIRAN A: SKEMA KERJA

A,1 Skema Kerja Sintesis Zr-BDC





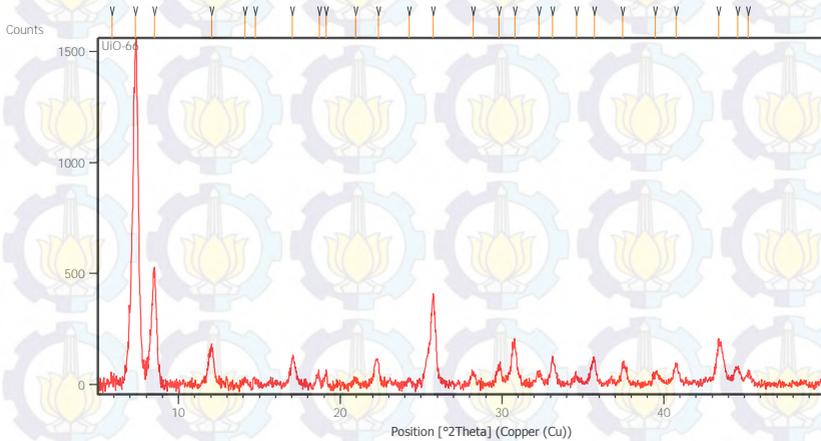
A,2 Skema Sintesis MCM-41/UiO-66



LAMPIRAN B: DATA BASE KARAKTERISASI

B,1 Karakterisasi XRD

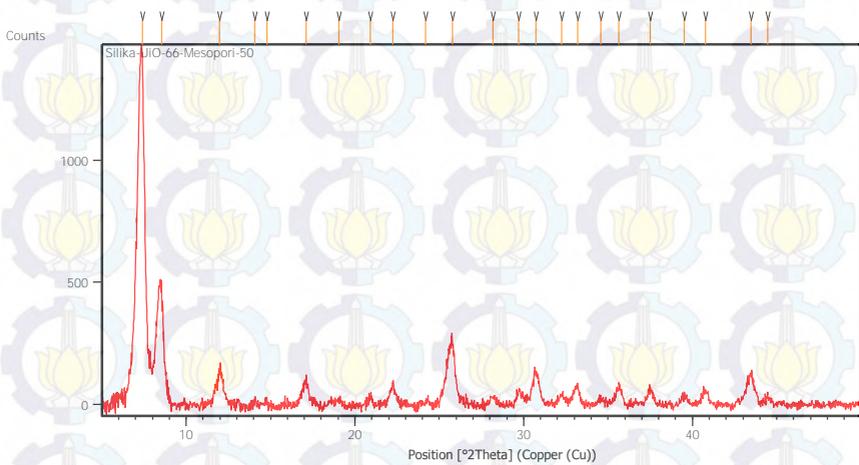
B,1,1 Difraktogram UiO-66



Pos, [°2Th,]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th,]	d-spacing [Å]	Rel, Int, [%]
5,8841	273,07	0,5353	15,02046	16,21
7,3418	1684,71	0,1004	12,04115	100,00
8,5062	604,91	0,2676	10,39524	35,91
12,0602	167,36	0,1338	7,33870	9,93
14,1042	36,40	0,3346	6,27942	2,16
14,7328	39,94	0,2007	6,01288	2,37
17,0489	127,06	0,1673	5,20091	7,54
18,6900	82,04	0,2007	4,74778	4,87
19,1301	95,33	0,1673	4,63952	5,66
20,9531	59,29	0,2676	4,23981	3,52
22,3482	129,38	0,2676	3,97820	7,68
24,2505	53,41	0,3346	3,67026	3,17
25,7528	427,23	0,2676	3,45946	25,36
28,2290	77,66	0,2676	3,16138	4,61

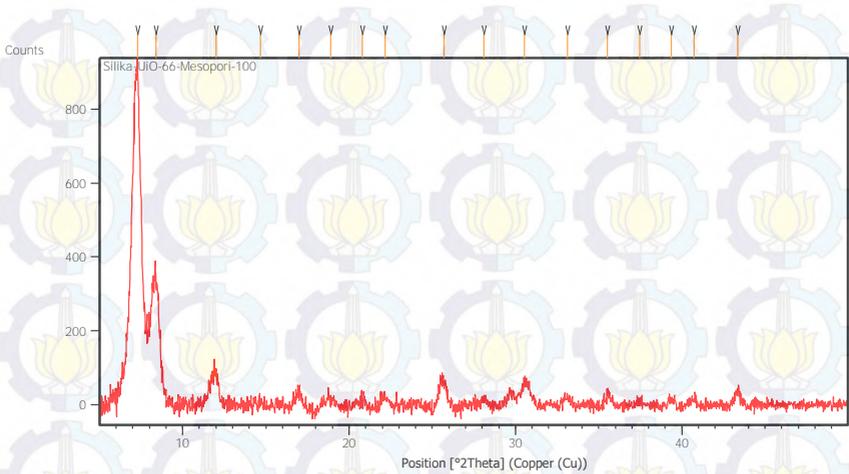
29,8208	93,89	0,2676	2,99617	5,57
30,8117	192,69	0,2676	2,90203	11,44
32,2847	57,99	0,3346	2,77290	3,44
33,1112	134,90	0,1673	2,70556	8,01
34,6012	43,83	0,2676	2,59239	2,60
35,7063	112,71	0,1673	2,51465	6,69
37,4646	92,43	0,1673	2,40058	5,49
39,4938	47,82	0,2676	2,28179	2,84
40,7899	85,75	0,2007	2,21223	5,09
43,4133	188,19	0,2342	2,08443	11,17
44,5762	74,12	0,2007	2,03272	4,40
45,2238	46,98	0,2676	2,00511	2,79

B,1,2 Difraktogram UiO-66/MCM-41(50)



Pos, [°2Th,]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th,]	d-spacing [Å]	Rel. Int, [%]
7,4186	1400,64	0,1506	11,91666	100,00
8,5647	439,18	0,3346	10,32434	31,36
11,9909	135,85	0,2007	7,38098	9,70
14,0838	48,65	0,2007	6,28846	3,47
14,7727	39,40	0,4015	5,99673	2,81
17,1033	103,51	0,3346	5,18449	7,39
19,0382	69,71	0,8029	4,66171	4,98
20,9241	71,85	0,2007	4,24561	5,13
22,2420	123,98	0,2676	3,99694	8,85
24,1751	50,17	0,4015	3,68153	3,58
25,7994	280,19	0,2007	3,45332	20,00
28,1783	69,14	0,4015	3,16696	4,94
29,7092	75,55	0,2676	3,00716	5,39
30,7205	155,13	0,4015	2,91044	11,08
32,2664	54,77	0,4015	2,77444	3,91
33,1950	95,75	0,2676	2,69892	6,84
34,5721	29,74	0,4015	2,59450	2,12
35,6545	79,22	0,3346	2,51818	5,66
37,5198	62,29	0,4015	2,39717	4,45
39,5360	34,54	0,4015	2,27944	2,47
40,7863	50,56	0,3346	2,21241	3,61
43,4570	137,19	0,1338	2,08244	9,79
44,4828	49,06	0,4015	2,03677	3,50

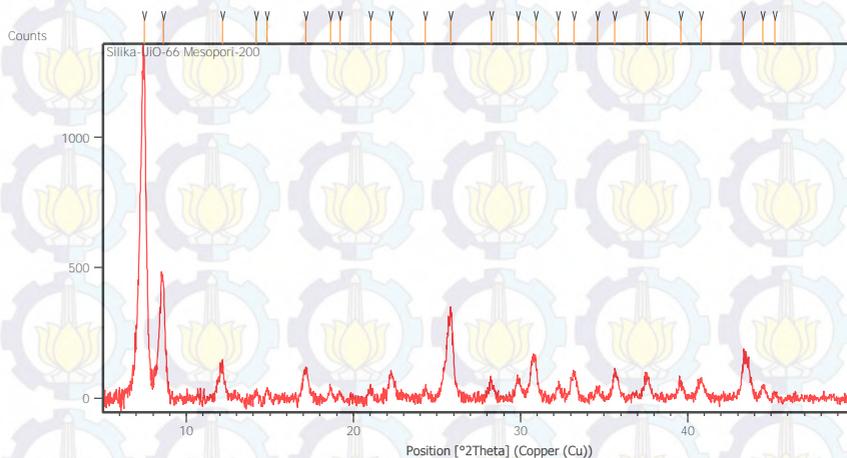
B,1,3 Difraktogram UiO-66/MCM-41(100)



Pos, [°2Th,]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th,]	d-spacing [Å]	Rel. Int, [%]
7,2853	928,72	0,4015	12,13438	100,00
8,4097	342,13	0,4684	10,51437	36,84
12,0208	81,21	0,5353	7,36269	8,74
14,6617	22,48	0,8029	6,04189	2,42
17,0032	55,02	0,4684	5,21477	5,92
18,9112	30,68	0,8029	4,69274	3,30
20,7842	25,11	0,5353	4,27388	2,70
22,1590	44,27	0,5353	4,01173	4,77
25,6921	125,62	0,6022	3,46751	13,53
28,0946	27,92	0,4015	3,17620	3,01
30,5277	62,23	0,4015	2,92837	6,70
33,1250	29,97	0,4015	2,70447	3,23
35,5393	38,62	0,2007	2,52608	4,16
37,4487	24,35	0,4015	2,40156	2,62
39,3777	20,56	0,4015	2,28825	2,21

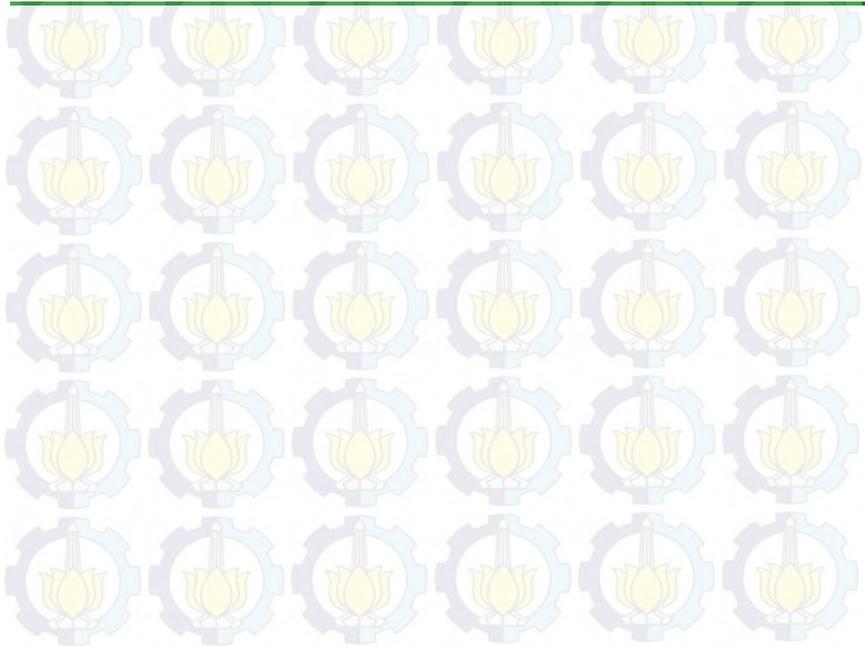
40,7436	29,80	0,2676	2,21463	3,21
43,3523	66,53	0,2676	2,08722	7,16

B,1,4 Difraktogram UiO-66/MCM-41(200)



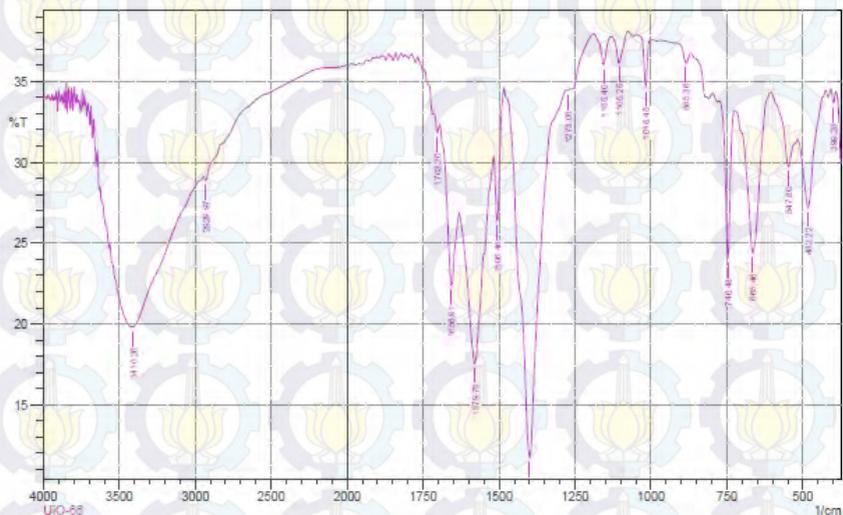
Pos, [°2Th,]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th,]	d-spacing [Å]	Rel. Int, [%]
7,4862	1269,30	0,1338	11,80921	100,00
8,6406	426,39	0,2676	10,23387	33,59
12,1752	130,78	0,2342	7,26966	10,30
14,1897	36,31	0,2007	6,24179	2,86
14,8386	51,88	0,2676	5,97024	4,09
17,1291	115,80	0,2676	5,17673	9,12
18,6340	87,74	0,2007	4,76192	6,91
19,2129	86,32	0,2676	4,61971	6,80
21,0134	94,40	0,2676	4,22778	7,44
22,2275	151,59	0,1673	3,99951	11,94
24,2839	89,05	0,2676	3,66530	7,02
25,8353	393,31	0,1673	3,44860	30,99

28,2644	98,70	0,2676	3,15750	7,78
29,8439	98,66	0,3346	2,99390	7,77
30,9109	173,47	0,1338	2,89294	13,67
32,2700	66,38	0,2007	2,77414	5,23
33,2037	110,74	0,1673	2,69823	8,72
34,5986	41,11	0,2676	2,59258	3,24
35,6397	112,25	0,1673	2,51919	8,84
37,5672	85,74	0,2676	2,39425	6,75
39,5845	62,81	0,3346	2,27677	4,95
40,8004	73,29	0,3346	2,21168	5,77
43,3402	154,74	0,1673	2,08778	12,19
44,4891	76,07	0,2676	2,03650	5,99
45,2157	44,19	0,4015	2,00544	3,48



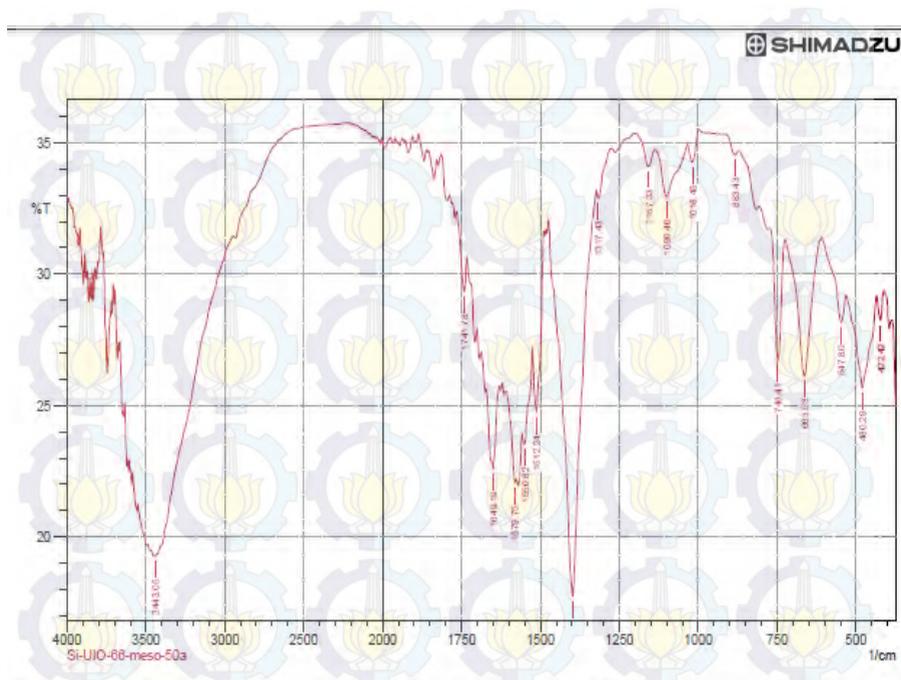
B,2 Karakterisasi FT-IR

B,2,1 Spektra FT-IR UiO-66



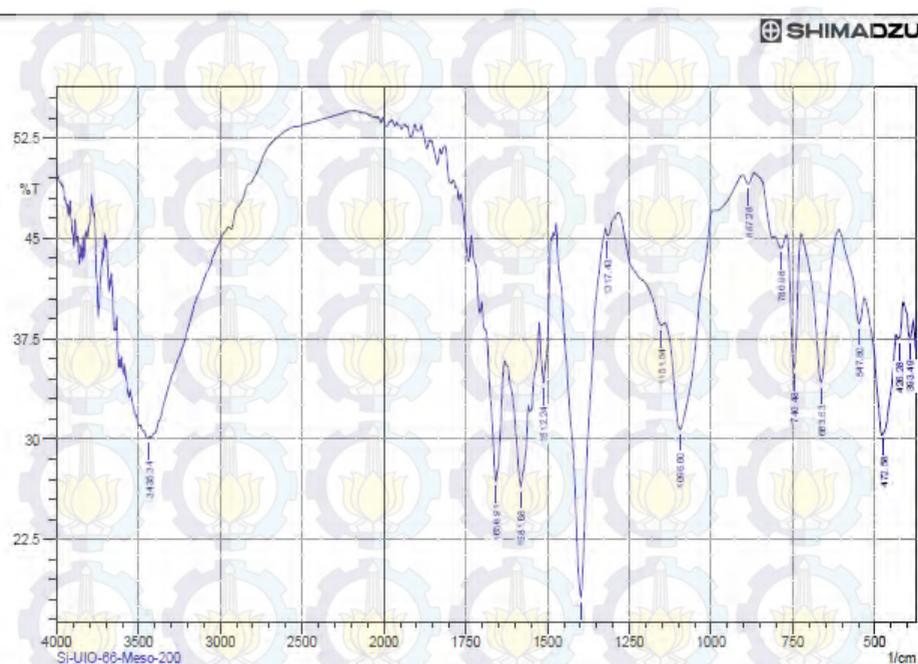
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	399.28	33.656	0.793	408.92	391.56	8.116	0.083
2	482.22	27.193	5.367	516.94	426.28	46.466	2.716
3	547.8	29.728	2.642	603.74	518.87	42.1	0.981
4	665.46	24.387	9.362	723.33	605.67	61.613	6.128
5	746.48	24.053	9.392	775.41	725.26	26.179	2.345
6	865.36	36.124	0.85	914.29	868	20.112	0.15
7	1018.46	34.652	3.067	1047.38	999.16	20.835	0.432
8	1105.25	36.115	1.8	1130.32	1074.39	24.027	0.477
9	1155.4	36.016	1.832	1188.19	1130.32	24.863	0.454
10	1273.06	34.433	0.046	1278.85	1263.42	7.138	0.004
11	1400.37	11.747	22.415	1473.66	1280.78	116.765	26.927
12	1506.46	26.371	5.169	1516.1	1485.24	16.114	1.009
13	1579.75	17.566	10.841	1629.9	1518.03	71.144	10.268
14	1656.91	22.376	6.705	1693.56	1631.83	35.721	2.888
15	1703.2	31.814	0.82	1714.77	1695.49	9.404	0.1
16	2929.97	28.883	0.344	2945.4	2154.56	375.69	-12.538
17	3410.28	19.814	0.154	3416.05	2974.33	271.469	-2.767

B,2,1 Spektra FT-IR UiO-66/MCM-41(50)



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	422.42	28.237	1.059	435.93	412.78	12.54	0.193
2	480.29	25.641	3.557	532.37	435.93	54.185	2.621
3	547.8	28.14	1.495	609.53	532.37	40.605	0.564
4	683.53	26.116	5.24	725.26	609.53	62.014	3.718
5	748.41	26.728	4.786	773.48	725.26	25.702	1.524
6	883.43	34.538	0.308	918.15	871.85	21.18	0.055
7	1018.45	34.256	0.933	1033.88	999.16	15.96	0.225
8	1099.46	32.942	1.86	1136.11	1033.88	47.999	1.173
9	1157.33	34.097	0.834	1201.69	1136.11	30.116	0.249
10	1317.43	32.886	0.485	1323.21	1273.06	23.551	0.039
11	1398.44	17.739	14.895	1473.66	1323.21	88.685	15.521
12	1512.24	24.738	4.114	1525.74	1489.1	20.935	1.423
13	1550.82	23.521	1.183	1558.54	1525.74	19.914	0.488
14	1579.75	22.064	0.486	1610.61	1575.89	21.614	-0.03
15	1649.19	22.805	1.012	1654.98	1631.83	14.386	0.156
16	1741.78	29.324	1.828	1766.85	1732.13	17.809	0.403
17	3443.05	19.254	0.062	3450.77	3429.65	15.182	0.016

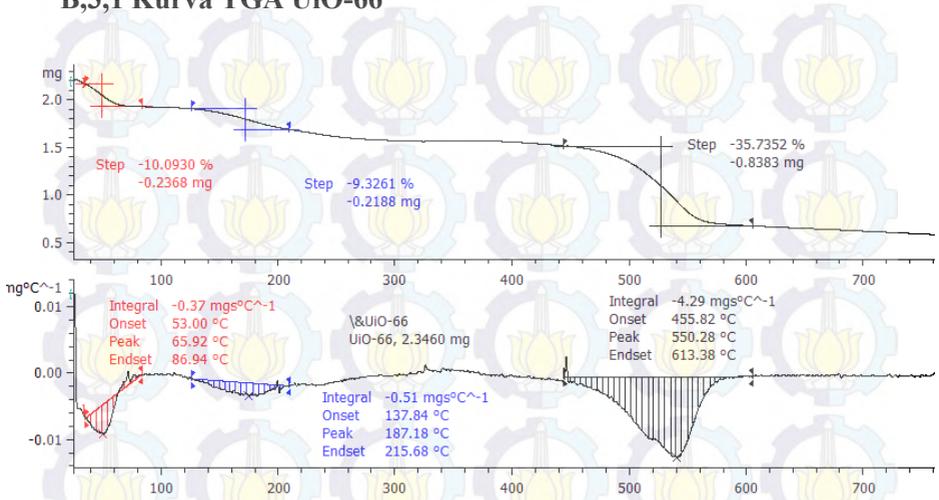
B,2,3 Spektra FT-IR UiO-66/MCM-41(200)



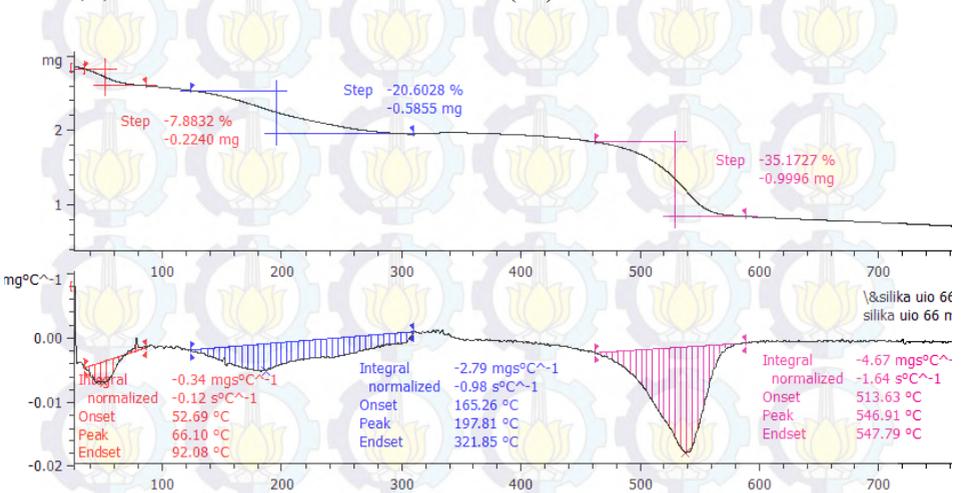
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	393.49	37.583	1.841	412.78	381.92	12.715	0.296
2	426.28	37.522	1.329	435.93	412.78	9.666	0.21
3	472.58	30.471	0.39	474.5	435.93	18.541	0.448
4	547.8	38.632	2.973	609.53	532.37	29.033	0.797
5	663.63	34.222	11.304	725.26	609.53	45.071	5.507
6	746.48	35.256	10.073	769.62	725.26	17.498	2.253
7	796.98	44.291	0.951	806.27	769.62	12.8	0.175
8	887.28	49.105	0.729	904.64	868	11.2	0.116
9	1095.6	30.741	10.46	1141.9	987.59	66.016	8.955
10	1151.54	38.522	0.708	1284.83	1141.9	53.75	0.86
11	1317.43	45.205	0.741	1323.21	1296.21	9.165	0.1
12	1398.44	18.157	27.796	1473.66	1323.21	72.801	21.991
13	1512.24	34.215	6.862	1525.74	1489.1	15.638	1.753
14	1581.68	26.452	7.159	1629.9	1558.54	36.456	3.16
15	1656.91	26.845	10.08	1689.7	1629.9	29.704	3.899
16	3435.34	30.105	0.03	3437.26	3431.48	3.015	0.002

B,3 Karakterisasi TGA

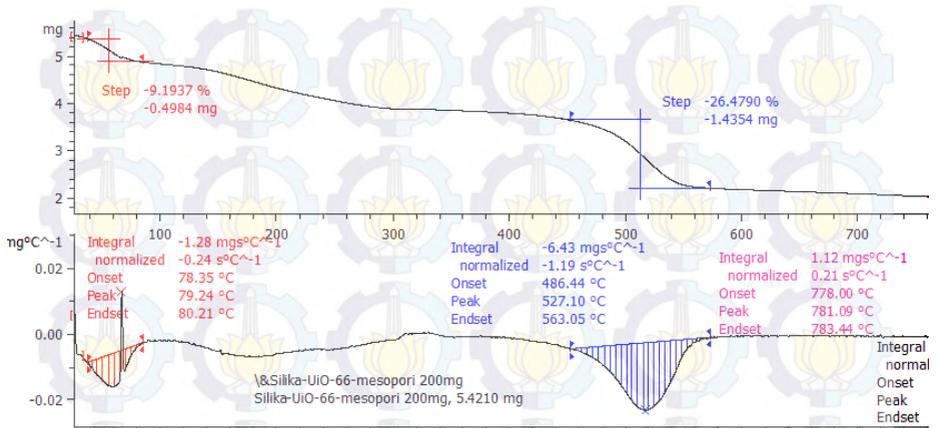
B,3,1 Kurva TGA UiO-66



B,3,2 Kurva TGA UiO-66/MCM-41(50)



B,3,3 Kurva TGA UiO-66/MCM-41(200)



B,4 Karakterisasi N₂-Adsorpsi

B,4,1 UiO-66

B,4,1,1 Kurva Isoterm

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2006, Quantachrome Instruments
version 2.2

Quantachrome
INSTRUMENTS
www.quantachrome.com

Analysis
Operator: Indra Nalhyanto
Sample ID: SAA.002.2016
Sample Desc: Sintesa UiO - 66
Sample weight: 0.1308 g
Output Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.1000, 100 (ads/des)
Analysis Time: 879.9 min
Cell ID: 95

Date: 2016/01/13

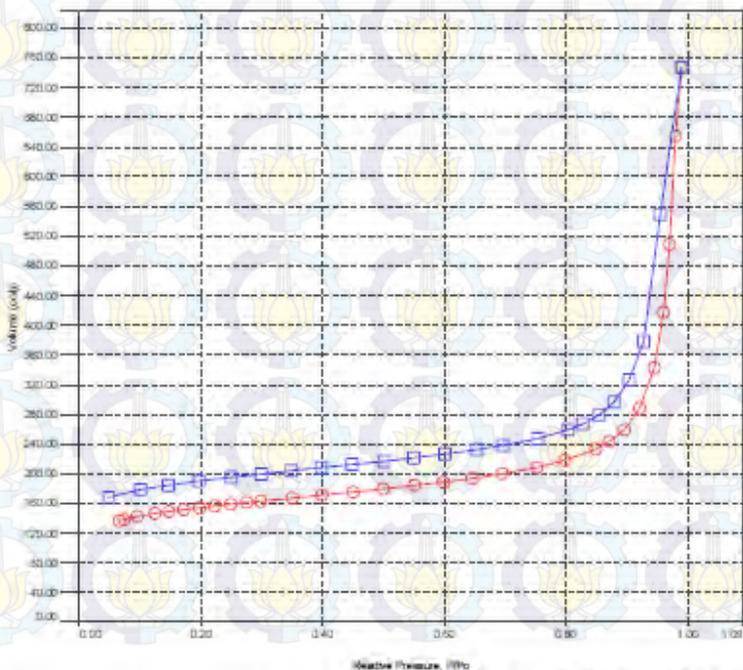
Filename: C:\QC\data\Physisorb\SAA.002.2016.opa
terkalibral
Comment:
Sample Volume: 0 cc
Output Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 90/60 sec (ads/des)
End of run: 2016/01/13 3:51:11

Report

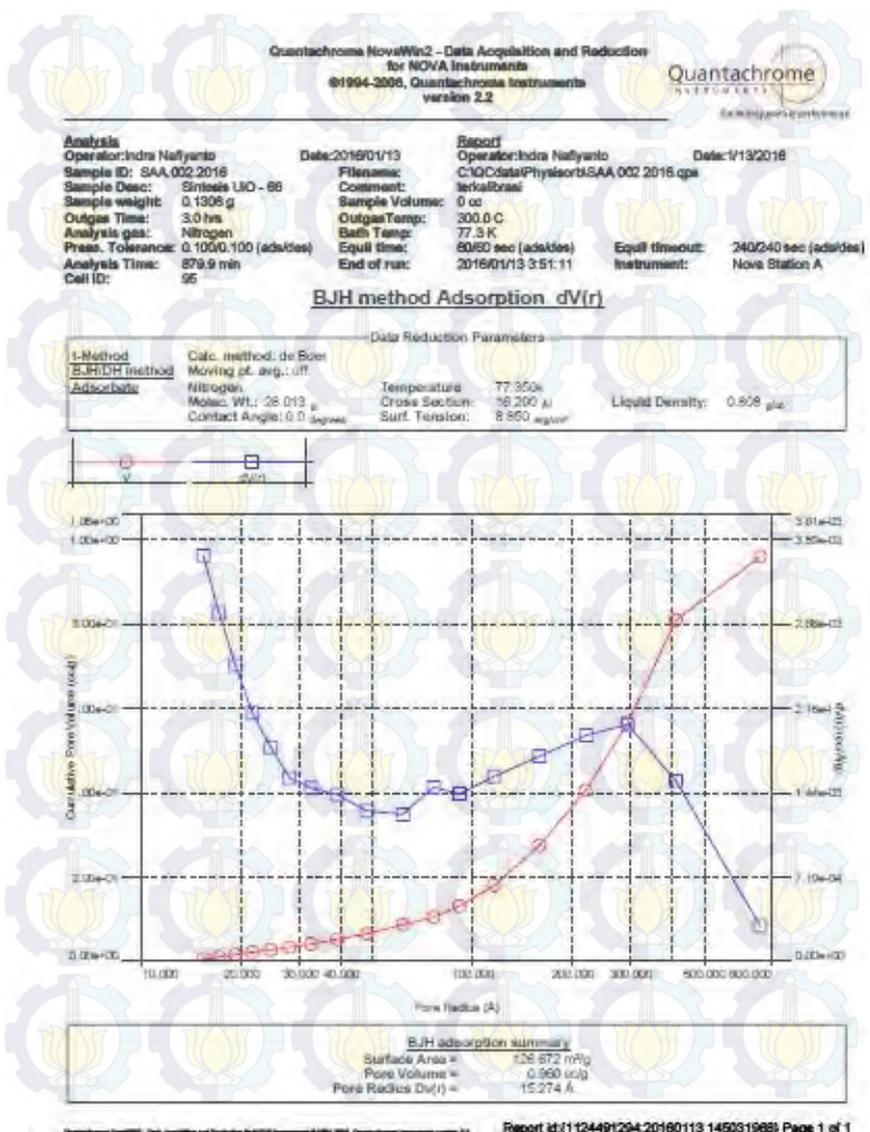
Operator: Indra Nalhyanto
Date: 1/13/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

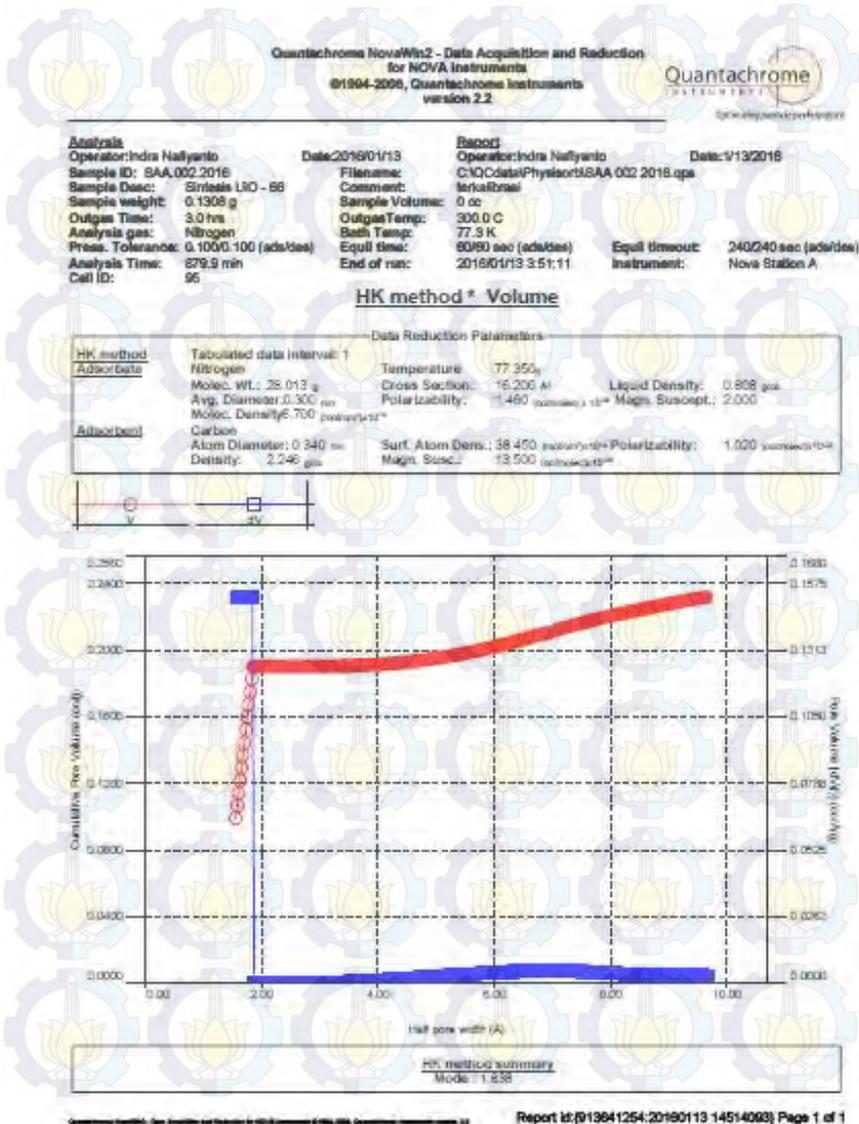
Isotherm³ Linear



B,4,1,2 Kurva Distribusi Pori Metode BJH dV(r)

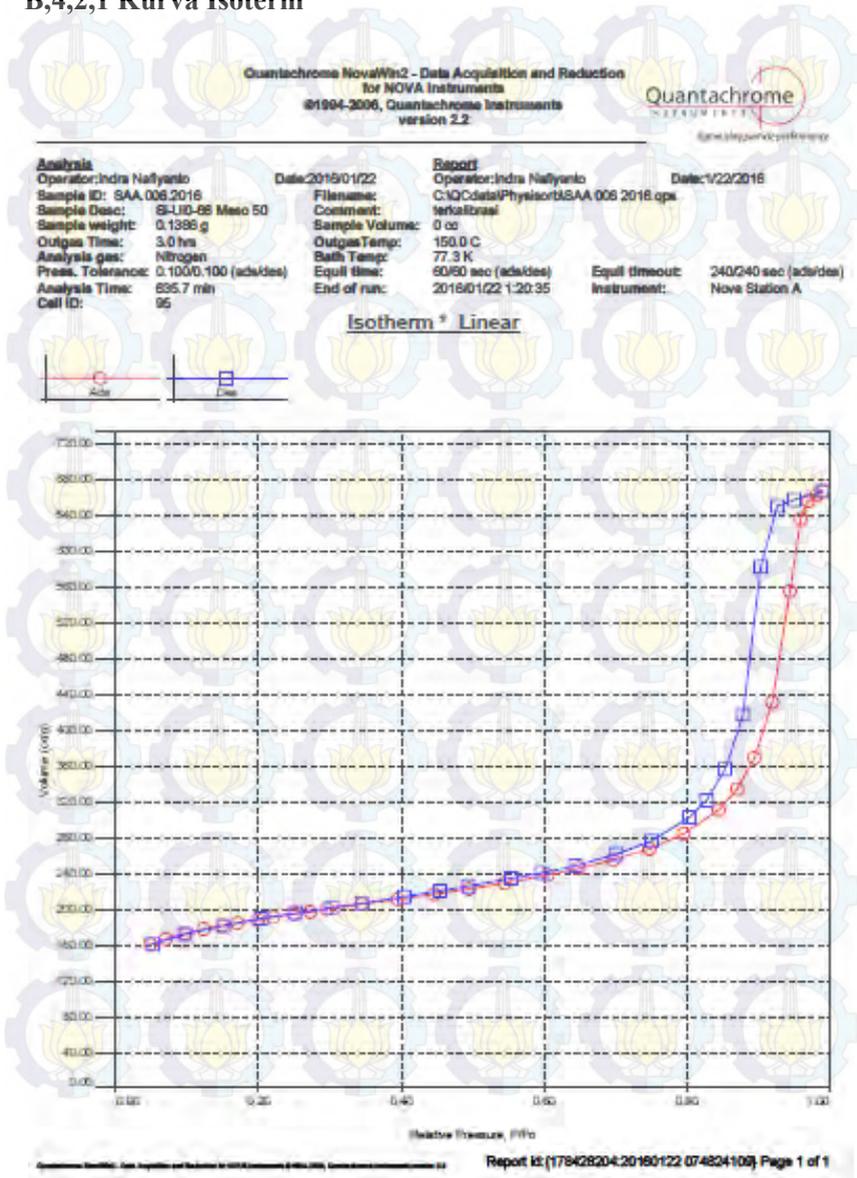


B,4,1,3 Kurva Distribusi Pori Metode HK

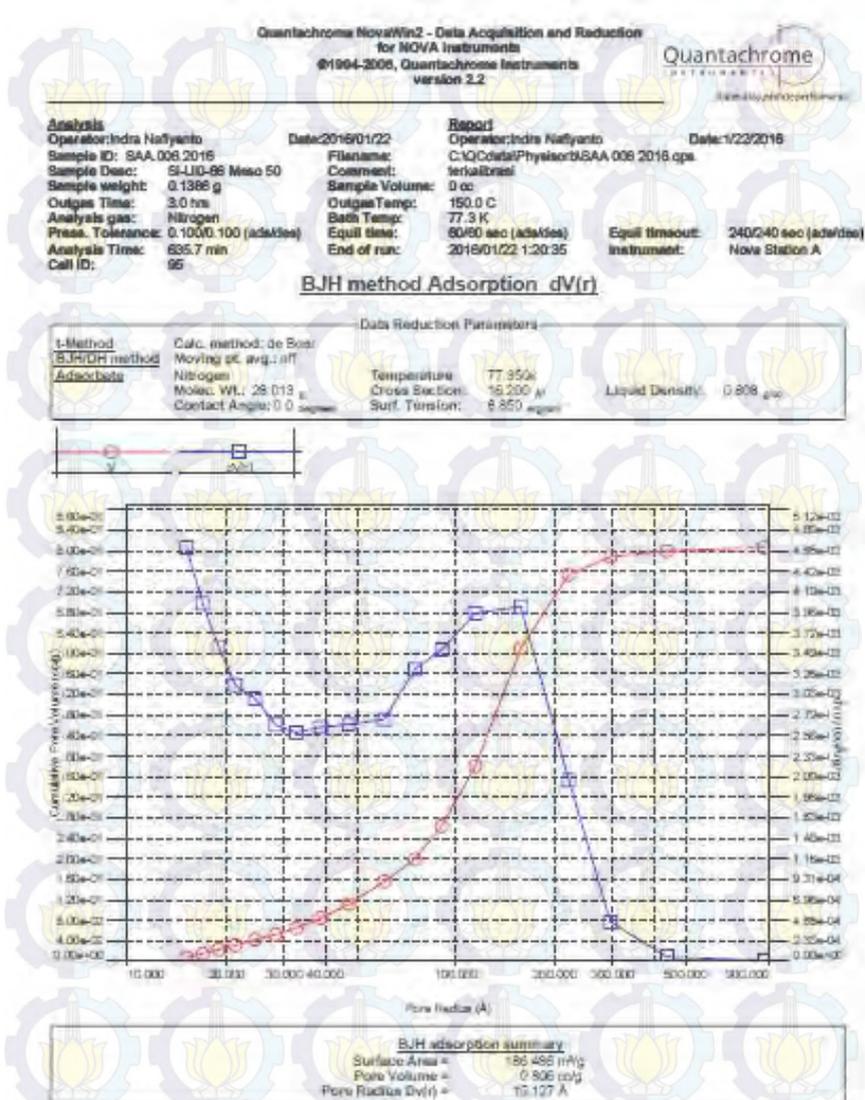


B,4,2 UiO-66/MCM-41(50)

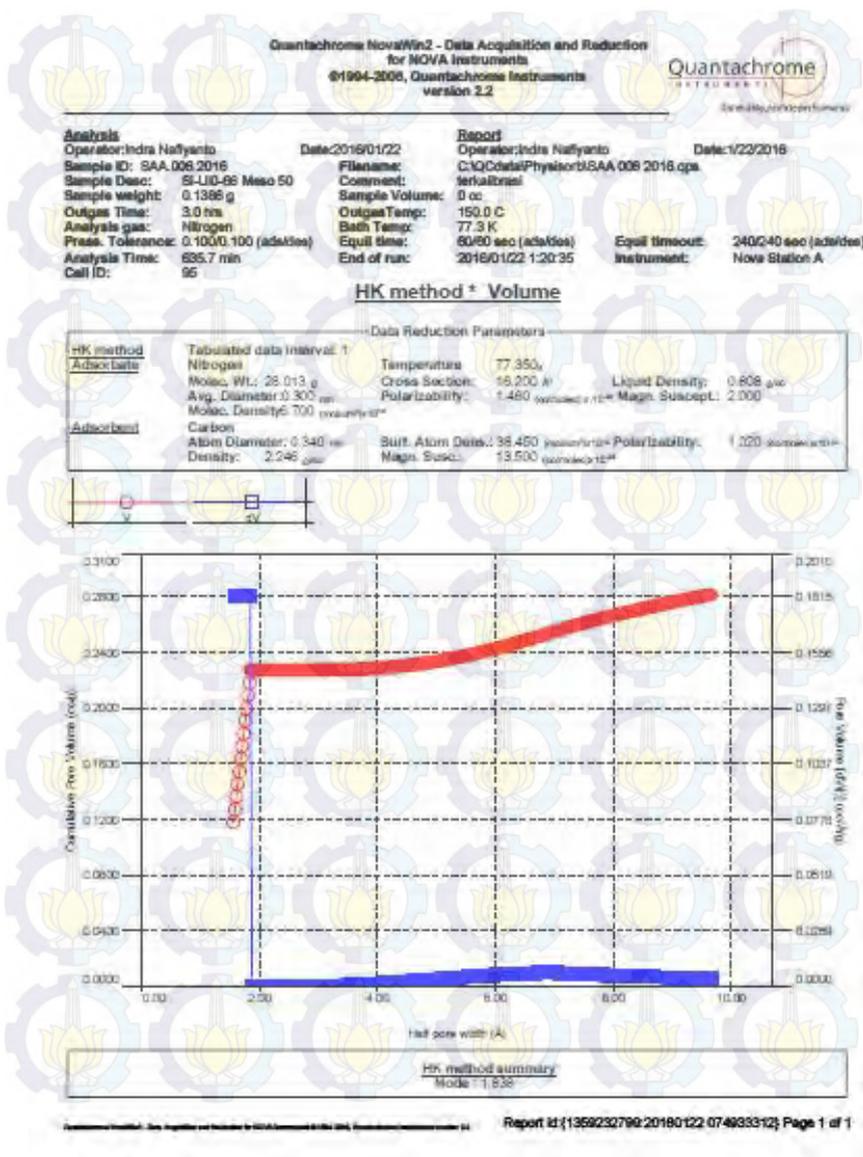
B,4,2,1 Kurva Isoterm



B,4,2,1 Kurva Distribusi Pori Metode BJH dV(r)

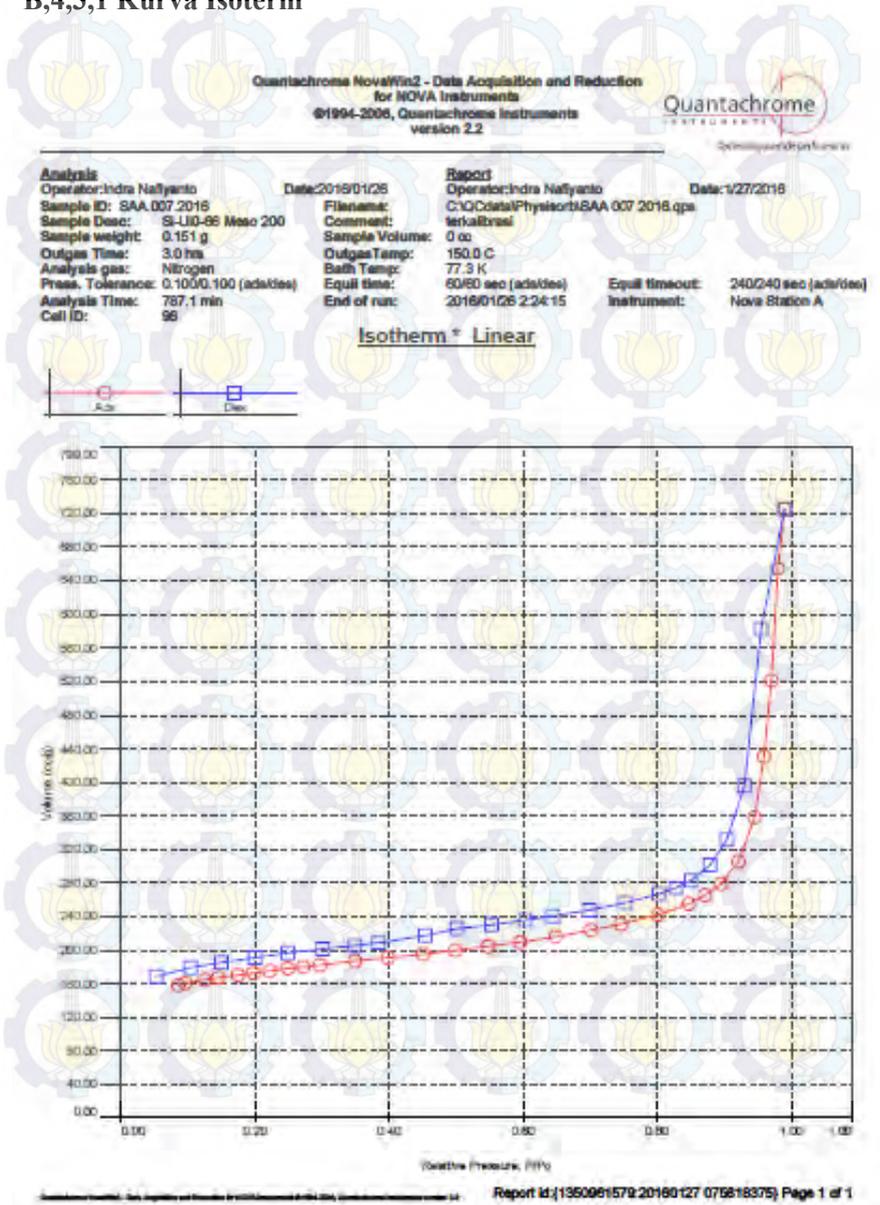


B,4,2,3 Kurva Distribusi Pori Metode HK

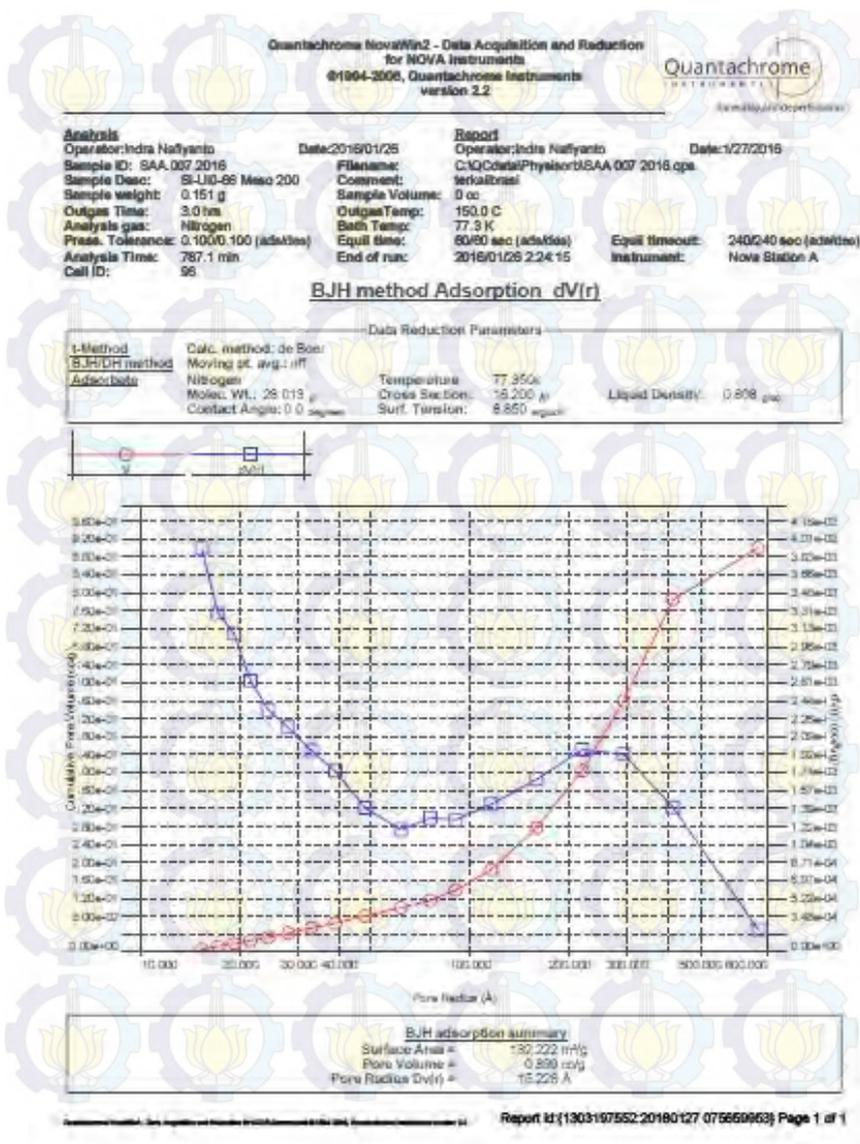


B,4,3 UiO-66/MCM-41(200)

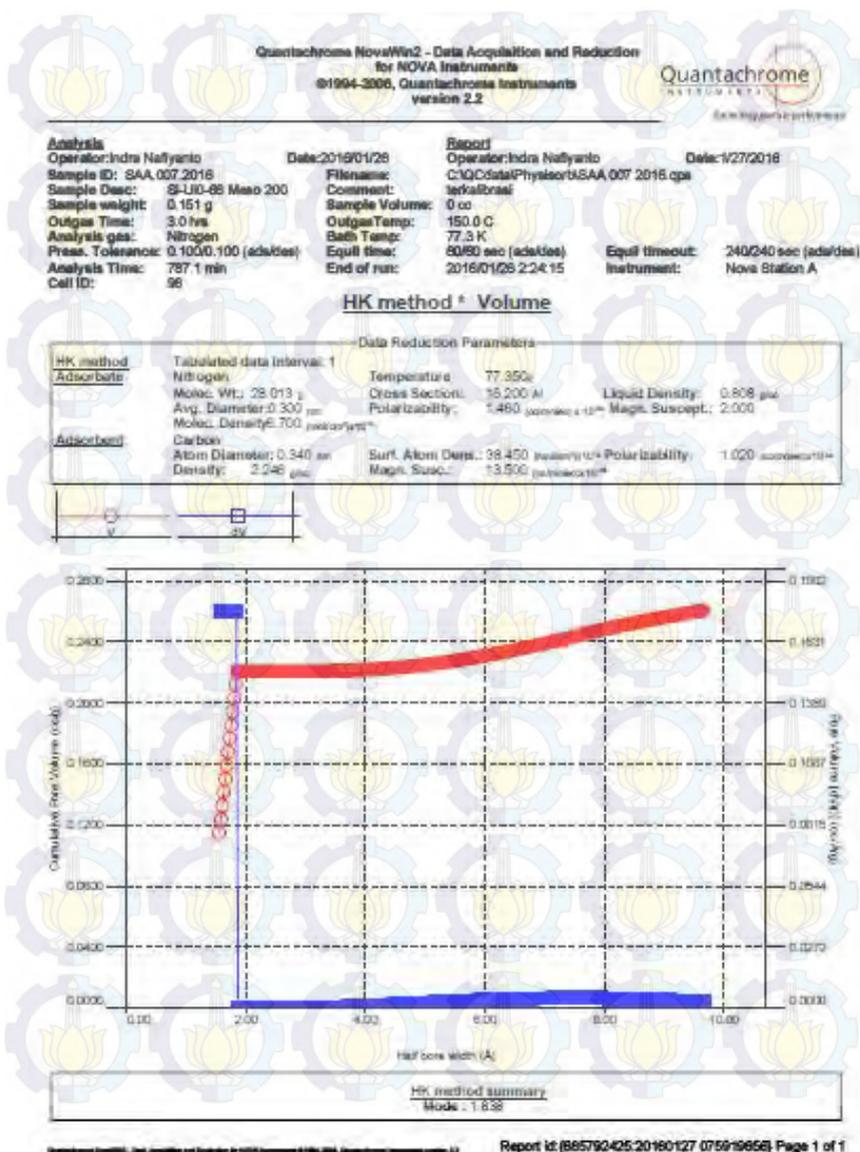
B,4,3,1 Kurva Isoterm



B,4,3,2 Kurva Distribusi Pori Metode BJH dV(r)



B,4,3,3 Kurva Distribusi Pori Metode HK



DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H. R., Tian, H., Ang, H., Tade, M. O., Buckley, C., & Wang, S. (2012). Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage. *Chemical Engineering Journal* 187 , 415-420.
- Adamson A.W. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces, 5th Edition*. Department of Chemistry. California
- Al, L. A. (2009). *Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis Zeolit dan Bahan Mesoporus*. Universitas Padjajaran. Bandung
- Alfaruqi, M. (2008). Pengaruh Konsentrasi Hidrogen Klorida (HCl) dan Temperatur Perlakuan Hidrotermal Terhadap Kristalinitas Material Mesopori Silika SBA-15. Fakultas Teknik. Universitas Indonesia. Jakarta.
- Anggraeni, N. (2008). Analisa SEM (Scanning Electron Microscopy) dalam Pemantauan Proses Oksidasi Magnetite Menjadi Hematite. *Seminar Nasional - VII Rekayasa dan Aplikasi Teknik Mesin di Industri* (hal. 1-7). Bandung: Institut Teknologi Nasional.
- Bragg, W. L. (1913). The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 89 , 248-277.
- Callister, J. W., & Rethwisch, D. (2009). *Materials Science and Engineering An Introduction 8Th*. John Wiley & Sons, Inc.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic

Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* . 130 (42) : 13850-13851.

Cheetham, A. K., G., F., & T., a. L. (1999). Open-Framework Inorganic Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 38 , 3268-3292.

Coats, A., & Redfern, P. J. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst* 88 , 906-924.

Corma, A. (1997). Preparation and Catalytic Properties of New Mesoporous Materials. *Topics in Catalysis* 4 , 249-260.

Czaja, A., Trukhan, N., & Müller, U. (2009). Industrial Applications of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38 , 1284-1293.

Dennis, L. (2003). On the Preparation and Characterisation of MCM-41 Supported Heterogeneous Nickel and Molybdenum Catalysts. *Department of Inorganic Chemistry and Catalysis, Faculty of Chemistry, University of Utrecht*. Belanda.

Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., et al. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* 295 , 469-472.

Ediati, R., Hartanto, D., Muna, N., & dan Fitriani, A. (2013). Sintesis dan Stabilitas Termal Komposit MCM-41/ γ -Al₂O₃. *SEMINAR NASIONAL KIMIA XIII*. Surabaya.

Endud, S., Nur, H., & dan Hamdan, H. (1998). Probing the Active Sites of Aluminated Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by Secondary Synthesis in the Conversion of Cyclohexanol. *Mesoporous Molecular Sieves 1998 Studies in Surface Science and Catalysis. Vol 117* , 453-459.

- Furukawa, H., Miller, M., & Yaghi, O. (2007). Independent Verification of the Saturation Hydrogen Uptake in MOF-177 and Establishment of a Benchmark for Hydrogen Adsorption in Metaleorganic Frameworks. *J Mater Chem* 17 , 3197-204.
- Garibay, S., & Cohen, S. (2010). Isorecticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology. *Chem. Commun.* 46 , 7700-7702.
- Hamid, A., & Prasetyoko, D. (2011). *Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan Metode Pemeraman dan Kristalisasi: Pengaruh Waktu Kristalisasi*. Surabaya: Prosiding Kimia FMIPA ITS.
- Hartanto, D., Purbaningtias, T. E., Fansuri, H., & Prasetyoko, D. (2011). Karakterisasi Struktur Pori dan Morfologi ZSM-5 Mesopori yang Disintesis dengan Variasi Waktu Aging. *Jurnal Ilmu Dasar* 12 (1) , 80-90.
- Hartmann, M. (2005). Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. *Chem Master* 17 , 4577-4593.
- Hou, J., Luan, Y., Tang, J., Wensley, A., Yang, M., & Lu, Y. (2015). Synthesis of UiO-66-NH₂ Derived Heterogeneous Copper (II) Catalyst and Study of its Application in The Selective Aerobic Oxidation of Alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A; Chemical* 407 , 53-59.
- Hu, X., Yan, X., Zhou, M., & Komarneni, S. (2015). One-step Synthesis of Nanostructured Mesoporous ZIF-8/Silica Composites. *Microporous and Mesoporous Materials* . 811 (15) 0038. 1-9.
- Iflakhah, D., & Ediati, R. (2015). Sintesis Ni-UiO-66 dengan Penambahan Modulator dan Aktivasinya sebagai Katalis. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. ITS. Surabaya.

- Kondo, A., Takanashi, S., & Maeda, K. (2012). New Insight Into Mesoporous Silica for Nano Metal–Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science* 384 , 110-115.
- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., & Bessarabov, D. (2014). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta* 128 , 368-392.
- Llewellyn, P., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., & Hamon, L. (2008). High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* 24 , 7245-50.
- Lukas, W. (2011). Available at: <<http://meyninfo.lms-sh.de/ausgaben/292/html>>
- Maria, N., Valentina, N., Jun, J., Zubair, H., Maria, M., & Jung, S. (2014). Effects of Linker Substitution on Catalytic Properties of Porouszirconium Terephthalate UiO-66 in Acetalization of Benzaldehyde with Methanol. *Applied Catalysis A: General* 47 , 91-97.
- McMullan, D. (1995). Scanning Electron Microscopy 1928–1965. *Scanning* 17 , 175-185.
- MSDS. (2013). *Material Safety Data Sheet*. Available at: <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927133>>
- Nurherdiana, S., & Ediati, R. (2015). Penambahan Co(II) pada Sintesis Zr-BDC (UiO-66) melalui Metode Solvotermal. *Jurnal Sains dan Seni POMITS* , 1-4.
- Orefuwa, S. A., Yang, H., & dan Goudy, A. J. (2012). Rapid Solvothermal Synthesis of An Isoreticular Metal–Organic Frameworks with Permanent Porosity for Hydrogen Storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153 , 88-93.

- Perego, C., & dan Villa, P. (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today* 34, 281-305.
- Pinto, M., Dias, S., & and Pires, J. (2013). Composite MOF Foams: The Example of UiO-66/Polyurethane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 , 2360-2363.
- Piscopo, C., Polyzoidis, A., Schwarzer, M., & Loebbecke, S. (2015). Stability of UiO-66 Under Acidic Treatment: Opportunities and Limitations for Post-Synthetic Modifications. *Microporous and Mesoporous Materials* 208 , 30-35.
- Prasetyoko, D. (2014). *Pentingnya Mengetahui Struktur dan Sifat Bahan*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Putri, G., Syukri, & Zulhajri. (2012). Sintesis dan Karakterisasi Katalis Kobalt dan Tembaga yang di Amobilisasi pada Silika Mesopori dan Uji Aktivasi Katalitik dalam Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit. Tesis Program Pascasarjana. Universitas Andalas. Padang.
- Rahmawati, I., Ediati, R., & and Prasetyoko, D. (2014). Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method. *IPTEK, Journal of Proceeding Series, Vol. 1* , 2354-6026.
- Rahmawati, I., Rosyidah, A., & Ediati, R. (2015). Sintesis Ni-UiO-66 secara Solvotermal. *Jurnal Sains dan Seni ITS Vol. 4, No.1* , 2337-3520.
- Sachse, A., Ameloot, R., Coq, B., Fajula, F., Coasne, B., Vos, D. D., Galarneau, A. (2012). In Situ Synthesis of Cu-BTC (HKUST-1) in Macro-/Mesoporous Silica Monoliths for Continuous Flow Catalysis. 4749-4751.
- Sandi, D., Purwanti, E., & Ediati, R. (2010). Sintesis dan Karakterisasi Katalis Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41, serta

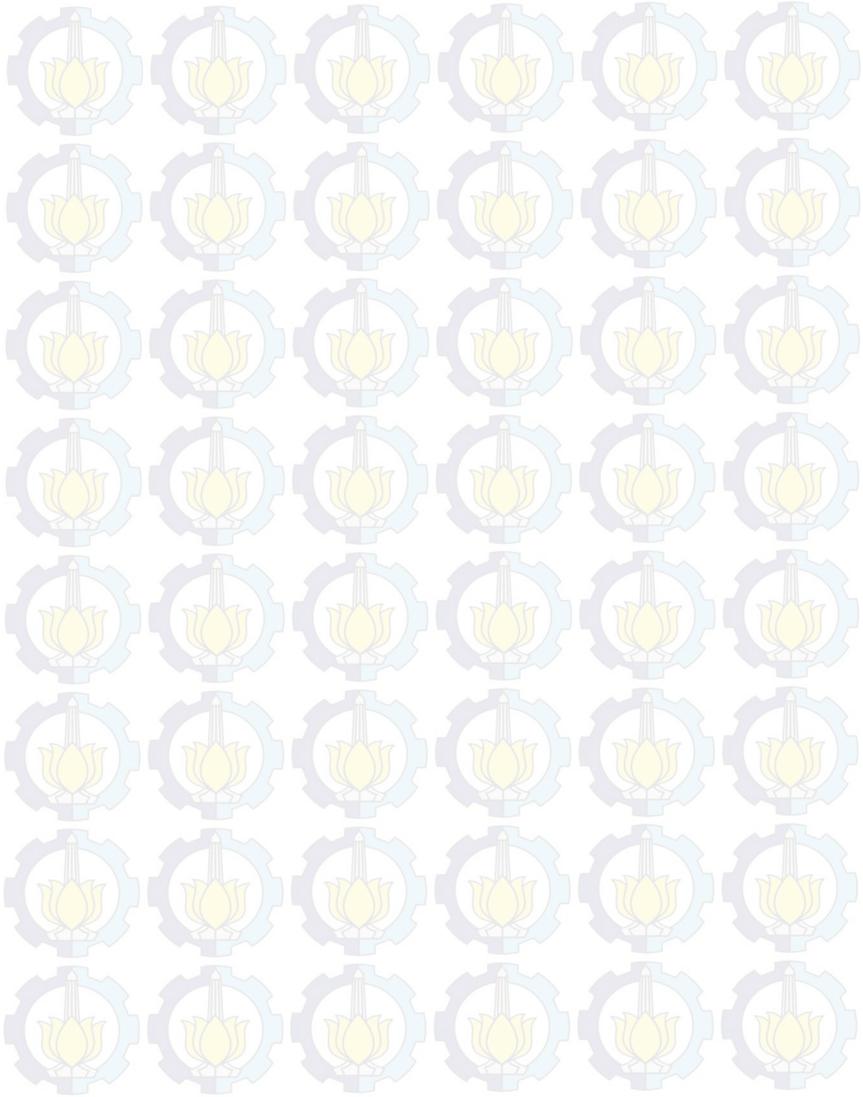
Fe-MCM-41. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. ITS. Surabaya.

- Sha, Z., Sun, J., Chan, H., Jaenicke, S., & Wu, J. (2014). Enhanced Photocatalytic Activity of the AgI/UiO-66(Zr) Composite for Rhodamine B Degradation under Visible-Light Irradiation. *ChemPlusChem, Full Paper*.
- Sha, Z., Sze, H., Chan, O., & Wu, J. (2015). Ag₂CO₃/UiO-66(Zr) Composite with Enhanced Visible-Light Promoted Photocatalytic Activity for Dye Degradation. *Journal of Hazardous Materials*.
- Vadia, N., Desai, D., & Rajput, S. (2013). Hydrothermal Treatment and Mesoporosity of MCM-41 Mesoporous Nanocomposite. *Journal of Applied Pharmaceutical Science Vol. 3 (03)*, 024-029. 3894(15)0046. 5-3.
- Valenzano, L., Civaleri, B., Chavan, S., Bordiga, S., Nilsen, M., Jakobsen, S., Lillerud, K.P., Lamberti, C. (2011). Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: a Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.* 23, 1700-1718.
- Wang, N., Shi, G., Gao, J., Li, J., Wang, L., Guo, H., Zhang, G., Ji, S. (2015). MCM-41@ZIF-8/PDMS Hybrid Membranes with Micro- and Nanoscaled Hierarchical Structure for Alcohol Permselective Pervaporation. *Separation and Purification Technology* 153, 145-155.
- Wißmann, G., Andreas, S., Sebastian, L., Imke, B., Andreas, M., & Peter, B. (2012). Modulated synthesis of Zr-Fumarate MOF. *Microporous and Mesoporous Materials* 152, 64-70.
- Wiyanti, D., & Ediati, R. (2010). *Sintesis MCM-41 Menggunakan Sumber Silika dari Abu Layang Batubara PT. IPMOMI PAITON Dengan Variasi Komposisi Dan Waktu*

Hidrotermal. Jurusan Kimia. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kimia, Surabaya.

- Yaghi, O., & . and Chen, B. (2010). High Gas Adsorption Metal-Organic Framework. The Regents of The University of Michigan.
- Yan, Z., Zheng, J., Chen, J., Tong, P., Lu, M., Lin, Z., Zhang, L. (2014). Preparation and Evaluation of Silica-UiO-66 Composite as Liquid Chromatographic Stationary Phase for Fast and Efficient Separation. *Journal of Chromatography A*, 13 , 45-53.
- Yang, J.-M., Liu, Q., & dan Sun, W. (2014). Co(II)-Doped MOF-5 Nano/Microcrystals: Solvatochromic Behaviour, Sensing Solvent Molecules and Gas Sorption Property. *Journal of Solid State Chemistry*, 218 , 50-55.
- Yang, X. L., Qiao, L. M., & Dai, W. L. (2015). Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal-Organic Framework UiO-66: An Effective Catalyst for the Selective Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials* 211 , 73-81.
- Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., & Li, J. (2013). Synthesis and Hydrogen Storage Studies of Metal-Organic Framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 , 13104-13109.
- Zhu, W., Li, X., Wu, D., Yu, J., Zhou, Y., Luo, Y., Wei, K. (2015). Synthesis of Spherical Mesoporous Silica Materials by Pseudomorphic Transformation of Silica Fume and its Pb²⁺ Removal Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* . 1811 (15) 0055. 8-2.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Arfyanti Fajrin, dilahirkan di Malang, 23 November 1993. Merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal, yaitu MI AL IKHLASH Kasembon-Malang (2001-2006), SMPN 3 PETERONGAN DU Kab. Jombang (2006-2009), dan SMAN 2 PARE Kab. Kediri (2009-2012). Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN Tulis dan terdaftar dengan NRP 1412100075. Selama kuliah, penulis aktif di beberapa organisasi kemahasiswaan, yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai staff Departemen Dalam Negeri, Anggota Steering Committe, Koordinator Steering Committe, dan Paguyupan Karya Salemba Empat sebagai Sekretaris Departemen *Education Care Development*. Di Jurusan Kimia penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D. penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik di PLTU Paiton PT. IPMOMI Probolinggo. Kritik dan Saran bagi penulis dapat dikirimkan melalui email arfy.fajrin@gmail.com.