



---

**SKRIPSI**

**SINTESIS Al-MCM-41/UiO-66 SEBAGAI KATALIS PADA  
REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

**Aldi Gunawan**  
**1413 100 057**

**Dosen Pembimbing :**  
**Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D.**  
**Dr. Djoko Hartanto, M.Si**

**DEPARTEMEN KIMIA**  
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**  
**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**  
**SURABAYA**  
**2017**



## **SCRIPT**

### **Synthesis of Al-MCM-41/UiO-66 as Catalyst on Esterification of Oleic Acid**

**Aldi Gunawan**  
**1413 100 057**

**Advisor Lecturer :**  
**Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D.**  
**Dr. Djoko Hartanto, M.Si**

**CHEMISTRY DEPARTMENT**  
**FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE**  
**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**  
**SURABAYA**  
**2017**

**SINTESIS Al-MCM-41/UiO-66 SEBAGAI KATALIS PADA  
REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan  
program S-1 Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Disusun Oleh :

**ALDI GUNAWAN**  
**NRP. 1413 100 057**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017**

**HALAMAN PENGESAHAN**

**SINTESIS Al-MCM-41/UiO-66 SEBAGAI KATALIS PADA  
REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

**SKRIPSI**

Oleh :

**ALDI GUNAWAN**

**NRP. 1413 100 057**

Surabaya, 14 Maret 2017

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II

**Dra. Ratna Edianti, M.S. Ph.D**

**Dr. Djoko Hartanto, M.Si**

**NIP. 19600622 198603 2 002**

**NIP. 19621028 198803 1 001**



Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia,

**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.,**

**NIP. 19710616 199703 1 002**

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT karena berkat rahmat dan hidayah-Nya, penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Sintesis Al-MCM-41/UiO-66 sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat”**.

Tugas akhir ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan, dan dorongan dari semua pihak, oleh karena itu penulis berterima kasih kepada :

1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. dan Dr. Djoko Hartanto, M.Si., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan selama proses penyelesaian tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Ketua Jurusan FMIPA ITS atas fasilitas yang telah diberikan sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
3. Ibu Dra. Harmami, M.S, selaku dosen wali atas semua arahan yang diberikan.
4. Bapak, Ibu dan kakak yang selalu memberikan motivasi, semangat, dukungan, dan doa yang tiada henti.
5. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA ITS khususnya angkatan 2013 yang telah memberikan semangat selama penyusunan tugas akhir.
6. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa 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 memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Penulis

*Karya ini kupersembahkan untuk Ibu, Bapak, dan  
kakak tercinta  
Dosen pembimbing dan penguji  
Keluarga kecilku ANORTHITE (Kimia 2013)  
Dosen dan karyawan Jurusan Kimia  
serta seluruh teman-teman kimia yang selalu  
memotivasi*

## **SINTESIS Al-MCM-41/UiO-66 SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

**Nama** : Aldi Gunawan  
**NRP** : 1413 100 057  
**Jurusan** : Kimia  
**Pembimbing** : 1. Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D.  
2. Dr. Djoko Hartanto, M.Si

### **ABSTRAK**

UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 dengan variasi massa Al-MCM-41 terhadap UiO-66 sebesar 10,78; 21,56; 43,12 dan 86,24% telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal dalam pelarut DMF pada suhu 120 °C selama 24 jam. Difraktogram UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 menunjukkan puncak karakteristik pada  $2\theta$  sekitar 7,4 dan 8,5°, yang sama dengan difraktogram UiO-66 standar. Spektra FTIR material hasil sintesis menunjukkan puncak serapan spesifik dari UiO-66 yaitu pada bilangan gelombang 1649-1656; 1506-1582; 1400; dan 660-665  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil adsorpsi desorpsi  $\text{N}_2$  menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik Al-MCM-41/UiO-66 (2) (413,106  $\text{m}^2/\text{g}$ ) lebih rendah dibandingkan UiO-66 (466,997  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Hasil katalisis antara asam oleat dengan metanol menunjukkan bahwa yield metil oleat dengan katalis Al-MCM-41/UiO-66 (2) (28,83%) lebih besar dibandingkan dengan katalis UiO-66 (8,82%).

Kata kunci : UiO-66, Al-MCM-41, katalis, esterifikasi, asam oleat

## **SYNTHESIS Al-MCM-41/UiO-66 AS CATALYST IN ESTERIFICATION OF OLEIC ACID**

**Name** : Aldi Gunawan  
**Student No** : 1413 100 057  
**Department** : Chemistry  
**Advisor** : 1. Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D  
2. Dr. Djoko Hartanto, M.Si

### **ABSTRACT**

UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 with mass variation of Al-MCM-41 to UiO-66 at 10,78 ; 21,56 ; 43,12 dan 86,24% had been synthesized by solvothermal method using DMF as solvent at 120 °C for 24 hours. XRD pattern of UiO-66 and Al-MCM-41/UiO-66 had similar peaks at  $2\theta = 7,4$  and  $8,5^\circ$ . FTIR spectra of materials showed characteristics peaks of UiO-66 at wavenumbers 1649-1656; 1506-1582; 1400; and 663-665  $\text{cm}^{-1}$ . The result of  $\text{N}_2$  adsorption desorption showed that specific surface area Al-MCM-41/UiO-66 (2) (413,106  $\text{m}^2/\text{g}$ ) was lower than UiO-66 (466,997  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Esterification of oleic acid with methanol showed that yield methyl oleate by using Al-MCM-41/UiO-66 (2) (28,83%) was higher than using UiO-66 (8,82%).

**Keyword** : UiO-66, Al-MCM-41, catalyst, esterification, oleic acid

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan.....	4
1.5 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Material Organic Frameworks (MOF).....	5
2.2 UiO-66.....	7
2.3 Al-MCM-41.....	9
2.4 Penambahan Silika Mesopori pada MOF.....	11
2.5 Katalis.....	12
2.6 Reaksi Esterifikasi.....	14
2.7 Asam Oleat.....	16
2.8 Metode Karakterisasi.....	18
2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	18
2.8.2 Spektrofotometer FTIR.....	20
2.8.3 Adsorpsi Desorpsi Nitrogen.....	21
2.8.4 Kromatografi Gas.....	24
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	28
3.1 Alat dan Bahan.....	29
3.2 Prosedur Percobaan.....	29
3.2.1 Sintesis UiO-66.....	29
3.2.2 Sintesis Katalis Al-MCM-41/UiO-66.....	30
3.2.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis.....	30
3.2.4 Uji Aktivitas Katalis.....	31
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	33

4.1 Sintesis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 .....	33
4.2 Hasil Karakterisasi dengan XRD.....	36
4.3 Hasil Karakterisasi dengan Spektrofotometer FTIR.....	38
4.4 Hasil Karakterisasi Adsorpsi Desorpsi N <sub>2</sub> .....	41
4.5 Hasil Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Esterifikasi .....	45
BAB V KESIMPULAN .....	51
5.1 Kesimpulan.....	51
5.2 Saran .....	51
DAFTAR PUSTAKA.....	53
LAMPIRAN .....	61

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Kerangka tetrahedral UiO-66 .....	7
Gambar 2.2 Sisi aktif katalis UiO-66-NH <sub>2</sub> .....	9
Gambar 2.3 Konstanta laju reaksi esterifikasi asam lemak .....	14
Gambar 2.4 Mekanisme esterifikasi pada katalis asam.....	16
Gambar 2.5 Peristiwa Difraksi Sinar-X.....	19
Gambar 2.6 Difraktogram material UiO-66.....	20
Gambar 2.7 Tipe isoterm adsorpsi desorpsi nitrogen.....	22
Gambar 2.8 Tipe loop histerisis menurut IUPAC .....	23
Gambar 2.9 Kurva isoterm adsorpsi desorpsi UiO-66 .....	24
Gambar 2.10 Skema umum instrumen kromatografi gas .....	25
Gambar 4.1 Campuran setelah pengadukan prekursor.....	34
Gambar 4.2 UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 hasil sintesis .....	35
Gambar 4.3 Perbandingan difraktogram UiO-66.....	37
Gambar 4.4 Difraktogram UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 ...	38
Gambar 4.5 Spektra FTIR UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66.....	40
Gambar 4.6 Kurva isoterm adsorpsi desorpsi N <sub>2</sub> .....	43
Gambar 4.7 Distribusi ukuran pori metode BJH.....	43
Gambar 4.8 Hasil reaksi esterifikasi asam oleat.....	46
Gambar 4.9 Kromatogram hasil esterifikasi.....	48

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Pemanfaatan material UiO-66 sebagai katalis.....	8
Tabel 2.3 Daerah Spektrum Infra Merah.....	21
Tabel 4. 1 Variasi Massa Al-MCM-41 dan Massa Padatan.....	35
Tabel 4.2 Puncak karakteristik UiO-66 & Al-MCM-41/UiO-66.	36
Tabel 4.3 Pita serapan UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 .....	40
Tabel 4.4 Luas permukaan dan pori material hasil sintesis .....	44
Tabel 4.5 Massa hasil reaksi esterifikasi .....	46
Tabel 4.6 Hasil konversi FFA pada reaksi esterifikasi .....	46
Tabel 4.7 Kadar metil oleat hasil reaksi dengan katalis UiO-66 .	48

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

*Metal Organic Frameworks* (MOF) atau polimer koordinasi merupakan satu golongan dari material berpori. MOF merupakan material kristalin berpori yang tersusun atas ion logam atau kluster logam dan ligan organik polidentat dengan ikatan koordinasi membentuk struktur kerangka tiga dimensi dengan pori tertentu. Banyaknya jenis ion logam dan senyawa organik yang dapat dikombinasikan, dihasilkan jenis MOF yang bervariasi (Cirujano dkk., 2016).

MOF terus mendapatkan perhatian dari kalangan akademisi maupun industri terkait aplikasinya dalam berbagai bidang. MOF banyak diaplikasikan sebagai material penyimpanan dan pemisah gas serta katalis karena mempunyai porositas yang tinggi dan luas permukaan yang besar. Akan tetapi, MOF yang umumnya memiliki pori berukuran mikro ini mempunyai kelemahan dalam masalah difusinya. Masalah ini dapat diatasi dengan melakukan penambahan material mesopori pada saat sintesis MOF sehingga akan dihasilkan material dengan pori bimodal (mikropori dan mesopori). Pori berukuran meso dapat memudahkan adsorpsi pada sisi aktif MOF (Kondo dkk., 2012).

Beberapa penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa penambahan material mesopori saat sintesis MOF dapat meningkatkan kinerja MOF sebagai adsorben. MOF dengan pori berukuran bimodal dapat dimanfaatkan dalam proses adsorpsi dan katalis. Kondo dkk. (2012) telah melakukan penambahan silika mesopori berupa SBA-15 pada material CuBTC. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa komposit CuBTC-SBA-15 mempunyai laju adsorpsi terhadap etanol yang lebih tinggi

dibandingkan material CuBTC. Furtado dkk. (2015) telah melakukan sintesis CuBTC pada material MCM-41 dan menunjukkan bahwa komposit yang disintesis mempunyai kapasitas adsorpsi amoniak yang lebih tinggi dibandingkan CuBTC.

Sub kelompok MOF yang dikenal antara lain *Metal Organic Frameworks* (MOF), *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF), *Hongkong University of Science and Technology* (HKUST) dan *Zirconium Metal Organic Frameworks* (UiO) (Kuppler dkk., 2009). *University of Oslo-66* (UiO-66) merupakan salah satu jenis MOF dari subkelas *Zirconium Metal Organic Frameworks* yang banyak digunakan sebagai katalis karena luas permukaan dan porositasnya yang tinggi jika dibandingkan dengan zeolit. Porositas yang tinggi ini memungkinkan reaktan dapat mengenai sisi aktif. Aktivitas katalis akan semakin baik jika seluruh permukaan katalis dipenuhi dengan sisi aktif. Penambahan sisi aktif ini dapat dilakukan dengan modifikasi gugus fungsi (Zhang dkk., 2015). UiO-66 banyak digunakan sebagai katalis heterogen yaitu pada reaksi asetilasi benzaldehida (Timofeeva dkk., 2014), kondensasi aldol (Hajek dkk., 2015), epoksidasi alkena (Kardanpour dkk., 2015), reduksi senyawa karbonil  $\alpha,\beta$  tak jenuh (Plessers dkk., 2016), dan transesterifikasi trigliserida (Zhou dkk., 2016). Selain itu, UiO-66 juga dimanfaatkan dalam reaksi esterifikasi asam lemak bebas berupa asam levulinat dan asam laurat (Cirujano dkk., 2015).

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol membentuk metil ester. Metil ester/alkil alkanoat dapat dimanfaatkan sebagai pelarut, zat pewangi dan penyedap serta aditif pada bahan bakar. Reaksi esterifikasi asam lemak membutuhkan bantuan katalis berupa katalis asam maupun basa. Penggunaan katalis basa dalam reaksi esterifikasi dapat menimbulkan terbentuknya sabun. Oleh karena itu, peneliti beralih

pada penggunaan katalis asam. Katalis asam yang dapat digunakan contohnya adalah  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Akan tetapi katalis tersebut dapat menimbulkan korosif pada reaktor sehingga peneliti mengembangkan katalis bersifat heterogen. Katalis heterogen yang dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi adalah  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , H-ZSM-5 dan Amberlyst-15. Menurut Cirujano dkk. (2015), UiO-66 juga dapat dimanfaatkan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam lemak bebas berupa asam levulinat dan asam laurat.

### **1.2 Rumusan Masalah**

UiO-66 merupakan salah satu jenis MOF yang memiliki luas permukaan yang besar dan stabilitas termal yang tinggi yaitu sekitar  $540\text{ }^\circ\text{C}$  (Cavka dkk., 2008). Akan tetapi, material UiO-66 memiliki pori berukuran mikro yang dapat menyebabkan molekul reaktan yang berukuran besar sulit mengakses sisi aktif pada permukaan MOF sehingga laju reaksi katalisis rendah (Kondo dkk., 2012). Kondo dkk. (2012) melaporkan dalam penelitiannya bahwa penambahan silika mesopori berupa SBA-15 pada CuBTC dapat menghasilkan pori berukuran lebih besar yang memudahkan difusi molekul reaktan menuju sisi aktif pada permukaan katalis. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66. Katalis hasil sintesis selanjutnya diujikan pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

### **1.3 Batasan Masalah**

Sintesis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 pada penelitian ini dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu  $120\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam dengan variasi penambahan massa Al-MCM-41 terhadap UiO-66 10,78; 21,56; 43,12 dan 86,24%. Material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction*, FTIR, adsorpsi desorpsi  $\text{N}_2$  dan diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi

asam oleat dengan metanol. Hasil reaksi esterifikasi kemudian dianalisis dengan kromatografi gas.

#### **1.4 Tujuan**

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan Al-MCM-41 pada sintesis UiO-66 dan aktivitas katalitik Al-MCM-41/UiO-66 dalam reaksi esterifikasi asam oleat.

#### **1.5 Manfaat**

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah mengenai pengaruh penambahan massa Al-MCM-41 pada UiO-66 yang disintesis secara solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Material Organic Frameworks (MOF)**

*Metal organic frameworks* (MOF) atau dikenal pula sebagai polimer koordinasi berpori adalah salah satu jenis material berpori yang banyak dikembangkan pada abad 21 karena sifatnya yang unik seperti porositasnya yang tinggi (50-90% volumenya berongga), luas permukaan tinggi (1000-8000 m<sup>2</sup>/g) dan derajat kristalinitas yang tinggi. MOF mulai banyak dikembangkan sekitar abad 21 karena sifatnya yang unik seperti struktur dan porositas yang mudah dikontrol. MOF dapat diaplikasikan dalam berbagai aplikasi seperti adsorpsi gas, penyimpanan gas, pemisahan, sensor kimia, nanofluida dan katalis. Kendala penggunaan MOF dalam industri adalah pada tekanan tinggi dan sensitif terhadap air (Nandasiri dkk., 2015).

MOF pada dasarnya terdiri dari dua komponen utama yaitu ion logam atau kluster logam dan molekul organik yang disebut linker. Unit molekul organik biasanya berupa ligan bi-, tri- atau tetradentat. Awalnya MOF dikenal sebagai polimer koordinasi seperti pada senyawa kompleks, akan tetapi setelah ditemukan bahwa senyawa anorganik/logam pada pusat dapat membentuk kluster dengan dimensi yang lebih besar sehingga dapat membentuk rantai (1 dimensi), lapisan (2 dimensi) bahkan kerangka (3 dimensi) kemudian material ini dinamakan MOF (Khan dkk., 2013).

Metode sintesis yang sering digunakan untuk MOF adalah sintesis hidrotermal dan solvotermal yaitu sintesis pada suhu tinggi selama beberapa jam atau hari. Proses yang terjadi dalam pembentukan MOF berupa nukleasi dan penyebaran, kemudian agregat nukleasi dilipatgandakan dengan permukaan organik molekul yang terserap membentuk kristal anorganik-organik.

Sintesis dengan metode *microwave*, sonokimia, elektrokimia dan mekanokimia dapat dilakukan untuk mengontrol ukuran nanopori kristal MOF dan memperpendek waktu reaksi (Zhao dkk., 2016).

MOF banyak diaplikasikan karena memiliki kelebihan dibandingkan material tipe zeolit. Pertama, zeolit memerlukan template organik maupun anorganik sebagai template pori sedangkan MOFs hanya menggunakan pelarut sebagai template utama molekulnya. Kedua, MOF dapat dibentuk dengan hampir semua jenis ion logam sedangkan zeolit pada dasarnya hanya dibentuk oleh kation berupa Si, Al, dan P. MOF juga dapat membentuk ukuran pori yang berbeda hanya dengan mengganti panjang ligan yang digunakan dalam sintesis (Khan dkk., 2013).

Aplikasi MOF yang banyak dikembangkan adalah sebagai katalis atau material pendukung katalis karena struktur dan luas permukaan porinya yang tinggi. Keuntungan MOF sebagai katalis menurut beberapa penelitian adalah :

1. Luas permukaannya lebih tinggi dibandingkan zeolite dan pendukung katalis lain sehingga sangat menguntungkan jika sebagian besar permukaannya dilingkupi sisi aktif
2. Porositas yang tinggi dapat meningkatkan kereaktifan dan interaksi reaktan dengan sisi aktif katalis,
3. Ukuran pori yang seragam sangat dibutuhkan untuk pembuatan katalis,
4. MOF dapat dengan mudah dimodifikasi dengan berbagai gugus fungsi,
5. MOF berbasis komposit mudah disintesis, dan
6. MOF dapat digunakan sebagai prekursor katalis untuk meningkatkan selektivitas atau yield produk.

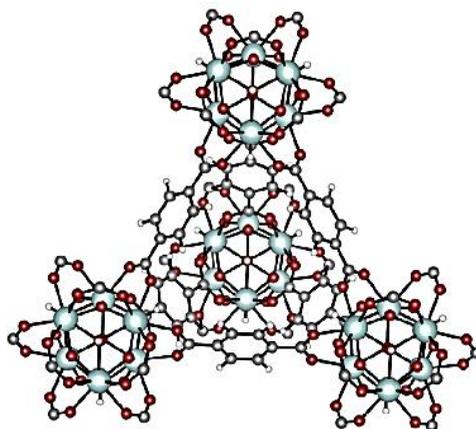
Akan tetapi, MOF juga memiliki kekurangan seperti stabilitas termal dan stabilitas kimianya rendah karena beberapa jenis MOF sensitif terhadap air, pelarut organik atau senyawa asam-basa. Selain itu, kerusakan gugus aktif katalis MOF dapat

menyebabkan aktivitas katalitiknya menurun. Akan tetapi, pemilihan prekursor dan penambahan material lain dalam sintesis MOF dapat mengubah sifat-sifat MOF sehingga dapat diperoleh material katalis yang diinginkan (Zhang dkk., 2015).

## 2.2 UiO-66

UiO-66 adalah salah satu jenis MOF yang disintesis secara solvotermal oleh Cavka dkk. (2008) menggunakan prekursor  $ZrCl_4$  dan 1,4-asam benzendikarboksilat ( $H_2BDC$ ). UiO-66 memiliki stabilitas termal, kimia dan mekanik yang tinggi dalam pelarut seperti air, DMF dan metanol. UiO-66 dapat diaplikasikan sebagai adsorben, pemisah gas dan katalis (Kim dkk., 2015).

Gambar 2.1 Kerangka tetrahedral UiO-66 (Hajek dkk., 2015)



UiO-66 pertama kali disintesis oleh Prof. Karl Petter Lillerud dari Departemen Kimia, University of Oslo. Jika ligan BDC pada UiO-66 digantikan oleh ligan 4,4-bifenil-dikarboksilat (BPDC) maka akan terbentuk UiO-67 sedangkan jika diganti dengan ligan terfenil dikarboksilat maka akan terbentuk UiO-68. UiO-66 terbentuk dari logam Zr yang terhubung dengan 12 linker ligan 1,4-benzendikarboksilat (BDC) menghasilkan struktur *cubic*

*closed packed* (CCP). UiO-66 dapat membentuk kerangka oktahedral dan tetrahedral, kerangka tertrahedral dapat ditunjukkan seperti pada Gambar 2.1. Afinitas Zr terhadap ligan yang tinggi dan struktur kompak yang terbentuk dapat menghasilkan stabilitas termal tinggi (Zhao dkk., 2013).

UiO-66 banyak digunakan sebagai katalis karena luas permukaan yang besar dan porositas yang tinggi jika dibandingkan dengan zeolit. Porositas yang tinggi ini memungkinkan reaktan dapat mengenai sisi aktif. Aktivitas katalisnya akan semakin baik jika seluruh permukaan katalis dipenuhi dengan sisi aktif. Pemanfaatan UiO-66 dan UiO-66 termodifikasi sebagai katalis untuk beberapa reaksi ditunjukkan pada Tabel 2.1.

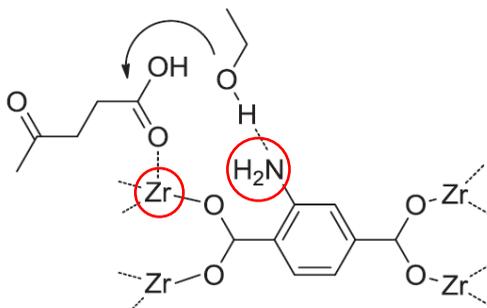
Tabel 2.1 Pemanfaatan material UiO-66 sebagai katalis

No	Jenis Reaksi	Referensi
1.	Asetilasi benzaldehida	Timofeeva dkk. (2014)
2.	Epoksidasi alkena	Kardanpour dkk. (2015)
3.	Reaksi sikloadisi	Kim dkk. (2015)
4.	Kondensasi aldol	Hajek dkk. (2015)
5.	Esterifikasi asam levulinat	Cirujano dkk. (2015)
6.	Esterifikasi asam laurat	Cirujano dkk. (2015)
7.	Reduksi senyawa karbonil $\alpha,\beta$ tak jenuh	Plesser dkk. (2016)
8.	Pembukaan rantai epoksi	Blandez dkk. (2016)
9.	Transesterifikasi trigliserida	Zhou dkk. (2016)

UiO-66 menunjukkan reaktivitas yang baik sebagai katalis asam Lewis. Penambahan sisi aktif dapat dilakukan dengan modifikasi gugus fungsi, seperti UiO-66-NH<sub>2</sub> (Zhang dkk., 2015). Cirujano dkk. (2015) melaporkan bahwa UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub> menunjukkan aktivitas yang baik sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam levulinat menjadi etil levulinik. Reaksi dilakukan pada suhu 78 °C selama 8 jam dengan yield sebesar 94% dan 95%, masing-masing untuk katalis UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub>. Pada tahun

yang sama pula, Cirujano dkk. melakukan penelitian untuk esterifikasi asam laurat. Reaksi yang berlangsung selama 2 jam pada suhu 60 °C dengan katalis UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub> menghasilkan yield masing-masing sebesar 94% dan lebih dari 99%.

Berdasarkan penelitian Cirujano dkk. (2015), esterifikasi asam lemak bebas dapat dilakukan dengan UiO-66. Pada penelitian ini, penambahan sisi aktif dapat meningkatkan jumlah yield yang didapatkan meskipun tidak signifikan. Penambahan NH<sub>2</sub> pada UiO-66 memungkinkan munculnya sisi aktif basa pada katalis tersebut. Sisi aktif UiO-66-NH<sub>2</sub> sebagai katalis yaitu atom Zr dan N dapat dilihat pada Gambar 2.2. Seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2, adanya atom Zr pada struktur UiO-66 menyebabkan katalis bersifat asam. Asam levulinat melalui atom O gugus karboksilat yang bersifat nukleofil akan terserap pada sisi aktif Zr sedangkan deprotonasi alkohol akan terjadi pada gugus NH<sub>2</sub>, sehingga pada reaksi tersebut terjadi mekanisme ganda.



Gambar 2.2 Sisi aktif katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> (Cirujano dkk., 2015)

### 2.3 Al-MCM-41

Material mesopori (M41S) telah menjadi fokus penelitian sejak penemuan pertamanya yaitu sekitar tahun 1990. Material ini memiliki luas permukaan yang tinggi, ukuran pori yang seragam

dan kapasitas adsorpsi yang besar. Material aluminosilikat (Al-MCM-41) juga telah terbukti memiliki keasaman dan stabilitas termal yang lebih tinggi (Fu dkk., 2015).

Material mesopori dapat dimanfaatkan sebagai katalis heterogen karena memiliki luas permukaan yang besar. Modifikasi MCM-41 dengan Al digunakan untuk menambah sisi aktifnya sehingga menjadi katalis redoks. Al-MCM-41 memiliki luas permukaan yang besar dibandingkan zeolite sehingga molekul organik yang besar dapat berinteraksi dengan Al-MCM-41. Kang dkk. (2015) melaporkan bahwa Al-MCM-41 memiliki ukuran pori sebesar  $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$  dan luas permukaan sebesar  $877 \text{ m}^2/\text{g}$  (Sayyahi dkk., 2013).

MCM-41 dapat dimodifikasi untuk aplikasi katalis pendukung dengan menggunakan berbagai logam seperti aluminium. Penambahan gugus fungsi ini akan memberikan sisi aktif (ikatan dengan permukaan ligan) pada senyawa kompleks atau organologam. Gugus khiral yang terdapat pada material ini dapat berfungsi sebagai katalis enansioselektif sehingga dengan penambahan katalis pendukung Al-MCM-41 diharapkan katalis bersifat aktif dan selektif (Deutschmann dkk., 2009).

Katalis Al-MCM-41 dapat disintesis dengan metode hidrotermal menggunakan prekursor berupa natrium metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Cetiltrimetilammonium Bromida (CTAB, Merck), aqua DM, etanol, Aluminium sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), dan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Pada penelitian Sandi dkk. (2010), penambahan Al pada MCM-41 menambah sisi asam Bronsted. Sisi keasaman Bronsted ini dapat diuji dengan alat spektrofotometer FTIR piridin. Sandi dkk. (2010) melaporkan bahwa pada bilangan gelombang  $1546\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$  terdapat vibrasi regangan ion pirimidium ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ ). Pada penelitiannya, material Al-MCM-41 menunjukkan puncak dengan intensitas tinggi dibandingkan Fe-

MCM-41 sehingga dapat disimpulkan bahwa jumlah kandungan Al pada MCM-41 dapat mempengaruhi sisi asam Bronsted.

## **2.4 Penambahan Silika Mesopori pada MOF**

Penambahan komposit silika pada MOF telah dilakukan pada beberapa penelitian sebelumnya. Górká dkk. (2010) melakukan sintesis MOF dengan silika dan alumina mesopori. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan silika dan alumina mesopori menurunkan luas permukaan BET hingga hampir 1/3 luas permukaan awal. Semakin banyak silika dan alumina mesopori yang ditambahkan maka semakin kecil pula luas permukaan spesifiknya.

Furtado dkk. (2011) melakukan sintesis CuBTC pada padatan pendukung MCM-41. Hasil penelitian menunjukkan luas permukaan BET Cu-MCM-BTC lebih kecil ( $836 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dibandingkan luas permukaan CuBTC ( $1004 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Pada penelitian tersebut kemudian material yang telah disintesis dikalsinasi dan dimanfaatkan sebagai adsorben amoniak. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa adsorpsi amoniak oleh Cu-MCM-BTC lebih besar dibandingkan adsorpsi oleh CuBTC.

Kondo dkk. (2012) melakukan penelitian penambahan SBA-15 pada material HKUST-1. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa 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. Ukuran kristal CuBTC-silika mesopori lebih kecil dibanding CuBTC murni. Hasil analisis adsorpsi desorpsi nitrogen menunjukkan bahwa sampel mengikuti tipe IV IUPAC yang menandakan material memiliki pori berupa mikropori dan mesopori. Saat diuji aktivitas adsorpsi etanol, material komposit CuBTC-SBA-15 memiliki laju adsorpsi etanol yang lebih tinggi dibandingkan material CuBTC.

Pada tahun 2013, Wu dkk. melakukan penelitian penambahan SBA-15 pada MOF-5. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan penambahan SBA-15, material yang didapatkan memiliki sifat hidrostabilitas yang lebih tinggi di suhu ruang. Penambahan SBA-15 pada MOF-5 mengakibatkan luas permukaan spesifik MOF-5-SBA-15 ( $1159,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lebih rendah dibanding MOF-5 ( $3212 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Yan dkk. (2014) juga melakukan sintesis HKUST-1 pada komposit silika. Pada penelitian tersebut, luas permukaan BET material juga turun akibat penambahan komposit silika. Luas permukaan HKUST-1 sebesar  $1820 \text{ m}^2/\text{g}$  sedangkan pada penambahan komposit silika, luas permukaannya menjadi sekitar  $450\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 2.5 Katalis

Katalisis adalah fenomena dimana reaksi kimia dipercepat dengan adanya bahan tambahan lain yang disebut katalis. Katalis menurunkan energi aktivasi tetapi tidak mengubah kesetimbangan reaksi. Katalis dapat berupa cair, padat dan sebagian kecil katalis berupa gas. Jenis katalis berdasarkan fasa zatnya dapat dibedakan menjadi dua yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis yang fasa zatnya sama dengan campuran reaksi disebut katalis homogen. Sedangkan katalis yang berbeda fasa dengan campuran reaksinya disebut katalis heterogen (Deutschmann dkk., 2009).

Katalis merupakan komponen penting dalam dunia industri terutama industri kimia dan perminyakan karena dapat menjadikan proses lebih ekonomis dan hemat energi. Selain itu, dalam dunia medis juga banyak digunakan biokatalis untuk memproduksi produk-produk farmasi. Tiga puluh dari lima puluh komoditas produk di Amerika Serikat menunjukkan bahwa katalis penting dalam proses pengolahannya (Nur, 2006).

Produksi biodiesel/ester biasanya menggunakan katalis homogen. Kekurangan katalis homogen adalah energi dan biaya yang dibutuhkan untuk pemisahan hasil reaksi dengan katalis cukup mahal. Sedangkan katalis heterogen lebih mudah dipisahkan dan digunakan kembali (Mansir dkk., 2016).

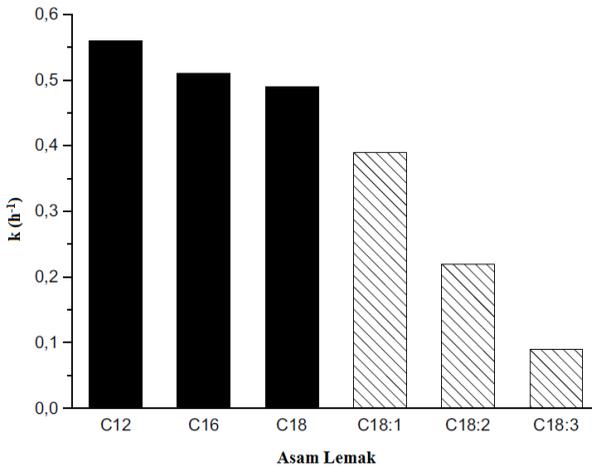
Beberapa penelitian telah memanfaatkan material MOF sebagai katalis dalam proses pembuatan ester. Pada tahun 2015, Hasan dkk melakukan penelitian esterifikasi asam oleat dengan menggunakan MIL 101(Cr)-SO<sub>3</sub>H menghasilkan yield sekitar 90%. Katalis tersebut pun dapat digunakan hingga 3 kali pemakaian dengan penurunan yield yang tidak terlalu signifikan.

Jenis MOF lain yang sering dimanfaatkan sebagai katalis adalah UiO-66 atau Zr-BDC. Pada tahun 2015, Cirujano dkk memanfaatkan UiO-66 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam levulinat dan asam laurat. Hasil yang didapatkan Cirujano dkk mencapai >90%. Pada tahun 2016, Zhou dkk memanfaatkan UiO-66 sebagai katalis transesterifikasi trigliserida dengan hasil mencapai 98,5%.

Cirujano dkk. (2015) mereaksikan asam levulinat dengan etanol dengan rasio molar minyak:etanol 1:15 pada suhu 78 °C selama 8 jam. Pada percobaan esterifikasi asam levulinat tanpa katalis, yield etil levulinat yang didapatkan hanya 5,4%, sedangkan reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66 dapat meningkatkan yield menjadi 94%. Penambahan gugus fungsi NH<sub>2</sub> pada UiO-66 juga menghasilkan yield tinggi yaitu sebesar 95%. Katalis UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub> yang telah dipisahkan kemudian digunakan hingga 3 kali reaksi. Hasil yang diperoleh mengalami penurunan yield yang tidak terlalu signifikan yaitu sekitar 92-93%. Pada penelitian tersebut dilakukan pula reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66 dengan rasio molar 1:5 dan waktu reaksinya menjadi 4 jam. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa rasio minyak:etanol yang

lebih tinggi dan waktu yang lebih lama dapat menghasilkan yield metil ester yang lebih besar. Cirujano dkk juga melakukan penelitian terhadap penggunaan katalis UiO-66 pada reaksi esterifikasi asam lemak dengan panjang rantai yang berbeda pada tahun 2015. Hasil yang didapatkan ditunjukkan pada Gambar 2.3. Gambar 2.3 Konstanta laju reaksi esterifikasi asam lemak (Cirujano dkk., 2015)

Asam lemak yang digunakan memiliki panjang rantai dan kejenuhan yang berbeda yaitu asam laurat (C12), asam palmitate (C16), asam stearat (C18), asam oleat (C18:1), asam linoleate



(C18:2), dan asam linolenat (C18:3). Gambar 2.3 menunjukkan bahwa laju reaksi esterifikasi asam lemak mengalami penurunan seiring kenaikan panjang rantai dan derajat ketidajenuhan rantai asam lemak (Cirujano dkk., 2015).

## 2.6 Reaksi Esterifikasi

Reaksi dasar pembuatan ester adalah reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol (Singh dkk., 2010). Bahan dasar

pembuatan ester dapat berupa lemak hewani atau minyak nabati. Asam lemak bebas dapat diketahui melalui kromatografi gas. Komposisi asam lemak bebas di dalam minyak menentukan hasil ester yang diproduksi. Kejenuhan ikatan pada *fatty acid methyl esters* (FAME) akan meningkatkan stabilitas dan angka *cetane* senyawa tersebut (Owolabi dkk., 2012).

Alkohol dalam jumlah berlebih banyak digunakan dalam reaksi esterifikasi untuk mempercepat reaksi mencapai kesetimbangan ke arah produk. Reaksi esterifikasi biasanya banyak menggunakan metanol karena harganya murah (Gashaw dkk., 2015). Selain itu, metanol lebih reaktif karena memiliki rantai yang lebih pendek dibanding alkohol yang lain (Porter Altic, 2010).

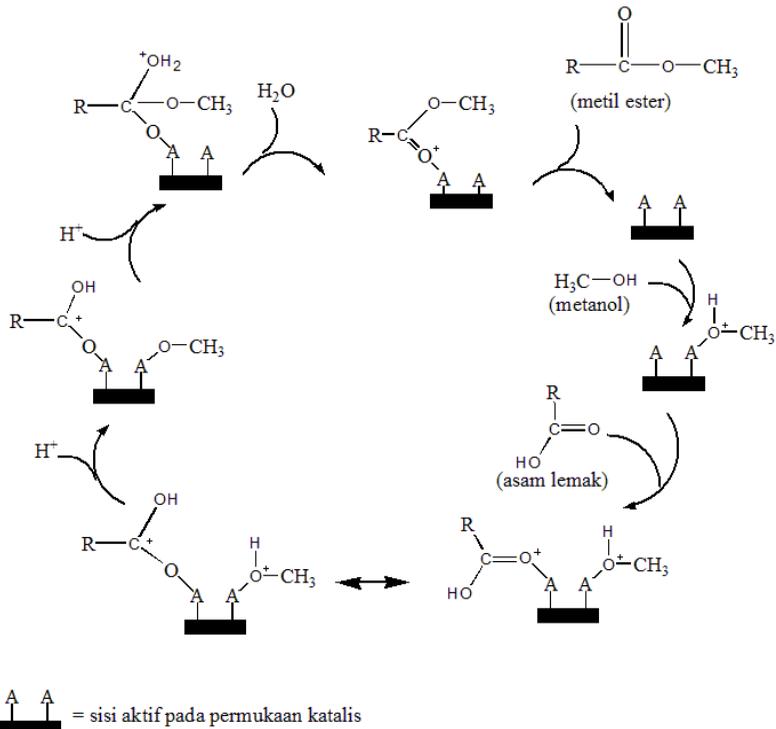
Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu:

1. Rasio mol minyak:alkohol
2. Temperature reaksi
3. Jenis katalis dan temperatur kalsinasi
4. Jumlah katalis

Pembuatan ester menggunakan katalis basa cenderung merugikan karena dapat menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi membentuk sabun. Produksi sabun tersebut mengurangi kemurnian ester. Selain itu, konsumsi katalis basa akibat bereaksi dengan asam lemak bebas dapat meningkatkan jumlah katalis yang dibutuhkan untuk reaksi. Kompetisi katalis basa dengan alkohol untuk bereaksi dengan asam lemak bebas dapat menghambat reaksi esterifikasi (Porter Altic, 2010).

Katalis asam lebih diminati dalam reaksi esterifikasi karena dapat mengatasi permasalahan pembentukan sabun tersebut. Mekanisme reaksi esterifikasi pada permukaan katalis asam dapat ditunjukkan pada Gambar 2.4. Proses diawali dari adsorpsi metanol pada sisi aktif. Sisi aktif katalis asam berfungsi sebagai tempat terjadi reaksi antara minyak dengan alkohol.

Produk metil ester yang terbentuk kemudian didesorpsi dari sisi aktif katalis (Mansir dkk., 2016).



Gambar 2.4 Mekanisme esterifikasi pada permukaan katalis asam (Mansir dkk., 2016)

## 2.7 Asam Oleat

Asam oleat merupakan salah satu kandungan asam lemak tidak jenuh yang ada pada minyak kelapa. Kandungan asam oleat pada minyak diharapkan sedikit karena asam oleat mudah teroksidasi sehingga dapat menyebabkan perubahan warna hingga ketengikan minyak. Reaksi oksidasi yang terjadi pada asam oleat disebabkan karena adanya ikatan  $\pi$  yang mudah diserang oleh oksigen (Gunarsih dkk., 2014).

Asam oleat memiliki rumus molekul  $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$  dengan berat molekul sebesar 282,47 g/mol. Asam oleat dapat membentuk isomer ruang berupa cis dan trans karena kedua C pada ikatan rangkap mengikat gugus molekul yang berbeda. Asam oleat murni berada dalam fasa cair dengan sifat dengan sifat-sifat seperti pada data di bawah ini.

#### Sifat Fisik

- a. Cair berwarna kuning muda
- b. Massa jenis 0,895 g/mL
- c. Indeks bias 1.457-1.461
- d. Titik didih 360 °C

#### Sifat Kimia

- a. Sukar larut dalam air
- b. Larut dalam ethanol 95%
- c. Larut dalam eter
- d. Larut dalam kloroform

(Mulyazmi, 2008)

Asam oleat dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan metil oleat melalui reaksi esterifikasi. Chung dan Park (2009) melakukan penelitian tentang reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis H-ZSM-5. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa konversi asam oleat sekitar 80% pada suhu reaksi 60°C selama 1 jam. Ilgen (2014) menggunakan katalis Amberlyst 46 dalam esterifikasi asam oleat dengan metanol. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa pada perbandingan molar metanol : asam oleat sebesar 3:1, suhu reaksi 100°C, katalis sebanyak 15% dan waktu reaksi 2 jam didapatkan konversi sebesar 98,6 %. Penurunan konversi tidak terlalu signifikan yaitu hanya sekitar 1-2% pada penggunaan kembali katalis hingga 10 kali reaksi. Chen dkk. (2016) menggunakan katalis HSiW/MCM-41 dengan rasio molar metanol : asam oleat sebesar 20:1, suhu reaksi 60°C selama 8 jam. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa dengan katalis HSiW/MCM-41 yield metil oleat mencapai 81,2%.

Selain itu, esterifikasi asam oleat dapat menggunakan katalis berupa MOF. Pada tahun 2017, Zhou dan Chaemcuen

melakukan penelitian mengenai penggunaan MOF-808, MIL-125 dan ZIF-8 sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Reaksi esterifikasi asam oleat pada suhu reaksi 130°C dengan variasi waktu 3; 6 dan 8 jam menggunakan katalis ZIF-8 menunjukkan yield metil ester yang lebih tinggi dibandingkan katalis  $Al_2O_3$ . Yield metil oleat pada katalis ZIF-8 dan MOF-808 mencapai sekitar 90% pada waktu reaksi 8 jam sedangkan yield pada katalis MIL-125 mencapai sekitar 70%.

## 2.8 Metode Karakterisasi

### 2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

XRD (*X-Ray Diffraction*) merupakan salah satu metode karakterisasi yang berfungsi untuk mengetahui struktur kristal suatu material. Karakterisasi dengan XRD menggunakan prinsip pantulan sinar-X. Sinar X merupakan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang 0,01-100 Å. Sinar-X yang sejajar dan monokromatik yang ditembakkan pada suatu bidang kristal dengan sudut  $\theta$  akan dipantulkan sehingga jarak antar bidang  $d_{hkl}$  dapat dihitung dengan persamaan 2.1.

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

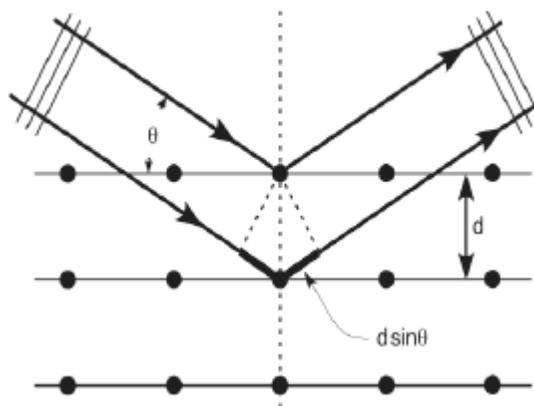
$n$  = orde difraksi (1,2,3,... dst)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X

$d$  = jarak antar kisi kristal dan

$\theta$  = sudut sinar datang

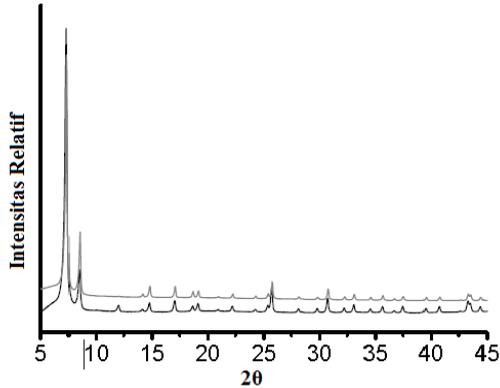
Persamaan tersebut disebut dengan persamaan Bragg. Peristiwa difraksi sinar-X pada bidang kristal tersebut dapat digambarkan seperti Gambar 2.5. Pola difraksi di-plotkan berdasarkan intensitas puncak yang menyatakan parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi  $2\theta$  dengan  $\theta$  merupakan sudut difraksi sesuai persamaan Bragg. Penentuan kesesuaian struktur kristal dapat dilakukan dengan membandingkan setiap puncak yang muncul pada difraktogram material yang disintesis dengan nilai  $2\theta$  pada difraktogram referensi. Jika semua puncak sesuai dengan referensi maka dapat ditentukan bahwa material tersebut memiliki struktur yang sesuai dengan referensi (Rahman dan Thoifur, 2016).



Gambar 2.5 Peristiwa Difraksi Sinar-X (Rahman dan Thoifur, 2016)

Pada penelitian ini digunakan radiasi sinar Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sebagai sumber sinar X dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut 40 kV dan 40 mA. Sudut yang digunakan adalah sebesar  $5-50^\circ$  dengan interval scan sebesar  $0,02^\circ$ . Pola difraksi untuk UiO-66 menunjukkan puncak yang khas pada  $2\theta$

sekitar  $7,35$  dan  $8,50^\circ$  sesuai dengan difraktogram pada Gambar 2.6 (Cavka dkk., 2008).



Gambar 2.6 Difraktogram material UiO-66 (Cavka dkk., 2008)

### 2.8.2 Spektrofotometer FTIR

Spektrofotometer IR adalah salah satu jenis spektroskopi yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa dengan daerah dengan bilangan gelombang  $12800$  hingga  $10\text{ cm}^{-1}$  atau panjang gelombang  $0,78$ - $1000\text{ nm}$ . Umumnya daerah infra merah terbagi dalam infra merah dekat, infra merah tengah dan infra merah jauh yang ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Spektroskopi IR dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Aplikasi paling umum digunakan untuk identifikasi senyawa organik dengan sifat fisik yang karakteristik untuk setiap senyawa sehingga menghasilkan spektrum-spektrum yang khas pada bilangan gelombang  $400$  hingga  $600\text{ cm}^{-1}$ .

Spektroskopi FTIR dilengkapi dengan teknik transformasi Fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya. Absorpsi pada FTIR didasarkan pada dua syarat yaitu kesesuaian frekuensi radiasi

inframerah dengan frekuensi vibrasional molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi (Chatwal, 1985).

Tabel 2.2 Daerah Spektrum Infra Merah

Daerah	Panjang gelombang ( $\mu\text{m}$ )	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekuensi (Hz)
Dekat	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Tengah	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{14}$
Jauh	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{14}$ - $3,0 \times 10^{14}$

Proses serapan inframerah sesuai hukum Hooke dimana jumlah energi yang diperlukan untuk meregangkan suatu ikatan bergantung pada tegangan ikatan dan massa atom yang terikat sehingga bilangan gelombangnya dapat dirumuskan sebagai :

$$v = \frac{1}{2\pi c} \left\{ \frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right\}^{1/2} \dots \dots \dots (2.2)$$

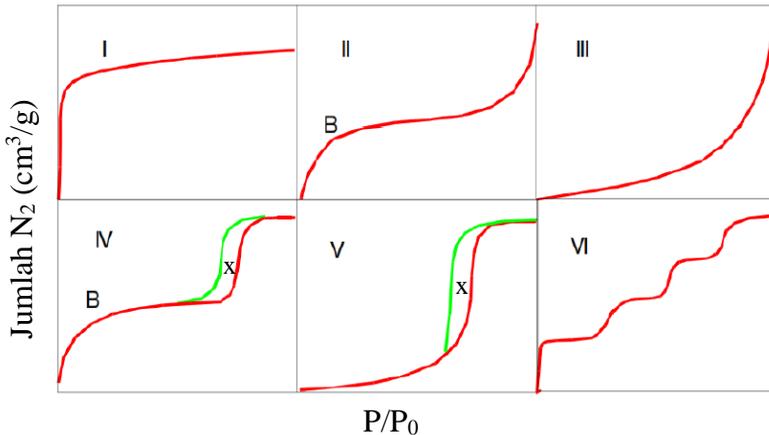
Persamaan tersebut menghubungkan bilangan gelombang sebagai fungsi energi terhadap konstanta gaya dan massa atom yang terikat (Bruice, 2001).

### 2.8.3 Adsorpsi Desorpsi Nitrogen

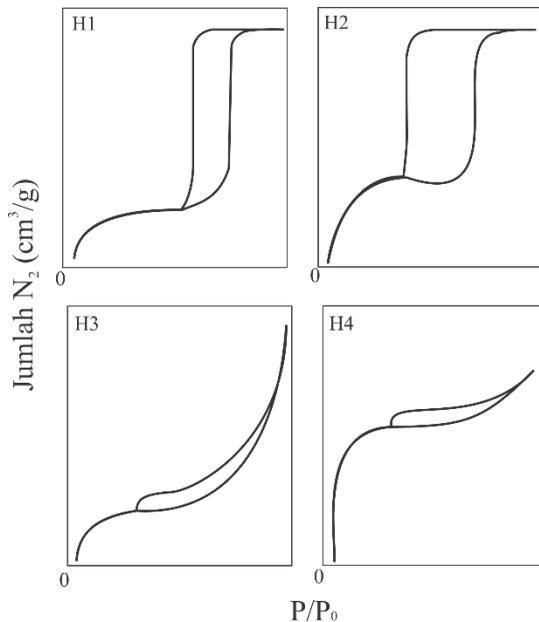
Adsorpsi desorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik (fisorpsi) yang digunakan untuk menentukan distribusi ukuran pori dan luas permukaan spesifik suatu padatan (Haber dkk., 1995). Adsorpsi gas merupakan salah satu karakterisasi yang penting dalam berbagai material berpori. Pengukurannya dilakukan dengan cara mengalirkan gas  $\text{N}_2$  pada permukaan material yang akan diukur. Pengukuran molekul gas  $\text{N}_2$  yang teradsorb selesai bila kondisi kesetimbangan adsorpsi-desorpsi tercapai. Dari pengukuran adsorpsi-desorpsi nitrogen, dapat diperoleh grafik adsorpsi tipe I – VI yang menjelaskan kekhasan suatu material seperti ditunjukkan pada Gambar 2.7 (Adamson, 1990).

Tipe I khas untuk padatan mikropori, tipe II khas untuk padatan tidak berpori, tipe III khas material dengan gaya kohesi yang lebih kuat antara molekul adsorbat daripada adhesi molekul adsorbat dengan adsorben. Tipe IV dan V khas untuk padatan mesopori yang memiliki *loop histerisis* (x). Tipe VI khas untuk karbon yang tidak berpori (Sing, 2001).

Gambar 2.7 Tipe isotherm adsorpsi desorpsi nitrogen (Sing, 2001)



Tipe histerisis berdasarkan klasifikasi IUPAC digolongkan menjadi tipe H1-H4 seperti ditunjukkan pada Gambar 2.8. Histerisis tipe H1 ditandai dengan pita adsorpsi dan desorpsi yang vertikal dan paralel menunjukkan pori yang relatif seragam. Histerisis tipe H2 cenderung memiliki grafik adsorpsi cenderung miring dan desorpsi vertikal yang menunjukkan distribusi pori berukuran kecil dan besar yang memungkinkan saluran yang berhubungan. Histerisis tipe H3 ditandai dengan histerisis dalam rentang P/P<sub>0</sub> lebar. Histerisis tipe H4 cenderung landai terjadi pada P/P<sub>0</sub> yang besar (Thommes dkk., 2015).

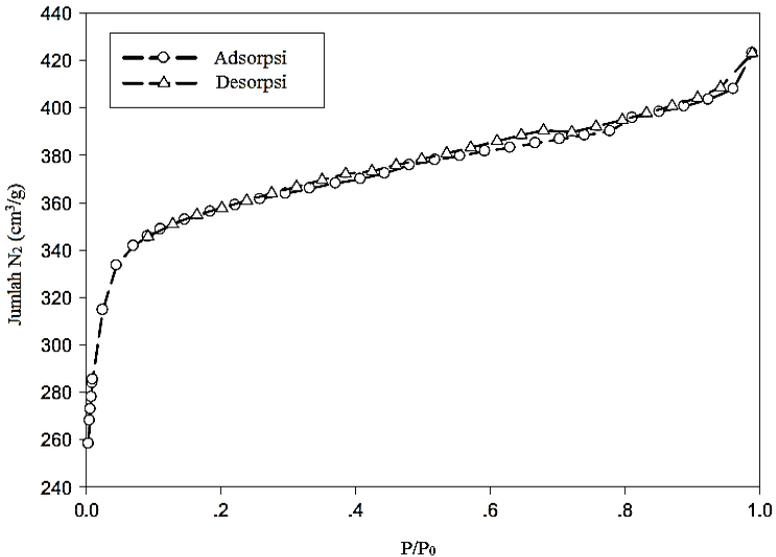


Gambar 2.8 Tipe loop histerisis menurut IUPAC (Thommes dkk., 2015)

Kurva isotherm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> material UiO-66 dapat dilihat pada Gambar 2.7. Luas permukaan dengan metode BET dilakukan dengan adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> pada  $P/P_0 = 0,05-0,15$ . Kurva isotherm adsorpsi N<sub>2</sub> material UiO-66 mengikuti kurva isotherm tipe I yaitu untuk material berukuran mikropori. Luas permukaan BET material UiO-66 adalah sekitar 1125 m<sup>2</sup>/g dengan total volume pori sebesar 0,56 cm<sup>3</sup>/g dan diameter pori sebesar 1,7 nm.

Semakin kecil ukuran pori, maka potensial yang dihasilkan juga semakin tinggi. Gas (adsorbat) akan mengisi permukaan pori dengan ukuran yang lebih kecil terlebih dahulu kemudian pengisian pori yang lebih besar terjadi pada waktu yang bersamaan. Material dengan ukuran pori mikro akan mengadsorp gas lebih banyak sehingga kurva naik dengan tajam (Azhar dkk., 2016).

Gambar 2.9 Kurva isotherm adsorpsi desorpsi UiO-66 (Azhar dkk.,

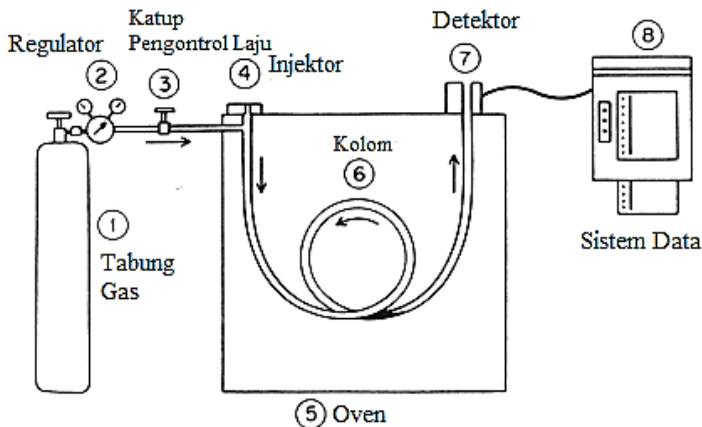


2016)

## 2.8.4 Kromatografi Gas

Definisi kromatografi secara umum menurut International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adalah metode pemisahan suatu komponen senyawa yang didistribusikan pada dua fase yaitu fase diam dan fase gerak. Penamaan kromatografi didasarkan oleh fase gerak yang digunakan. Sehingga kromatografi gas merupakan teknik analisis yang menggunakan gas sebagai fase pembawa/gerak yang memisahkan komponen-komponen pada

analit. Kromatografi gas merupakan metode analisis yang cepat dan mudah diaplikasikan untuk senyawa-senyawa yang mudah menguap. Pemisahan komponen suatu zat akan didasarkan pada distribusi komponen tersebut pada fase gerak dan fase diam. Jika komponen tersebut terdistribusi lebih besar pada fase gas saat analisis menggunakan GC, maka komponen tersebut akan lebih cepat keluar dari kolom GC. Dalam kromatografi, pemisahan komponen dipengaruhi oleh nilai koefisien partisi yaitu perbandingan konsentrasi zat terlarut pada fase diam dengan fase gerak. Semakin besar nilai koefisien partisi ( $k$ ) maka komponen akan bergerak lebih lama dalam kolom karena semakin besar pula daya tarik terhadap fase diam. Prinsip alat GC ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Skema umum instrumen kromatografi gas (Mc.Nair dan Miller, 2009)

Analisis komponen sampel cair pada GC hanya membutuhkan sampel umumnya 1, 5 dan 10  $\mu\text{L}$  yang diinjeksikan menggunakan jarum suntik. Sampel kemudian diupkan agar dapat

melewati kolom. Kromatografi gas mempunyai beberapa kelebihan yaitu :

- a. Analisisnya relatif cepat, biasanya dalam menit
- b. Sensitivitas tinggi hingga ppm bahkan ppb
- c. Sampel yang dibutuhkan sedikit ( $\mu\text{L}$ )
- d. Analisis nondestruktif sehingga dapat dimodifikasi dengan analisis lain misalnya spektrometer massa (Mc.Nair dan Miller, 2009).

Hasil analisis GC menunjukkan waktu retensi dari zat yang dipisahkan dengan respon detektor yang disebut dengan kromatogram. Kromatogram dapat digunakan sebagai analisis kualitatif maupun kuantitatif zat yang dipisahkan. Analisis kuantitatif gas kromatografi dapat dilakukan dengan 5 metode yaitu :

1. Normalisasi Area

Metode analisis kuantitatif tersebut menganggap bahwa % luas area (A) sama dengan % berat komponen (w) tersebut sehingga dapat dirumuskan :

$$\% \text{ komponen X} = \frac{\text{Luas area komponen X}}{\text{Luas area total}} \times 100\% \dots \dots \dots (2.3)$$

Metode tersebut akurat jika seluruh analit terdeteksi, terelusi dan memiliki sensitivitas yang sama.

2. Normalisasi Area dengan Respon Faktor

Metode ini lebih akurat dengan adanya standar yang ditambahkan. Suatu komponen pada analit dipilih sebagai standar sehingga respon faktor ( $f_x$ ) dapat dihitung sebagai :

$$f_x = f_s \frac{A_s}{A_x} \times \frac{w_x}{w_s} \dots \dots \dots (2.4)$$

$$\% \text{ komponen X} = \frac{A_x f_x}{\sum A_i f_i} \times 100\% \dots \dots \dots (2.5)$$

3. Standar Eksternal

Metode ini dilakukan dengan mengukur setiap larutan standar yang komposisinya sama dengan larutan analit sehingga diperoleh kromatogram untuk tiap larutan standar. Selanjutnya

diplot area puncak atau tinggi puncak sebagai fungsi konsentrasi larutan standar.

#### 4. Standar Internal

Metode ini dilakukan dengan menambahkan senyawa yang berbeda dengan analit. Syarat senyawa standar yang boleh digunakan adalah terpisah dengan baik dari senyawa yang dituju atau dari puncak-puncak yang lain, mempunyai waktu retensi yang hampir sama dengan analit, tidak terdapat dalam sampel, tidak mempunyai kemiripan secara kimiawi dengan analit, tersedia dalam perdagangan dengan kemurnian yang tinggi, stabil dan tidak reaktif dengan sampel atau dengan fase gerak, dan mempunyai respon detektor yang hampir sama dengan analit pada konsentrasi yang digunakan.

#### 5. Standar Adisi

Metode ini dilakukan dengan menambahkan standar dengan jumlah tertentu ke dalam analit. Kemudian dilakukan plot antara luas area dibawah kurva dengan konsentrasi larutan. Nilai konsentrasi komponen sebenarnya merupakan hasil ekstrapolasi kurva hingga memotong absis. Untuk menghitung konsentrasi analit yang mengandung komponen yang sama, digunakan perhitungan melalui persamaan garis yang telah didapatkan dari kurva standar tersebut. Kemudian berat komponen pada analit dapat dihitung melalui perumusan :

$$\% \text{ komponen X} = \frac{[\text{komponen X}]}{[\text{sampel}]} \times 100\% \dots \dots \dots (2.6)$$

**“Halaman ini sengaja dikosongkan”**

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

Alat-alat yang digunakan adalah termometer, botol pereaksi, pipet ukur, gelas beker, erlenmeyer, spatula, botol timbang, corong pisah, oven, desikator, pengaduk magnetik, bola hisap, labu leher tiga, alat refluks, timbangan analitik dan pencatat waktu. Peralatan instrumentasi adalah XRD (XPert MPD), spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), Quantachrome NovaWin *Gas Sorption Instrument* dan *Gas Chromatography*. Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $ZrCl_4$  (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%), Al-MCM-41, metanol (MeOH, Merck 99,8%), asam oleat (Sigma-Aldrich), dan *n*-heksana ( $C_6H_{14}$ , Merck 97%).

#### **3.2 Prosedur Percobaan**

##### **3.2.1 Sintesis UiO-66**

Sintesis UiO-66 dilakukan menurut penelitian Hapsari (2015) yaitu dengan mereaksikan 0,2490 g  $H_2BDC$  dalam 15 mL DMF pada botol pereaksi dan diaduk dengan pengaduk magnetik sebagai campuran A.  $ZrCl_4$  sebanyak 0,3490 g dilarutkan dalam 15 mL DMF sebagai campuran B. Campuran B dimasukkan ke dalam campuran A dan diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit. Campuran selanjutnya dipanaskan dengan oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Campuran selanjutnya didinginkan pada suhu ruang dan disaring dengan kertas saring Whatman no 42 lalu direndam dalam 30 mL DMF selama 24 jam. Residu 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 90 °C selama 4 jam.

### 3.2.2 Sintesis Katalis Al-MCM-41/UiO-66

Sintesis Al-MCM-41/UiO-66 dilakukan menurut penelitian Hapsari (2015) yaitu dengan mereaksikan 0,2490 g H<sub>2</sub>BDC dalam 15 mL DMF dan diaduk dengan pengaduk magnetik sebagai campuran A. Padatan Al-MCM-41 dengan variasi massa terhadap UiO-66 sebesar 10,78; 21,56; 43,12 dan 86,24% yaitu 50 ; 100 ; 200 ; dan 400 mg ditambahkan ke dalam campuran A kemudian diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit. ZrCl<sub>4</sub> sebanyak 0,3490 g dilarutkan dalam 15 mL DMF sebagai campuran B. Campuran B dimasukkan ke dalam campuran A dan diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 120 menit. Campuran selanjutnya dipanaskan dengan oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Campuran kemudian didinginkan pada suhu ruang dan disaring dengan kertas saring Whatman no 42 lalu direndam dalam 30 mL DMF selama 24 jam. Residu 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 90 °C selama 4 jam.

### 3.2.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

#### 3.2.3.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Kristalinitas dan struktur kristal UiO-66 dikarakterisasi dengan XRD. Pola hamburan difraksi X-ray didapatkan dengan difraktometer X-ray menggunakan radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut 40 kV dan 40 mA. Analisis dilakukan dengan sudut  $2\theta$  dari 5-50° dengan interval scan 0,020°. Sampel ditempatkan pada *holder* yang telah

disediakan. Hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut  $2\theta$ .

### 3.2.3.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisis keberadaan jenis gugus fungsi pada material UiO-66 dilakukan menggunakan instrumen FTIR. Spektra FTIR tersebut dideteksi pada 400 hingga  $4000\text{ cm}^{-1}$  menggunakan teknik *Attenuated Total Reflectance* (ATR). Serbuk sampel UiO-66 disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan 1:9 (sampel:KBr). Penggerusan dilakukan dengan mortar agar hingga homogen kemudian ditempatkan pada *pellet holder*. Pelet yang terbentuk kemudian dimasukkan pada holder FTIR (West dkk., 1989).

### 3.2.3.3 Adsorpsi Desorpsi $\text{N}_2$

Karakterisasi adsorpsi desorpsi  $\text{N}_2$  dengan alat *Gas Sorption Instrument* dilakukan untuk mengetahui luas permukaan material. Pengukuran dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi menggunakan gas nitrogen. Suhu digesting yang digunakan adalah  $150\text{ }^\circ\text{C}$  dan akan didapat nilai  $P/P_0$  dan nilai transformasi BET  $[1/W(P/P_0)]$  untuk perhitungan luas area menggunakan software Quantachrome NovaWin-*Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments*.

## 3.2.4 Uji Aktivitas Katalis

### 3.2.4.1 Standarisasi NaOH

Sebanyak 0,6343 g asam oksalat dilarutkan dalam labu ukur 100 mL aquades hingga tanda batas. Larutan asam oksalat dimasukkan 5 mL ke dalam Erlenmeyer dan diberi 2 tetes indikator PP. Selanjutnya dilakukan titrasi hingga larutan asam oksalat berubah warna dari tidak berwarna menjadi merah muda. Kemudian normalitas NaOH dihitung dengan persamaan :

$$V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} = V \text{ oksalat} \times N \text{ oksalat} \dots\dots\dots(3.1)$$

### 3.2.4.2 Penentuan Kadar FFA Awal

Sebanyak 0,5 g asam oleat dilarutkan dalam 2,5 mL isopropil alkohol kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N yang telah distandarisasi. Titrasi dihentikan jika warna larutan berubah dari kuning menjadi menjadi merah muda. Kadar FFA awal dihitung dengan persamaan:

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times \text{Mr asam oleat}}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\% \dots (3.2)$$

### 3.2.4.3 Reaksi Esterifikasi

Tahap reaksi esterifikasi dilakukan dengan katalis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 sebanyak 5% berat asam oleat yaitu 2 g. Rasio mol asam oleat dengan metanol yang digunakan adalah 1:30 (7,08 mmol asam oleat dengan 212,4 mmol metanol). Reaktan dan katalis dimasukkan ke dalam labu leher dua dilengkapi dengan sistem refluks pada suhu 65 °C dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik selama 2 jam.

Hasil esterifikasi meliputi campuran antara metil ester, air, sisa reaktan dan katalis. Hasil reaksi esterifikasi yang telah dipisahkan dari katalis kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan *n*-heksana hingga terbentuk 2 fase. Fase atas merupakan larutan yang mengandung metil ester dan fase bawah adalah air dan sisa reaktan. Kadar metil ester dianalisis dengan GC. Berdasarkan hasil kromatogram yang didapatkan kemudian dihitung yield metil ester dengan persamaan :

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{massa metil oleat}}{\text{massa asam oleat}} \times 100\% \dots \dots \dots (3.3)$$

Larutan hasil reaksi dititrasi dengan NaOH untuk menentukan kadar FFA akhir. Konversi FFA kemudian dapat dihitung dengan persamaan :

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\% \dots \dots \dots (3.4)$$

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Sintesis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66

Pada penelitian ini telah berhasil disintesis material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Material UiO-66 disintesis dengan prekursor  $ZrCl_4$  sebagai linker logam, asam 1,4-benzendikarboksilat ( $H_2BDC$ ) sebagai ligan dan N,N-dimetilformamida (DMF) sebagai pelarut. Perbandingan mol  $ZrCl_4 : H_2BDC$  yang digunakan adalah 1 : 1. Variasi massa Al-MCM-41 terhadap UiO-66 yang ditambahkan adalah 10,78; 21,56; 43,12 dan 86,24%.

Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* dan FTIR untuk mengetahui kristalinitas dan struktur material tersebut. Selanjutnya material yang telah disintesis diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam oleat. Hasil reaksi esterifikasi kemudian dianalisis dengan *Gas Chromatography*.

Metode sintesis solvotermal untuk sintesis UiO-66 didasarkan pada Cavka dkk. (2008), Plessner dkk. (2016) dan Rahmawati (2014) dengan beberapa variasi perbandingan logam : ligan dan pelarut DMF. Pada penelitian ini dipilih perbandingan  $ZrCl_4 : H_2BDC$  sebesar 1,5 : 1,5 mmol dalam 30 mL pelarut DMF. Pelarut DMF dipilih karena dapat menghasilkan padatan UiO-66 murni menurut Zhao dkk. (2013). Padatan  $ZrCl_4$  berwarna putih, padatan  $H_2BDC$  berwarna putih dan pelarut DMF jernih. Prekursor ligan dan logam yang telah dilarutkan dalam DMF dicampurkan dalam botol pereaksi kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Hasil campuran yang diperoleh berupa cairan berwarna putih keruh seperti pada Gambar 4.1 kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Botol

ditutup rapat untuk mencegah penguapan sehingga uap larutan dapat berperan sebagai pengaduk agar larutan tercampur (Lee dkk., 2013). Hasil sintesis berubah menjadi gel putih cair setelah mengalami pemanasan di dalam oven. Hasil sintesis kemudian didinginkan pada suhu ruang selama 24 jam hingga padatan putih mengendap. Campuran yang diperoleh didekantasi sehingga didapatkan filtrat jernih dan padatan putih. Padatan kemudian direndam dalam 30 mL DMF selama 24 jam untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi. Pencucian selanjutnya dilakukan dengan kloroform sebanyak 30 mL selama 24 jam sebanyak 2 kali untuk menghilangkan sisa DMF dan H<sub>2</sub>BDC (Abid dkk., 2012). DMF yang terperangkap di dalam pori material UiO-66 larut dalam kloroform sehingga proses pencucian ini tidak akan merusak struktur padatan UiO-66 yang telah terbentuk (Yan dkk., 2014). Padatan UiO-66 kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 4 jam hingga didapatkan padatan berwarna putih.

Gambar 4.1 Campuran setelah pengadukan prekursor

Sintesis Al-MCM-41/UiO-66 bertujuan untuk



mendapatkan material dengan karakteristik katalis yang lebih optimal. Pada penelitian ini dipilih perbandingan ZrCl<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>BDC sebesar 1,5 : 1,5 mmol dalam 30 mL pelarut DMF dengan variasi perbandingan massa Al-MCM-41 terdapat pada Tabel 4.1. Al-

MCM-41 dicampurkan dalam larutan ligan kemudian diaduk selama 30 menit. Setelah itu, larutan logam dicampurkan ke dalam campuran tersebut dan diaduk selama 2 jam. Pengadukan berfungsi agar semua prekursor tercampur. Hasil campuran kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 2 jam untuk reaksi solvotermal. Endapan dicuci dengan 30 mL DMF selama 24 jam untuk menghilangkan sisa pelarut dan prekursor yang tertinggal. Pencucian selanjutnya dengan kloroform 30 mL sebanyak 2 kali masing-masing selama 24 jam. Padatan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 4 jam. Hasil sintesis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.2. Massa padatan hasil reaksi ditunjukkan pada Tabel 4.1 dengan massa padatan terbesar pada penambahan Al-MCM-41 sebanyak 400 mg.

Gambar 4.2 UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 hasil sintesis



Tabel 4. 1 Variasi Massa Al-MCM-41 dan Massa Padatan

Notasi Material	Massa (g)
-----------------	-----------

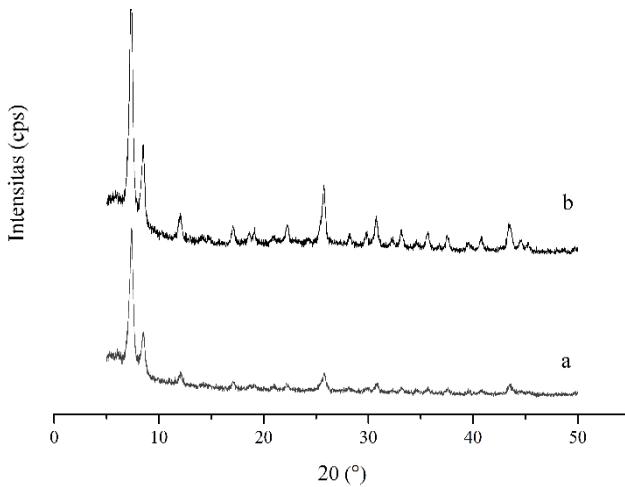
	Al-MCM-41	Padatan
UiO-66	-	0,4638
Al-MCM-41/UiO-66 (1)	0,05	0,5319
Al-MCM-41/UiO-66 (2)	0,10	0,6019
Al-MCM-41/UiO-66 (3)	0,20	0,5879
Al-MCM-41/UiO-66 (4)	0,40	0,7509

#### 4.2 Hasil Karakterisasi dengan XRD

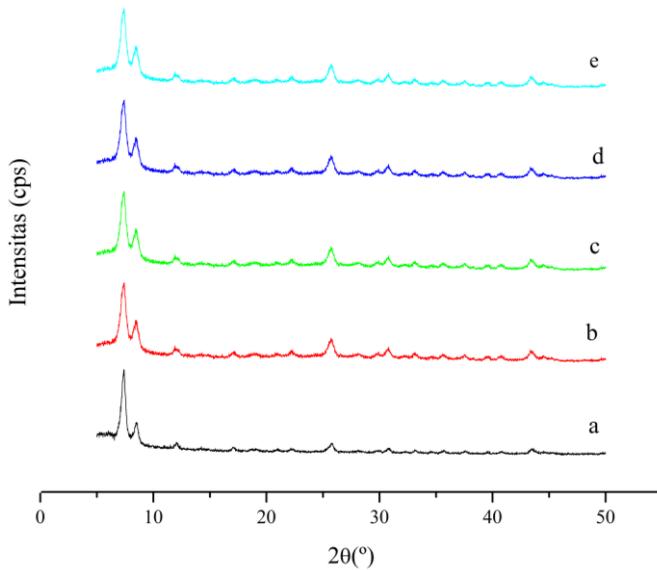
Karakterisasi material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 dengan instrumen XRD bertujuan untuk mengetahui struktur, kristalinitas material tersebut. Hasil difraktogram material UiO-66 pada penelitian ini yang dibandingkan dengan UiO-66 hasil penelitian Kurniawati (2015) ditunjukkan pada Gambar 4.3 sedangkan puncak karakteristik UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Puncak karakteristik UiO-66 & Al-MCM-41/UiO-66

Material	2 $\theta$			Kristalinitas
	1	2	3	
UiO-66	7.3981	8.5309	25.7209	100%
Al-MCM-41/UiO-66 (1)	7.4360	8.4952	25.7463	84,5%
Al-MCM-41/UiO-66 (2)	7.3588	8.5383	25.7176	97,3%
Al-MCM-41/UiO-66 (3)	7.3848	8.6242	25.8676	92,4%
Al-MCM-41/UiO-66 (4)	7.2890	8.5318	25.6857	77,6%



Gambar 4.3 Perbandingan difraktogram [a] UiO-66 penelitian ini



[b] UiO-66 penelitian Abid dkk. (2012)

Gambar 4.4 Difraktogram [a]UiO-66 [b]Al-MCM-41/UiO-66 (1) [c]Al-MCM-41/UiO-66 (2) [d]Al-MCM-41/UiO-66 (3) [e] Al-MCM-41/UiO-66 (4)

Pada penelitian ini, difraktogram UiO-66 menunjukkan puncak karakteristik yang sama dengan penelitian Luu dkk (2015) yaitu pada sudut sekitar  $7,4$  dan  $8,5^\circ$ . Pada Gambar 4.4, difraktogram Al-MCM-41/UiO-66 memiliki pola yang sama dengan UiO-66. Sudut  $2\theta$  tersebut mengalami sedikit pergeseran dengan adanya penambahan Al-MCM-41 jika diamati lebih jelas pada Tabel 4.1. Kristalinitas material juga berkurang dengan adanya Al-MCM-41 karena silika mesopori bersifat amorf sesuai dengan Chen dkk (2016).

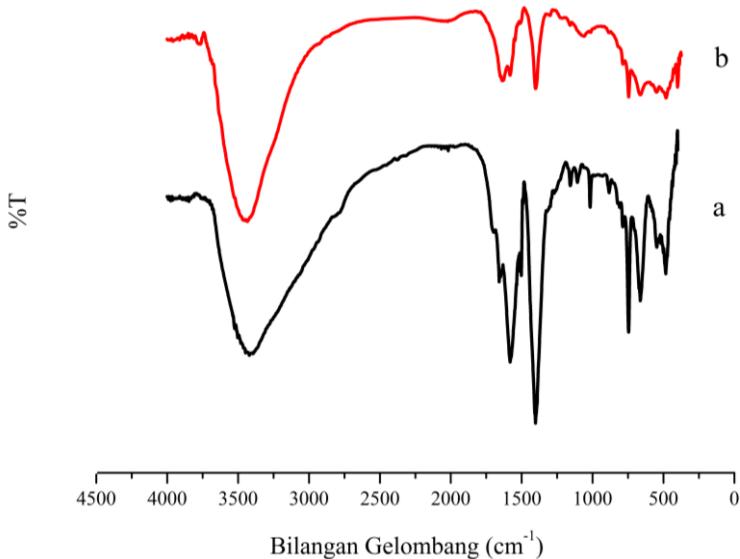
Berdasarkan hasil difraktogram, dapat ditarik kesimpulan sementara bahwa meskipun terjadi pengurangan kristalinitas dan pergeseran sudut  $2\theta$  namun tidak terjadi perubahan struktur kristal maupun penambahan kristal baru pada material hasil sintesis.

### 4.3 Hasil Karakterisasi dengan Spektrofotometer FTIR

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR berfungsi untuk mengetahui gugus fungsi pada suatu senyawa. Molekul-molekul yang berikatan akan menghasilkan vibrasi molekul yang berbeda. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan bergantung pada jenis ikatan tersebut, sehingga jenis ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu (Sastrohamidjojo, 1992). Hasil karakterisasi material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) dengan spektrofotometer FTIR yang dilakukan pada serapan bilangan gelombang  $4000\text{ cm}^{-1}$  sampai  $500\text{ cm}^{-1}$  ditunjukkan Gambar 4.5. Sumbu x pada hasil karakterisasi merupakan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) dan sumbu y merupakan % transmitten.

Spektra FTIR material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) menunjukkan puncak serapan spesifik dari UiO-66. Pada

bilangan gelombang sekitar 1600-1656  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi C=O pada gugus karboksilat. Pada bilangan gelombang sekitar 1400  $\text{cm}^{-1}$  terdapat puncak akibat vibrasi ulur C–O pada gugus karboksilat. Puncak pada bilangan gelombang 1500-1581  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi C=C pada aromatik. Pada spektra FTIR juga muncul puncak pada bilangan gelombang sekitar 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  yang diduga vibrasi OH yang berasal dari air yang terikat pada kristal Zr-BDC (Abid dkk., 2012). Pada bilangan gelombang 900-1300 terdapat puncak pada spektrum FTIR UiO-66 yang menandakan adanya vibrasi tekuk OH pada ligan benzendikarboksilat. Pada stuktur UiO-66, satu ligan BDC akan mengikat 4 ion  $\text{Zr}^{4+}$ . Akan tetapi jika molekul ligan tersebut hanya mengikat 2 ion  $\text{Zr}^{4+}$  maka akan ikatan akan jenuh dengan mengikat OH (Cirujano dkk., 2015). Selain itu, muncul pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 660  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi dari Zr–O yang dipengaruhi oleh ikatan C-H dan O-H (Zhu dkk., 2014).



Gambar 4.5 Spektra FTIR [a]UiO-66 [b]Al-MCM-41/UiO-66 (2)

Menurut Yang dkk. (2010), pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $740\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  menandakan vibrasi ulur Si-O-Si pada kerangka MCM-41. Pada spektrum Al-MCM-41/UiO-66 (2) muncul puncak serapan pada bilangan gelombang  $744,55\text{ cm}^{-1}$  yang menandakan vibrasi ulur molekul Si-O-Si. Sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang  $1060,88$  dan  $1213,27\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi asimetris Si-O-Si. Pada bilangan gelombang  $785,05\text{ cm}^{-1}$  terdapat pita serapan Si-O-Al. Pita serapan material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Pita serapan UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2)

Jenis Ikatan	Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	UiO-66	Al-MCM-41 (Yang dkk., 2010)	Al-MCM-41/UiO-66 (2)

vibrasi C=O	1649,19	-	1629,90
vibrasi C=C aromatik	1581,68	-	1581,68
Vibrasi ulur C-O	1402,30	-	1402,30
vibrasi Zr-O	663,53	-	661,61
vibrasi ulur simetris Si-O-Si	-	756	744,55
Vibrasi ulur asimetris Si-O-Si	-	1068 1233	1060,88 1213,27
vibrasi ulur simetris Si-O-Al	-	793	785,05

Secara umum berdasarkan hasil FTIR menunjukkan kesesuaian gugus fungsi material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 hasil sintesis. Berdasarkan Gambar 4.5 terlihat bahwa tidak ada pita serapan baru yang muncul. Adanya penambahan Al-MCM-41 menyebabkan adanya pergeseran pita serapan dan perbedaan persentase transmitan.

#### 4.4 Hasil Karakterisasi Adsorpsi Desorpsi N<sub>2</sub>

Adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> dengan alat Quantachrome NovaWin *Gas Sorption Instrument* digunakan untuk menentukan luas permukaan dan pori material. Luas permukaan spesifik kemudian dihitung dengan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Isoterm adsorpsi desorpsi nitrogen sampel UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) ditunjukkan pada Gambar 4.6.

Pada Gambar 4.6, terlihat bahwa isoterm adsorpsi desorpsi nitrogen material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) mengikuti kurva tipe IV menurut klasifikasi IUPAC. Pada tekanan relatif  $P/P_0$  rendah yaitu 0-0,3 terlihat bahwa banyak nitrogen yang teradsorpsi pada permukaan kemudian pada 0,3-0,85 terjadi penambahan volume nitrogen yang tidak terlalu signifikan. Pada tekanan relatif yang lebih tinggi ( $P/P_0 > 0,85$ ) terjadi penambahan volume

nitrogen yang teradsorpsi sehingga permukaan padatan tertutup oleh nitrogen yang membentuk lapisan tunggal (Górka dkk., 2010). Adsorpsi nitrogen pada tekanan relatif rendah material UiO-66 lebih tinggi dibandingkan material Al-MCM-41/UiO-66, hal ini menunjukkan adanya pori berukuran mikro pada partikel UiO-66 (Abid dkk., 2012).

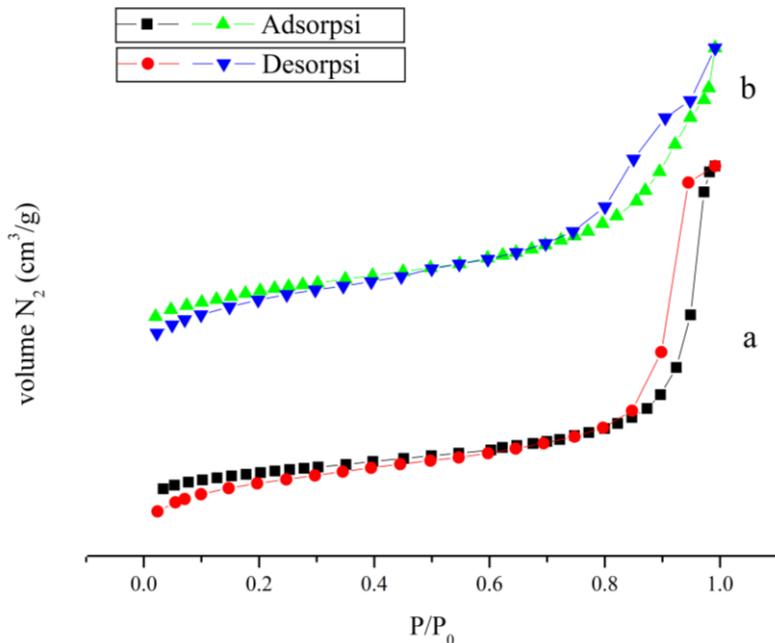
Adsorpsi nitrogen pada saat tekanan relatif  $P/P_0$  0,8-1,0 pada material Al-MCM-41/UiO-66 (2) lebih besar dibandingkan adsorpsi pada material UiO-66. Adsorpsi gas nitrogen terjadi secara fisisorpsi yang dimanfaatkan sebagai karakterisasi material berpori karena adsorbat yang telah diserap dapat didesorpsi kembali sehingga luas permukaan material tersebut dapat terukur (Hamid dan Prasetyoko, 2011).

Pada Gambar 4.6 terlihat bahwa terdapat *loop* histerisis pada tekanan relatif 0,80-1,0. *Loop* histerisis UiO-66 terdapat pada tekanan relatif 0,85-1,0 sedangkan *loop* histerisis Al-MCM-41/UiO-66 (2) terdapat pada tekanan relatif sebesar 0,80-1,0. Selain itu, *loop* histerisis pada Al-MCM-41/UiO-66 lebih besar dibandingkan pada UiO-66, hal ini mengindikasikan bahwa struktur pori berukuran meso pada sampel Al-MCM-41/UiO-66 lebih banyak. Material UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) menunjukkan *loop* histerisis masing-masing tipe H1 dan H4 yang menunjukkan adanya struktur mesopori pada padatan tersebut (Azhar dkk., 2016). Histerisis terjadi karena adanya perbedaan jumlah molekul nitrogen yang didesorpsi dengan jumlah molekul nitrogen yang teradsorpsi. Histerisis menunjukkan volume yang

didesorpsi lebih kecil dibandingkan yang teradsorpsi (Hamid dan Prasetyoko, 2011).

Gambar 4.6 Kurva isoterm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> (a) UiO-66  
(b) Al-MCM-41 (2)

Distribusi ukuran pori material hasil sintesis dihitung melalui metode BJH sehingga didapatkan data seperti pada Gambar 4.7. Pada gambar tersebut, teramati bahwa distribusi ukuran pori material hasil sintesis paling banyak pada jari-jari 35-100 Å. Hal ini menunjukkan adanya pori berukuran meso (Hamid dan Prasetyoko, 2011). Penurunan diameter pori



dimungkinkan karena partikel UiO-66 mengisi pori berukuran meso pada Al-MCM-41 (Wu dkk., 2013).

Gambar 4.7 Distribusi ukuran pori metode BJH

Luas permukaan BET material UiO-66 hasil sintesis adalah 466,997 m<sup>2</sup>/g dan volume pori sebesar 0,823 cm<sup>3</sup>/g. Sedangkan luas permukaan BET material Al-MCM-41/UiO-66 (2) adalah 413,106 m<sup>2</sup>/g dengan volume pori sebesar 0,640 cm<sup>3</sup>/g. Perbandingan luas permukaan dan volume pori material hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Pada penelitian ini, luas permukaan BET material UiO-66 lebih kecil dibandingkan hasil penelitian dibandingkan pada penelitian Luu dkk. (2013) dan Azhar dkk. (2016). Hal ini dimungkinkan karena suhu reaksi saat solvotermal lebih rendah sehingga mempengaruhi pembentukan kerangka. Selain itu, semakin banyak ligan yang mengandung unsur O akan memudahkan reaksi dengan air sehingga dapat menyebabkan luas permukaan berkurang (Nurherdiana, 2015).

Tabel 4.4 Luas permukaan dan pori material hasil sintesis

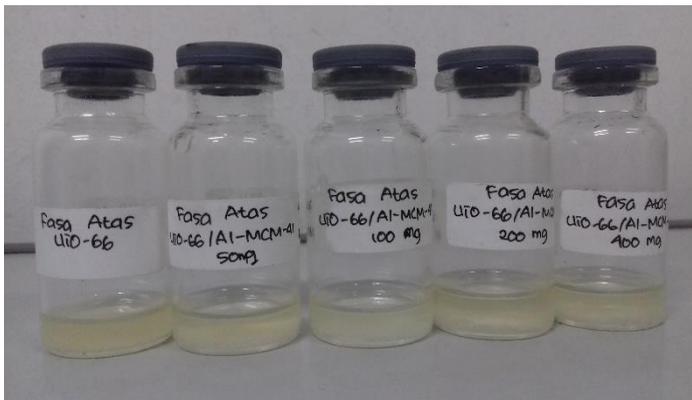
Sampel	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume pori total (cm <sup>3</sup> /g)
UiO-66	466,997	0,823
Al-MCM-41/UiO-66 (2)	413,106	0,640
UiO-66 (Luu dkk., 2013)	1041	0,913
UiO-66 (Azhar dkk., 2016)	1125	0,560

Pengurangan luas permukaan BET sesuai dengan beberapa penelitian sebelumnya. Wu dkk. (2013) menunjukkan bahwa penambahan SBA-15 pada UiO-66 menurunkan luas permukaan material lebih dari 50%. Menurut Furtado dkk. (2011) penambahan MCM-41 pada CuBTC menutup luas permukaan BET dari 1004 menjadi 836 m<sup>2</sup>/g. Sedangkan Yan dkk. (2014) menjelaskan bahwa penambahan silika komposit pada HKUST menutup luas permukaan BET dari 1820 menjadi ±500 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.5 Hasil Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Esterifikasi

Material hasil sintesis kemudian diuji aktivitas katalitiknya melalui reaksi esterifikasi asam oleat. Asam oleat dipilih untuk meningkatkan yield yang didapatkan sebagai metil oleat. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi asam oleat adalah UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 dengan massa sebesar 5% massa asam oleat yang digunakan. Perbandingan asam oleat dengan metanol yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1:30. Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi dengan metode refluks selama 2 jam pada suhu sistem 65 °C disertai dengan pengadukan. Pada penelitian ini digunakan penangas minyak agar panas yang terjadi merata dan diharapkan dapat meningkatkan hasil ester yang diperoleh.

Suhu 65 °C dipilih karena dekomposisi hidrogen berlangsung lebih cepat pada suhu tinggi sedangkan dengan reaksi pada suhu rendah dibutuhkan waktu yang lebih lama untuk menyelesaikan reaksi (Bashiri dkk., 2016). Katalis dan metanol dicampurkan dalam labu bundar kemudian ditambahkan minyak dan direaksikan pada sistem refluks. Hasil reaksi esterifikasi kemudian dipisahkan dari katalis dengan cara didekantasi karena katalis yang digunakan merupakan katalis heterogen sehingga



mudah dipisahkan. Produk dipisahkan dengan cara diekstrak menggunakan *n*-heksane sehingga didapatkan produk seperti Gambar 4.8.

#### Gambar 4.8 Hasil reaksi esterifikasi asam oleat

Massa hasil reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Tabel 4.5. Pada Tabel 4.5, terlihat bahwa masa hasil reaksi esterifikasi dengan katalis Al-MCM-41/UiO-66 lebih besar dibandingkan hasil reaksi dengan katalis UiO-66. Massa hasil reaksi dengan katalis Al-MCM-41/UiO-66 (3) merupakan hasil yang paling besar yaitu 1,6108 g.

Tabel 4.5 Massa hasil reaksi esterifikasi

Katalis	Massa Hasil Reaksi (g)
UiO-66	1,2726
Al-MCM-41/UiO-66 (1)	1,2771
Al-MCM-41/UiO-66 (2)	1,4828
Al-MCM-41/UiO-66 (3)	1,6108
Al-MCM-41/UiO-66 (4)	1,4634

Konversi *free fatty acid* (FFA) pada asam oleat, maka dilakukan perhitungan nilai FFA awal dengan nilai FFA akhir. Kadar FFA awal dihitung melalui titrasi dengan NaOH 0,098 M sehingga didapatkan kadar FFA awal sebesar 97,8%. Kemudian hasil reaksi esterifikasi dititrasi untuk menghitung kadar FFA akhir dan konversi FFA. Hasil konversi FFA untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 ditunjukkan pada Tabel 4.6.

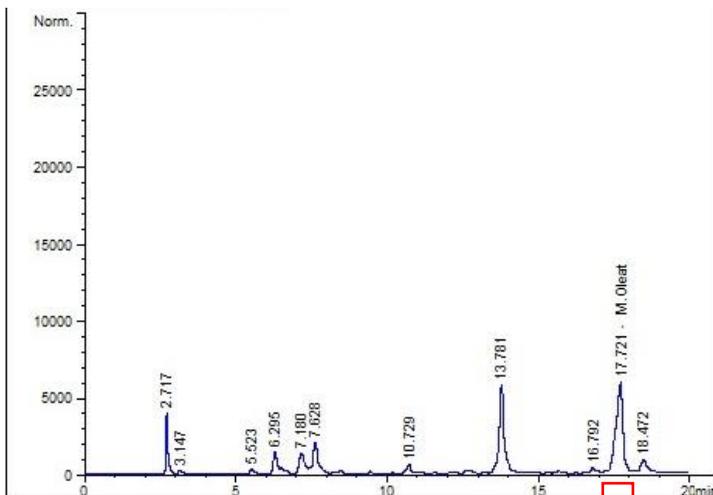
Tabel 4.6 Hasil konversi FFA pada reaksi esterifikasi

Katalis	Volume NaOH (mL)	Kadar FFA Akhir (%)	Konversi FFA (%)
UiO-66	15,4	83,81	14,30

Al-MCM-41/UiO-66 (1)	15,1	81,36	16,80
Al-MCM-41/UiO-66 (2)	12,5	67,47	31,01
Al-MCM-41/UiO-66 (3)	15,7	86,10	11,95
Al-MCM-41/UiO-66 (4)	15,9	87,67	10,35

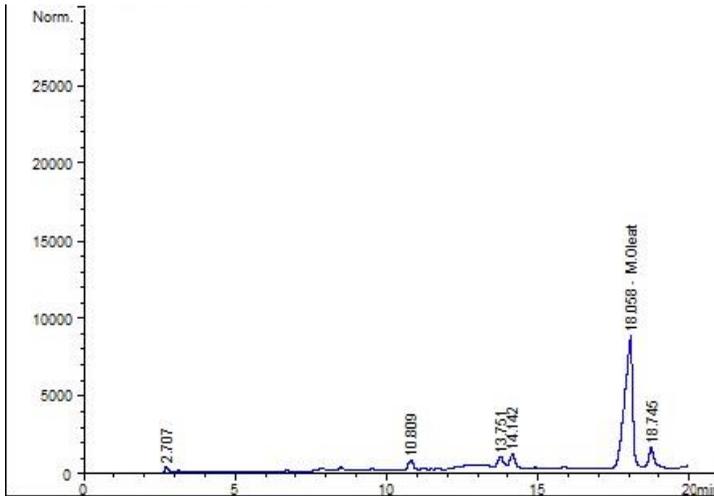
Hasil katalisis antara asam oleat dengan metanol menunjukkan bahwa katalis Al-MCM-41/UiO-66 (2) menghasilkan konversi FFA yang paling tinggi. Hasil reaksi esterifikasi menggunakan katalis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 (2) kemudian dianalisis kadar metil oleatnya menggunakan gas kromatografi. Kromatogram hasil reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.9.

Pada kromatogram tersebut, metil oleat muncul sebagai puncak dengan waktu retensi pada sekitar 17-18 menit. Jumlah metil oleat yang terkandung pada hasil reaksi ditunjukkan pada Tabel 4.6. Berdasarkan Tabel 4.6, terlihat bahwa hasil esterifikasi dengan katalis Al-MCM-41/UiO-66 (2) mempunyai kadar metil oleat lebih tinggi dibandingkan konsentrasi metil oleat hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66. Aktivitas katalis sangat



dipengaruhi oleh sisi aktif yang dimiliki katalis tersebut. Molekul reaktan harus mengakses sisi aktif katalis. Menurut Kondo dkk. (2012) adanya pori bimodal pada MOF memudahkan akses molekul reaktan yang berukuran besar seperti metil oleat pada sisi aktif di permukaan MOF. Yield metil oleat pada katalis Al-MCM-41/UiO-66 (2) lebih tinggi dibandingkan UiO-66.

(a)



(b)

Gambar 4.9 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis [a] UiO-66 dan [b] Al-MCM-41 /UiO-66 (2)

Tabel 4.7 Kadar metil oleat hasil reaksi dengan katalis UiO-66

Katalis	Konsentrasi metil oleat (mg/L)	Yield (%)
UiO-66	$159,214 \times 10^3$	8,82
Al-MCM-41/UiO-66 (2)	$272,184 \times 10^3$	28,83

Pada penelitian ini, reaksi esterifikasi antara asam oleat dan metanol karena berdasarkan pertimbangan beberapa penelitian

sebelumnya, sifat nukleofilik metanol lebih besar dibandingkan etanol maupun alkohol lain yang rantainya panjang (Cirujano dkk., 2015). Katalis asam berupa UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 membantu reaksi esterifikasi berlangsung lebih cepat. Sisi aktif asam katalis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 mengaktivasi kedua reaktan. Sisi aktif pada katalis UiO-66 adalah Zr (Cirujano dkk., 2015). Pada awal reaksi, ion metoksi dari metanol diaktivasi terlebih dahulu oleh katalis kemudian diikuti asam oleat yang terikat pada sisi aktif katalis. Ion metoksi yang bersifat nukleofilik kemudian menyerang C karbonil pada gugus karboksilat membentuk intermediet tetrahedral. Setelah itu, H<sub>2</sub>O sebagai gugus pergi yang baik lepas sehingga produk metil oleat terbentuk dan lepas dari sisi aktif katalis (Mansir dkk., 2016).

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa katalis UiO-66 dan Al-MCM-41/UiO-66 dengan variasi penambahan massa Al-MCM-41 terhadap UiO-66 sebanyak 10,78; 21,56; 43,12 dan 86,24%. Hasil katalisis antara asam oleat dengan metanol menunjukkan bahwa katalis memiliki konversi konversi FFA antara 10,35-31,01% dengan katalis paling aktif adalah Al-MCM-41/UiO-66 (2). Yield metil oleat pada katalis Al-MCM-41/UiO-66 (2) (28,83%) lebih besar dibandingkan dengan katalis UiO-66 (8,82%).

#### **5.2 Saran**

Saran untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan termal analisis untuk mengetahui stabilitas termal material dan uji keasaman material hasil sintesis untuk mengetahui tingkat keasaman Lewis maupun Brønsted katalis.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H.R., Tian, H., Ang, H., Tade, M.O., Buckley, C.E., 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
- Alfaruqi, M. (2008). Pengaruh Konsentrasi Hidrogen Klorida (HCl) dan Temperatur Perlakuan Hidrotermal Terhadap Kristalinitas Material Mesopori Silika SBA-15. Fakultas Teknik. Universitas Indonesia. Jakarta
- Azhar, M.R., Abid, H.R., Sun, H., Periasamy, V., Tade, M.O., Wang, S. (2016). One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science* 490 : 685–694
- Bashiri, Hadis dan Pourbeiram, Nastaram. (2016). Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. *Journal of Molecular Liquids* 223 : 10–15
- Blandez, J.F., Portillo, A.S., Navalón, S., Marqués, M.G., Álvaro, M., Horcajada, P., García, H. (2016). Influence of functionalization of terephthalate linker on the catalytic activity of UiO-66 for epoxide ring opening. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 425 : 332-339
- Bruice, P.Y. (2001). *Organic Chemistry*. Prentice Hall : New Jersey
- Callister, W.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 66 Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* 130 (42) : 13850-13851.
- Chatwal, G. (1985). *Atomic and Molecular Spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill Book Company
- Chen, Ya., Zhang, Xiaoli., Dong, Maomao., Wu, Yuhui., Zheng, Guangping., Huang, Jing., Guan, Xinxin., Zheng, Xiucheng. (2016). MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: Structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61 : 147–155
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X. (2015). Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOF. *Chemical Engineering Science* 124 : 52–60
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X. (2015). Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today* 257 : 213–220
- Conceição, L.R.V., Carneiro, L.M., Rivaldi, J.D., Castro, H.F. (2016). Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. *Industrial Crops and Products* 89 : 416–424
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

- Fu, L., Huo, C., He, X., Yang, H. (2015). Au encapsulated into Al-MCM-41 mesoporous material: in situ synthesis and electronic structure. *Royal Social of Chemistry* 5 : 20414-20423
- Furtado, A.M.B., Liu, J., Wang, J., LeVan, M.D. (2011). Mesoporous silica–metal organic composite: synthesis, characterization, and ammonia adsorption. *J. Mater. Chem.* 21 : 6698-6706
- Gashaw, A., Getachew, T., Teshita, A. (2015). A Review on Biodiesel Production as Alternative Fuel. *Journal Of Forest Products & Industries* 4 (2) : 80-85
- Górka, J., Fulvio, P.V., Pikus, S., Jaroniec, M. (2010). Mesoporous metal organic framework–boehmite and silica composites. *Chem. Commun* 46 : 6798–6800
- Gunarsih, H.P., Widjaja, I.N.K., Larasanty, L.P.F. (2014). Analisis Kuantitatif Asam Oleat dan Linoleat Virgin Coconut Oil (VCO) yang Dibuat dengan Variasi Rasio Sari Buah Nanas (*Ananas comosus L.*) dan Krim Santan Kelapa. *Jurnal Universitas Udayana*
- Hajek, J., Vandichel M., Voorde, B.V., Bueken, B., Vos, D.D., Waroquier, M., Speybroeck, V.V. (2015). Mechanistic studies of aldol condensations in UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> metal organic frameworks. *Journal of Catalyst* 331 : 1-12
- Hamid, A dan Prasetyoko, D. (2011). Sintesis Zsm-5 Mesopori dengan Metode Pemeraman dan Kristalisasi: Pengaruh Waktu Kristalisasi. *Prosiding Skripsi Kimia ITS*
- Han, Y., Lv, E., Ma, L., Lu, J., Chen, K., Ding, J. (2015). Coupling membrane pervaporation with a fixed-bed reactor for

enhanced esterification of oleic acid with ethanol. *Energy Conversion and Management* 106 : 1379–1386

Hapsari, Tia D. (2015). Sintesis UiO-66 dengan penambahan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skripsi. Kimia ITS

Hykkerud, A., Marchetti, J.M. (2016). Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. *Biomass and Bioenergy* : 1-4

Kardanpour, R., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Moghadam, M., Baltork, I.M., Zadehahmadi, F. (2015). Efficient alkene epoxidation catalyzed by molybdenyl acetyl acetonate supported on aminated UiO-66 metal organic framework. *Journal of Solid State Chemistry* 226 : 262-272

Khan, N.A., Hasan, Z., Jung, S.H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOF): A review. *Journal of Hazardous Materials* 244–245 : 444–456

Kim, S., Lee, Y., Hong, S., Jang, M., Ahn, W. (2015). Pilot-scale synthesis of a zirconium-benzenedicarboxylate UiO-66 for  $\text{CO}_2$  adsorption and catalysis. *Catalysis Today* 245 : 54–60

Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.C. (2009). Review: Potential Application of Metal Organic Framework. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 3042-3066

Kusmiyati. (2008). Reaksi Katalitis Esterifikasi Asam Oleat Dan Metanol Menjadi Biodiesel Dengan Metode Distilasi Reaktif. *Reaktor*, Vol. 12 No. 2, Hal. 78-82

- Lee, Y., Kim, J. Ahn, W. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal Chemical Engineering* 30(9) : 1667-1680
- Luu, C.L., Nguyen, T.T.V., Nguyen, T., Hoang, T.C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 6 : 025004
- Mansir, N., Taufiq-Yap. Y.H., Rashid, U., Lokman, I.M. (2016). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production : A review. *Energy Conversion and Management*.<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>
- Mulyazmi. (2008). Pengambilan Asam Oleat dari Minyak Kelapa. *Jurnal Teknos-2K* Vol.8 No.2 :60-66
- Nandasiri, M.I., Jambovane, S.R., McGrail, B.P., Schaef, H.T., Nune, S.K. (2015). Adsorption, Separation, and Catalytic Properties of Densified Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* 311 : 38–52
- Nur, Hadi. (2006). Heterogenous Chemocatalysis : Catalysis by Chemical Design. Universiti Teknologi Malaysia
- Owolabi, R.U., Adejumo, A.L., Aderibigbe A.F. (2012). Biodiesel : Fuel for the Future (A Brief Review). *International Journal of Energy Engineering* 2 (5) : 223-231
- Pan, Y., Alam, Md.A., Wang, Z., Wu, J., Zhang, Y., Yuan, Z. (2016). Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted Amberlyst heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* 220 : 543–548
- Plessers, E., De Vos, D.E., Roeffaers, M.B.J. (2016). Chemoselective reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl

compounds with UiO-66 materials. *Journal of Catalysis* 340 : 136–143

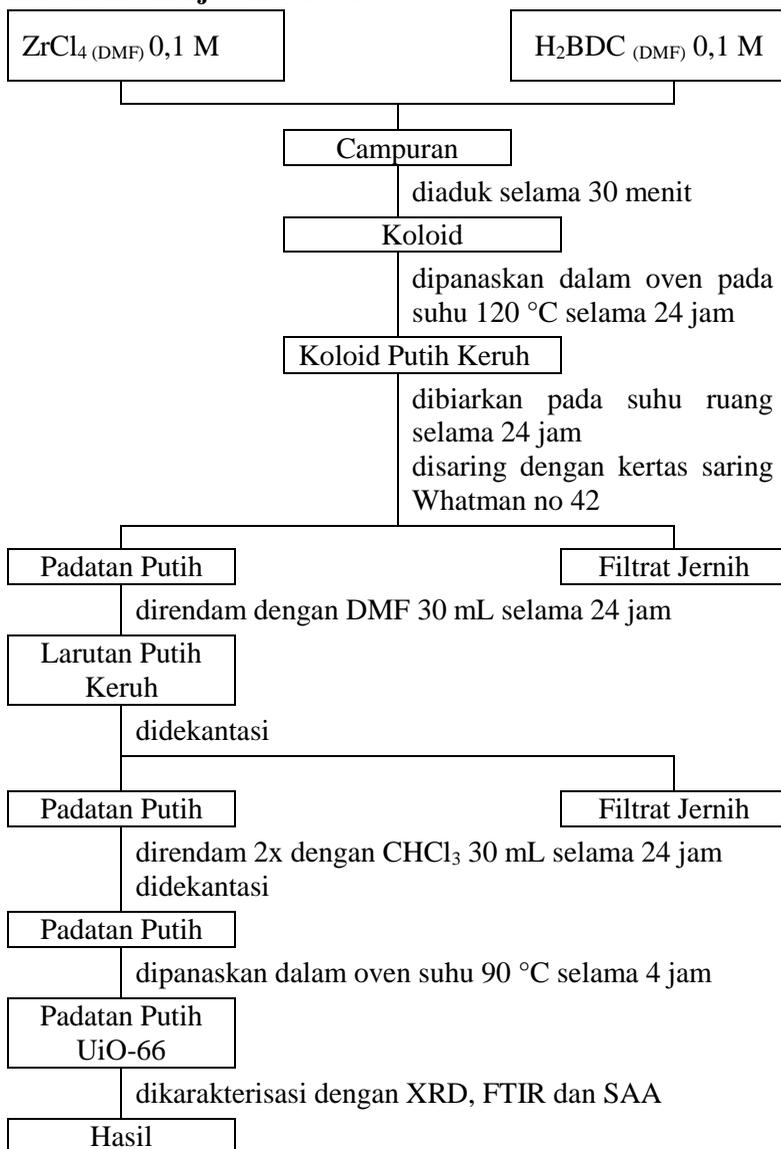
- Porter Altic, Lucas Eli. (2010). Characterization of the Esterification Reaction in High Free Fatty Acid Oils. *Graduate Theses and Dissertations*. University of South Florida
- Rahman, S dan Toifur, M. (2016). Rancangan Eksperimen Analisis Struktur Mikro Sampel dengan Prinsip XRD Menggunakan Metode Kristal Berputar. *JRKPF UAD* Vol.3 No.1
- Sandi, D., Purwanti, E., & Ediati, R. (2010). Sintesis dan Karakterisasi Katalis Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41, serta Fe-MCM-41. *Prosiding Skripsi Kimia ITS*
- Santana H S., Tortola D S., Reis E., Silva Jr. J L., Taranto O P. (2016). Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. *Chemical Engineering Journal* 302 : 752-762
- Sastrohamidjojo, H., (1992), “Spektroskopi Inframerah”, Edisi 1, Liberty Yogyakarta
- Sayyahi, S., Menati, S., Karamipour, M. (2013). Al-MCM-41: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of  $\beta\beta$ -Hydroxy Thiocyanates in Water. *Journal of Chemistry* 2013 : 1-5
- Selvaraj, M dan Pandurangan, A. (2004). Comparison of Mesoporous Zn-Al-MCM-41 and Al-MCM-41 Molecular Sieves in the Production of p-Cymene by Isopropylation of Toluene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 : 2399-2412

- Singh, S.P., Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 : 200–216
- Soltani, S., Rashid, U., Al-Resayes, S.I., Nehdi, I.A. (2016). Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. *Energy Conversion and Management*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.042>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Reinoso, F.R., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* : 1-19
- Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Jun, J.W., Hasan, Z., Matrosova, M.M., Jung, S.H. (2014). Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol. *Applied Catalysis A: General* 471 : 91– 97
- Wu, H., Yildirim, T., Zhou, W. (2013). Exceptional Mechanical Stability of Highly Porous Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Its Important Implications. *Journal of Physical Chemistry Letters* 4 : 925-930
- 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*, 1366 : 45–53

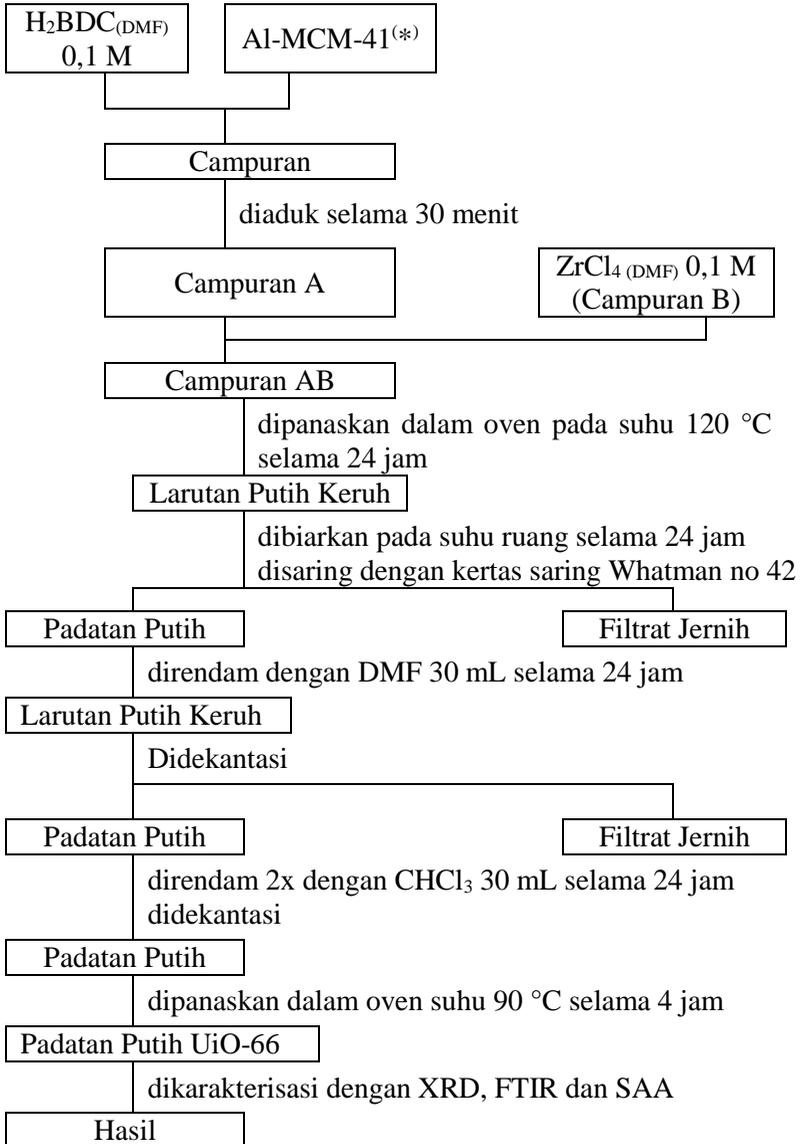
- Ye, W., Gao, Y., Ding H., Liu, M., Liu, S., Han, X. Qi, J. (2016). Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst. *Fuel* 180 : 574–579
- Yujiaroen, D., Goto, M., Sasaki, M., Shotipruk, A. (2009). Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity. *Fuel* 88 : 2011–2016
- Zhang, Y., Zhou, Y., Zha, Y., Liu, C. (2015). Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts. *Catalysis Today* 263 (10) : 61-68
- Zhao, Y., Song, Z., Li, X., Sun, Q., Cheng, N., Lawes, S., Sun, X. (2016). Metal Organic Frameworks for Energy Storage and Conversion. *Energy Storage Materials* 2 : 35-62
- 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
- Zhou, F., Lu, N., Fan, B., Wang, H., Li, R. (2016). Zirconium-containing UiO-66 as an efficient and reusable catalyst for transesterification of triglyceride with methanol. *Journal of Energy Chemistry* 25 : 874-879

## LAMPIRAN

### A.1 Skema Kerja Sintesis UiO-66

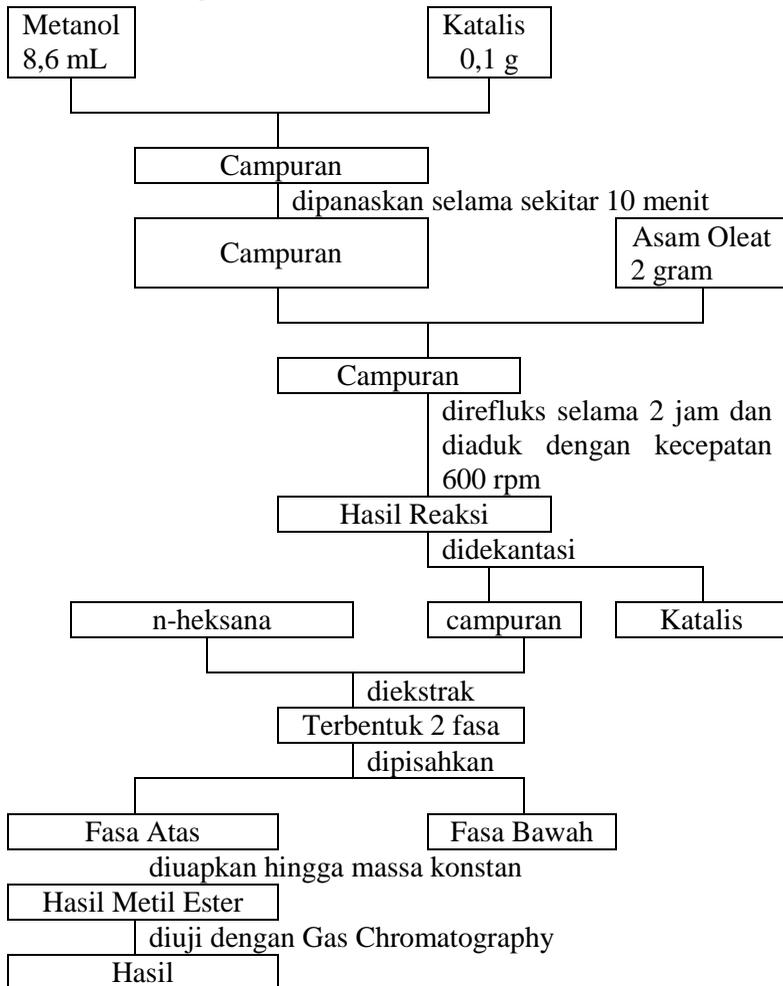


## A.2 Skema Kerja Sintesis Al-MCM-41/UiO-66



\*) variasi massa Al-MCM-41 = 10,78; 21,56; 43,12 dan 86,24%

### A.3 Skema Kerja Reaksi Esterifikasi



## B. PERHITUNGAN

### B.1 Perhitungan Massa Prekursor

Perbandingan mol  $ZrCl_4 : H_2BDC = 1,5 : 1,5$  mmol

- Massa  $ZrCl_4 = \text{mol} \times Mr$   
 $= 1,5 \text{ mmol} \times 232,67 \text{ g/mol}$   
 $= 0,3490 \text{ gram}$
- Massa  $H_2BDC = \text{mol} \times Mr$   
 $= 1,5 \text{ mmol} \times 166 \text{ g/mol}$   
 $= 0,2490 \text{ gram}$

### B.2 Perhitungan Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Perbandingan asam oleat : metanol = 1 : 30

- Mol Asam Oleat =  $\frac{\text{massa}}{Mr}$   
 $= \frac{2 \text{ gram}}{282,47 \text{ g/mol}}$   
 $= 7,08 \text{ mmol}$
- Volume Metanol =  $\frac{\text{mol metanol} \times Mr}{\rho}$   
 $= \frac{\text{mol asam oleat} \times 30 \times Mr}{\rho}$   
 $= \frac{0,00708 \text{ mol} \times 30 \times 32.04 \text{ g/mol}}{0,792 \text{ g/mL}}$   
 $= 8,61 \text{ mL}$
- Massa Katalis =  $\frac{5}{100} \times \text{massa asam oleat}$   
 $= \frac{5}{100} \times 2$   
 $= 0,1 \text{ gram}$

### B.2 Standarisasi NaOH

Volume NaOH yang dibutuhkan rata-rata 5,1 mL

$$V_{NaOH} \times N_{NaOH} = V_{H_2C_2O_4} \times N_{H_2C_2O_4}$$

$$5,1 \text{ mL} \times N_{NaOH} = 5 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}$$

$$N_{NaOH} = 0,098 \text{ N}$$

### B.3 Perhitungan Konversi FFA

$$\% \text{ FFA awal} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 282}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA awal} = \frac{0,098 \times 17,7 \times 28,2}{0,5002} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA awal} = 97,8\%$$

a. UiO-66

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 282}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{0,098 \times 15,4 \times 282}{0,5078 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = 83,81\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{97,8 - 83,81}{97,8} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = 14,30\%$$

b. Al-MCM-41/UiO-66 (1)

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 282}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{0,098 \times 15,1 \times 282}{0,5129 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = 81,36\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{97,8 - 81,36}{97,8} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = 16,80\%$$

c. Al-MCM-41/UiO-66 (2)

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 282}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{0,098 \times 12,5 \times 282}{0,5120 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = 67,47\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{97,8 - 67,47}{97,8} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = 31,01\%$$

d. Al-MCM-41/UiO-66 (3)

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 282}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{0,098 \times 15,7 \times 282}{0,5039 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = 86,10\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{97,8 - 86,10}{97,8} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = 11,95\%$$

e. Al-MCM-41/Uio-66 (4)

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 282}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = \frac{0,098 \times 15,9 \times 282}{0,5012 \times 1000} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA akhir} = 87,67\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{FFA awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = \frac{97,8 - 87,67}{97,8} \times 100\%$$

$$\% \text{ konversi FFA} = 10,35\%$$

#### B.4 Perhitungan Yield

a. UiO-66

massa metil oleat = *kadar metil oleat x massa hasil reaksi*

$$\text{massa metil oleat} = \frac{159214 \text{ ppm}}{82998 \text{ ppm}} \cdot 0,9861$$

$$\text{massa metil oleat} = 0,1764 \text{ gram}$$

$$\text{Yield metil ester} = \frac{\text{m metil oleat}}{\text{m asam oleat awal}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil ester} = \frac{0,1489 \text{ g}}{2 \text{ g}} \times 100\% = 8,82\%$$

b. Al-MCM-41/Uio-66 (2)

massa metil oleat = *kadar metil oleat x massa hasil reaksi*

$$\text{massa metil oleat} = \frac{2.72184 \text{ ppm}}{72886 \text{ ppm}} \times 1,4828$$

$$\text{massa metil oleat} = 0,5765 \text{ gram}$$

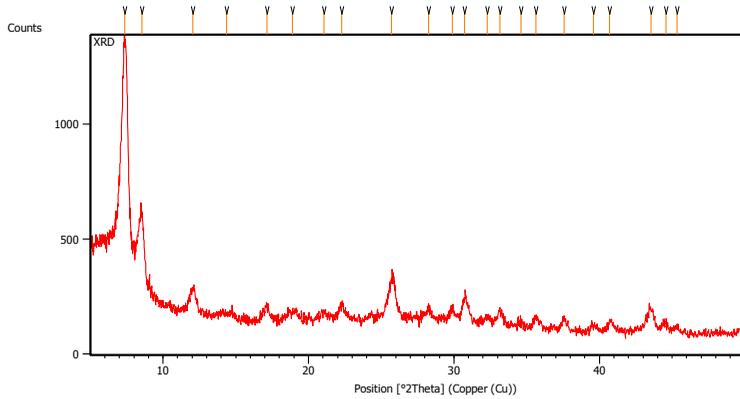
$$\text{Yield metil ester} = \frac{\text{m metil oleat}}{\text{m asam oleat awal}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil ester} = \frac{0,5765 \text{ g}}{2 \text{ g}} \times 100\% = 28,83\%$$

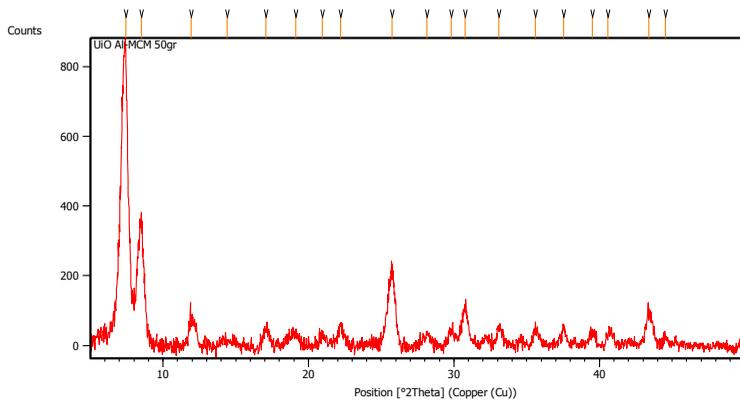
## C. HASIL KARAKTERISASI

### C1. X-Ray Diffraction

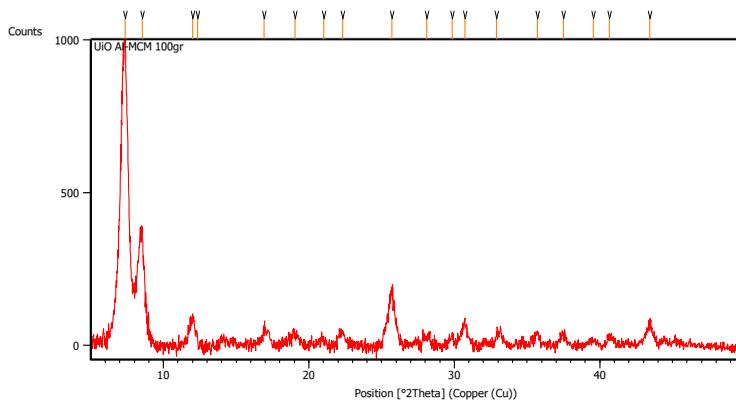
#### a. UiO-66



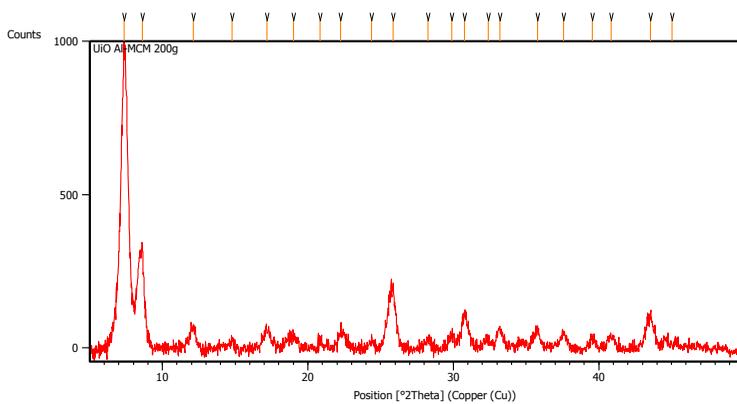
#### b. Al-MCM-41/UiO-66 (1)



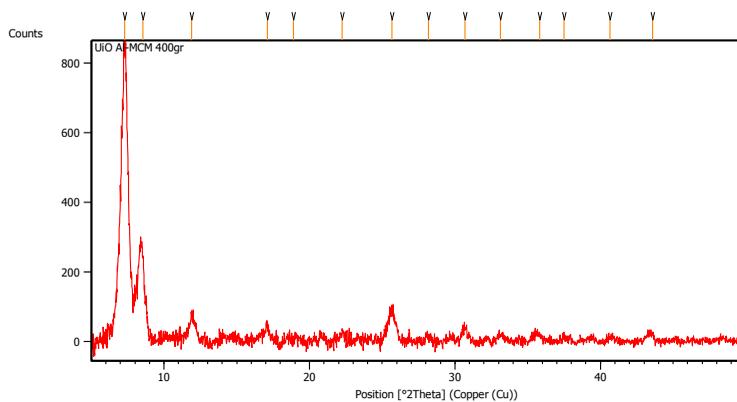
## c. Al-MCM-41/UiO-66 (2)



## d. Al-MCM-41/UiO-66 (200)

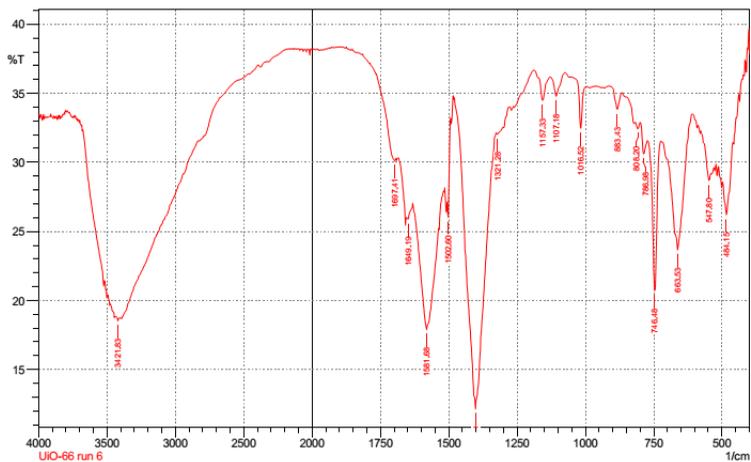


## e. Al-MCM-41/UiO-66 (4)



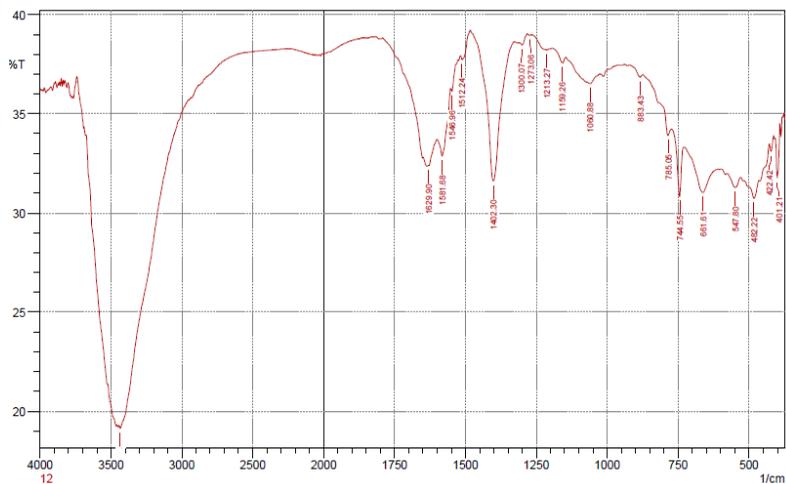
## C.2 Spektrofotometer FTIR

## a. UiO-66



Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
484.15	26.204	3.441	497.65	461	20.203	1.073
547.8	28.694	1.13	578.66	540.09	19.963	0.185
663.53	23.662	7.912	700.18	609.53	50.035	5.023
746.48	20.722	10.819	771.55	725.26	26.211	3.013
786.98	30.615	1.66	798.56	773.48	12.621	0.27
808.2	32.438	0.465	817.85	800.49	8.438	0.057
883.43	33.831	1.402	912.36	866.07	21.223	0.284
1016.52	32.463	3.259	1051.24	999.16	23.656	0.447
1107.16	34.787	1.52	1128.39	1074.39	24.143	0.4
1157.33	34.484	1.661	1170.83	1128.39	19.082	0.334
1321.28	32.06	0.177	1327.07	1301.99	12.326	0.035
1402.3	12.163	21.28	1483.31	1327.07	100.89	26.579
1502.6	26.042	3.097	1506.46	1494.88	6.247	0.276
1581.68	17.905	9.349	1629.9	1519.96	71.577	9.635
1649.19	25.902	0.304	1653.05	1631.83	12.263	0.054
1697.41	30.111	0.52	1764.93	1693.56	34.365	0.211
3421.83	18.542	0.264	3437.26	3406.4	22.449	0.052

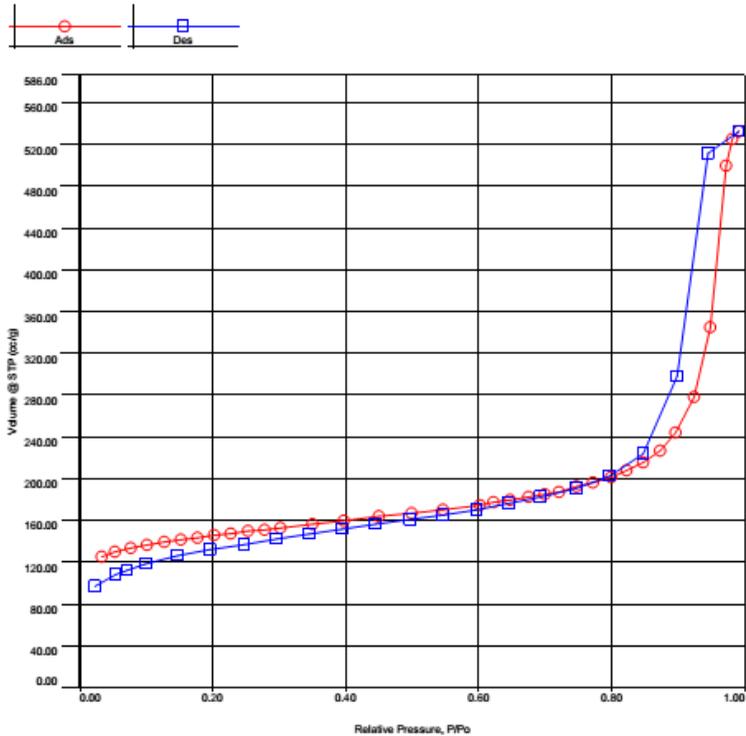
## b. Al-MCM-41/UiO-66 (2)



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	401.21	31.758	2.29	406.99	391.56	7.486	0.284
2	422.42	33.094	0.558	428.21	412.78	7.349	0.06
3	482.22	30.736	0.758	501.51	466.79	17.606	0.181
4	547.8	31.283	0.59	576.74	530.44	23.171	0.199
5	661.61	31.031	1.673	727.19	609.53	58.165	1.145
6	744.55	30.829	2.835	773.48	727.19	22.381	0.558
7	785.05	33.92	0.621	875.71	773.48	45.724	-0.158
8	883.43	36.861	0.203	920.08	875.71	19.072	0.03
9	1060.88	36.532	0.723	1145.75	1024.24	52.473	0.599
10	1159.26	37.568	0.406	1193.98	1145.75	20.294	0.071
11	1213.27	38.233	0.257	1255.35	1193.98	29.597	0.129
12	1273.06	38.962	0.046	1280.78	1255.35	6.313	0.004
13	1300.07	38.485	0.22	1307.78	1280.78	11.129	0.026
14	1402.3	31.611	7.297	1483.31	1329	68.011	4.773
15	1512.24	37.737	0.409	1518.03	1483.31	14.465	0.098
16	1546.96	36.133	0.519	1552.75	1533.46	8.401	0.047
17	1581.68	32.869	1.871	1600.97	1552.75	22.641	0.64
18	1629.9	32.384	0.09	1631.83	1600.97	14.843	0.001
19	3435.34	19.13	0.354	3441.12	2953.12	271.322	0.531

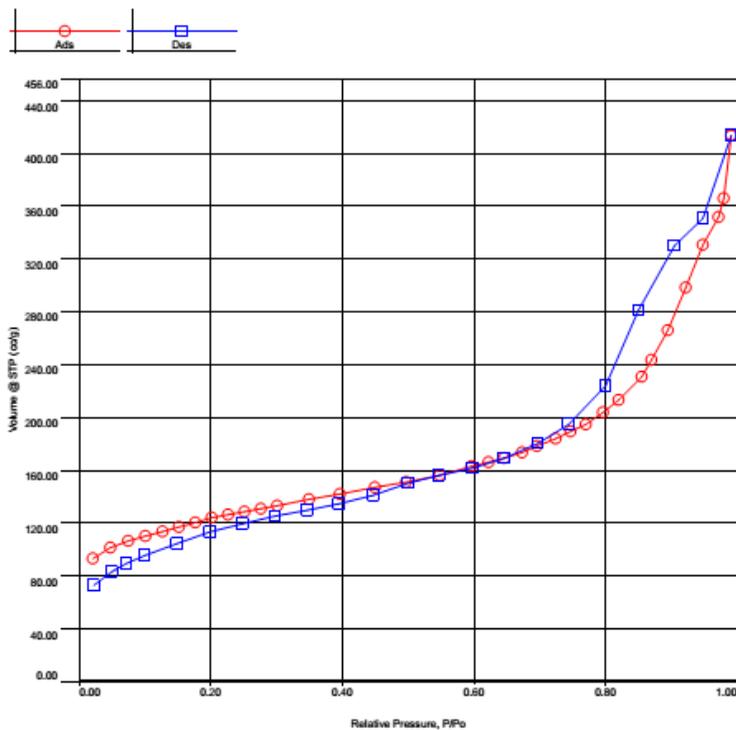
C.3 Adsorpsi Desorpsi N<sub>2</sub>a. Kurva isoterm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> UiO-66

Analysis		Date: 2016/12/27		Report	
Operator: novasin	Sample ID: Adsi Gusawan	Filename:	Operator: novasin	Date: 12/30/2016	
Sample Desc: UIO 66	Sample weight: 0.0123 g	Comment:	C:\QC\data\Physisorb\127122016 UIO 66.gps		
Outgas Time: 3.0 hrs	Sample Volume: 0.02501 cc	Outgas Temp: 280.0 C			
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run: 2016/12/27 15:50:25	Instrument: Nova Station A			
Analysis Time: 268.6 min	Cell ID: 91				

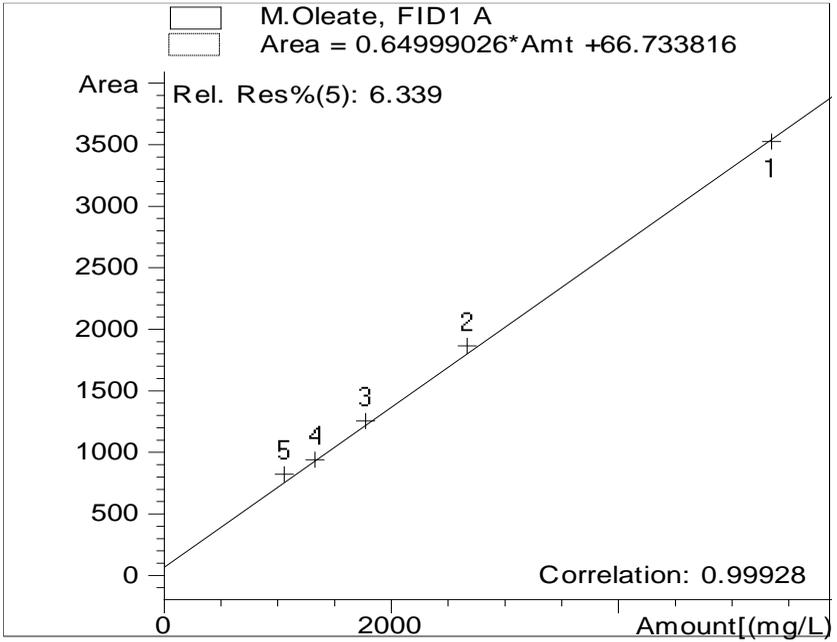
Isotherm \* Linear

b. Kurva isotherm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> Al-MCM-41/UiO-66 (2)

<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: znoevain	Date: 2016/12/29	Operator: znoevain	Date: 12/29/2016
Sample ID: Aldi Gunswan	Filename:	C:\QC\data\Physisorb\29122016 UIO 66 AlMCM41.qps	
Sample Desc: UIO 66 Al MCM 41	Comment:		
Sample weight: 0.013 g	Sample Volume: 0.02695 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 280.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 263.2 min	End of run: 2016/12/29 15:27:51	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 91			

isotherm \* Linear

## C.4 Kurva Standar Metil Oleat



Sampel	Ret Time [min]	Area	Amt/Area	Amount
UiO	17.721	1.03554e5	0.89960	1.59214e5
UiO/meso (100)	18.058	1.76984e5	1.53790	2.72184e5

## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Aldi Gunawan, dilahirkan di Sukoharjo, 11 Juni 1995 yang merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis merupakan lulusan dari SMAN 1 Sukoharjo. Penulis diterima di Departemen Kimia FMIPA ITS melalui jalur SBMPTN dengan NRP 1413100057. Selama kuliah, penulis aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu BEM FMIPA ITS sebagai staff dan kepala departemen Riset dan Aplikasi Sains serta Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai staff departemen *Internal Affairs*. Penulis juga aktif sebagai *volunteer* dalam beberapa kegiatan BEM ITS terutama di bidang sosial. Penulis pernah menjadi peserta PKM-PE terdani DIKTI pada tahun 2016 dan 2017 serta menjadi delegasi Magang Ormawa ITS-ASEAN Universities 2015. Penulis mengambil bidang minat katalis sebagai penelitian Tugas Akhir di bawah bimbingan Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi. Penulis pernah melakukan kerja praktik di PT. Garam (Persero). Kritik dan saran dapat disampaikan kepada penulis melalui e-mail [aldi.gunawan75@gmail.com](mailto:aldi.gunawan75@gmail.com).