



SKRIPSI

SINTESIS ZIF-8 DENGAN PENAMBAHAN Al_2O_3 SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI PFAD (*PALM FATTY ACID DISTILLATE*)

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

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



SCRIPT

**SYNTHESIS OF ZIF-8 WITH ADDITION OF Al_2O_3 AND
THEIR ACTIVITY AS CATALYSTS ESTERIFICATION
PFAD (*PALM FATTY ACID DISTILLATE*)**

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL
SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016



SKRIPSI

SINTESIS ZIF-8 DENGAN PENAMBAHAN Al_2O_3 SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI PFAD (*PALM FATTY ACID DISTILLATE*)

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

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



SCRIPT

**SYNTHESIS OF ZIF-8 WITH ADDITION OF Al_2O_3 AND
THEIR ACTIVITY AS CATALYSTS ESTERIFICATION
PFAD (*PALM FATTY ACID DISTILLATE*)**

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL
SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

**SINTESIS ZIF-8 DENGAN PENAMBAHAN Al_2O_3
SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA
REAKSI ESTERIFIKASI PFAD (*PALM FATTY ACID
DISTILLATE*)**

SKRIPSI

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

Disusun Oleh :

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Surabaya, 27 Januari 2016

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU
PENGETAHUAN ALAM
SURABAYA
2016**

LEMBAR PENGESAHAN

**SINTESIS ZIF-8 DENGAN PENAMBAHAN Al_2O_3 SERTA
AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI
PFAD (*PALM FATTY ACID DISTILLATE*)**

SKRIPSI

Oleh :

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Surabaya, 27 Januari 2016

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
NIP 19600622 198603 2 002

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia,



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.,
NIP 19710616 199703 1 002

LEMBAR PENGESAHAN

**SINTESIS ZIF-8 DENGAN PENAMBAHAN Al_2O_3 SERTA
AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI
PFAD (PALM FATTY ACID DISTILLATE)**

SKRIPSI

Oleh :

NOVICHA IMANINSA
NRP. 1412 100 033

Surabaya, 27 Januari 2016

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
NIP 19600622 198603 2 002

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia,



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.,
NIP 19710616 199703 1 002

**SINTESIS ZIF-8 DENGAN PENAMBAHAN Al_2O_3
SERTA AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA
REAKSI ESTERIFIKASI PFAD (*PALM FATTY ACID
DISTILLATE*)**

Nama Mahasiswa : Novicha Imaninsa
NRP : 1412 100 033
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstrak

ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*) dan Al-ZIF-8 dengan variasi Al_2O_3 (0,6 mmol; 1,2 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol) telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal dalam pelarut metanol pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik yang sama dengan ZIF-8 yaitu pada $2\theta = 7,34^\circ$; $10,40^\circ$; $12,76^\circ$; $16,49^\circ$ dan $18,08^\circ$. Al-ZIF-8 memiliki bentuk morfologi kotak dan terdapat penurunan jumlah Zn seiring dengan bertambahnya jumlah Al sesuai dengan hasil SEM-EDX. Pada karakterisasi FTIR, muncul puncak serapan pada 420 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan antara seng dan nitrogen. Stabilitas termal ZIF-8, Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-4,8 masing-masing adalah $392\text{ }^\circ\text{C}$, $519\text{ }^\circ\text{C}$ and $416\text{ }^\circ\text{C}$. Padatan hasil sintesis digunakan pada reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distilled*) menggunakan katalis Al-ZIF-4,8 dapat menurunkan kadar FFA 80,27 %. Hasil uji kromatografi gas menunjukkan bahwa dengan menggunakan katalis Al-ZIF-4,8 memiliki *yield* lebih besar (62%) dibandingkan dengan menggunakan katalis ZIF-8 (3,98%).

Kata kunci : *Metal Organic Framework*, ZIF-8, Al_2O_3 , Sintesis Solvotermal, Aktivitas Katalis

**SYNTESIS OF ZIF-8 WITH ADDITION OF Al₂O₃ AND
THEIR ACTIVITY AS CATALYSTS ESTERIFICATION
PFAD (*PALM FATTY ACID DISTILLATE*)**

Name : Novicha Imaninsa
NRP : 1412 100 033
Department : Chemistry ITS
Advisor Lecturer : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstract

ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) and Al-ZIF-8 with variation of mol Al₂O₃ (0,6 mmol; 1,2 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol) have been successfully synthesized by solvothermal method at temperature 70 °C for 24 h. Diffractogram of materials had same characteristic peak with ZIF-8 exhibited at $2\theta = 7,34^\circ$; $10,40^\circ$; $12,76^\circ$; $16,49^\circ$ and $18,08^\circ$. Al-ZIF-8 had cubic structure and amount of Zn decrease along with Al increasement, based on SEM-EDX analysis. The FTIR spectra has a peak at 420 cm^{-1} , which indicated the presence of zinc and nitrogen bonding. Stability thermal of ZIF-8, Al-ZIF-1,2 and Al-ZIF-4,8, is 392°C , 519°C and 416°C , respectively. Materials used to esterification reaction of *Palm Fatty Acid Distilled* (PFAD) that showed significant activities, *Free Fatty Acid* (FFA) conversion which increased to 80.27% by using Al-ZIF-4,8 as the catalyst. Gas Chromatography Characterization of methyl ester that used Al-ZIF-4,8 catalyst showed better yield (62%) than methyl ester that used ZIF-8 catalyst (3,98%).

Kata kunci : *Metal Organic Framework, ZIF-8, Al₂O₃, Solvothermal Synthesis, Catalitic Activity*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena atas rahmat dan hidayahNya sehingga tugas akhir yang berjudul “**Sintesis ZIF-8 Dengan Penambahan Al_2O_3 Serta Aktivasnya Sebagai Katalis Pada Reaksi Esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*)**” dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan, dan dorongan dari semua pihak, untuk ini penulis sangat berterima kasih kepada :

1. Dra. Ratna Edianti, MS, Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan selama proses penyelesaian naskah ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan di jurusan Kimia sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
3. Ibu Nurul Widiastuti, Ph.D, selaku dosen wali atas semua arahan yang diberikan.
4. Dosen beserta karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah membantu.
5. Bapak, Ibu dan adik-adik yang memberikan motivasi dan doa yang tiada henti.
6. M. Fikri Anshari, S.T. yang selalu memberikan motivasi, dukungan dan doa untuk penulis.
7. Keluarga dan semua pihak yang selalu memberikan semangat, doa serta dukungannya selama penyusunan tugas akhir ini.
8. Tim penelitian *Metal Organic Framework* yang telah membantu penulis.
9. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA angkatan 2012 serta teman-teman kimia umumnya yang telah memberikan semangat untuk mengerjakan tugas akhir ini.
10. Generasi Hublu HIMKA ITS periode 2013-2014 dan 2014-2015 yang selalu meberikan semangat tiada henti.

11. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

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

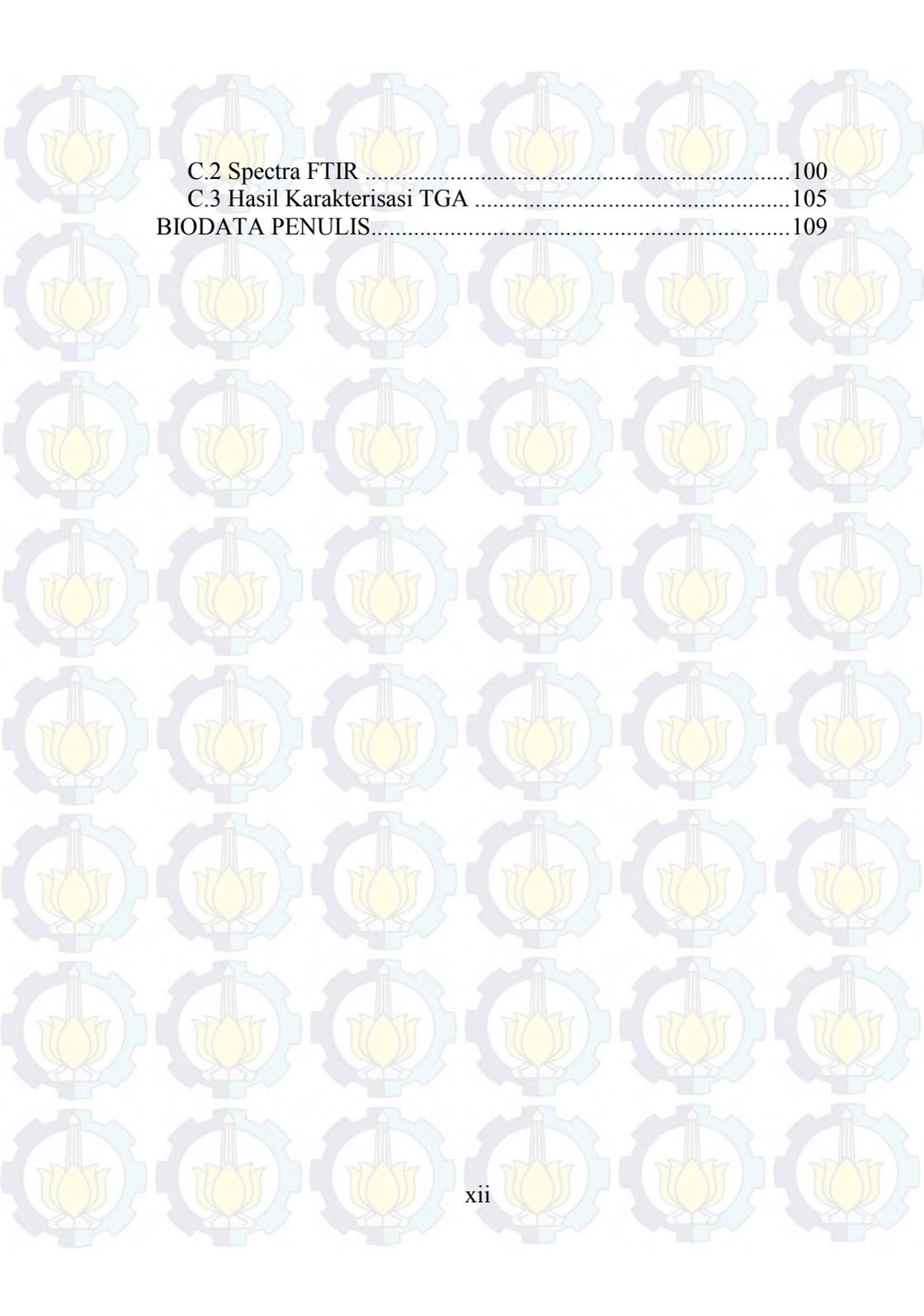
Surabaya, 27 Januari 2016

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
ABSTRAK.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan.....	4
1.5 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Material Berpori.....	5
2.2 <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOF).....	5
2.3 <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> (ZIF).....	8
2.4 <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks-8</i> (ZIF-8).....	11
2.5 Sintesis ZIF-8.....	13
2.6 Aluminium Oksida (Al_2O_3).....	15
2.7 Reaksi Esterifikasi.....	17
2.8 <i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD).....	19
2.9 Metode Karakterisasi.....	20
2.9.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	20
2.9.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	24
2.9.3 <i>Scanning Microscopy Electron</i> (SEM).....	25
2.9.4 Energy Dispersive X-Ray (EDX).....	27
2.9.5 Thermal Gravimetry Analysis (TGA).....	28
2.9.6 Kromatografi Gas.....	29
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	31
3.1 Alat dan Bahan.....	31
3.1.1 Alat.....	31
3.1.2 Bahan.....	31
3.2 Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> (ZIF-8).....	31

3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8.....	32
3.3.1 Difraksi Sinar X (XRD).....	32
3.3.2 Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR).....	33
3.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM).....	33
3.3.4 Thermogravimetry Analyzer (TGA).....	33
3.4 Uji Aktivitas Katalitik ZIF-8 pada Reaksi Esterifikasi	33
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1 Sintesis ZIF-8.....	35
4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis	41
4.2.1 Hasil Karakterisasi Dengan Difraksi Sinar-X (XRD).....	41
4.2.2 Hasil Karakterisasi Dengan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR).....	49
4.2.3 Hasil Karakterisasi Dengan Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX).....	53
4.2.4 Hasil Karakterisasi Dengan Thermogravimetry Analyzer (TGA).....	62
4.3 Uji Aktivitas Katalitik ZIF-8 Terhadap Reaksi Esterifikasi.....	67
4.3.1 Pengurangan nilai FFA pada PFAD.....	67
4.3.2 Uji Kromatografi Gas Pada Hasil Esterifikasi PFAD.....	70
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	75
5.1 Kesimpulan	75
5.2 Saran.....	75
DAFTAR PUSTAKA.....	77
LAMPIRAN A. SKEMA KERJA.....	87
LAMPIRAN B. PERHITUNGAN	89
B.1 Standarisasi NaOH	89
B.2 Perhitungan massa PFAD, massa katalis dan volume methanol.....	89
B.3 Perhitungan FFA awal.....	90
B.4 Perhitungan FFA Akhir	90
B.5 Perhitungan Yield Metil Ester	92
LAMPIRAN C. DATA BASE KARAKTERISASI	95
C.1 Hasil Karakterisasi XRD	95



C.2 Spectra FTIR	100
C.3 Hasil Karakterisasi TGA	105
BIODATA PENULIS.....	109

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur dari beberapa macam MOF	6
Gambar 2.2 Struktur kristal ZIF dan zeolit	8
Gambar 2.3 Struktur tunggal kristal ZIF	9
Gambar 2.4 Struktur kristal ZIF-8	11
Gambar 2.5 Rumus struktur ZIF-8	12
Gambar 2.6 Struktur tunggal kristal ZIF-8	12
Gambar 2.7 Morfologi pori dan volume yang dapat diperoleh	14
Gambar 2.8 Sisi asam basa Al_2O_3	16
Gambar 2.9 Esterifikasi asam lemak bebas dengan alkohol	18
Gambar 2.10 Skema kerja difraksi sinar-X	21
Gambar 2.11 Difraktogram <i>Zeolitic Imidazolate Framework-8</i>	22
Gambar 2.12 Difraktogram XRD dengan metode solvotermal	23
Gambar 2.13 Spektra ZIF-8 dan 2-metilimidazol	25

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi, struktur, dan parameter dari kristal ZIF	10
Tabel 2.2	Karakteristik ZIF-8 yang dianalisa menggunakan X-ray single kristal	13
Tabel 2.3	Komposisi asam lemak jenuh dan tak jenuh dalam PFAD.....	20
Tabel 2.4	Kromatogram esterifikasi PFAD.....	30
Tabel 3.1	Notasi material hasil sintesis	32
Tabel 4.2	Data karakterisasi padatan hasil sintesis.....	41
Tabel 4.2	Perbandingan puncak ZIF-8 hasil penelitian ini dengan ZIF-8 referensi.....	43
Tabel 4.3	Intensitas dan puncak ZIF-8 dengan penambahan Al ₂ O ₃ pada pola difraksi sinar-X	47
Tabel 4.4	Derajat kristalinitas ZIF-8 hasil sintesis	48
Tabel 4.5	Pita serapan pada variasi ZIF-8 dengan penambahan Al ₂ O ₃	52
Tabel 4.6	Perbandingan ukuran partikel akibat penambahan Al ₂ O ₃ pada ZIF-8	59
Tabel 4.7	Perbandingan persentase berat (% berat) unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis.....	61
Tabel 4.8	Persentase pengurangan berat (% berat) pada padatan hasil sintesis.....	66
Tabel 4.9	Tabel perbandingan persentase pengurangan berat pada material hasil sintesis	66
Tabel 4.10	Aktivitas dan Persen Konversi dari Katalis pada Reaksi Esterifikasi.....	70
Tabel 4.11	Data tR masing-masing komponen senyawa-senyawa standar pada reaksi dengan katalis ZIF-8	72
Tabel 4.12	Data tR masing-masing komponen senyawa-senyawa standar pada reaksi dengan katalis Al-ZIF-4,8.....	72

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. SKEMA KERJA.....	87
LAMPIRAN B. PERHITUNGAN	89
B.1 Standarisasi NaOH.....	89
B.2 Perhitungan massa PFAD, massa katalis dan volume methanol.....	89
B.3 Perhitungan FFA awal.....	90
B.4 Perhitungan FFA Akhir.....	90
B.5 Perhitungan Yield Metil Ester.....	92
LAMPIRAN C. DATA BASE KARAKTERISASI.....	95
C.1 Hasil Karakterisasi XRD.....	95
C.2 Spectra FTIR.....	100
C.3 Hasil Karakterisasi TGA.....	105

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metal Organik Framework (MOF) merupakan salah satu jenis material kristalin berpori yang terus mendapatkan perhatian dari kalangan akademik maupun industri. Struktur *framework* 3-D pada MOF terbentuk oleh adanya ikatan koordinasi antara kation logam dengan ligan organik seperti karboksilat dan amina (Hirscher dkk., 2010). MOF banyak diaplikasikan sebagai katalis, adsorben dan penyimpan gas (Cavka dkk., 2008; Xiao dkk., 2005).

Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs) adalah subkelas dari MOF dengan tipe topologi zeolit. ZIF-8 memiliki stabilitas kimia dan termal yang baik (Phan dkk., 2009). ZIF-8 telah menarik perhatian karena memiliki kelebihan dapat menggabungkan sifat-sifat dari zeolit klasik, dimana Si atau Al tetrahedral yang terdapat pada struktur zeolit digantikan dengan logam transisi seperti Zn(II) atau Co(II), sedangkan oksigen yang menjembatani Si dan Al tersebut digantikan dengan ligan turunan imidazolat (Karagiari dkk., 2012; Tan dkk., 2010; Phan dkk., 2009). Pada kristal ZIF, jembatan ligan imidazol memiliki sudut 145° dengan pusat M-IM-M. Hal ini memiliki kemiripan dengan sudut dari Si-O-Si yang ditemukan dalam sebagian besar zeolit aluminosilikat (Park dkk., 2006).

ZIF-8 merupakan salah satu jenis ZIF yang paling banyak dipelajari. Pada awalnya ZIF-8 disintesis oleh Park dkk. (2006) dalam pelarut dimetilformamida (DMF) dan menghasilkan ZIF-8 mikrokristal. Jenis MOF ini memiliki topologi SOD (tipe sodalit), dengan ukuran pori sebesar $11,6 \text{ \AA}$ (Huang dkk., 2006). Adanya sisi asam Lewis pada *framework* (Zn^{2+}) dan sisi basa pada nitrogen pada ligan imidazol menjadikan ZIF-8 sangat berpotensi dalam aplikasinya sebagai katalis (Phan dkk., 2009; Cravillon dkk., 2009). ZIF-8 banyak digunakan sebagai katalis heterogen yaitu pada reaksi Knoevenagel (Uyen dkk., 2011), hidrolisis

amonia boran (NH_3BH_3) (Li dkk., 2012), sintesis stiren karbonat dengan prekursor CO_2 dan stiren oksida (Zhu dkk., 2013), reaksi dehidrogenasi dimetilamin boran (Kalidindi dkk., 2011) dan katalis pada reaksi asilasi Friedel-Craft (Nguyen dkk., 2012).

Modifikasi ZIF-8 telah banyak dilakukan, seperti penelitian dari Li dkk. (2012) yang melakukan penambahan nanopartikel nikel pada ZIF-8 untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi hidrolisis ammonia boran. Zahmakiran dkk. (2012) melakukan penambahan nanopartikel iridium pada ZIF-8 untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi hidrogenasi sikloheksana. Singh dkk. (2013) melakukan impregnasi ZIF-8 untuk meningkatkan aktivitas katalitik pada reaksi hidrazin monohidrat menjadi hidrogen. ZIF-8 diimpregnasi dengan cara merendamnya dalam larutan bimetal.

Alumina adalah material oksida yang telah banyak diaplikasikan dalam pembuatan lapisan film, membran dan katalis. Alumina memiliki karakteristik kekerasan dan kestabilan termal yang tinggi serta bersifat amfoter (Wibowo dkk., 2007). Beberapa penelitian sebelumnya telah meneliti MOF dengan penambahan Al_2O_3 sebagai aplikasi dalam lapisan film dan membran. Hermes dkk. (2007) berhasil melakukan sintesis [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$] (MOF-5), [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$] (HKUST-1) dan [$\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{DABCO})$] (bdc=1,4 benzenedicarboxylate; BTC=1,3,5-benzenetricarboxylate; DABCO = 1,4-diaza- bicyclo [2.2.2] oktan) dengan penambahan Al_2O_3 sebagai aplikasinya dalam pembuatan lapisan film. Penambahan Al_2O_3 pada ZIF-8 juga telah dilakukan oleh Xie dkk. (2012) untuk meningkatkan kemampuan ZIF-8 dalam aplikasinya sebagai membran.

Alumina telah banyak digunakan sebagai katalis maupun pendukung katalis. Zhang dkk. (2015) menggunakan katalis $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ untuk hidrogenasi asam asetat dan Jia dkk. (2000) menggunakan katalis $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ untuk hidrogenasi asetilen. Penelitian mengenai aktivitas katalis MOF untuk reaksi esterifikasi pernah diteliti oleh Hapsari, (2015). Pada penelitian tersebut, UiO-66 ditambahkan dengan Al_2O_3 untuk meningkatkan

aktivitas katalis UiO-66 pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD).

Berdasarkan paparan diatas, dalam penelitian ini disintesis material ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 . Pelarut metanol dipilih sebagai pelarut sintesis ZIF-8 karena harganya yang relatif murah dan dapat menghasilkan ZIF-8 dengan cepat pada suhu rendah (Ordenez dkk., 2010). Reaksi solvotermal dilakukan pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam sesuai dengan yang dilaporkan oleh Venna dkk. (2010) dimana kristalinitas optimum tercapai setelah reaksi berlangsung selama 24 jam dalam pelarut metanol. Peningkatan waktu reaksi yang lebih lama tidak mempengaruhi perubahan struktur kristal ZIF-8 (Venna dkk., 2010). Pada penelitian ini dilakukan sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 0,6 mmol; 1,2 mmol; 2,4 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol. Variasi penambahan Al_2O_3 ini dilakukan untuk mempelajari pengaruh penambahan Al_2O_3 terhadap kristalinitas, morfologi permukaan, stabilitas termal dan aktivitas katalis ZIF-8.

1.2 Rumusan Masalah

Material ZIF-8 banyak digunakan sebagai adsorben, penyimpan gas dan katalis. Beberapa aplikasi ZIF-8 sebagai katalis adalah pada reaksi Knoevenagel (Uyen dkk., 2011), hidrolisis amonia boran (Li dkk., 2012), dehidrogenasi dimetilamin boran (Kalidindi dkk., 2011) dan reaksi asilasi Friedel-Craft (Nguyen, 2012). Namun aktivitas ZIF-8 pada reaksi esterifikasi belum pernah diteliti sebelumnya. Penelitian mengenai aktivitas katalis MOF pada reaksi esterifikasi pernah diteliti oleh Hapsari, (2015). Pada penelitian tersebut, UiO-66 ditambahkan dengan Al_2O_3 untuk meningkatkan aktivitas katalis UiO-66 pada reaksi esterifikasi PFAD. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi PFAD.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 70°C selama 24 jam. Variasi pada penelitian ini dilakukan pada perbandingan seng nitrat : ligan : TEA terhadap Al_2O_3 tetap dan perbandingan seng nitrat : ligan : TEA tetap terhadap penambahan Al_2O_3 0,6 mmol; 1,2 mmol; 2,4 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol. Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, FTIR, SEM, TGA dan dilakukan uji aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi PFAD untuk menurunkan kadar *Free Fatty Acid* (FFA) serta uji GC untuk mengetahui *yield* metil ester yang didapatkan.

1.4 Tujuan

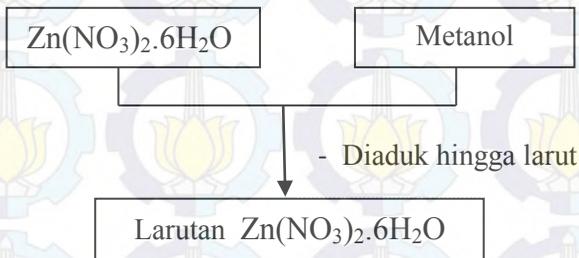
Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan penambahan Al_2O_3 pada sintesis ZIF-8 secara solvotermal dalam pelarut metanol terhadap kristalinitas, morfologi, stabilitas termal padatan yang dihasilkan serta aktivitasnya pada reaksi esterifikasi PFAD.

1.5 Manfaat

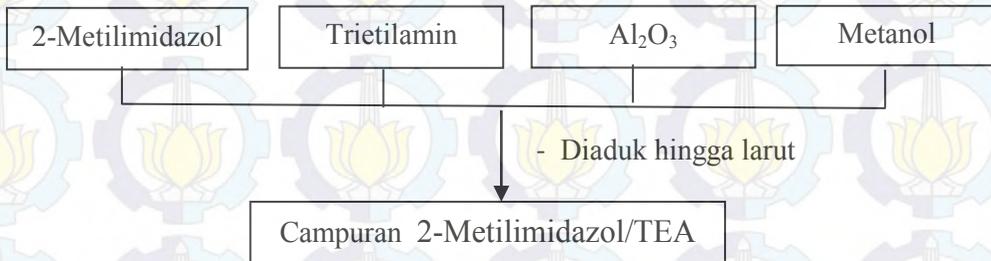
Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah mengenai sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 menggunakan metode solvotermal dalam pelarut metanol pada suhu 70°C selama 24 jam.

LAMPIRAN A. SKEMA KERJA

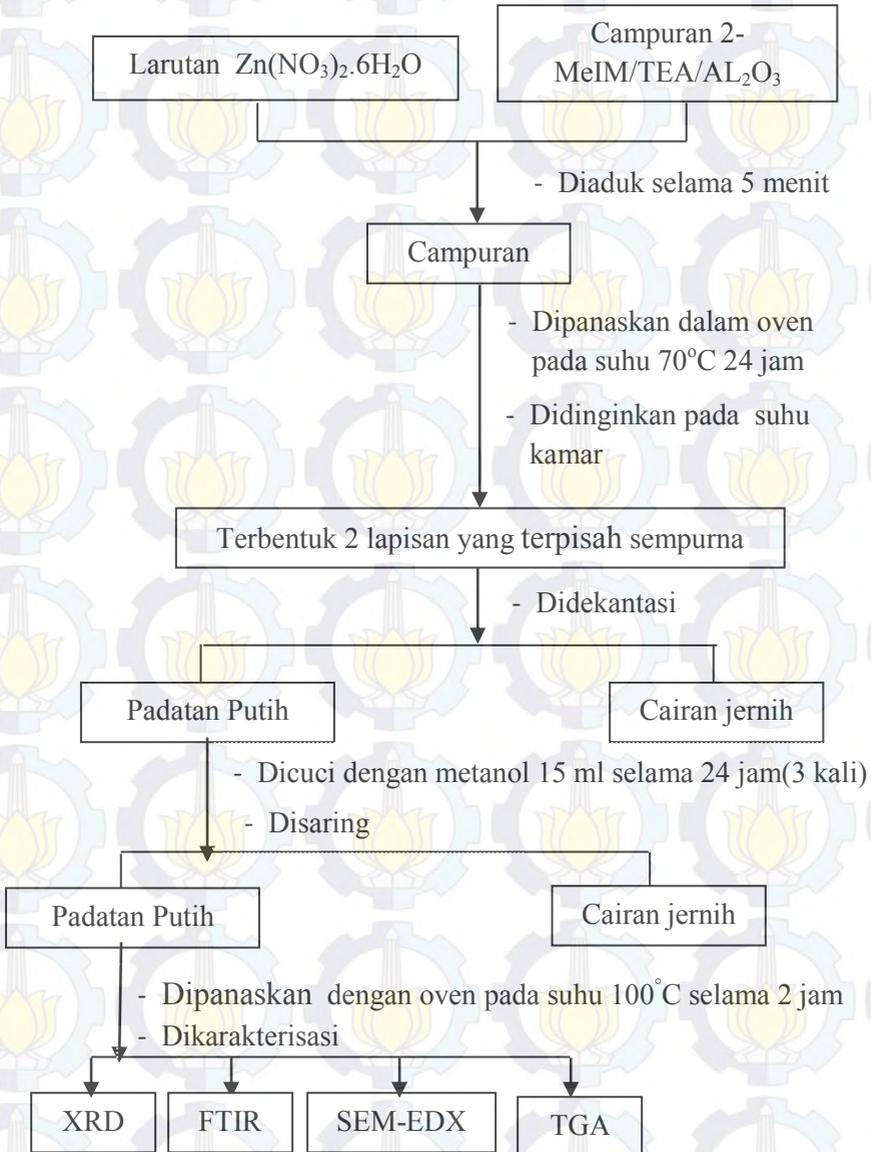
1. Pembuatan Larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



2. Pembuatan campuran 2-Metilimidazol/TEA/ Al_2O_3



3. Sintesis ZIF-8



LAMPIRAN B. PERHITUNGAN

B.1 Standarisasi NaOH

$$V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} = V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Diperoleh hasil titrasi pada :

$$V_1 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 5,2 \text{ mL}$$

$$V_2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 4,9 \text{ mL}$$

$$V \text{ rata-rata H}_4\text{C}_2\text{O}_4 = 5,05 \text{ mL}$$

$$\% \text{ galat} = ((5-5,05)/5) \times 100\% = 1 \%$$

Maka,

$$V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} = V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$5 \text{ mL} \times N_{\text{NaOH}} = 5,05 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}$$

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

B.2 Perhitungan massa PFAD, massa katalis dan volume metanol

a) Massa PFAD = 2 gram

$$\text{mol PFAD} = \frac{2}{256} \times 2 \text{ gram}$$

$$= \frac{2}{256} \times 2 \text{ gram}$$

$$= 0,016 \text{ mol}$$

b) Massa katalis (5%) = $\frac{5}{100} \times 2 \text{ gram} = 0,1 \text{ gram}$

c) Mol metanol = $\frac{30}{1} \times 0,016 \text{ mol}$

$$= \frac{30}{1} \times 0,016 \text{ mol}$$

$$= 0,48 \text{ mol}$$

90

massa metanol

=

$$= 0,48 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol}$$

$$= 15,36 \text{ gram}$$

V metanol

=

$$= 19,4 \text{ mL}$$

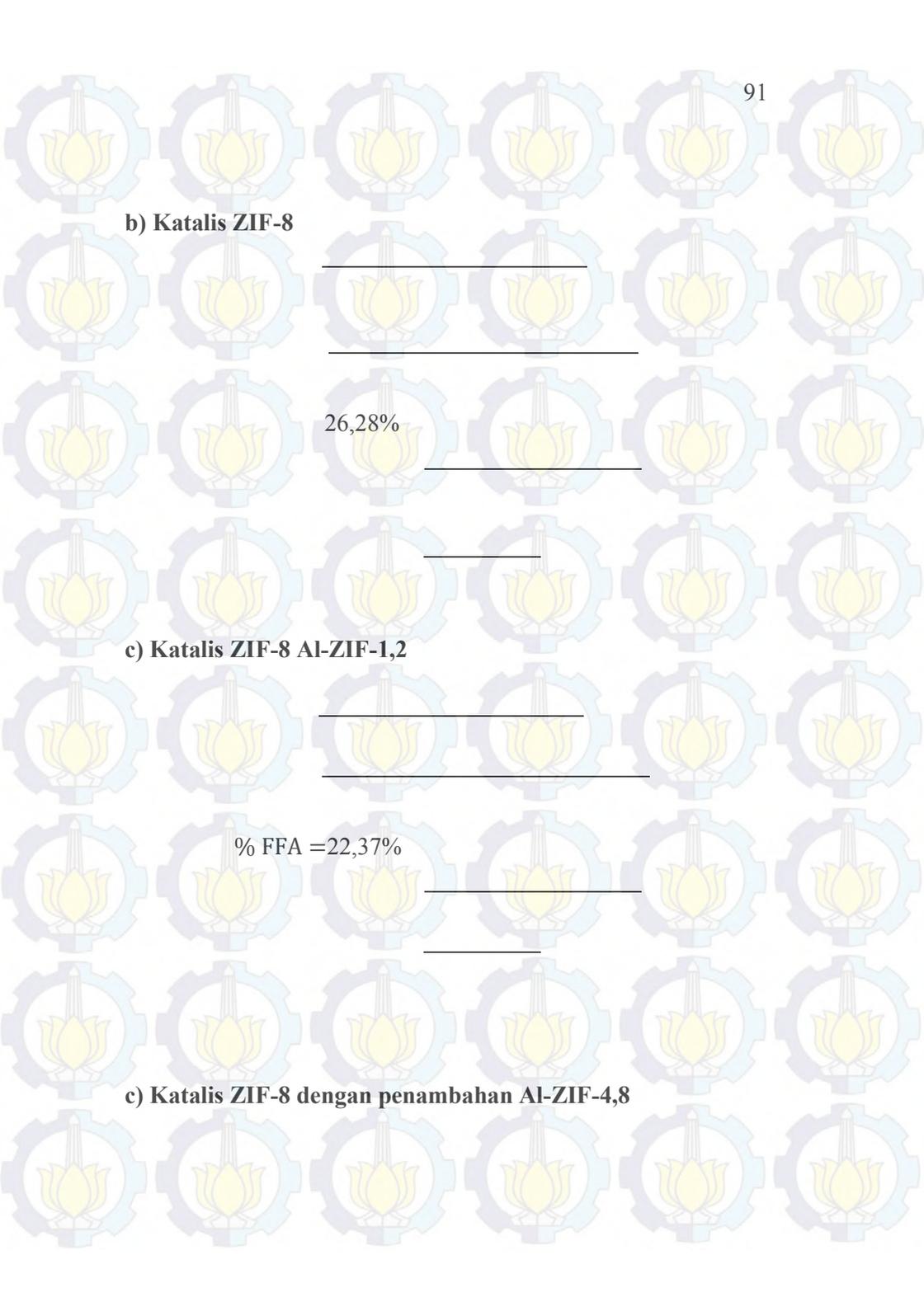
B.3 Perhitungan FFA awal

$$\% \text{ FFA} = 94,8\%$$

B.4 Perhitungan FFA Akhir

a) Tanpa Katalis

$$\% \text{ FFA} = 42,15\%$$



b) Katalis ZIF-8

26,28%

c) Katalis ZIF-8 Al-ZIF-1,2

% FFA = 22,37%

c) Katalis ZIF-8 dengan penambahan Al-ZIF-4,8

% FFA = 18,7%

B.5 Perhitungan Yield Metil Ester

a) Katalis ZIF-8

massa PFAD awal = 2,000 gram

massa biodiesel = 3,8263 gram

b d = 0,88 g/mL

konsentrasi metil ester = $1,83 \times 10^4$ mg/L

$$\rho \frac{b \ d}{b \ d} \frac{b \ d}{b \ d}$$

b d

$$\frac{b \ d}{b \ d}$$

b d

b d

d

d

d

b) Katalis ZIF-8 dengan penambahan Al-ZIF-4,8

massa PFAD awal = 2,007 gram

massa biodiesel = 6,0546 gram

ρ b d = 0,88 g/mL

konsentrasi metil ester = $1,80 \times 10^5$ mg/L

$$\rho \text{ b d} = \frac{\text{b d}}{\text{b d}}$$

b d

$$\frac{\text{b d}}{\text{b d}}$$

b d

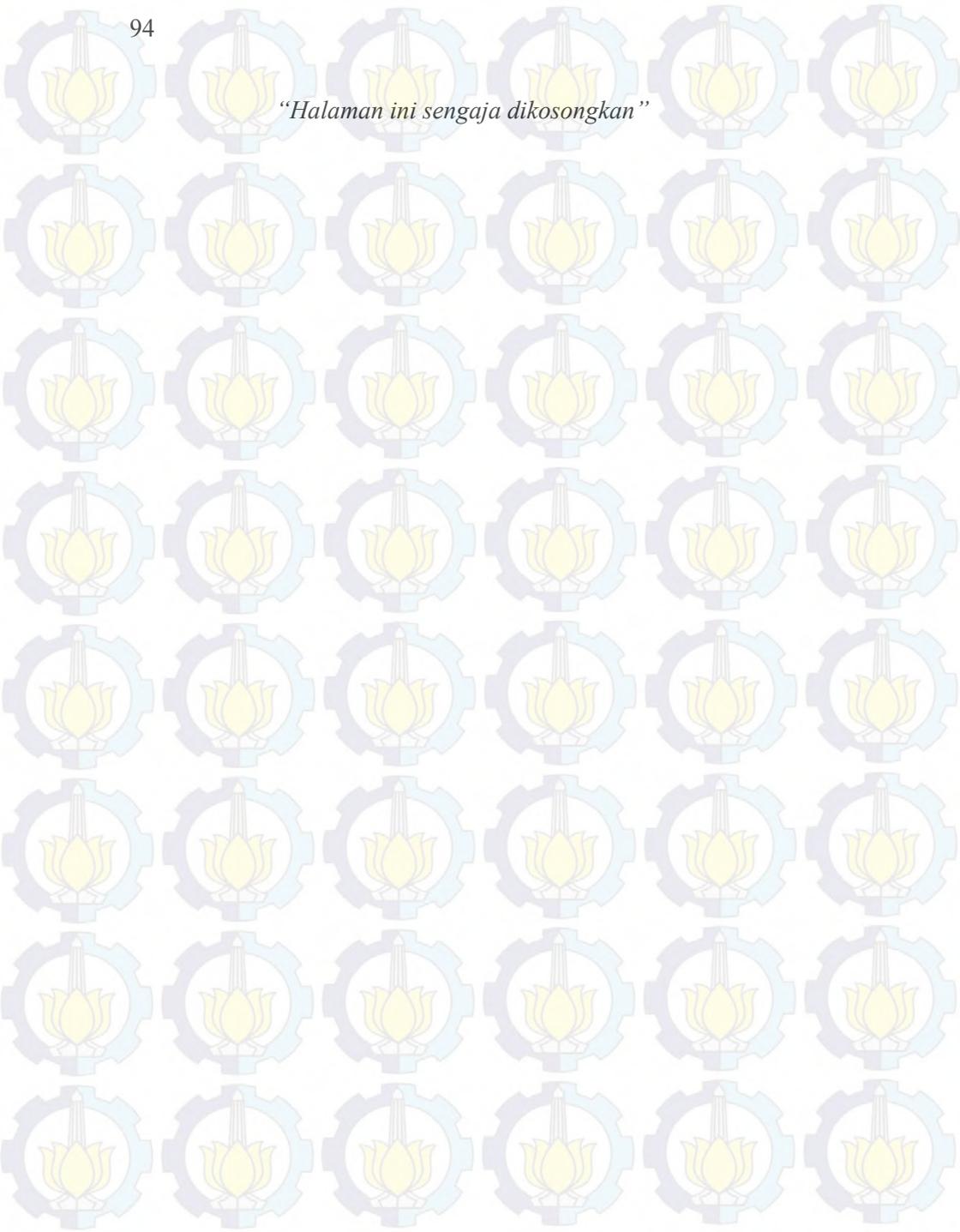
b d

d

d

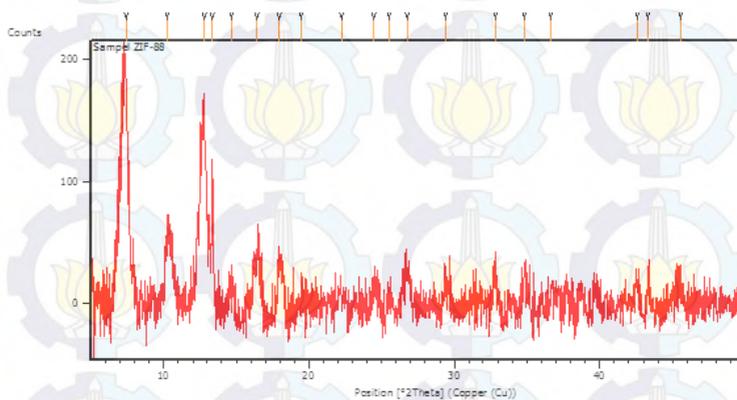
d

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

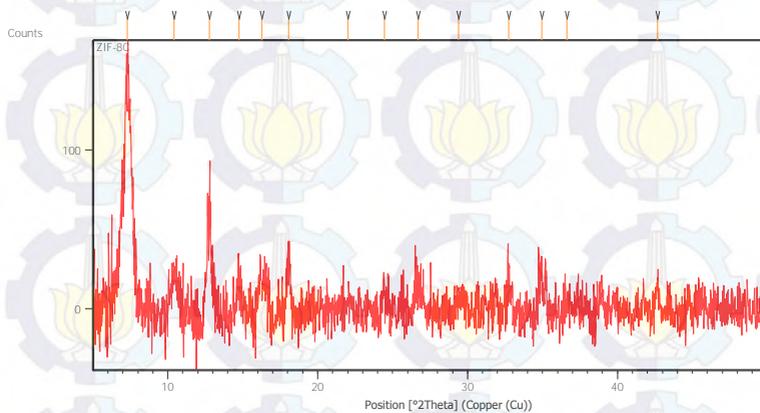


96

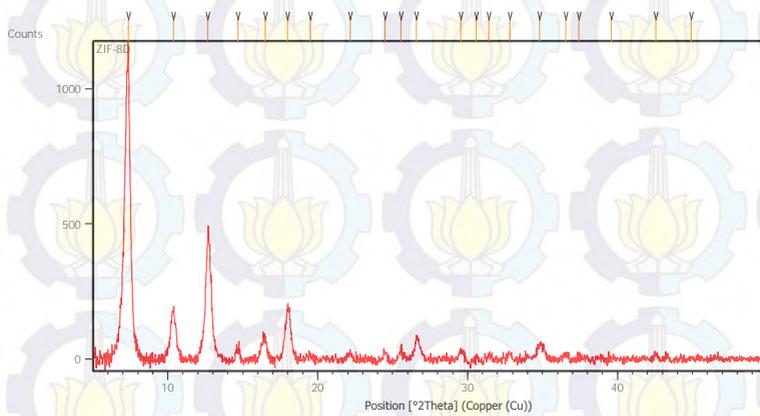
C.1.3 ZIF-188



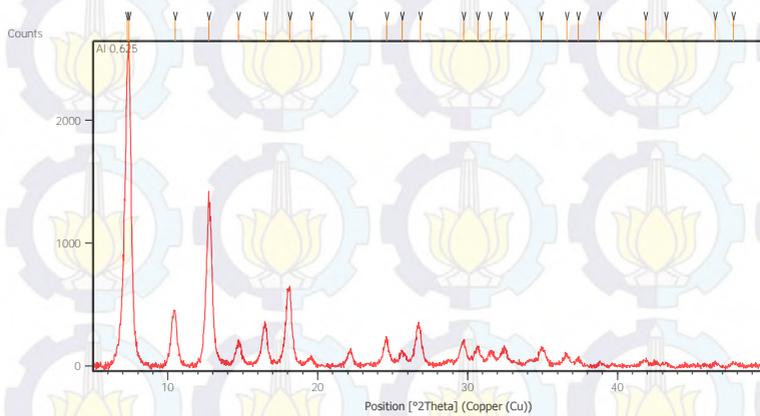
C.1.4 ZIF144



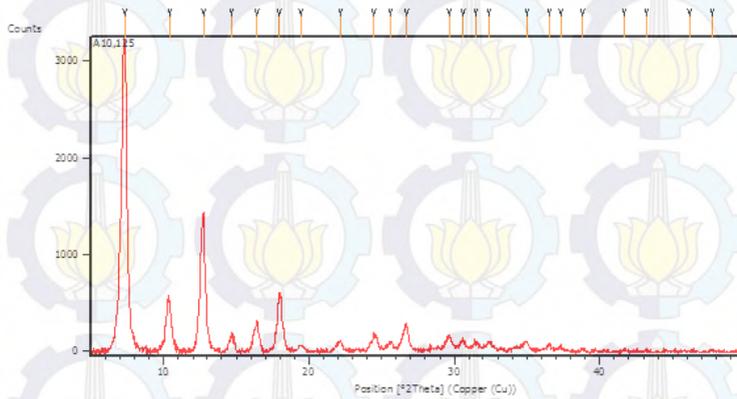
C.1.5 ZIF-8



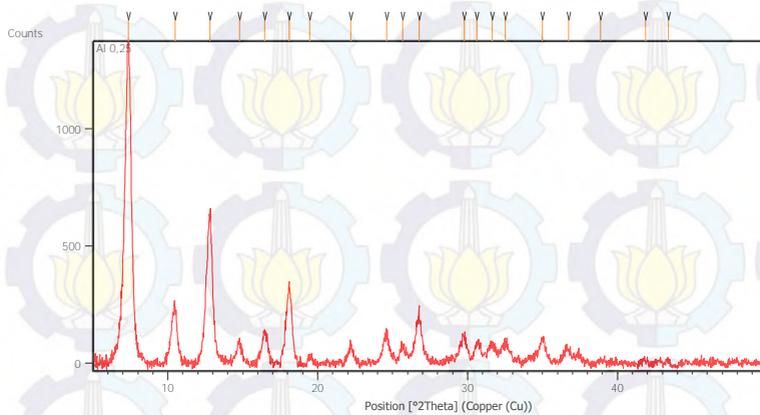
C.1.6 Al-ZIF-0,6



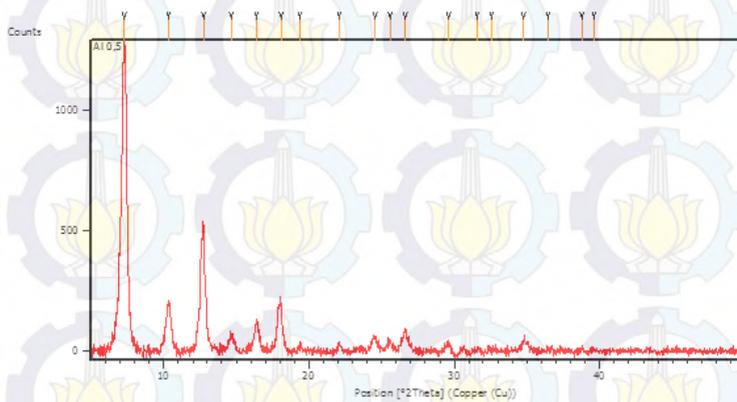
C.1.7 Al-ZIF-1,2



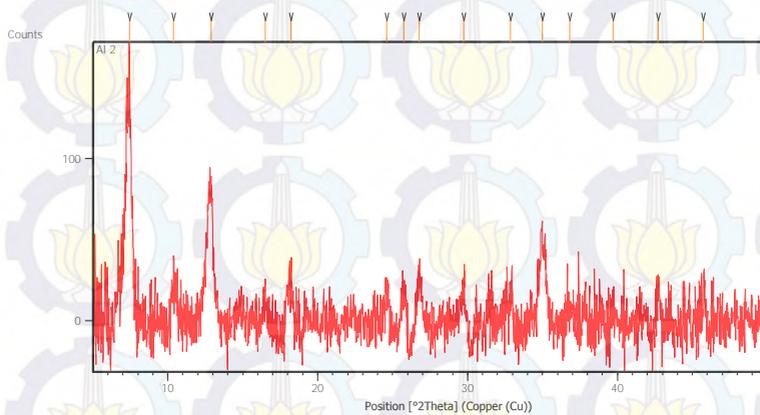
C.1.8 Al-ZIF-2,4



C.1.9 Al-ZIF-4,8

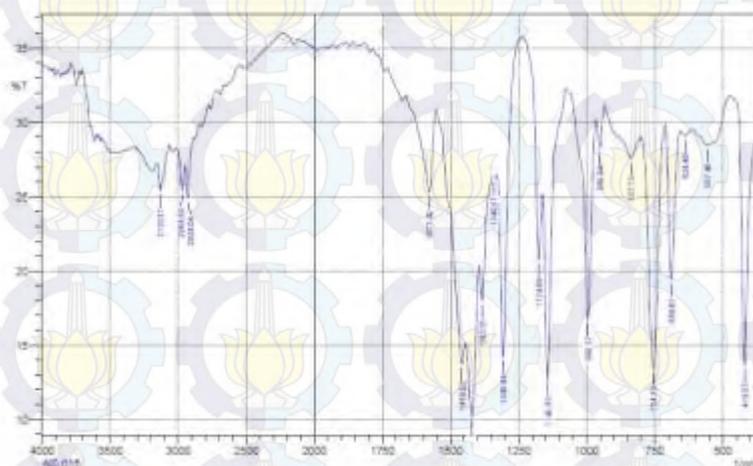


C.1.10 Al-ZIF-19,2



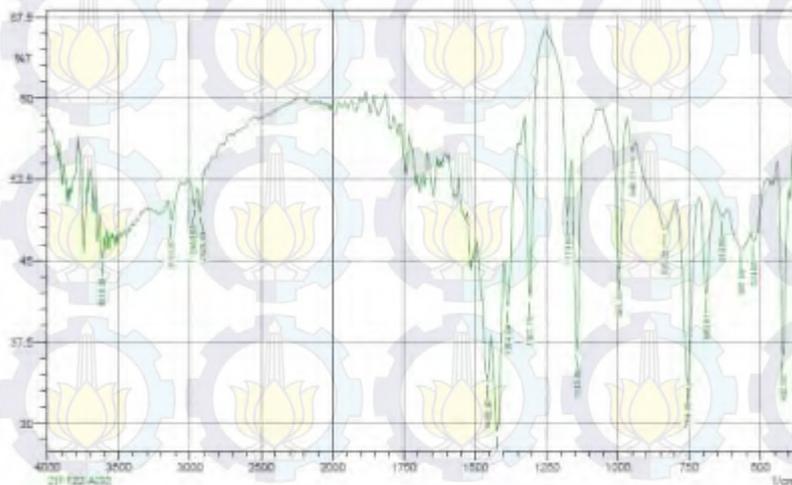
C.2 Spectra FTIR

C.2.1 Al-ZIF,0,6



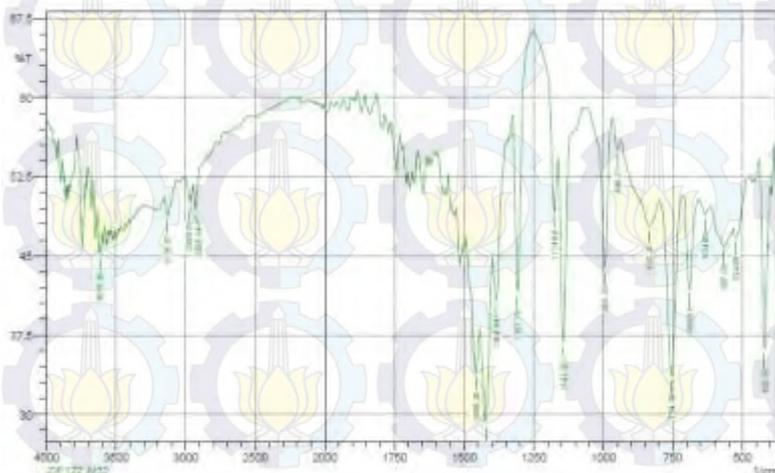
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	418.57	13.066	10.178	472.58	381.92	64.5	7.316
2	557.46	28.469	1.945	609.53	474.5	71.783	2.468
3	636.46	26.075	0.392	653.89	611.45	22.629	0.125
4	688.61	19.405	10.204	709.83	655.82	32.885	4.106
5	754.19	13.443	15.987	800.49	711.76	58.86	11.51
6	837.13	27.563	2.007	933.58	802.41	70.725	2.228
7	950.94	28.245	2.39	984.44	935.51	15.355	0.514
8	993.37	18.829	13.845	1074.39	966.37	62.374	7.693
9	1143.83	12.702	13.92	1181.19	1078.32	52.503	8.348
10	1174.69	20.739	6.155	1234.48	1183.11	37.788	1.575
11	1305.85	14.206	14.591	1329	1236.41	52.986	6.323
12	1340.57	26.223	0.089	1344.43	1330.93	7.833	0.017
13	1383.01	17.976	3.784	1394.58	1348.36	31.461	1.123
14	1421.58	10.238	7.371	1444.73	1396.51	42.002	5.651
15	1458.23	13.737	3.1	1560.82	1446.66	69.203	1.378
16	1577.82	25.286	5.745	1664.62	1552.75	60.342	3.873
17	2928.04	24.884	2.887	2949.26	2887.53	35.133	1.049
18	2968.55	25.435	2.021	3018.7	2949.28	39.468	0.753
19	3130.57	25.423	2.177	3155.85	3064.99	51.752	1.445

C.2.1 AI-ZIF-1,2



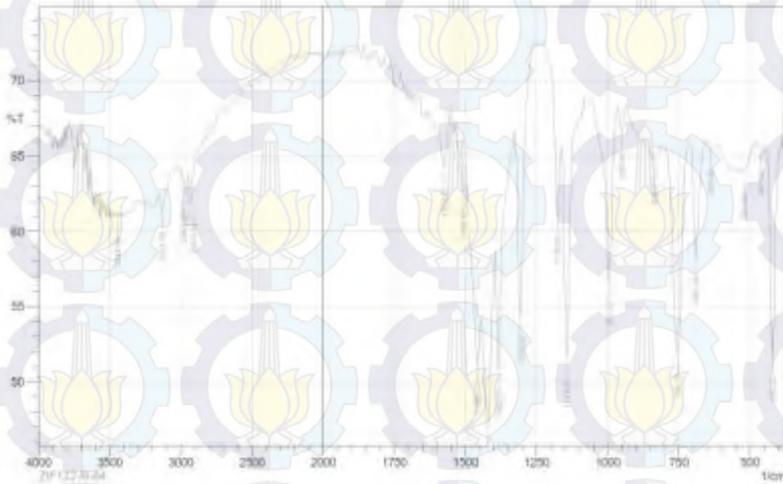
Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area	
1	420.5	98.131	110.751	441.71	106.28	14.637	0.36
2	524.86	46.78	1.827	432.37	482.22	15.262	0.436
3	587.56	45.034	1.26	584.45	532.37	12.244	0.352
4	634.6	43.347	1.109	637.25	612.31	12.236	0.344
5	686.81	41.981	6.739	711.78	457.25	12.812	1.154
6	754.19	33.896	19.807	708.93	711.78	20.494	5.203
7	816.27	47.856	3.867	827.44	792.63	41.526	2.788
8	849.01	55.06	1.209	828.3	927.44	7.74	0.216
9	892.3	43.659	14.654	1018.99	992.3	24.376	3.334
10	1143.83	34.773	18.51	1183.11	1074.99	25.499	3.612
11	1174.09	45.101	8.564	1266.7	1163.11	20.256	0.299
12	1307.21	41.52	18.874	1327.07	1285.7	17.212	3.183
13	1354.04	40.297	7.099	1396.44	1348.29	19.270	1.224
14	1422.5	26.275	11.781	1442.8	1348.44	20.349	3.429
15	1451.3	33.024	3.473	1442.56	1442.8	22.576	1.772
16	2026.04	44.443	3.858	2041.33	2043.68	18.254	0.5
17	2068.54	30.081	3.951	2076.72	2047.21	22.048	0.372
18	3131.57	48.764	2.237	3153.62	3184.99	26.422	0.778
19	3818.53	45.162	3.579	3944.05	3812.76	7.675	0.229

C.2.1 AI-ZIF-2,4



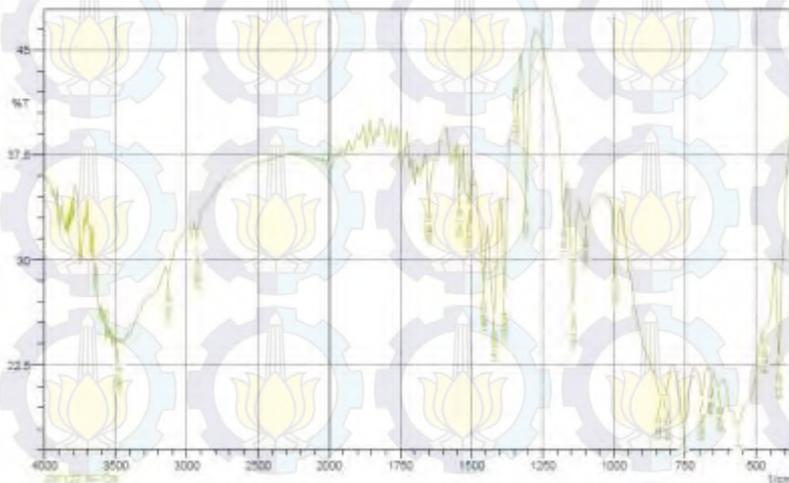
Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	38.191	18.751	441.71	340.28	14.857
2	494.96	48.78	1.521	492.31	482.22	18.882
3	597.08	48.934	1.25	594.45	522.31	17.294
4	624.8	49.947	1.198	621.75	515.31	12.836
5	688.81	41.881	0.739	711.79	617.75	17.812
6	754.49	33.039	18.507	799.23	711.79	20.994
7	826.21	47.899	2.382	827.44	785.62	41.529
8	940.01	59.06	1.720	948.3	937.44	7.74
9	968.3	43.856	14.524	1058.90	968.3	24.370
10	1148.83	50.773	18.51	1183.11	1074.30	25.458
11	1174.69	40.161	0.994	1258.7	1183.11	20.299
12	1207.79	41.96	18.254	1327.07	1256.7	17.913
13	1284.64	40.787	7.066	1308.44	1348.26	18.570
14	1422.81	26.378	11.781	1442.8	1348.44	22.248
15	1456.21	32.824	0.472	1462.90	1442.8	22.979
16	1526.14	49.442	0.850	1547.39	1483.69	18.224
17	1568.29	50.081	1.881	1616.77	1547.39	20.040
18	1718.57	43.784	0.297	1783.72	1684.66	26.432
19	1818.59	46.182	1.878	1834.01	1783.72	7.078

C.2.1 AI-ZIF-4,8



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	51.647	14.064	445.57	389.83	12.163	1.909
2	461	65.377	0.11	480.29	457.14	4.246	0.017
3	520.8	63.763	0.587	528.51	480.29	9.1	0.072
4	638.46	65.383	0.516	651.96	613.38	7.066	0.069
5	690.54	58.226	7.715	709.83	651.96	11.578	1.119
6	754.19	51.871	13.928	802.41	709.83	20.243	3.41
7	835.21	64.734	1.582	937.44	802.41	24.3	0.791
8	950.94	66.476	1.765	964.44	937.44	4.63	0.149
9	995.3	56.615	11.802	1076.32	964.44	20.798	2.481
10	1143.83	51.459	14.806	1161.19	1078.24	16.515	2.241
11	1176.62	61.008	5.719	1247.99	1163.11	13.631	-0.039
12	1305.85	54.393	13.901	1327.07	1249.91	13.962	1.894
13	1383.01	50.816	8.781	1394.58	1329	14.501	1.04
14	1421.58	47.034	9.243	1444.73	1396.51	13.9	1.91
15	1458.23	51.184	4.976	1498.74	1446.66	13.038	0.84
16	1506.46	62.65	1.393	1533.46	1498.74	6.682	0.22
17	1573.97	64.256	3.529	1614.47	1552.75	11.108	0.627
18	2928.04	61.815	2.441	2947.33	2887.53	11.759	0.374
19	2968.55	62.487	1.475	3014.84	2947.33	13.296	0.238
20	3132.5	61.224	1.587	3151.79	3061.13	18.457	0.417
21	3444.98	60.886	0.305	3458.48	3433.41	5.379	0.029

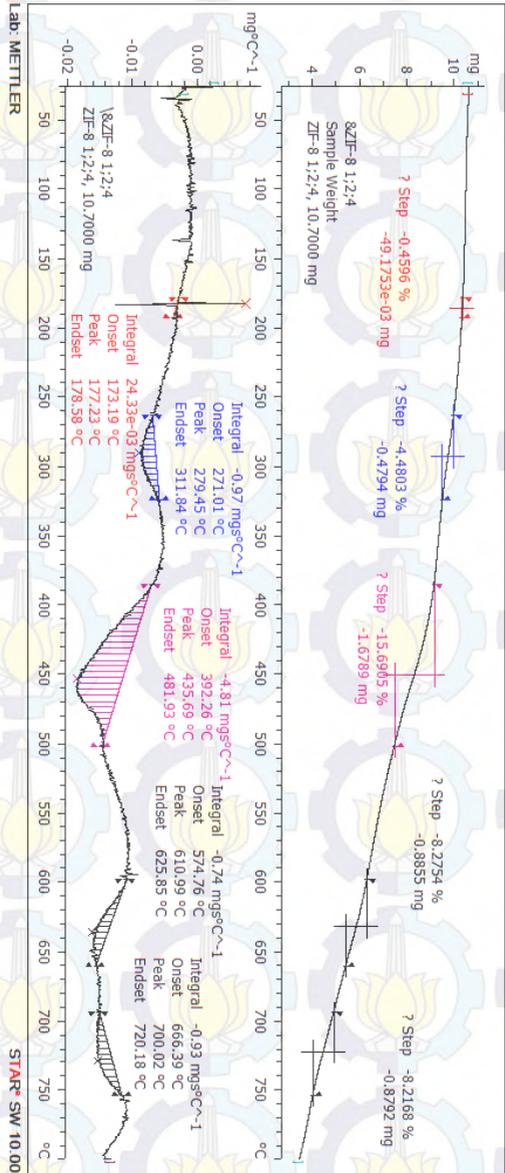
C.2.1 AI-ZIF-9,6



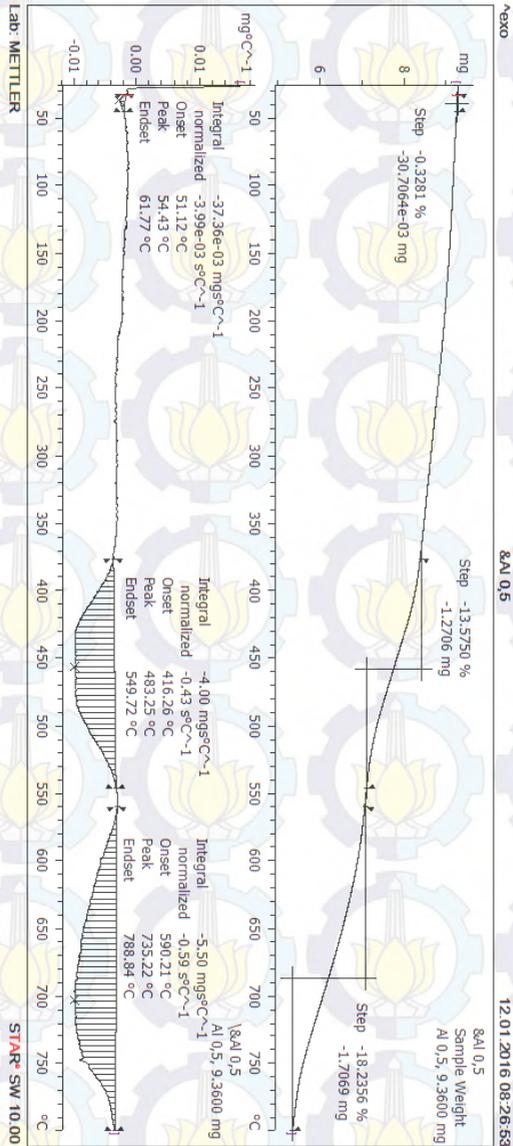
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	21.29	3.913	454	374.2	10.114	3.629
2	412.58	25.092	5.263	474.5	436.93	22.35	9.67
3	393.25	18.224	3.267	555.98	476.43	16.886	3.614
4	394.5	26.960	5.892	651.89	617.24	23.285	9.215
5	365.82	22.137	3.847	667.39	653.86	8.926	0.915
6	360.54	20.328	3.587	716.47	659.32	33.847	0.73
7	754.10	17.918	4.48	792.77	721.8	40.38	3.012
8	821.7	25.277	2.437	827.49	794.7	22.075	0.185
9	838.21	20.298	2.881	878.51	829.42	48.047	2.693
10	862.5	29.943	4.295	1023.68	917.94	25.966	0.821
11	1060.48	33.885	3.416	1122.81	1081.24	33.73	0.822
12	1143.83	28.98	7.814	1381.19	1124.54	18.709	1.87
13	1174.65	31.584	3.393	1274.99	1183.11	43.157	0.591
14	1307.75	59.049	10.390	1327.07	1274.99	19.758	2.011
15	1340.67	41.795	3.417	1348.29	1327.07	7.214	0.181
16	1334.04	27.616	3.85	1368.44	1348.29	32.812	1.904
17	1410.06	26.218	7.101	1442.3	1406.37	12.930	2.275
18	1450.3	28.5	5.218	1483.31	1444.73	10.384	1.210
19	1608.38	32.968	2.938	1551.83	1466.81	15.665	0.735
20	1641.13	35.064	3.201	1550.82	1511.53	6.423	0.339
21	1649.15	24.536	3.347	1623.69	1626.08	19.181	0.544
22	2028.04	31.475	1.295	2045.4	2031.8	54.994	0.31
23	2132.2	28.921	2.887	2147.93	2039.61	91.948	0.467
24	2481.63	24.098	2.283	2493.2	2471.98	13.095	0.072

C.3 Hasil Karakterisasi TGA

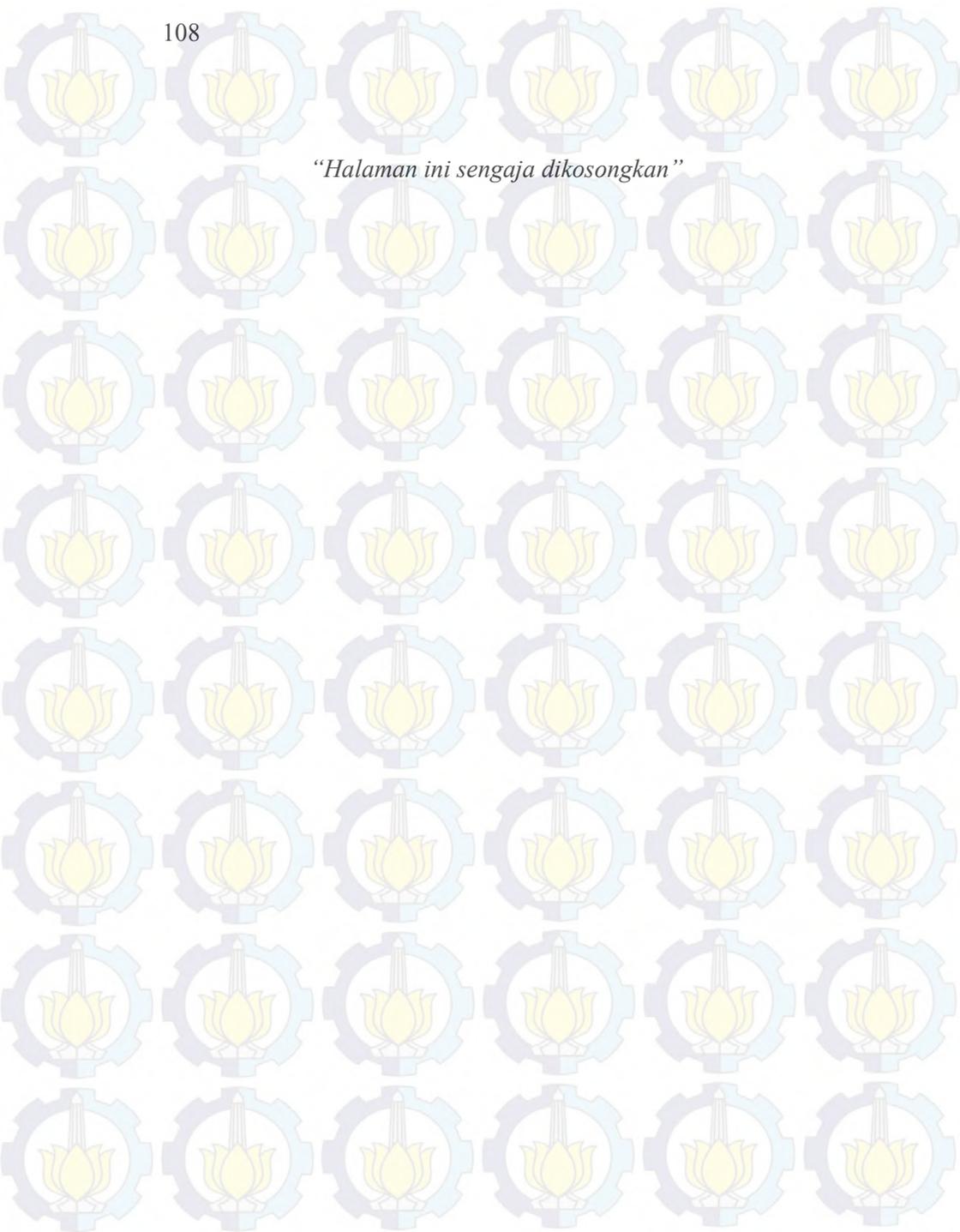
C.3.1 ZIF-8



C.3.3 Al-ZIF-4,8



“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Material Berpori

Material berpori telah digunakan secara luas sebagai katalis pada berbagai industri kimia, adsorben pada penjernihan dan detoksifikasi air, elektroda pada sel elektrokimia, sensor, bahan isolator, dan penyimpanan hidrogen (Phan dkk., 2009). Material berpori dapat diklasifikasikan menurut ukuran porinya, yaitu material mikropori (diameter pori kurang dari 2 nm), mesopori (diameter pori 2-50 nm) dan makropori (diameter pori lebih dari 50 nm). Material berpori banyak digunakan di industri karena memiliki luas permukaan yang besar, energi termal yang stabil, proses penyerapan yang baik dan bersifat hidrofobik. Material berpori adalah karbon, zeolite, *Metal Organic Framework* (MOF) dan polimer organik (Zhang dkk., 2011). Dibandingkan dengan material berpori lainnya, MOF memiliki fleksibilitas dalam memilih berbagai kombinasi ligan dan logam sehingga dihasilkan MOF dengan struktur, bentuk dan ukuran pori yang berbeda sesuai dengan aplikasinya (Roswell dkk., 2004).

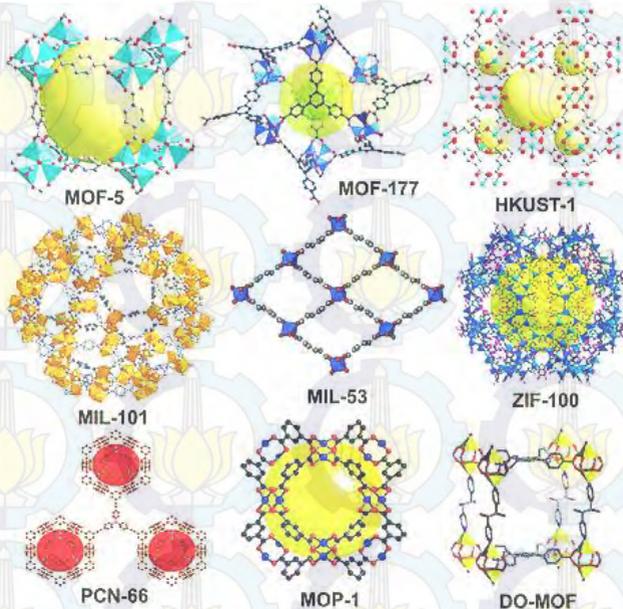
Sintesis MOF dapat dilakukan dengan metode sederhana dan hasil sintesisnya memiliki stabilitas termal yang baik. Oleh karena itu, MOF telah muncul sebagai kelas baru dari material berpori dengan beberapa keunggulan dibandingkan dengan bahan anorganik konvensional baik mikropori maupun mesopori. MOF memiliki banyak potensi aplikasi pertukaran ion, sensor, katalis serta pemisahan dan penyimpanan gas (Zhang dkk., 2011; Nguyen dkk., 2012).

2.2 *Metal Organic Frameworks* (MOF)

Metal Organic Framework (MOF) merupakan polimer koordinasi yang terbentuk dari ikatan koordinasi antara ion logam dengan rantai organik yang menjadikannya lebih unggul dibandingkan material berpori seperti zeolit dan karbon aktif (Kuppler dkk., 2009). Ion logam dan ligan organik dalam

pembentukan MOF ini memiliki peranan yang sangat penting karena apabila keduanya diubah dengan jenis lainnya maka akan terbentuk sub kelas MOF yang baru (Hirscher dkk., 2010). MOF memiliki beberapa keunggulan yaitu densitas kecil, ukuran pori dapat diatur, struktur yang kristalin, dan luas permukaan besar (Cavka dkk., 2008).

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-66) (Kuppler dkk., 2009). Gambar 2.1 menunjukkan struktur dari macam-macam MOF.



Gambar 2.1 Struktur dari beberapa macam MOF (Xiang dkk., 2010).

Masing-masing material MOF mempunyai struktur, morfologi, dan sifat kimia yang berbeda. Perbedaan jenis logam-

ligan yang digunakan dapat menyebabkan perbedaan interaksi antar molekul. Hal ini dikarenakan adanya perbedaan ukuran atom yang saling berikatan, pertumbuhan kristal dan kerangka MOF serta ukuran pori yang terbentuk pada material tersebut. MOF umumnya memiliki volume pori pada kisaran 0.2 hingga 0.8 cm^3/g namun pada beberapa MOF ukuran pori dapat mencapai 1.1 cm^3/g (Roswell dkk., 2004).

MOF dapat diklasifikasikan dalam struktur berpori dan struktur tidak berpori. Perbedaan struktur tersebut bergantung pada ada atau tidaknya akses untuk molekul asing masuk dan mengisi pori. MOF dengan struktur tidak berpori terbentuk akibat adanya molekul dalam produk akhir yang mengisi rongga dan berinteraksi dengan kerangka MOF melalui gaya elektrostatis yang kuat sehingga memperbesar energi kisi (Hirscher dkk., 2010). Struktur MOF juga dipengaruhi oleh karakteristik dari ligan yang menyusunnya, seperti sudut, panjang ligan, *bulkiness*, dan kiralitas (Dianawati, 2012).

MOF merupakan salah satu tipe adsorben yang memiliki beberapa karakteristik khusus yaitu luas permukaan yang besar (ZIF-8 1810 m^2/g), distribusi ukuran yang sama dengan ukuran pori rata-rata yaitu 2 nm, volume pori yang besar dan sifat adsorpsi yang dapat digunakan untuk penyimpanan hidrogen, pemisahan gas dan pemurnian (Saha dkk., 2009). MOF juga merupakan material kristal dengan massa jenis yang rendah, misalnya saja MOF-5 yang massa jenisnya hanya 0,61 g/cm^3 (Hirscher, 2010).

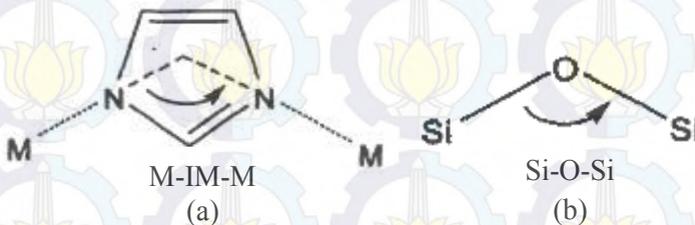
MOF memiliki ukuran pori yang mudah diatur, hal ini merupakan kelebihan MOF dibandingkan dengan material berpori lain seperti karbon aktif dan zeolit untuk penyimpanan gas (Xiao dkk., 2005; Xiao dkk., 2007). MOF banyak digunakan sebagai material penyimpan hidrogen karena terjadi modifikasi ion logam dan ligan sehingga terdapat perbedaan ukuran rongga. Adanya perbedaan ukuran rongga ini dapat digunakan untuk menampung molekul tamu seperti hidrogen (Xiao dkk., 2009; Biswas dkk., 2012). MOF memiliki daya serap yang tinggi dan luas permukaan

yang spesifik. Molekul hidrogen dapat disimpan dalam MOF dengan diserap ke permukaan tabung penyimpanan gas. Tabung gas MOF dapat menyimpan gas lebih baik karena adanya adsorpsi yang terjadi pada permukaan MOF (Dianawati, 2012).

2.3 Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF)

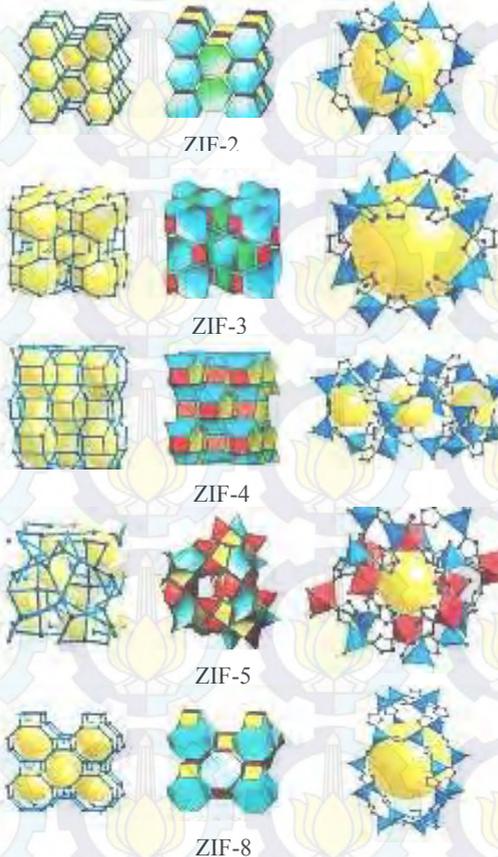
Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) merupakan jenis MOF yang banyak dikembangkan karena memiliki banyak keunggulan (Phan dkk., 2009). ZIF mudah disintesis dibandingkan dengan jenis MOF lainnya. Selain itu, ZIF memiliki stabilitas termal dan kimia yang tinggi (Phan dkk., 2009). ZIF banyak diteliti untuk beberapa aplikasi, yaitu adsorpsi gas, pemisahan molekul dan katalis (Qian dkk., 2012).

ZIF telah menarik perhatian karena memiliki kelebihan yaitu dapat menggabungkan sifat-sifat dari zeolit klasik (Chen dkk., 2014). Si atau Al tetrahedral yang terdapat pada struktur zeolit digantikan dengan logam transisi seperti Zn(II) atau Co(II) dan oksigen yang menjembatani Si dan Al digantikan dengan ligan turunan imidazolat (Tan dkk., 2010). Pada kristal ZIF, pusat logam tetrahedral berkoordinasi dengan atom nitrogen pada posisi 1,3. Jembatan ligan imidazol memiliki sudut 145° pada pusat M-IM-M. Hal ini memiliki kemiripan dengan sudut dari Si-O-Si yang ditemukan dalam sebagian besar zeolit aluminosilikat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Struktur kristal ZIF (1) dan zeolit (2) (Park dkk., 2006)

Setiap struktur tunggal kristal ZIF, logam pusat dikoordinasikan oleh atom nitrogen dalam unit imidazol sehingga didapatkan keseluruhan kerangka yang netral (Park dkk., 2006). Struktur tunggal kristal ZIF ditunjukkan pada Gambar 2.3. Gambar tersebut menunjukkan bahwa setiap struktur, oksida logam atau logam pusat dikoordinasikan oleh atom-atom nitrogen dalam unit imidazol.



Gambar 2.3 Struktur tunggal kristal ZIF (Park dkk., 2006)

ZIF memiliki banyak tipe tergantung dari logam transisi dan unit imidazol penyusunnya, sehingga memiliki sifat yang berbeda-beda pula. Sintesis ZIF pertama kali dilakukan oleh Park dkk., (2006). Terdapat 12 tipe ZIF yang telah disintesis, dari ZIF-1 hingga ZIF-12. ZIF terbentuk karena adanya polimerisasi antara Zn(II) (ZIF-1, ZIF-2, ZIF-3, ZIF-4, ZIF-6, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-10, ZIF-11) dan Co(II) (ZIF-9 dan -12) dengan turunan imidazole. Topologi, massa jenis, dan ukuran pori dari masing-masing ZIF dapat dilihat pada Tabel 2.1 (Park dkk., 2006).

Tabel 2.1 Komposisi, struktur, dan parameter dari kristal ZIF

ZIF-n	Komposisi	Zeolit	T/V (nm ³)	d (Å)
ZIF-1	Zn(IM) ₂	BCT	3.64	6.94
ZIF-2	Zn(IM) ₂	BCT	2.80	6.00
ZIF-3	Zn(IM) ₂	DFT	2.66	8.02
ZIF-4	Zn(IM) ₂	-	3.68	2.04
ZIF-5	In ₂ Zn ₃ (IM) ₁₂	-	3.80	3.03
ZIF-6	Zn(IM) ₂	GIS	2.31	8.80
ZIF-7	Zn(PhIM) ₂	SOD	2.50	4.31
ZIF-8	Zn(MeIM) ₂	SOD	2.47	11.60
ZIF-9	Co(PhIM) ₂	SOD	2.51	4.31
ZIF-10	Zn(IM) ₂	MER	2.25	12.12
ZIF-11	Zn(PhIM) ₂	RHO	2.01	14.64
ZIF-12	Co(PhIM) ₂	RHO	2.01	14.64

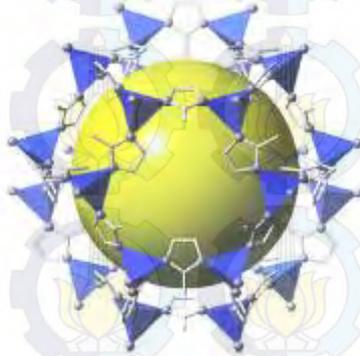
Keterangan :

BCT : *Body-Centered* Tetragonal
 DFT : *Density Functional Theory*
 GIS : Gismondine
 SOD : Sodalite
 MER : Merlinoite
 RHO : Rho

(Phan dkk., 2009)

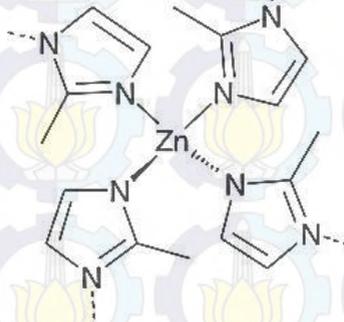
2.4 Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)

Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) merupakan salah satu jenis ZIF yang paling luas dipelajari diantara material-material ZIF yang ada (Park dkk., 2006). Kerangka ZIF-8 terbentuk atas interaksi antara kation Zn^{2+} dengan ligan 2-metilimidazol (2-MeIm) yang terkoordinasi secara tetrahedral membentuk jaringan 3 dimensi. ZIF-8 ($Zn(C_4H_5N_2)_2$) merupakan jenis ZIF yang mempunyai struktur kerangka berbentuk sodalit (SOD), sehingga mempunyai stabilitas termal dan kimia yang baik (Cho dkk., 2013). Struktur ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur kristal ZIF-8: Zn (polihedral), N (bola), dan C (garis) (Cho dkk., 2013)

ZIF-8 mempunyai ukuran pori sebesar 11.6 \AA dan diameter pori 3.4 \AA (Phan dkk., 2009). ZIF-8 mudah menyerap gas dengan molekul yang lebih kecil. Ukuran pori ZIF-8 lebih besar daripada diameter H_2 sebesar 2.89 \AA dan CO_2 sebesar $3,3 \text{ \AA}$. Namun, nilai tersebut lebih kecil daripada N_2 sebesar $3,64 \text{ \AA}$ dan CH_4 sebesar $3,8 \text{ \AA}$ (Ordenez dkk., 2010). Dilihat dari sifat tersebut, maka ZIF-8 banyak diaplikasikan dalam bidang industri sebagai adsorpsi dan pelepas gas H_2 dan CO_2 (Park dkk., 2006). Rumus struktur ZIF dapat dilihat pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Rumus struktur ZIF-8 (Song dkk., 2012)

Kristal ZIF-8 memiliki beberapa kelebihan, yaitu densitas yang lebih rendah dari jenis ZIF lain ($0,95 \text{ g/cm}^3$), persen porositas yang lebih besar (58,8 %), diameter pori ($11,6 \text{ \AA}$), luas permukaan ($1,947 \text{ m}^2/\text{g}$) dan volume pori ($0,663 \text{ cm}^3/\text{g}$) yang bersifat permanen serta sangat stabil dalam suhu yang cukup tinggi, yaitu hingga 400° C dalam udara dan 550° C dalam nitrogen (Phan dkk., 2009).

Kestabilan kimia yang baik dari ZIF-8 dibuktikan dengan perendaman ZIF-8 dalam uap benzena, metanol dan air serta larutan NaOH selama 1 sampai 7 hari pada suhu 50° C , dan ZIF-8 masih mempertahankan struktur kristalnya (Park dkk., 2006). Struktur tunggal kristal ZIF-8 dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur tunggal kristal ZIF-8 (Xu dkk., 2011)

Gambar 2.6 menunjukkan bahwa pada sebelah kiri merupakan struktur ZIF-8 dalam bentuk stik diagram, sedangkan pada sebelah kanan menunjukkan struktur kerangka ZIF-8

(Bushell dkk., 2013). Park dkk. (2006) melakukan analisa karakteristik ZIF-8 menggunakan *X-ray single* kristal yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Karakteristik ZIF-8 yang dianalisa menggunakan *X-ray single* kristal

ZIF-n	Diameter Celah Pori (Å)		Diameter Pori (Å)	Luas Permukaan m ² /g	Volume pori cm ³ /g
	Cincin-8	Cincin-6			
ZIF-8	-	3,4	11,6	1,947	0,663

(Park dkk., 2006)

2.5 Sintesis ZIF-8

ZIF-8 dapat disintesis menggunakan metode solvotermal atau hidrotermal. Sintesis ZIF-8 banyak dilakukan dengan metode hidrotermal dalam pelarut air (Pan dkk., 2011), dan metode solvotermal dengan pelarut organik seperti metanol (Venna dkk., 2010; Cravillon dkk., 2009; Zhu dkk., 2013), dimetilformamida (DMF) (Nguyen dkk., 2012; Ordonez dkk., 2010), campuran DMF-metanol dan air-metanol (Pan dkk., 2011). Sintesis ZIF-8 merupakan hasil reaksi pencampuran seng nitrat dengan 2-Metilimidazol (2-MeIM) yang dicampurkan dengan pelarut organik atau anorganik. Pada umumnya, sintesis ZIF-8 dilakukan dalam pelarut *N,N Dimetilformamide* (DMF) sehingga hasil dari sintesis mengandung molekul pelarut yang terperangkap dalam pori-pori ZIF-8 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7



Gambar 2.7 Morfologi pori dan volume yang dapat diperoleh (ditunjukkan oleh permukaan berwarna kuning); Merah muda=Zn, abu-abu=karbon, biru = nitrogen (Tan dkk., 2010)

Sintesis ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mIm})_2$) pertama kali dilakukan oleh Park dkk. (2006) dengan mereaksikan Zn^{2+} dan 2-MeIM dalam pelarut DMF, kemudian dilakukan pemanasan dengan laju pemanasan $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ hingga suhu $140\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Selanjutnya didiamkan pada suhu kamar dan dilakukan pemisahan larutan induk. Kemudian dicuci dengan larutan kloroform dan didapatkan kristal polihedral tak berwarna pada lapisan atas. Padatan dicuci dengan DMF dan dikeringkan dalam udara terbuka. Hasil dari karakterisasi didapatkan diameter pori $11,6\text{ \AA}$, luas area $1,947\text{ m}^2/\text{g}$ dan volume pori sebesar $0,663\text{ cm}^3/\text{g}$ (Park dkk., 2006).

Beberapa peneliti lain mencoba membuat ukuran ZIF-8 nanopartikel dan mengontrol morfologi kristal. Seperti yang dilaporkan oleh Pan dkk. (2011), ZIF-8 disintesis dalam pelarut air dengan perbandingan seng nitrat : MeIM 1:70 dan didiamkan dalam suhu kamar selama 12 jam. Hasil yang didapatkan yaitu terbentuk kristal ZIF-8 dengan ukuran partikel $\sim 85\text{ nm}$, volume mikropori sekitar $0,31\text{ cm}^3/\text{g}$ dan luas area BET $1079\text{ m}^2/\text{g}$ (Pan dkk., 2011). Gross dkk. (2012) melakukan penelitian dengan menambahkan modulator trietilamin (TEA) pada sintesis ZIF-8

dalam pelarut air. Perbandingan seng nitrat : MeIM : TEA adalah 1:8:8, 1:4:4 dan 1:16:16. Kemudian larutan diaduk selama 10 menit, kemudian larutan induk dipisahkan dan dicuci dengan air. Larutan didiamkan selama 12 jam, selanjutnya larutan disentrifus dan dicuci kembali dengan air. Setelah itu padatan yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C dan divakum pada suhu 150 °C selama 1 jam. Pada sintesis ini didapatkan *yield* sebesar 95%.

Peneliti lain yang menggunakan pelarut metanol pada sintesis ZIF-8 adalah Venna dkk. (2010). Pada penelitian tersebut, sintesis ZIF-8 dilakukan dengan mencampurkan seng nitrat heksahidrat dan 2-metilimidazol dalam pelarut metanol. Campuran diaduk selama lima menit. Campuran yang dihasilkan kemudian dipanaskan pada suhu 150 °C dalam *autoclave* selama 5 jam. Kemudian padatan dipisahkan dengan sentrifus dan dicuci dengan metanol. Padatan dikeringkan pada suhu 75 °C selama 24 jam. Berdasarkan hasil karakterisasi didapatkan luas permukaan BET 1072 m²/g dan volume mikropori sebesar 0,53 cm³/g.

Ordonez dkk. (2010) mensintesis ZIF-8 dengan perbandingan seng nitrat dan MeIM 1:1. Zn(NO₃)₂·6H₂O (3,1 gram) dan H-MeIM (0,96 gram) dilarutkan dalam 120 ml larutan DMF. Lalu dipanaskan pada suhu 100 °C selama satu jam untuk menghilangkan kadar air, kemudian ditambahkan dengan 4 mL TEA dan diaduk hingga terbentuk larutan berwarna coklat terang. Campuran dipanaskan kembali pada suhu 140 °C selama 6-8 jam dan didinginkan hingga terbentuk padatan berwarna coklat terang. Selanjutnya kristal dicuci dengan 50 mL DMF dan metanol kemudian dikeringkan dalam udara terbuka, selanjutnya di vakum selama 24 jam pada suhu 240 °C. Pada sintesis ini didapatkan *yield* 48%, ukuran kristal 50-150 nm dan luas permukaan BET 1300 m²/g.

2.6 Alumunium Oksida (Al₂O₃)

Alumina adalah material oksida yang telah banyak diaplikasikan sebagai katalis maupun pendukung katalis. Al₂O₃ memiliki 2 fasa yaitu α- Al₂O₃ dan γ- Al₂O₃. Pada α- Al₂O₃, ion

Beberapa penelitian telah banyak menggunakan alumina sebagai katalis maupun pendukung katalis. Zhang dkk. (2015) menggunakan katalis $\text{PtSn/Al}_2\text{O}_3$ untuk hidrogenasi asam asetat dan Jia dkk. (2000) menggunakan katalis $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ untuk hidrogenasi asetilen. Penelitian mengenai aktivitas katalis UiO-66 dengan penambahan Al_2O_3 juga pernah dilakukan oleh Hapsari, (2015). Pada penelitian tersebut, UiO-66 ditambahkan dengan Al_2O_3 untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi PFAD. Mokaya dan Jones, (1997) juga telah melakukan penelitian penambahan Al_2O_3 pada MCM-41. Berdasarkan penelitian tersebut, seiring dengan meningkatnya jumlah Al_2O_3 yang ditambahkan dalam sintesis MCM-41 akan mengakibatkan kerusakan parsial pada struktur heksagonal dan penurunan nilai parameter kisi MCM-41 (Mokaya dan Jones, 1997).

2.7 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang dapat dipercepat dengan menggunakan katalis. Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dan alkohol yang menghasilkan ester dan air. Reaktan dan produk pada reaksi esterifikasi berada dalam kesetimbangan. Hal ini dikarenakan pada reaksi esterifikasi dihasilkan produk berupa air yang dapat menghidrolisis kembali ester yang telah terbentuk menjadi asam karboksilat. Reaksi ini dapat digeser ke arah produk dengan menggunakan alkohol atau asam karboksilat berlebih (Hassan dkk., 2014).

Esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol dapat dicapai dengan menggunakan katalis asam. Katalis asam yang umum digunakan meliputi sulfat, fosfat, klorida, dan asam sulfonat organik. Namun, penggunaan asam mineral perlu penanganan serius karena sifatnya yang korosi dan mencemari lingkungan. Katalis asam padat aktif menjadi salah satu alternatif yang cenderung lebih ramah lingkungan. Proses reaksi esterifikasi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan alkohol (Masduki, 2013)

Chongkhong dkk. (2007) melakukan reaksi esterifikasi PFAD menggunakan katalis asam sulfat. Reaksi esterifikasi dilakukan secara *batch* pada rentang suhu reaksi 70–100°C, dengan perbandingan molar metanol/PFAD 0,4:1–12:1, jumlah asam sulfat 0–5,502% (berbasis PFAD) dan waktu reaksi 15-240 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa yield biodiesel dipengaruhi oleh suhu reaksi, perbandingan molar metanol/PFAD dan waktu reaksi. Debora dkk. (2008) melakukan reaksi esterifikasi dengan menggunakan zeolit pada suhu reaksi 70 °C dan perbandingan molar PFAD/metanol 1:4. Jumlah katalis yang digunakan sebanyak 1,4% berat (berbasis PFAD). Pada penelitian ini didapatkan konversi tertinggi adalah sebesar 55%, sedangkan tanpa menggunakan katalis Si/Al7 hanya mendapatkan konversi tertinggi sebesar 2,12%.

Ramadhan (2010) mengkonversikan PFAD menjadi biodiesel dengan menggunakan variasi perbandingan molar metanol/PFAD dan perbandingan berat H-Zeolit/PFAD. Suhu reaksi yang digunakan adalah 700 °C. Hasil penelitian ini menunjukkan hasil bahwa perolehan biodiesel yang didapat pada perbandingan molar PFAD/metanol 1:5 lebih banyak (86%) dari pada perbandingan molar PFAD/metanol 1:6 dan 1:4. Mawardi (2011) mengkonversi PFAD menjadi biodiesel dengan variasi suhu (700 °C ; 750 °C ; 800 °C) dan waktu (60 menit; 90 menit; 120 menit). Reaksi dilakukan dengan perbandingan molar PFAD/metanol 1:4 dan perbandingan berat katalis H-zeolit terhadap PFAD sebesar 5%. Konversi tertinggi yaitu sebesar 32% terjadi pada suhu reaksi 700 °C dengan waktu reaksi 60 menit.

Reaksi esterifikasi dapat digunakan sebagai reaksi *pretreatment* pada sintesis biodiesel. Hal ini dikarenakan esterifikasi mampu mengurangi kadar asam lemak bebas yang akan menyebabkan terbentuknya sabun akibat reaksi samping saponifikasi. Reaksi saponifikasi akan menyebabkan penurunan *yield* dari biodiesel (Cirujano dkk., 2014). Pada penelitian yang dilakukan oleh Cirujano dkk.,(2014) digunakan salah satu jenis MOF yaitu UIO-66 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi PFAD. Pada penelitian tersebut digunakan perbandingan metanol/PFAD 1:30. Reaksi dilakukan pada suhu 65 °C selama 2 jam. Hasil reaksi menunjukkan didapatkan *yield* lebih dari 90%.

2.8 Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)

Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) adalah produk samping pada proses pengolahan minyak sawit kasar menjadi minyak goreng (Supranto dkk., 2015). Secara keseluruhan, proses pembuatan minyak sawit akan menghasilkan 73% olein, 21% stearin, 5-6% PFAD, dan 0,5-1% CPO parit (Chongkhong dkk., 2007). *Crude Palm Oil* (CPO) dapat dijadikan produksi minyak sawit padat (RBD Stearin/*Refined Bleached Deodorized Palm Oil stearin*) dan minyak sawit cair (RBD olein). Pemanfaatan utama RBD olein adalah untuk membuat minyak goreng, sedangkan RBD stearin digunakan untuk membuat margarin dan *shortening*. RBD stearin juga digunakan sebagai bahan baku industri sabun dan deterjen. Sedangkan pemanfaatan PFAD belum banyak dilakukan (Karunia, 2012). PFAD tidak diperbolehkan sebagai bahan baku minyak goreng karena beracun (Komariah dkk., 2008). PFAD merupakan bahan baku yang sangat berpotensi untuk biodiesel (Masduki, 2013). PFAD mengandung beberapa komposisi asam lemak. Komposisi asam lemak dalam PFAD ditampilkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Komposisi asam lemak jenuh dan tak jenuh dalam PFAD

Asam Lemak	Rumus Molekul	Komposisi (%) Berat
Asam Palmitat	$C_{16}H_{32}O_2$	42,9 – 51,0
Asam Oleat	$C_{18}H_{38}O_2$	32,8 – 39,8
Asam Linoleat	$C_{18}H_{32}O_2$	8,6 – 11,3
Asam Stearat	$C_{18}H_{36}O_2$	4,1 – 4,9
Asam Miristat	$C_{14}H_{28}O_2$	0,9 – 1,5

(Hambali, 2007)

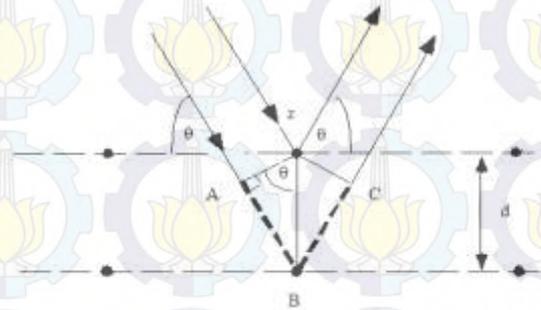
Namun, salah satu kelemahan PFAD adalah kandungan asam lemak bebas (FFA) yang sangat tinggi apabila digunakan sebagai bahan baku biodiesel. Apabila bahan ini langsung mengalami transesterifikasi akan dihasilkan sabun dalam jumlah yang besar dan dapat mengganggu proses pemisahan biodiesel. Metode yang tepat untuk produksi biodiesel dari bahan dengan kandungan FFA yang tinggi adalah reaksi dua tahap, yaitu esterifikasi untuk mengkonversi FFA menjadi FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*), dilanjutkan dengan transesterifikasi untuk mengkonversi trigliserida menjadi FAME (Masduki, 2013).

2.9 Metode Karakterisasi

2.9.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) digunakan untuk menentukan kristalinitas dari suatu katalis. Kebanyakan katalis berbentuk padatan kristal seperti oksida logam, zeolit, dan logam berpendukung. XRD merupakan teknik yang mendasar untuk mengevaluasi sifat-sifat fase kristal dan ukuran kristal (Leofanti, 1997). Namun, metode ini tidak mampu menampilkan sifat-sifat yang diperlukan untuk katalis-katalis yang bersifat

bukan kristal. Pada analisis XRD, kristal padatan memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Skema kerja difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar 2.10



Gambar 2.10 Skema kerja difraksi sinar-X (West, 1989)

Pola difraksi di-plotkan berdasarkan intensitas puncak yang menyatakan parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ , dimana θ menyatakan sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg (Richardson, 1989).

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

Keterangan :

n = tingkat difraksi (0, 1, 2, 3,...)

λ = panjang gelombang sinar (nm)

d = Jarak antara tiap satuan bidang kisi atom pada kisi kristal

θ = Sudut difraksi

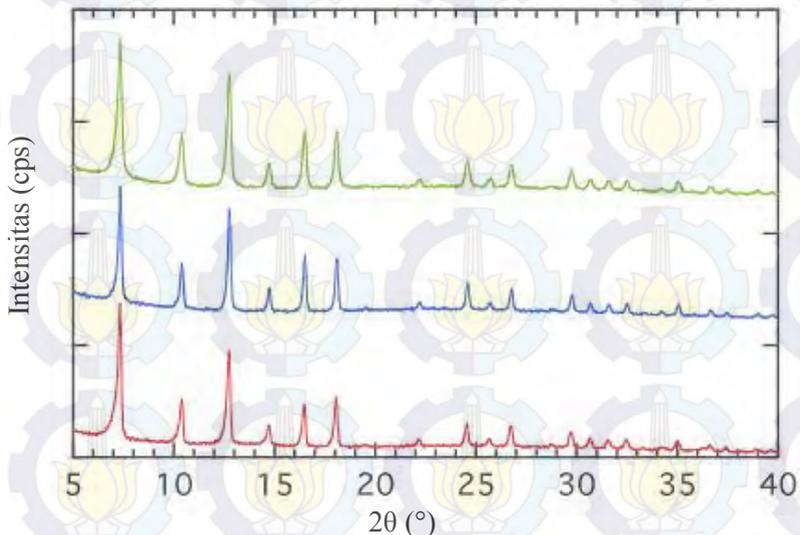
(West, 1989).

Sampel untuk analisis XRD berupa bubuk, padatan, lapisan tipis, atau pita. Jumlah minimum sampel yang diperlukan hanya beberapa milligram, namun dengan jumlah yang besar (gram) akan didapatkan keakuratan yang lebih baik. Metode XRD merupakan metode non destruktif, artinya sampel tidak rusak saat dianalisis, sehingga dapat digunakan untuk analisis yang lainnya. Hasil analisis dengan XRD berupa

difraktogram yang merupakan spesifik pada material yang dianalisis. Tiap fase kristalin mempunyai susunan difraktogram yang spesifik, sehingga dapat digunakan sebagai sidik jari untuk uji identifikasi (West, 1989).

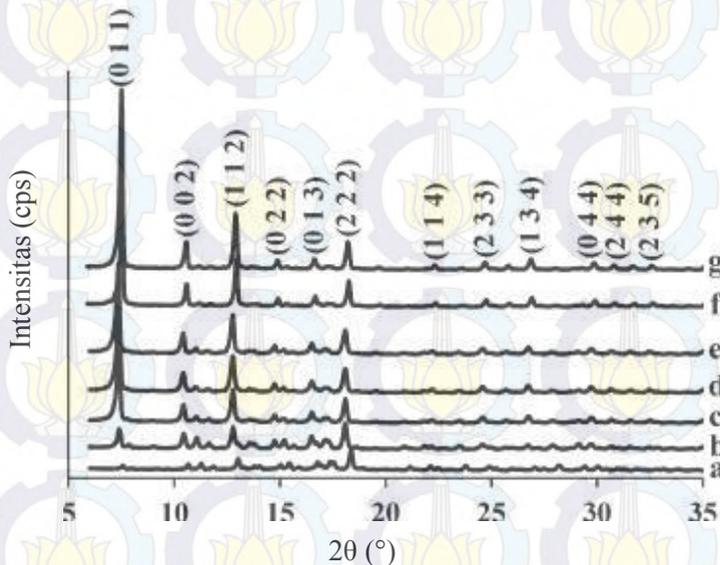
Penentuan kesesuaian struktur kristal dari sampel dapat dilakukan dengan mencocokkan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut 2θ referensi. Jika semua sudut 2θ teridentifikasi dipastikan terdapat kesesuaian struktur kristal (West, 1989).

Difraktogram ZIF-8 pada penelitian dengan metode hidrotermal dapat dilihat pada Gambar 2.11, yang merupakan hasil karakterisasi yang dilakukan oleh Gross dkk. (2012). Sintesis ZIF-8 pada penelitian tersebut menggunakan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MeIM dan TEA dengan perbandingan 1:16:16 ; 1:8:8 ; 1:4:4. Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan intensitas paling besar didapatkan pada perbandingan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: MeIM : TEA 1:16:16.



Gambar 2.11 Difraktogram Zeolitic Imidazolate Framework-8 (Gross dkk., 2011)

Difraktogram ZIF-8 dengan metode solvotermal dapat dilihat pada Gambar 2.12 yang menunjukkan hasil karakterisasi ZIF-8 yang dilakukan oleh Venna dkk. (2010) menggunakan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan MeIM dalam pelarut metanol. Kemudian larutan diaduk dengan variasi waktu yaitu 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, 60 menit, 12 jam dan 24 jam. Pada difraktogram muncul puncak karakteristik pada $2\theta = 7,29^\circ$ dengan intensitas kuat, puncak pada $10,32^\circ$ dan $12,65^\circ$ dengan intensitas sedang, puncak pada $16,50^\circ$ dan $18,10^\circ$ dengan intensitas lemah. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu pengadukan maka intensitasnya juga semakin besar. Kristalinitas optimum tercapai setelah reaksi berlangsung selama 24 jam dalam pelarut metanol. Peningkatan waktu reaksi yang lebih lama tidak mempengaruhi perubahan struktur kristal ZIF-8 (Venna dkk., 2010).



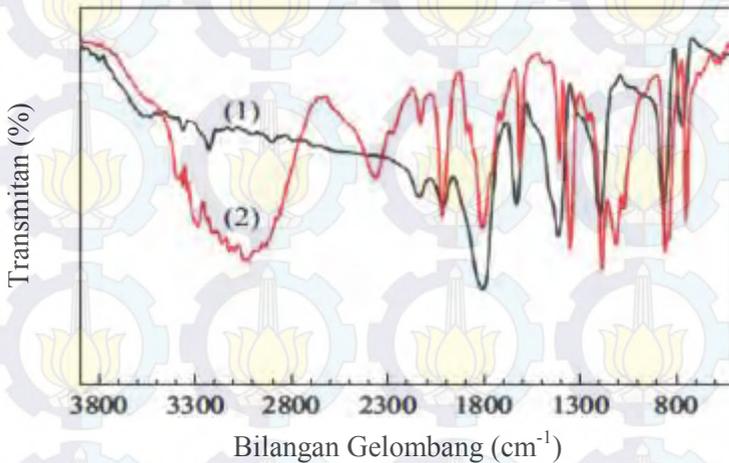
Gambar 2.12 Difraktogram XRD dengan metode solvotermal (Venna dkk., 2010)

2.9.2 *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

Karakterisasi FTIR digunakan untuk menentukan gugus-gugus fungsi yang terdapat pada suatu senyawa. Oleh karena itu, data-data yang diberikan oleh spektrofotometri FTIR diperlukan untuk analisis gugus yang belum diketahui. Selain itu, FTIR juga digunakan untuk menentukan komposisi campuran, kualitas atau konsistensi bahan dan membantu memberikan informasi untuk memperkirakan struktur molekul (Sibilia, 1996).

Pada spektroskopi FTIR, penyerapan radiasi inframerah oleh suatu molekul menyebabkan eksitasi elektron ke tingkat energi yang lebih tinggi. Analisis dengan metode ini didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah dengan energi (frekuensi) tertentu oleh suatu molekul. Akibat penyerapan energi tersebut, inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran, sehingga dapat meningkatkan amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada jenis ikatan tersebut, sehingga jenis ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu. Akibatnya, setiap molekul akan mempunyai spektrum inframerah yang dapat dibedakan dari spektrum lainnya melalui posisi dan intensitas pita serapan, sehingga dapat digunakan untuk penjelasan struktur, identifikasi dan analisis kuantitatif (Sastrohamidjojo, 1992).

Contoh spektra IR ditunjukkan pada Gambar 2.13 yang menunjukkan bahwa terdapat perbedaan spektra antara ZIF-8 dengan MeIM. Perbedaannya yaitu pada bilangan gelombang $3400\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ terdapat pita lebar dan kuat yang menunjukkan ikatan hidrogen pada N-H, sedangkan puncak tersebut tidak ada pada spektra ZIF-8 sehingga menunjukkan 2-metilimidazol telah sepenuhnya terprotonasi selama pembentukan struktur ZIF-8. (Nguyen dkk., 2012).



Gambar 2.13 Spektra ZIF-8 (1) dan 2-metilimidazol (2) (Nguyen dkk., 2012)

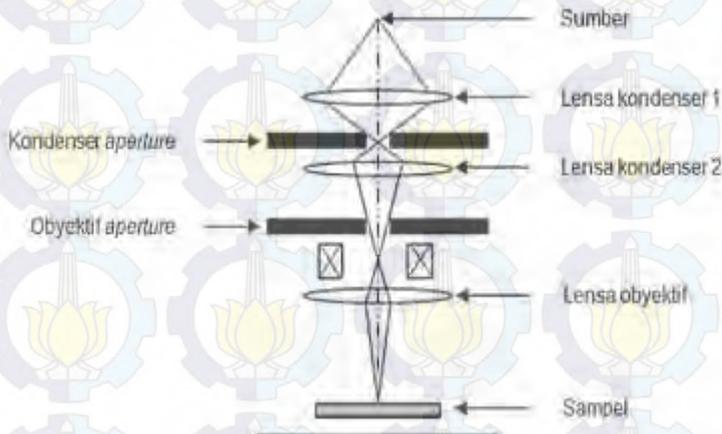
2.9.3 Scanning Microscopy Electron (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan suatu instrumen yang menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya untuk melihat benda dengan resolusi tinggi. Fungsi dari instrumen ini adalah untuk mengetahui mikrostruktur benda padat. SEM menghasilkan gambar ke dalam bidang 300-600 kali lebih baik daripada mikroskop optik dan dapat menghasilkan gambar tiga dimensi (Gedde dkk., 1995).

Berkas sinar elektron dihasilkan dari filamen yang dipanaskan yang disebut dengan *electron gun*. Gelombang elektron ini terkondensasi di lensa kondensor (*condenser lens*) dan terfokus sebagai titik jelas oleh lensa objektif (*objective lens*). *Scanning coil* yang diberi energi menyediakan medan magnetik bagi sinar elektron. Berkas sinar elektron yang mengenai cuplikan menghasilkan elektron sekunder dan dikumpulkan oleh detektor sekunder atau detektor *backscatter*. Gambar yang dihasilkan terdiri dari ribuan titik berbagai intensitas pada permukaan CRT

(*Cathode Ray Tube*) sebagai topografi gambar (Kroschwitz dkk., 1990).

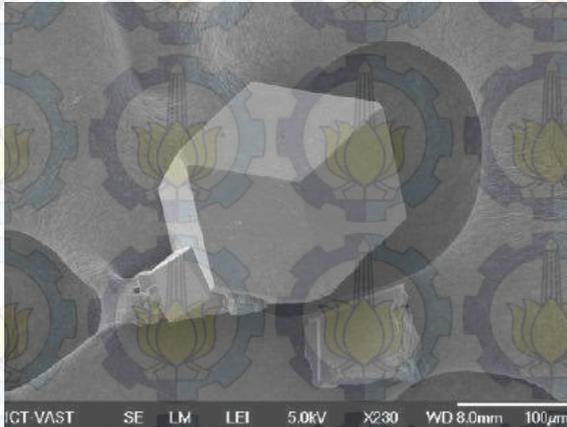
SEM tersusun dari beberapa bagian utama. Bagian-bagian tersebut antara lain penembak elektron (*electron gun*) yang biasanya berupa filamen yang terbuat dari unsur yang mudah melepas elektron. Selain itu SEM dilengkapi dengan lensa untuk elektron berupa lensa magnetis karena elektron yang bermuatan negatif dapat dibelokkan medan magnet. Terdapat tiga tahap preparasi sampel yang digunakan untuk melakukan karakterisasi SEM yaitu: pelet dipotong menggunakan gergaji intan, kemudian seluruh kandungan air dibersihkan. Selanjutnya cuplikan dikeringkan pada suhu 60°C minimal 1 jam. Tahap terakhir adalah sampel non-logam harus dilapisi emas tipis. Setelah itu, sampel dapat langsung dimasukkan dalam ruang sampel (Gedde dkk., 1995). Komponen alat SEM ditunjukkan pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Komponen alat *Scanning Electron Microscopy* (Gedde dkk., 1995)

Gambar 2.15 merupakan hasil SEM dari sintesis ZIF-8 yang menunjukkan bentuk yang baik dan kualitas tinggi dari kristal kubus ZIF-8 yang dilaporkan oleh Nguyen dkk. (2012).

Sintesis dilakukan dengan mencampurkan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 2-metilimidazol dalam pelarut DMF pada suhu 140°C selama 24 jam. Pada gambar tersebut menggunakan perbesaran 230 kali. Hasil yang didapatkan berupa kristal berbentuk kubus dengan ukuran partikel $42\ \mu\text{m}$.



Gambar 2.15 Morfologi dari sampel ZIF-8 (Nguyen dkk., 2012)

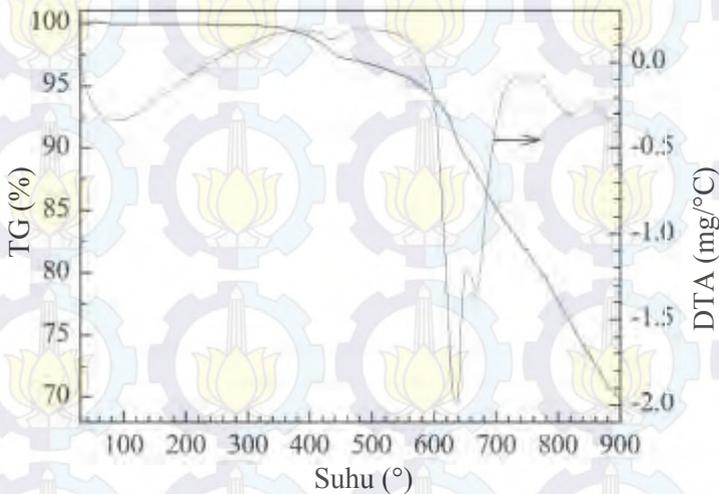
2.9.4 Energy Dispersive X-Ray (EDX)

Energy Dispersive X-Ray (EDX) merupakan pengukuran dari pancaran sinar-X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia suatu material dalam skala mikro dan skala nano. Adanya energi sinar-X yang dipancarkan dari area tereksitasi oleh berkas elektron, maka komposisi unsur pada sampel dapat diketahui. Jika energi yang diberikan untuk menumbuk sampel cukup besar, maka dapat menyebabkan terjadinya emisi sinar-X yang khas untuk tiap unsur dimana energi dan intensitasnya bergantung pada komposisi unsur dalam sampel. Cho dkk. (2013) telah mempublikasikan komposisi penyusun ZIF-8 yang terdiri dari unsur karbon, nitrogen, dan hidrogen.

2.9.5 Thermogravimetry Analyzer (TGA)

Thermogravimetry Analyzer (TGA) merupakan analisis yang menggunakan prinsip termal. Pengukuran dilakukan berdasarkan pengurangan massa sampel yang diukur sebagai fungsi suhu. Analisis TGA bertujuan untuk memberikan informasi produk akhir suatu material. Komponen TGA terdiri dari *microbalance* yang dikelilingi dengan *furnace* dilengkapi dengan komputer yang berfungsi memonitoring stabilitas termal dan perubahan massa pada sampel dan pada akhirnya akan mengetahui komposisi awal dan akhir dari suatu senyawa (West, 1989).

Pada kristal ZIF-8 yang dianalisa menggunakan TGA yang telah dilakukan oleh Nguyen dkk. (2012) menunjukkan bahwa ZIF-8 mengalami penurunan massa pada suhu 200-400°C (Gambar 2.16) dan stabil pada suhu 400 °C.



Gambar 2.16 Hasil TGA pada ZIF-8 (Nguyen dkk., 2012)

Penelitian lain yang dilakukan Park dkk. (2006) menunjukkan bahwa pada suhu 150–200 °C massa ZIF-8 mengalami penurunan karena adanya pelepasan air secara fisis.

Sedangkan pada suhu 550 °C ZIF-8 mengalami ketidakstabilan sehingga pada suhu tersebut massa ZIF-8 juga mengalami penurunan (Park dkk., 2006).

2.9.6 Kromatografi Gas

Kromatografi terdiri dari fase diam dan fase gerak. Komponen-komponen dari suatu campuran dialirkan pada fase diam yang kemudian dibawa oleh aliran fase gerak. Prinsip pemisahan pada kromatografi didasarkan pada perbedaan laju perpindahan antara komponen-komponen pada sampel. Pada kromatografi gas, komponen-komponen dari sampel yang telah menjadi uap akan terfraksinasi dalam kolom karena adanya proses partisi antara fase gerak dan fase diam. Fase diamnya dapat berupa padatan atau cairan yang *disupport* pada suatu matrik padatan inert, sedangkan fase geraknya dapat berupa gas. Gas pembawa ini berupa gas inert seperti N_2 , H_2 , Ar, dan He. Jika fase diamnya berupa padatan, maka jenis kromatografi ini disebut kromatografi gas-padat. Namun, jika fase diamnya berupa cairan, maka jenis kromatografi ini disebut kromatografi gas-cair (West, 1989). Skema instrumen kromatografi gas dapat dilihat pada Gambar 2.17.

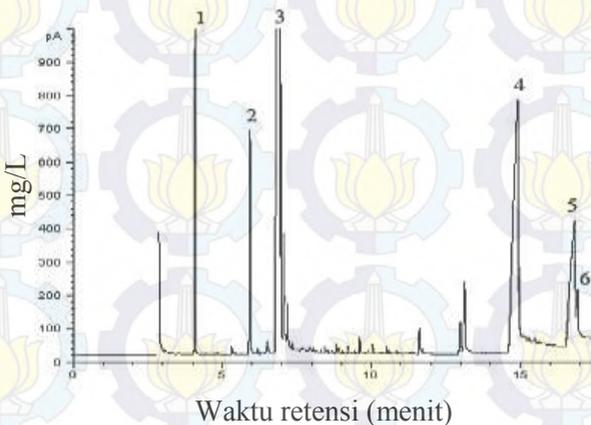


Gambar 2.17 Skema umum instrumen kromatografi gas (Lestari, 2009)

Prinsip kerja kromatografi gas yaitu sampel yang telah diuapkan dimasukkan ke dalam kolom, kemudian komponen-komponen tersebut terdistribusi pada kesetimbangan antara fase diam dan fase gerak. Setelah melewati kolom, komponen yang keluar dari kolom ditangkap oleh detektor dan direkam oleh komputer sebagai kromatogram (West, 1989). Analisis hasil reaksi esterifikasi dilakukan dengan kromatografi gas. Kromatogram hasil esterifikasi PFAD dapat dilihat pada Gambar 2.18, serta puncak utama keluar pada waktu retensi yang dituliskan pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Waktu retensi pada esterifikasi PFAD

Puncak	Senyawa	Waktu retensi (menit)
1	Metil laurate	4,07
2	PFAD	5,90
3	Oleil alkohol	6,00
4	Oleil palmitat	14,89
5	Oleil oleat	16,79
6	Oleil linoleat	16,91



Gambar 2.18 Kromatogram hasil esterifikasi PFAD (Tapanwong, 2011)

BAB III METODOLOGI PERCOBAAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk sintesis ZIF-8 adalah botol “Duran”, botol vial, gelas beker, spatula, kaca arloji, neraca analitik, labu ukur, pipet ukur, pipet volum, pipet tetes, oven, *hotplate*, *magnetic stirrer*, seperangkat alat soklet dan termometer. Sedangkan alat yang digunakan untuk karakterisasi hasil sintesis ZIF-8 adalah Instrumen *X-Ray Diffraction* (XRD) Phillips X’Pert, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S*, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Zeiss EVO MA 10, , *Thermogravimetry Analyzer* (TGA-METTLER TOLEDO).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99%), 2-metilimidazol (MeIM, Sigma Aldrich, 99%), Metanol (MeOH, Merck, 99,8%), PFAD (PT. Sinar Mas), Trietilamin (TEA, Merck, 99,5 %), 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Merck, 99,5%), Aluminium oksida (Al_2O_3 , Sigma Aldrich, 98%), Natrium hidroksida (NaOH, Sigma Aldrich, 98%), indikator fenolphtalien (PP, Merck), n-heksana (C_6H_{14} , Merck 97%) dan Asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Merck 99,5%)

3.2 Sintesis Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8)

Metode sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) pada penelitian ini merupakan penggabungan metode solvotermal dalam pelarut metanol (Venna dkk.,2010) dan penambahan trietilamin (TEA) (Gross dkk., 2012). Sintesis ZIF-8 dilakukan dengan membuat larutan seng nitrat dan 2-metilimidazol. Larutan seng nitrat dibuat dengan mencampurkan 0,4 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam 21,1 mL metanol. Larutan 2-metilimidazol dibuat dengan mencampurkan 0,24 gram 2-metilimidazol (sesuai variasi), 0,24 gram TEA (sesuai variasi) dan Al_2O_3 dalam 21,1

mL metanol. Kemudian larutan seng nitrat direaksikan dengan larutan 2-metilimidazol di dalam botol “Duran” tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama lima menit agar larutan homogen. Setelah itu larutan dipanaskan dalam keadaan tertutup rapat pada suhu 70 °C dalam waktu 24 jam. Endapan yang terbentuk kemudian didinginkan dan didekantasi. Endapan dicuci dengan metanol sebanyak tiga kali dan dikeringkan pada suhu 100 °C selama 2 jam.

Pada percobaan ini dilakukan dua kali sintesis. Sintesis pertama dilakukan penambahan Al_2O_3 tetap (9,6 mmol) pada ZIF-8 dengan variasi seng nitrat : ligan : TEA = 1:8:0, 1:8:8, 1:4:4 dan 1:2:2. Pada sintesis kedua dilakukan variasi jumlah Al_2O_3 pada material hasil sintesis pertama yang memiliki kristalinitas paling tinggi yaitu pada perbandingan seng nitrat : ligan : TEA = 1:2:2 berdasarkan hasil XRD pada Gambar 4.10. Penambahan Al_2O_3 dilakukan dengan variasi 0,6 mmol; 1,2 mmol; 2,4 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol. Material yang telah disintesis dinotasikan seperti pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Notasi material hasil sintesis

Material	Notasi	Material	Notasi
ZIF-8 murni	ZIF-8	ZIF- Al_2O_3 0,6 mmol	Al-ZIF-0,6
ZIF-8 (1:8:0)	ZIF-8 (180)	ZIF- Al_2O_3 1,2 mmol	Al-ZIF-1,2
ZIF-8 (1:8:8)	ZIF-8 (188)	ZIF- Al_2O_3 2,4 mmol	Al-ZIF-2,4
ZIF-8 (1:4:4)	ZIF-8 (144)	ZIF- Al_2O_3 4,8 mmol	Al-ZIF-4,8
ZIF-8 (1:2:2)	ZIF-8 (122)	ZIF- Al_2O_3 19,2 mmol	Al-ZIF-19,2

3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8

3.3.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Kristalinitas dan struktur kristal ZIF-8 dapat ditentukan melalui analisis XRD. Pola hamburan difraksi X-ray didapatkan dengan difraktometer X-ray menggunakan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut 40 kV dan 40 mA. Analisis dilakukan dengan sudut 2θ dari 5-50°

dengan interval scan $0,020^\circ$. Untuk karakterisasi, sebanyak 1 gram sampel ditempatkan pada *holder* yang telah disediakan. Hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ . Data XRD ZIF-8 dan Al-ZIF-8 dibandingkan untuk mengetahui pengaruh penambahan Al_2O_3 terhadap ZIF-8.

3.3.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisa keberadaan jenis gugus fungsi pada material ZIF-8 dilakukan menggunakan instrumen FTIR. Spektra FTIR tersebut dideteksi pada 400 hingga 4000 cm^{-1} menggunakan teknik *Attenuated Total Reflectance* (ATR). Serbuk sampel ZIF-8 disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan 1:99 (sampel:KBr). Penggerusan dilakukan dengan mortar agat hingga homogen kemudian ditempatkan pada *pellet holder*. Pelet yang terbentuk kemudian dimasukkan pada holder FTIR (West dkk., 1989).

3.3.3 *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Struktur morfologi kristalin dan ukuran partikel dari material ZIF-8 dapat dianalisa dengan menggunakan SEM. Preparasi sampel ZIF-8 dan Al-ZIF-8 dilakukan dengan meletakkan sedikit sampel pada permukaan sampel *holder* yang telah diberi *carbon tipe* kemudian dilakukan *coating* agar permukaan sampel dapat terdeteksi oleh SEM.

3.3.4 *Thermogravimetry Analyzer* (TGA)

Stabilitas termal Zr-BDC diteliti menggunakan analisis termogravimetri (TGA). Sampel Zr-BDC dan Al-Zr-BDC hasil sintesis ditimbang sebanyak $\pm 10\text{ mg}$ lalu dimasukkan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ pada suhu $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ dengan aliran gas nitrogen.

3.4 Uji Aktivitas Katalitik ZIF-8 pada Reaksi Esterifikasi

Uji aktifitas katalitik ZIF-8 dilakukan pada reaksi esterifikasi. Katalis tersebut ditambahkan kedalam campuran metanol dan PFAD. Penelitian dilakukan dengan perbandingan

PFAD/metanol 1:30 mol (PFAD 2 gram, metanol 19,4 mL) dengan presentase katalis sebesar 5% (0,1 gram) terhadap berat PFAD (Lampiran B.2). Reaktan PFAD yang digunakan merupakan PFAD dari PT. Sinar Mas. Pada penelitian ini reaksi esterifikasi dilakukan dengan metode *batch* dan dilengkapi dengan sistem refluks.

Campuran antara katalis dan reaktan kemudian direaksikan pada suhu pemanasan 65 °C dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 2 jam. Hasil reaksi selanjutnya didinginkan dan didekantasi untuk memisahkan katalis dan produk hasil reaksi. Selanjutnya hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pemisah dan ditambahkan dengan n-heksana hingga terdapat 2 fasa. Larutan hasil reaksi pada bagian fasa atas selanjutnya dilarutkan dengan 5 mL isopropil alkohol dan dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N yang telah distandarisasi dengan asam oksalat 0,1 N. Titrasi dihentikan jika warna larutan berubah dari kuning menjadi merah muda. Kadar FFA dan konversi FFA pada hasil akhir reaksi dihitung dengan persamaan:

$$\text{FFA} = \frac{a \times V \times a \times 25,6}{\text{massa sampel}} \times 0,01$$

$$\text{Konversi FFA} = \frac{\text{FFA awal} - \text{FFA akhir}}{\text{massa sampel}} \times 0,01$$

Keseluruhan hasil perhitungan % konversi FFA dibandingkan dengan % konversi FFA reaksi tanpa katalis. Uji kromatografi gas juga dilakukan pada hasil esterifikasi PFAD. Hal ini dilakukan untuk menganalisa sampel hasil reaksi esterifikasi.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, telah dilakukan sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 melalui metode solvotermal dalam pelarut metanol. Seng nitrat tetrahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 2-metilimidazol (2-MeIm), TEA dan Al_2O_3 digunakan sebagai prekursor. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen. Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui kristalinitas, morfologi permukaan dan stabilitas termal dari padatan hasil sintesis. ZIF-8 dan Al-ZIF-8 hasil sintesis diaplikasikan pada reaksi esterifikasi PFAD. Hal ini bertujuan untuk menguji aktivitas ZIF-8 dan Al-ZIF-8 yang dihasilkan.

4.1 Sintesis ZIF-8

Metode sintesis ZIF-8 pada penelitian ini menggunakan metode solvotermal yang didasarkan pada penelitian Gross dkk. (2012) dan Venna dkk. (2010). Gross dkk. (2012) melakukan sintesis ZIF-8 dengan penambahan TEA dalam pelarut air. Perbandingan mol seng nitrat : ligan : TEA yang digunakan pada penelitian tersebut adalah 1:4:4, 1:8:8, dan 1:16:16. Hasil ZIF-8 yang dihasilkan memiliki morfologi yang teratur (Gross dkk., 2012). Venna dkk. (2010) melakukan sintesis ZIF-8 dalam pelarut metanol pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Kristalinitas optimum tercapai setelah reaksi berlangsung selama 24 jam dalam pelarut metanol dan peningkatan waktu reaksi yang lebih lama tidak mempengaruhi perubahan struktur kristal ZIF-8 (Venna dkk., 2010).

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 melalui metode solvotermal dalam pelarut metanol. Pelarut metanol dipilih karena harganya yang relatif murah dan dapat menghasilkan ZIF-8 dengan cepat pada suhu rendah (Ordenez dkk., 2010). Prekursor yang digunakan pada penelitian ini adalah $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2-metilimidazol, TEA dan Al_2O_3 . Sintesis dimulai dengan pelarutan seng nitrat dengan

pencampuran $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam pelarut metanol, serta pencampuran larutan 2-metilimidazol, TEA dan Al_2O_3 dalam pelarut metanol. Selanjutnya direaksikan kedua larutan kedalam botol “Duran” tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 5 menit. Campuran yang dihasilkan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Pemanasan dilakukan pada suhu yang mendekati titik didih metanol yaitu $64,7\text{ }^\circ\text{C}$ (Gonzalez dkk., 2007). Setelah itu, campuran didiamkan pada suhu kamar hingga terbentuk dua lapisan. Pada lapisan bawah terbentuk padatan halus berwarna putih dan lapisan atas terbentuk larutan tidak berwarna.

Pada ZIF-8 (180), ZIF-8 (188), ZIF-8 (144) dan ZIF-8 (122) setelah proses pengadukan dengan pengaduk magnetik dihasilkan campuran putih keruh (Gambar 4.1). Hal ini menunjukkan bahwa ikatan antara ion logam dan ligan sudah mulai terbentuk. Pada kondisi setelah pengadukan, Al_2O_3 terlihat mengendap di dasar botol “Duran”, yang menunjukkan bahwa aluminium oksida tidak larut dalam metanol pada suhu ruang (Gonzales dkk., 2007).



Gambar 4.1 Proses sintesis ZIF-8 dengan jumlah Al_2O_3 tetap setelah pengadukan

Pada ZIF-8 (180), ZIF-8 (188), ZIF-8 (144) dan ZIF-8 (122) setelah proses solvotermal pada suhu 70 °C selama 24 jam, terbentuk dua lapisan. Pada lapisan bawah terbentuk padatan halus berwarna putih dan pada lapisan atas terbentuk larutan bening untuk semua variasi (Gambar 4.2). Padatan halus yang berwarna putih tersebut adalah kristal ZIF-8, sedangkan lapisan atas yang berupa larutan bening adalah metanol. Pada ZIF-8 (180) lapisan atas berwarna lebih keruh dibandingkan dengan variasi yang lainnya. Hal ini menunjukkan pada sintesis tanpa menggunakan TEA, dimungkinkan ikatan antara ion logam dan ligan masih belum kuat sehingga masih bercampur dengan pelarut yaitu metanol. Penambahan TEA akan menghasilkan material ZIF-8 dengan ukuran partikel yang kecil (Ordonez dkk., 2010). TEA merupakan senyawa basa sehingga akan mempermudah proses deprotonasi ligan, sehingga inti kristal akan lebih cepat terbentuk (Tian dkk., 2007). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Huang dkk. (2003) yang melakukan sintesis MOF-5 dengan penambahan amina. Pada penelitian tersebut dihasilkan inti kristal dalam jumlah yang besar selama proses kristalisasi.



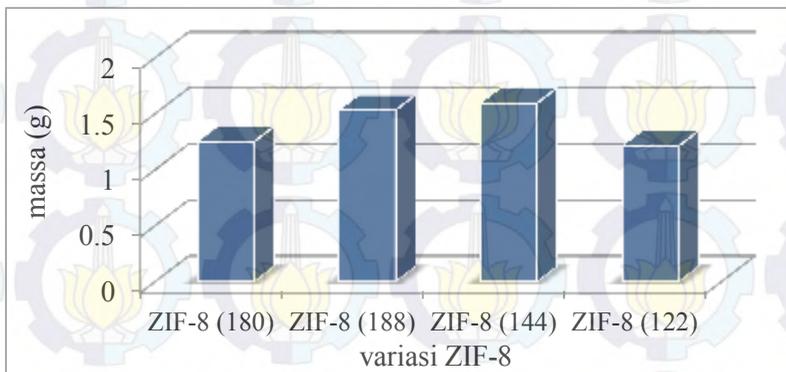
Gambar 4.2 Hasil sintesis ZIF-8 setelah pemanasan dengan jumlah Al₂O₃ tetap

Pada penelitian ini dilakukan pencucian dengan metanol sebanyak 3 kali. Hal ini dilakukan untuk melarutkan ligan sisa reaksi. Padatan yang dihasilkan, dipanaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam untuk menghilangkan metanol yang tersisa pada ZIF-8. Hasil sintesis ZIF-8 (180), ZIF-8 (188), ZIF-8 (144) dan ZIF-8 (122) ditunjukkan pada Gambar 4.3. Secara fisik, hasil padatan berupa serbuk halus dan berwarna putih.



Gambar 4.3 Hasil sintesis ZIF-8 pada penambahan Al₂O₃ tetap

Endapan putih yang diperoleh kemudian ditimbang untuk mengetahui massa hasil sintesis. Kurva perbandingan massa ZIF-8 yang disintesis ditunjukkan pada Gambar 4.4. Massa terbesar yaitu pada ZIF-8 (144) yaitu sebanyak 1,2513 gram.



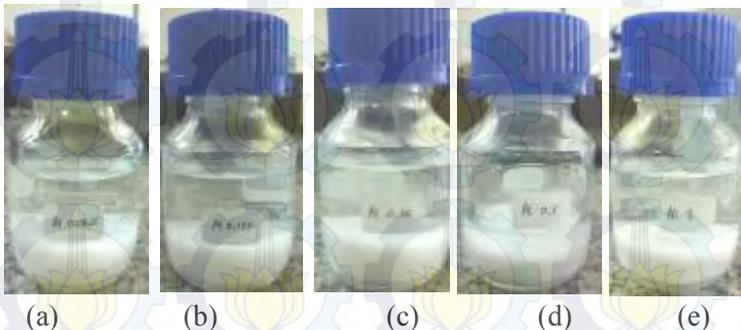
Gambar 4.4 Massa ZIF-8 pada penambahan Al₂O₃ tetap

Variasi Al_2O_3 kemudian dilakukan pada material yang memiliki kristalinitas paling tinggi yaitu pada perbandingan seng nitrat : ligan : TEA = 1:2:2 berdasarkan hasil XRD pada Gambar 4.10. Penambahan Al_2O_3 dilakukan dengan variasi 0,6 mmol; 1,2 mmol; 2,4 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol. Penambahan Al_2O_3 dilakukan sebelum pengadukan, campuran diaduk dengan magnetik selama 5 menit sehingga terbentuk campuran putih keruh (Gambar 4.5).



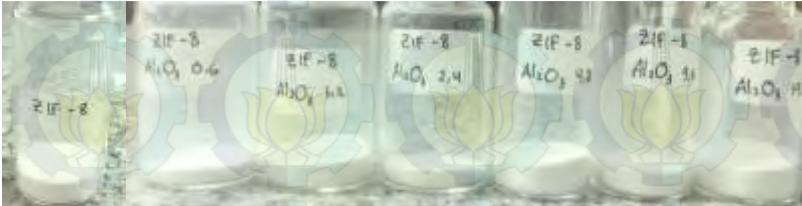
Gambar 4.5 Proses sintesis Al-ZIF-8 (a)Al-ZIF-0,6 (b) Al-ZIF-1,2 (c) Al-ZIF-2,4 (d) Al-ZIF-4,8 dan (e) Al-ZIF-19,2

Campuran yang dihasilkan kemudian dipanaskan pada suhu $70\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Setelah itu campuran didiamkan pada suhu kamar hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah terbentuk padatan halus berwarna putih dan lapisan atas berbentuk larutan bening untuk semua variasi (Gambar 4.6).



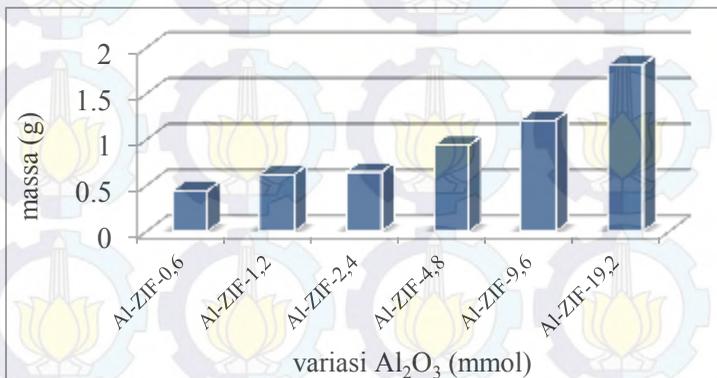
Gambar 4.6 Proses sintesis Al-ZIF-8 setelah pemanasan (a)Al-ZIF-0,6 (b) Al-ZIF-1,2 (c) Al-ZIF-2,4 (d) Al-ZIF-4,8 dan (e) Al-ZIF-19,2

Hasil sintesis kemudian dicuci dengan metanol (3 kali) dan kemudian dilakukan pemanasan dengan oven pada suhu 100°C selama 2 jam untuk menghilangkan sisa metanol yang terperangkap dalam *framework*. Hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.7. Secara fisik, hasil padatan berupa serbuk halus berwarna putih.



Gambar 4.7 Hasil sintesis ZIF-8 dengan variasi jumlah Al_2O_3

Semakin banyak massa Al_2O_3 yang ditambahkan, maka massa padatan yang dihasilkan juga akan semakin besar. Kurva perbandingan massa ZIF-8 yang disintesis dengan variasi jumlah Al_2O_3 ditunjukkan pada Gambar 4.8. Massa terbesar didapatkan pada variasi Al-ZIF-19,2 yaitu sebanyak 1,8134 gram. Semakin banyak Al_2O_3 yang ditambahkan maka massa padatan yang didapatkan semakin banyak.



Gambar 4.8 Massa ZIF-8 pada variasi penambahan Al_2O_3

4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

Hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer FTIR dan *Scanning Elektron Microscope* (SEM), dan *Thermogravimetry Analyzer* (TGA). Material-material yang dikarakterisasi dapat dilihat pada Tabel 4.1.

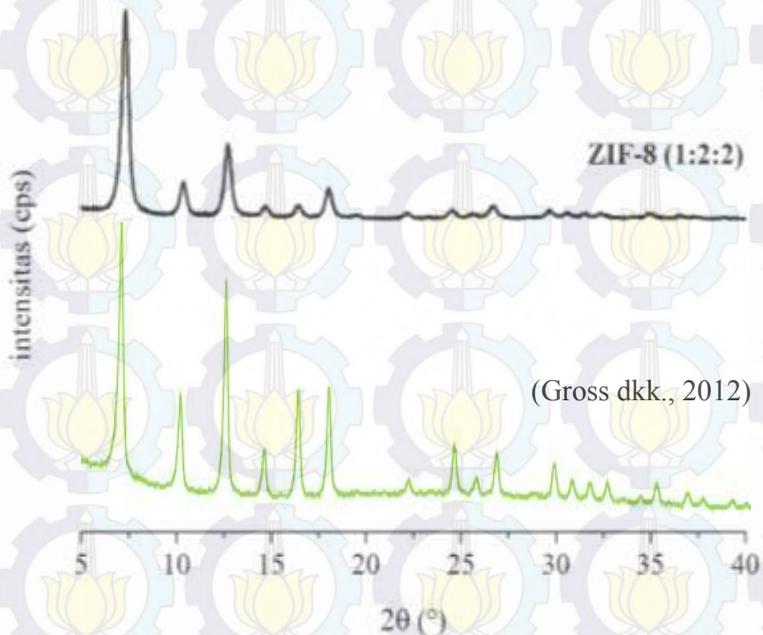
Tabel 4.1 Data karakterisasi padatan hasil sintesis

Material	XRD	FTIR	SEM	TGA	Uji Aktivitas Katalitik	
					Penurunan FFA	GC
ZIF-8	v	v	V	V	v	v
ZIF-8 (180)	v	-	-	-	-	-
ZIF-8 (188)	v	-	-	-	-	-
ZIF-8 (144)	v	-	-	-	-	-
ZIF-8 (122)	v	v	-	-	-	-
Al-ZIF-0,6 mmol	v	v	-	-	-	-
Al-ZIF-1,2 mmol	v	v	v	v	v	-
Al-ZIF-2,4 mmol	v	v	-	-	-	-
Al-ZIF-4,8 mmol	v	v	v	v	v	v
Al-ZIF-19,2 mmol	v	-	-	-	-	-

4.2.1 Hasil Karakterisasi Dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui kristalinitas ZIF-8 hasil sintesis. Pola difraksi

dimonitor pada $2\theta = 5 - 50^\circ$ dengan panjang gelombang radiasi Cu $K\alpha$ (1,5406 Å) dengan menghasilkan puncak-puncak karakteristik utama dari kristal ZIF-8 dengan intensitas yang bervariasi. Identifikasi fasa dapat dilakukan melalui perbandingan antara difraktogram hasil material yang telah disintesis dengan difraktogram berdasarkan pada penelitian sebelumnya. Identifikasi fasa yang telah dilakukan mampu menunjukkan kesesuaian struktur puncak (West, 1989). Pada umumnya acuan puncak minimal yang digunakan sebanyak 4 puncak (Prasetyoko, 2014). Sedangkan difraktogram material ZIF-8 memiliki 5 puncak terkuat yang digunakan sebagai acuan. Pola difraksi sinar-X dari karakterisasi ZIF-8 dalam penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Difraktogram hasil sintesis ZIF-8 (1:2:2) dan ZIF-8 berdasarkan literatur (Gross dkk., 2012)

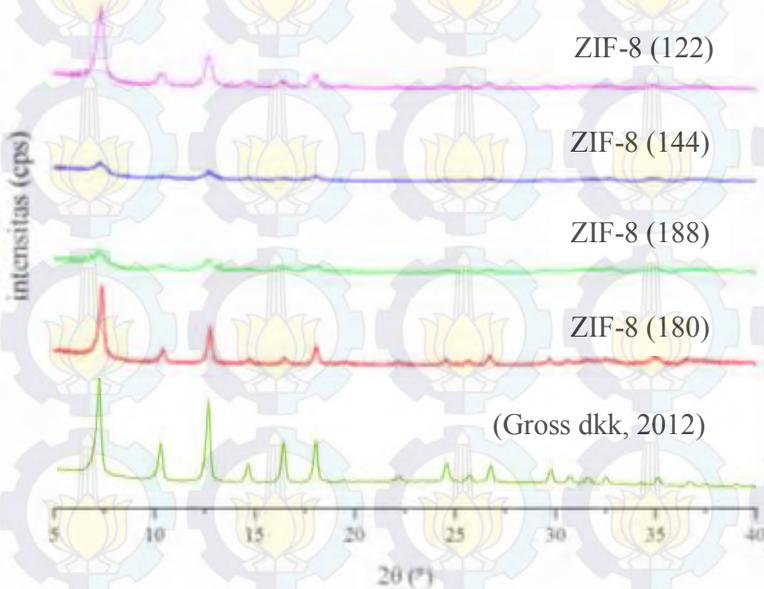
Gambar 4.9 menunjukkan difraktogram ZIF-8 telah disintesis pada penelitian ini, yaitu dengan perbandingan seng nitrat : ligan : TEA 1:2:2 dan ZIF-8 yang disintesis oleh Gross dkk. (2012) dengan perbandingan seng nitrat : ligan : TEA 1:16:16. Kedua difraktogram tersebut menunjukkan puncak karakteristik yang sama. Perbandingan puncak yang muncul pada ZIF-8 murni pada penelitian ini dan penelitian Gross dkk. (2012) ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Perbandingan puncak ZIF-8 hasil penelitian ini dengan ZIF-8 referensi

Material	2θ (°)				
ZIF-8 penelitian (Gross,2012)	7,34	10,40	12,76	16,49	18,08
ZIF-8 penelitian ini	7,34	10,39	12,75	16,46	18,03

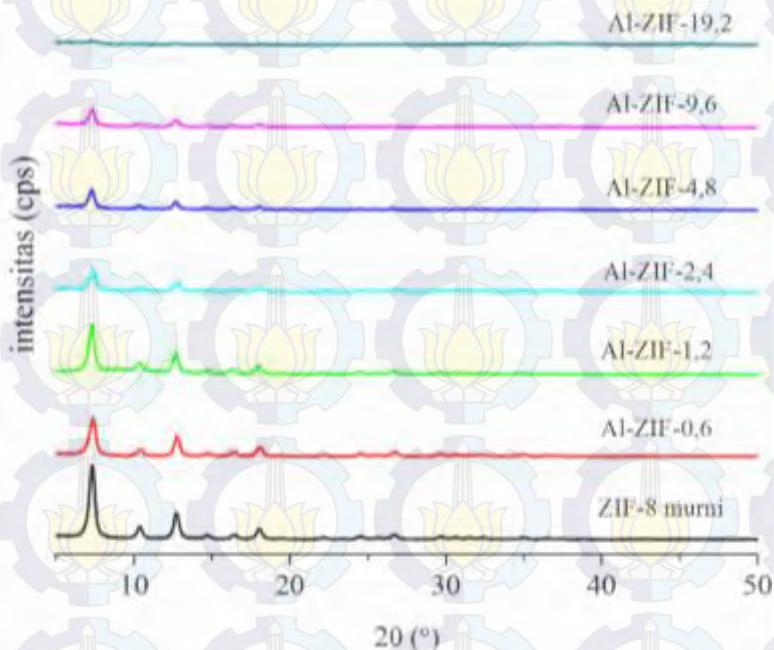
Identifikasi fasa telah dilakukan dengan membandingkan antara difraktogram hasil material yang telah disintesis dengan difraktogram penelitian sebelumnya. Identifikasi fasa yang telah dilakukan menunjukkan kesesuaian struktur puncak antara ZIF-8 murni pada penelitian ini dan penelitian Gross dkk. (2012).

Difraktogram ZIF-8 (180), ZIF-8 (188), ZIF-8 (144) dan ZIF-8 (122) ditunjukkan pada Gambar 4.10. Pada difraktogram tersebut puncak dari setiap variasi perbandingan logam : ligan : TEA yang berbeda dan menunjukkan ciri masing – masing tetapi tidak mengalami perubahan besar terhadap hasil difraktogram ZIF-8 yang dihasilkan. Material yang dihasilkan masih berada pada fasa yang sama. Selain itu, tidak terdapat puncak baru yang muncul pada difraktogram.



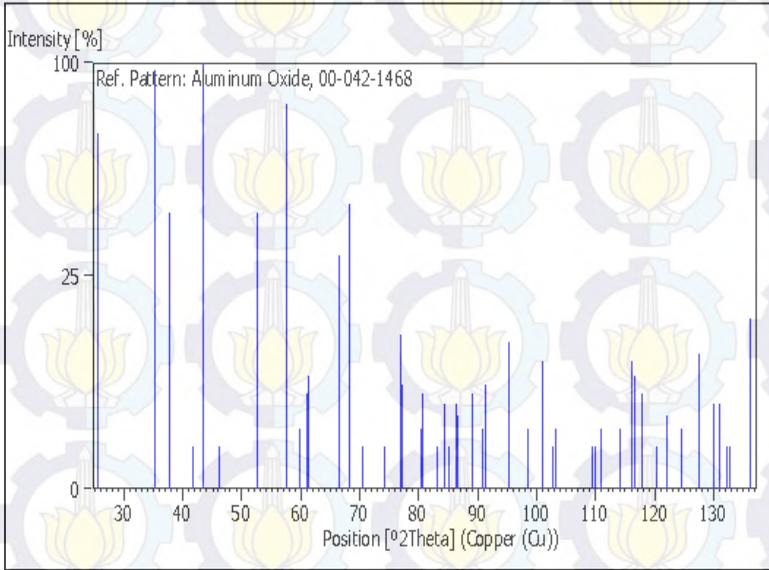
Gambar 4.10 Difraktogram hasil sintesis dan ZIF-8 pada penelitian Gross dkk. (2012)

Berdasarkan Gambar 4.10, didapatkan adanya kesesuaian puncak antara Al-ZIF-8 dengan ZIF-8. Hasil XRD yang memiliki intensitas tertinggi dari semua variasi adalah ZIF-8 (122). Kemudian dilakukan variasi penambahan Al_2O_3 pada ZIF-8 (122). Penambahan Al_2O_3 dilakukan dengan variasi 0,6 mmol; 1,2 mmol; 2,4 mmol; 4,8 mmol; 9,6 mmol dan 19,2 mmol. Hasil XRD dari setiap variasi tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Difraktogram hasil sintesis ZIF-8 dengan variasi penambahan Al₂O₃

Hasil difraktogram Al-ZIF-0,6; Al-ZIF-1,2; Al-ZIF-2,4; Al-ZIF-4,8; Al-ZIF-9,6; dan Al-ZIF-19,2 menunjukkan kesesuaian dengan puncak karakteristik ZIF-8. Puncak-puncak khas dari material ZIF-8 dan Al-ZIF-8 muncul pada sudut 2θ yang sama yaitu pada 2θ sekitar $7,34^\circ$; $10,39^\circ$; $12,75^\circ$; $16,46^\circ$ dan $18,03^\circ$. Puncak-puncak karakteristik tersebut sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Zhang dkk. (2010) dan Gross dkk. (2012) dimana terdapat puncak pada 2θ sebesar $7,34^\circ$ dengan intensitas kuat, $10,39^\circ$ dan $12,75^\circ$ dengan intensitas sedang, $16,46^\circ$ dan $18,03^\circ$ dengan intensitas lemah. Hasil XRD pada Gambar 4.11 tidak menunjukkan adanya puncak karakteristik Al₂O₃. XRD dari Al₂O₃ tertera pada Gambar 4.12



Gambar 4.12 Difraktogram Al_2O_3 Standar (kode Referensi:00-042-1468)

Al_2O_3 memiliki puncak karakteristik pada $2\theta = 41,6^\circ$. Keberadaan puncak khas Al_2O_3 tidak terdeteksi pada material ZIF-8 yang dihasilkan (Gambar 4.11). Hal ini menandakan bahwa Al_2O_3 larut dalam metanol pada suhu 70°C membentuk Al^{3+} . Puncak Al_2O_3 yang tidak muncul pada hasil XRD ZIF-8 menandakan bahwa terdapat Al^{3+} yang masuk ke dalam kerangka *framework* menggantikan logam Zn^{2+} . Al-ZIF-1,6 memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan variasi yang lainnya. Hal ini dikarenakan pada variasi tersebut merupakan titik optimum Al^{3+} dapat menggantikan ion logam Zn^{2+} tanpa merusak struktur ZIF-8.

Difraktogram pada Gambar 4.11 menunjukkan adanya pelebaran puncak. Semakin banyak penambahan Al_2O_3 maka pelebaran puncak semakin besar. Adanya pelebaran puncak dapat mengindikasikan adanya perubahan ukuran partikel. Semakin kecil ukuran partikel material, pelebaran puncak difraksi besar

(Prasetyoko, 2014). Hal ini mengindikasikan bahwa semakin banyak penambahan Al_2O_3 maka ukuran partikel akan semakin kecil, hal ini akan dibuktikan melalui uji SEM.

Difraktogram pada Gambar 4.11 juga menunjukkan bahwa terjadi sedikit pergeseran puncak pada masing-masing variasi dan intensitas puncak yang berbeda seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Intensitas dan puncak ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 pada pola difraksi sinar-X

Sampel	Puncak 1 2 θ (int)	Puncak 2 2 θ (int)	Puncak 3 2 θ (int)	Puncak 4 2 θ (int)	Puncak 5 2 θ (int)
ZIF-8	7,34° (7980,50)	10,39° (1494,91)	12,75° (3558,41)	16,46° (806,60)	18,03° (1700,21)
Al-ZIF-0,6	7,39° (2640,56)	10,48° (443,37)	12,72° (1422,52)	16,53° (316,67)	18,13° (646,31)
Al-ZIF-1,2	7,34° (3102,65)	10,40° (526,85)	12,73° (1420,32)	16,41° (281,37)	17,94° (581,26)
Al-ZIF-2,4	7,35° (1372,08)	10,49° (232,47)	12,80° (627,45)	16,45° (148,80)	18,09° (349,78)
Al-ZIF-4,8	7,31° (1276,63)	10,35° (197,31)	12,72° (509,04)	16,38° (123,72)	18,04° (206,06)
Al-ZIF-9,6	7,35° (1154,14)	10,36° (181,06)	12,67° (455,01)	16,51° (66,75)	17,97° (197,12)
Al-ZIF-19,2	7,45° (150,24)	10,35° (28,51)	12,89° (79,55)	16,51° (15,03)	18,22° (47,15)

Pergeseran terbesar posisi puncak sudut 2θ terhadap puncak khas ZIF-8 adalah pada variasi Al-ZIF-19,2. Pada Al-ZIF-19,2 terbentuk material *amorf* sesuai dengan Gambar 4.11. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Al_2O_3 19,2 mmol dapat menyebabkan perubahan struktur dan ukuran kristal ZIF-8.

Adanya penambahan Al_2O_3 akan mempengaruhi nilai derajat kristalinitas material hasil sintesis ZIF-8 pada setiap

variasi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.4. Hasil XRD dapat digunakan untuk menghitung derajat kristalinitas. Derajat kristalinitas didapatkan cara menjumlahkan 3 intensitas puncak tertinggi. Kemudian, material dengan derajat kristalinitas paling besar digunakan sebagai acuan untuk menentukan derajat kristalinitas dari masing-masing padatan hasil sintesis.

Tabel 4.4 Derajat kristalinitas ZIF-8 hasil sintesis

Sampel	Sudut 2θ ($^{\circ}$)			Derajat kristalinitas (%)
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3	
ZIF-8	7980,50	3558,41	1700,21	100
Al-ZIF-0,6	2640,56	1422,52	646,31	33,08
Al-ZIF-1,2	3102,65	1420,32	581,26	38,88
Al-ZIF-2,4	1372,08	627,45	349,78	17,19
Al-ZIF-4,8	1276,63	509,04	206,06	15,99
Al-ZIF-9,6	1154,14	455,01	197,12	14,46
Al-ZIF-19,2	150,24	79,55	47,15	1,88

Tabel 4.4 menunjukkan adanya penurunan derajat kristalinitas seiring dengan meningkatnya jumlah Al_2O_3 yang ditambahkan dalam sintesis ZIF-8. Penurunan derajat kristalinitas tersebut berkaitan dengan menurunnya keteraturan struktur kristal. Penurunan keteraturan struktur kristal ini diakibatkan penambahan logam Al^{3+} dalam kerangka ZIF-8 dimana ukuran jari-jari kation Al^{3+} (0,535 Å) lebih kecil dibanding kation Zn^{4+}

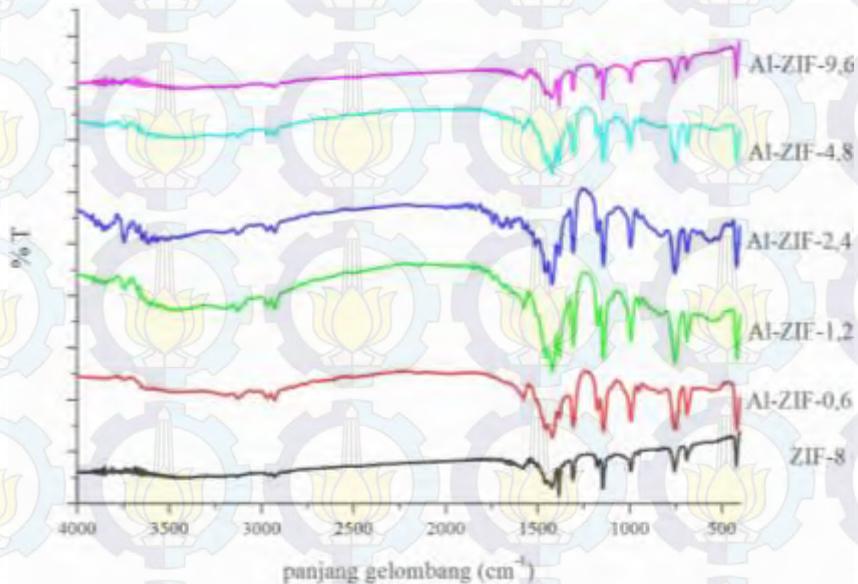
(0,74 Å) (Shannon, 1976), sehingga Al^{3+} masuk ke dalam kerangka framework menggantikan logam Zn^{2+} .

Berdasarkan hasil karakterisasi variasi penambahan Al^{3+} pada ZIF-8 menggunakan XRD dapat disimpulkan bahwa penambahan Al_2O_3 pada variasi 0,6 mmol hingga 9,6 mmol tidak merusak struktur *framework*, tetapi akan mempengaruhi keteraturan struktur kristal material ZIF-8. Sedangkan pada penambahan Al_2O_3 dengan variasi 19,2 mmol dapat merusak struktur kristal dan dihasilkan material yang *amorf*. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Mokaya dan Jones (1997) dimana seiring dengan meningkatnya jumlah Al_2O_3 yang ditambahkan dalam sintesis MCM-41 akan mengakibatkan kerusakan parsial pada struktur heksagonal pada MCM-41.

4.2.2 Hasil Karakterisasi Dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisis menggunakan spektroskopi inframerah dilakukan untuk mendapatkan informasi mengenai struktur molekul yang terbentuk dengan mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam kristal ZIF-8. Analisis dengan metode ini didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah dengan energi (frekuensi) tertentu oleh suatu molekul (Sibilia, 1996). Akibat penyerapan energi tersebut, inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran, sehingga dapat meningkatkan amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada jenis ikatan tersebut, sehingga jenis ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu (Sastrohamidjojo, 1992). Hasil spektra serapan sinar inframerah yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk kurva bilangan gelombang terhadap absorbansi atau transmittan (%) pada bilangan gelombang $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Hasil spektrum ditampilkan dalam bentuk kurva dengan sumbu x adalah bilangan gelombang (cm^{-1}) dan sumbu y adalah transmittan (%).

Puncak-puncak karakteristik hasil sintesis ZIF-8 dengan variasi Al_2O_3 ditunjukkan pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Hasil karakterisasi dengan FTIR

Gambar 4.13 menunjukkan ZIF-8 memiliki 5 puncak serapan utama dengan jenis ikatan tertentu sesuai dengan Tabel 4.6. (1) Pada ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan adanya puncak serapan pada daerah sekitar 420 cm^{-1} dengan intensitas yang kuat menunjukkan adanya *stretching* Zn-N. Puncak serapan ini menunjukkan bahwa pada sampel ZIF-8 yang disintesis, Zn^{2+} berikatan dengan ligan 2-Metilimidazole. Hal ini sesuai dengan penelitian Hu dkk. (2011) yang muncul puncak serapan pada 423 cm^{-1} akibat dari vibrasi Zn-N. (2) Pada bilangan gelombang 2927 cm^{-1} terdapat puncak serapan yang mengindikasikan adanya ikatan C-H sp^3 . (3) Pada bilangan gelombang 3134 cm^{-1} terdapat puncak serapan yang menunjukkan adanya ikatan C-H sp^2 . (4) Puncak serapan yang muncul pada daerah bilangan gelombang 1145 cm^{-1} adalah C-N aromatis dan vibrasi tekuk C-N muncul pada daerah bilangan gelombang 995 cm^{-1} . (5) Vibrasi *stretching*

C=N dengan intensitas lemah muncul pada puncak serapan dengan panjang gelombang 1579 cm^{-1} . Hal ini sesuai dengan penelitian Yao dkk. (2013) yang menunjukkan adanya puncak serapan di sekitar 1585 cm^{-1} disebabkan oleh modus *stretching* C=N.

Pada FTIR padatan hasil sintesis, terjadi pergeseran ke bilangan gelombang yang lebih rendah di C=N pada gugus 2-metilimidazol yang tertera pada Tabel 4.5. Hal ini dapat diakibatkan adanya indikasi bahwa terjadi substitusi kation Zn dengan kation Al yang memiliki ukuran jari-jari lebih kecil, sehingga panjang ikatan semakin besar dan energi untuk bervibrasi semakin lemah. Pergeseran terbesar terjadi pada Al-ZIF-9,6. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Al_2O_3 yang berlebihan akan merusak struktur *framework* dari ZIF-8. Selain itu, pergeseran juga terjadi di bilangan gelombang *fingerprint*. Puncak pada daerah *fingerpint* menunjukkan adanya ikatan antara logam dengan oksigen. Puncak serapan pada Al-ZIF-8 lebih rendah dari puncak serapan ZIF-8. Puncak serapan bergeser dari 421 cm^{-1} (ZIF-8) menjadi 418 cm^{-1} (Al-ZIF-0,6) dan 420 cm^{-1} (Al-ZIF-1,2; Al-ZIF-2,4, Al-ZIF-4,8 dan Al-ZIF-9,6). Hal ini menunjukkan adanya substitusi kation yang memiliki ukuran jari-jari ion lebih kecil dibandingkan Zn^{2+} , yaitu Al^{3+} . Pergeseran puncak serapan terjadi karena panjang ikatan antara logam dan ligan semakin besar sehingga energi vibrasi semakin kecil, hal ini menyebabkan bilangan gelombang semakin kecil. Berdasarkan pada hasil karakterisasi FTIR, padatan hasil sintesis memiliki puncak serapan yang sesuai dengan puncak serapan utama ZIF-8. Namun, terjadi pergeseran posisi puncak serapan karena pengaruh dari penambahan Al_2O_3 .

Tabel 4.5 Pita serapan pada variasi ZIF-8 dengan penambahan Al₂O₃

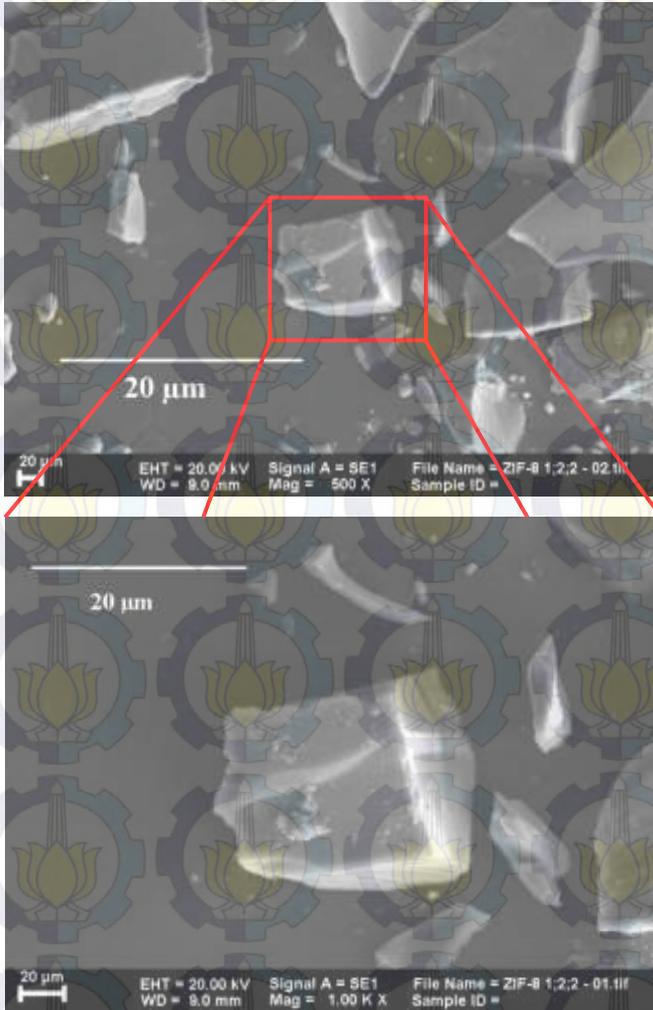
Material	Jenis Ikatan	ZIF-8	Al-ZIF-0,6	Al-ZIF-1,2	Al-ZIF-2,4	Al-ZIF-4,8	Al-ZIF-9,6
Bilangan Gelombang (cm⁻¹)	<i>Stretching</i> Zn-N	421	418	420	420	420	420
	Vibrasi tekuk C-N	994	993	995	995	995	995
	Vibrasi C-N aromatis	1145	1144	1144	1144	1143,83	1143
	<i>Stretching</i> C=N	1580	1578	1575	1577	1574	1541
	C-H sp ³	2930	2928	2928	2928	2928	2928
	C-H sp ²	3130	3130	3132	3130	3132	3132

Secara keseluruhan, hasil analisis FTIR menunjukkan kesesuaian gugus fungsi pada material padatan ZIF-8 dan Al-ZIF-8 hasil sintesis tanpa disertai pita serapan baru. Adanya penambahan Al_2O_3 ke dalam ZIF-8 menyebabkan terjadinya pergeseran pita serapan.

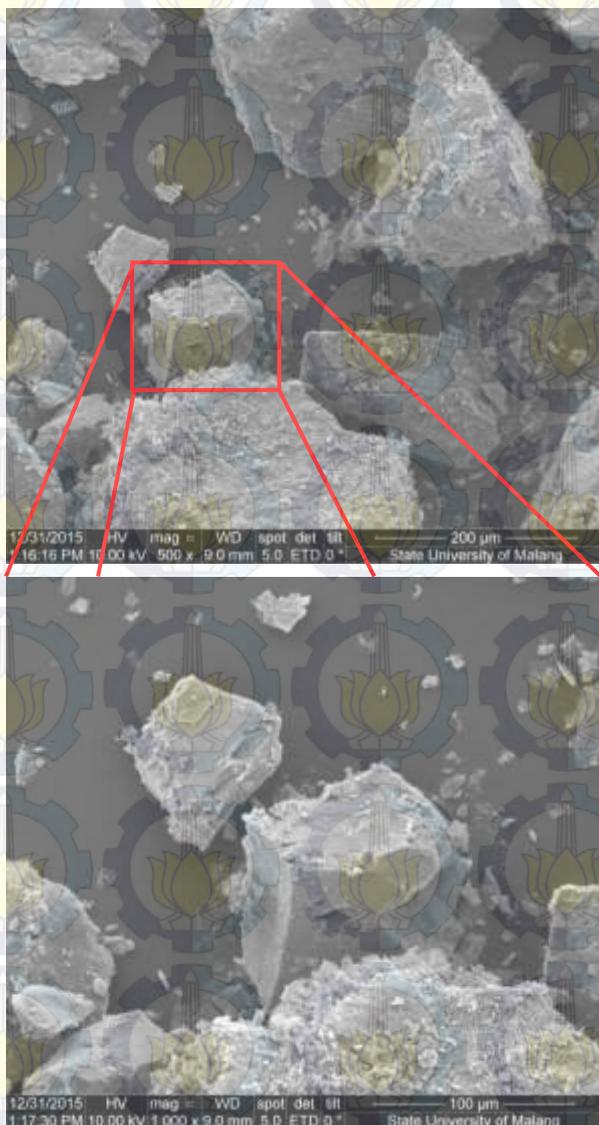
4.2.3 Hasil Karakterisasi Dengan Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) yang bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dari kristal ZIF-8 hasil sintesis dan mengetahui adanya unsur penyusun ZIF-8 yaitu Zn, O, N dan Al. Pengaruh penambahan Al_2O_3 pada ZIF-8 dipelajari dengan membandingkan foto SEM antara ZIF-8 dengan Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-4,8.

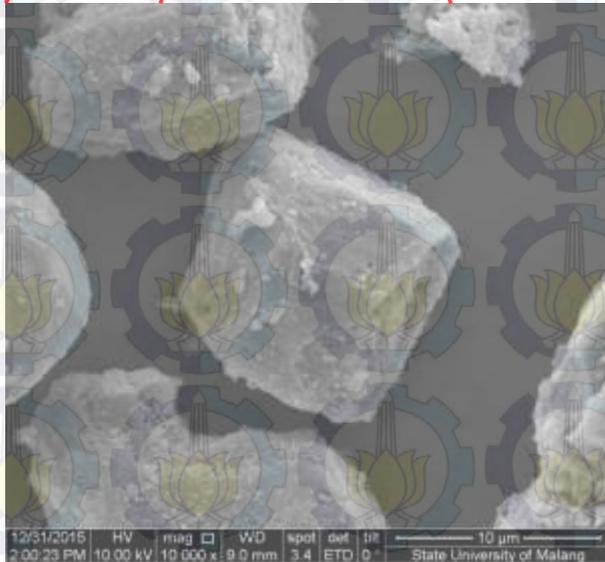
Pada penelitian ini, karakterisasi SEM dilakukan hanya pada padatan ZIF-8, Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-4,8. Hal ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan Al_2O_3 yang dengan jumlah yang sedikit (1,2 mmol) dan jumlah yang banyak (4,8 mmol) terhadap morfologi permukaan dari kristal ZIF-8. Selain itu, dilakukan juga perbandingan karakterisasi antara SEM Al-ZIF-8 dan Al_2O_3 untuk mengetahui ada atau tidaknya morfologi Al_2O_3 pada padatan hasil sintesis. Morfologi permukaan kristal ZIF-8 tertera pada Gambar 4.14 dengan perbesaran 500-1000x. Morfologi permukaan kristal Al-ZIF-1,2 tertera pada Gambar 4.15 dengan perbesaran 500-1000x. Sedangkan morfologi permukaan kristal Al-ZIF-4,8 tertera pada Gambar 4.16 dengan perbesaran 500-5000x.



Gambar 4.1 Foto SEM ZIF-8

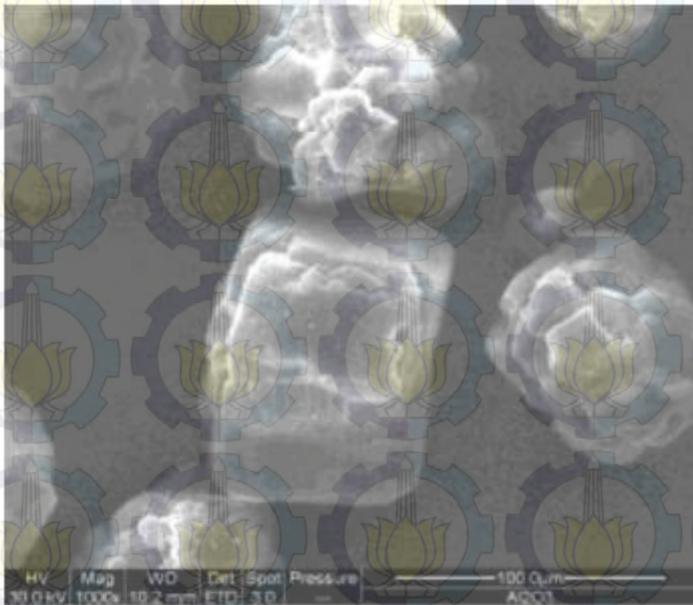


Gambar 4.2 Foto SEM Al-ZIF-1,2



Gambar 4.3 Foto SEM Al-ZIF-2,4

Pengamatan SEM ini mendukung hasil XRD yang menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis merupakan kristal ZIF-8. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Nguyen dkk. (2012) yang menyatakan bahwa morfologi ZIF-8 adalah berbentuk kotak yang mengindikasikan bahwa adanya ikatan antara kation logam Zn^{2+} dengan imidazol menjadi ikatan jembatan secara tetrahedral.



Gambar 4.4 Morfologi permukaan kristal Al_2O_3 (Ediati dkk., 2013)

Gambar 4.17 menunjukkan morfologi permukaan kristal Al_2O_3 yang akan dibandingkan dengan Gambar 4.15 dan Gambar 4.16 yang merupakan Al-ZIF-8. Pada Gambar 4.15 dan Gambar 4.16 tidak menunjukkan adanya morfologi dari kristal Al_2O_3 . Hal

ini mendukung data XRD yang menunjukkan bahwa terdapat Al^{3+} yang masuk ke dalam kerangka ZIF-8 dan berperan menggantikan ion logam Zn^{2+} .

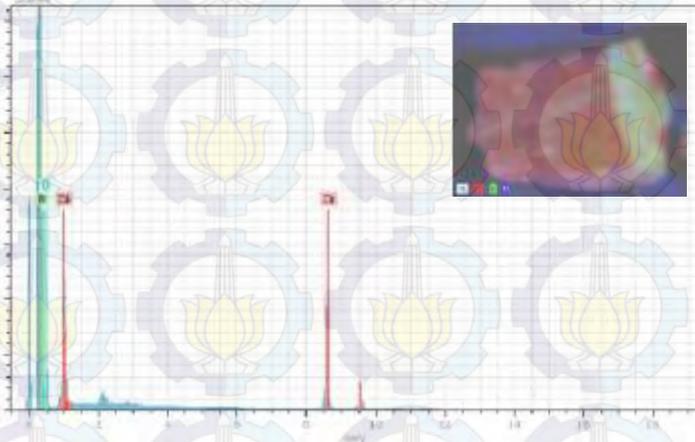
Suhu pemanasan dan waktu reaksi merupakan faktor yang mempengaruhi proses pembentukan kristal. Pada penelitian ini digunakan suhu reaksi $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan waktu reaksi 24 jam. Pada penelitian ini, suhu pemanasan dilakukan pada suhu yang mendekati titik didih metanol (Gonzales dkk., 2007). Suhu reaksi yang rendah akan membuat padatan yang terbentuk memiliki susunan yang kurang teratur (Gambar 4.15 dan Gambar 4.16). Hal ini karena ketika sintesis dilakukan dengan suhu pemanasan yang rendah maka proses kristalisasi berlangsung cepat dan partikel tersusun tidak teratur. TEA digunakan untuk mempercepat proses deprotonasi ligan 2-metilimidazole. Pada sintesis solvotermal, laju nukleasi yang terjadi selama pembentukan kristal sangat bergantung pada proses deprotonasi ligan 2-metilimidazol dalam pelarut organik (Ordonez dkk., 2010). Semakin cepat laju deprotonasi ligan dalam pelarut organik maka laju nukleasi akan meningkat sehingga dapat dihasilkan ukuran kristal yang lebih kecil (Tian dkk., 2007).

Hasil SEM yang tertera pada Gambar 4.15 dan Gambar 4.16 menunjukkan morfologi Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-4,8. Semakin banyak penambahan Al_2O_3 maka ukuran kristal akan semakin kecil (Tabel 4.6). Hal tersebut mendukung hasil XRD dimana terdapat pelebaran puncak yang semakin besar pada penambahan Al_2O_3 yang semakin banyak. Semakin kecil ukuran kristal, maka pelebaran puncak difraksi besar (Prasetyoko, 2014). Perbandingan ukuran kristal pada ZIF-8 dan Al-ZIF-8 yang ditunjukkan pada Tabel 4.6. Pada penelitian ini, didapatkan bahwa ukuran kristal semakin kecil dengan penambahan jumlah Al_2O_3 yang semakin banyak.

Tabel 4.1 Perbandingan ukuran partikel akibat penambahan Al_2O_3 pada ZIF-8

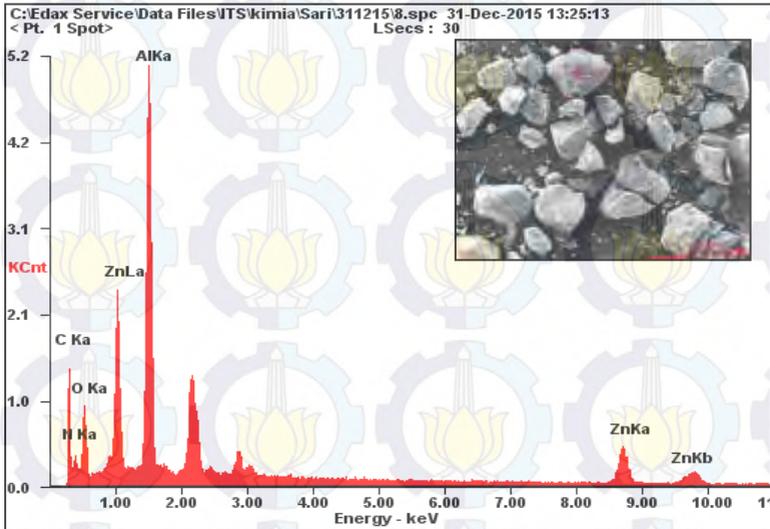
Material	Ukuran kristal
ZIF-8	73,3 μm
Al-ZIF-1,2	105 μm
Al-ZIF-4,8	9,7 μm
Al_2O_3	64,7 μm

Karakterisasi Analisa EDX juga dilakukan pada padatan ZIF-8 dan Al-ZIF-8. Analisa EDX dilakukan pada pengambilan lokasi tertentu dan kemudian ditembak dengan elektron. Komposisi unsur-unsur padatan hasil sintesis dinyatakan dalam satuan persen berat (%berat). Unsur yang terdeteksi menggunakan EDX ini adalah Nitrogen (N), seng (Zn), Oksigen (O), Karbon (C) dan Alumunium (Al). Hasil analisa SEM-EDX ditunjukkan pada Gambar 4.18, Gambar 4.19, Gambar 4.20 dan

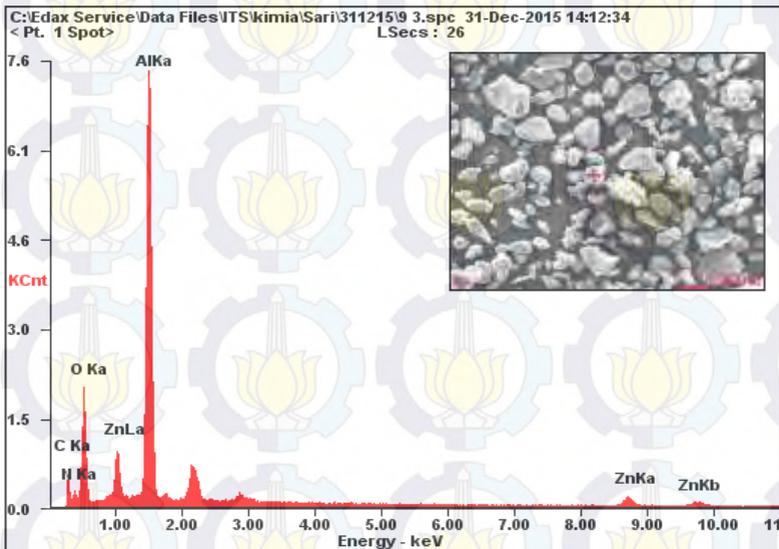


Tabel 4.7.

Gambar 4.5 Hasil SEM-EDX pada ZIF-8



Gambar 4.6 Hasil SEM-EDX Al-ZIF-1,2



Gambar 4.7 Hasil SEM-EDX Al-ZIF-4,8

Tabel 4.2 Perbandingan persentase berat (% berat) unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis

Material	Unsur	% Berat
ZIF-8	Zn	19,53%
	Al	-
	N	39,28%
	O	21,74%
	C	19,45%
Al-ZIF-1,2	Zn	17,13%
	Al	24,68%
	N	12,71%
	O	13,71%
	C	31,76%
Al-ZIF-4,8	Zn	06,84%
	Al	38,07%
	N	08,07%
	O	28,69%
	C	18,34%

Hasil analisis SEM-EDX menunjukkan adanya puncak milik Al dalam satuan % berat. Pengaruh penambahan Al_2O_3 terlihat jelas dengan adanya penurunan persentase keberadaan Zn

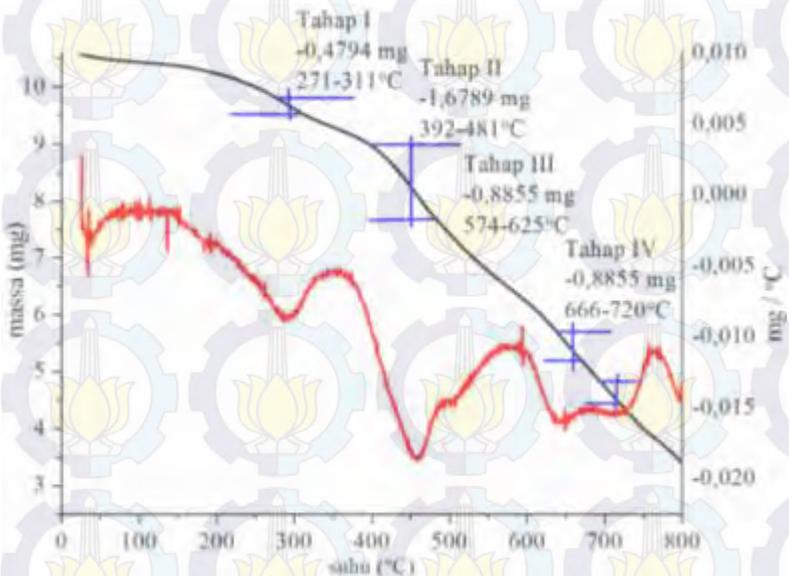
seiring dengan bertambahnya Al sesuai Tabel 4.7. Hal tersebut mendukung data hasil XRD yang mengindikasikan bahwa bahwa Al^{3+} masuk ke dalam kerangka ZIF-8 dan berperan menggantikan ion logam Zn^{2+} .

4.2.4 Hasil Karakterisasi Dengan *Thermogravimetry Analyzer* (TGA)

Karakterisasi dengan TGA bertujuan untuk menentukan stabilitas termal dari suatu padatan dengan mengamati jumlah % berat senyawa yang terdekomposisi pada rentang suhu tertentu. Hasil analisis dengan TGA disajikan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu ($^{\circ}C$). Karakterisasi TGA dilakukan pada sampel ZIF-8 dan Al-ZIF-8. Kurva TGA ditunjukkan pada rentang suhu 0-800 $^{\circ}C$. Kurva TGA dari masing-masing padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.21, Gambar 4.22 dan Gambar 4.23. Sedangkan pengurangan berat (%) dan stabilitas termal padatan hasil sintesis dapat diamati pada Tabel 4.8.

Hasil karakterisasi TGA pada kristal ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 4.21. ZIF-8 memiliki berat awal 10,7 mg dan mengalami penurunan massa sebanyak IV tahap. ZIF-8 mengalami penurunan massa pada tahap ke I pada rentang suhu 271 - 311 $^{\circ}C$ sebesar 4,4803% atau 0,4794 mg karena adanya penguapan ligan 2-metilimidazol yang masih terperangkap dalam kerangka kristal ZIF-8 karena 2-metilimidazol memiliki titik didih sebesar 267 $^{\circ}C$ (MSDS, 2014). Penurunan massa tahap II terjadi pada rentang suhu 392-481 $^{\circ}C$ yaitu sebesar 15,6905% atau 1,6789 mg yang menunjukkan bahwa *framework* ZIF-8 telah mengalami dekomposisi yang menyebabkan rusaknya struktur kristal ZIF-8 dan yang tersisa tinggal oksida logamnya yaitu ZnO (Park dkk., 2006). Pada rentang suhu 574-625 $^{\circ}C$ terjadi penurunan massa pada tahap III sebesar 8,2754% atau 0,8855 mg karena penguapan oksida ZnO menjadi Zn. Kemudian pada rentang suhu 666-720 $^{\circ}C$ terjadi penurunan massa pada tahap ke IV sebesar 8,2168% atau 0,8792 mg karena penguapan sebagian

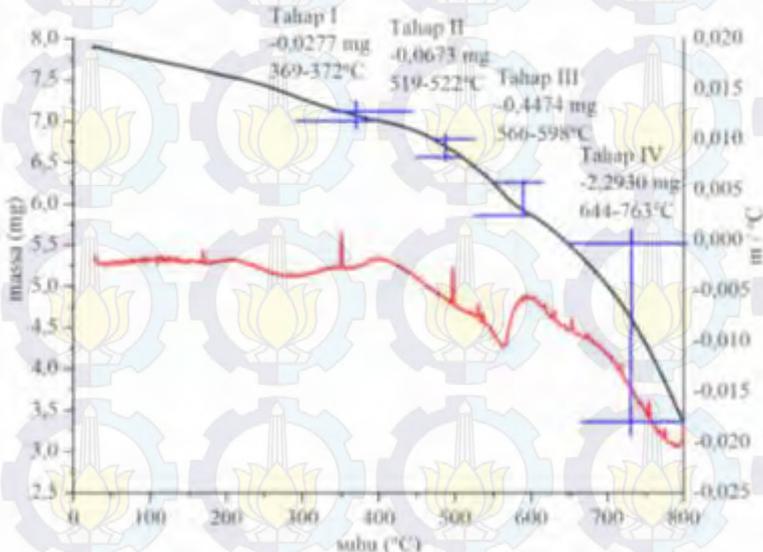
atom Zn. Dari analisa TGA yang telah dilakukan masih terdapat residu sebesar 6,7770 mg yang dimungkinkan merupakan atom bebas Zn.



Gambar 4. 8 Hasil TGA-DTG ZIF-8

Uji TGA-DTG Al-ZIF-1,2 dilakukan dengan berat sampel awal 8,0110 mg dan terdapat penurunan massa sebanyak IV tahap (Gambar 4.22). Penurunan pada tahap I terjadi rentang suhu 369-372°C sebesar 0,3461% atau 0,0277 mg karena adanya penguapan ligan 2-metilimidazol yang masih terperangkap dalam kerangka kristal ZIF-8. Hal ini mengindikasikan bahwa terdapat ligan 2-metilimidazol yang masih ada walaupun telah dilakukan pencucian dengan metanol. Penurunan massa tahap II terjadi pada rentang suhu 519-522°C yaitu sebesar 0,8404 % atau 0,0673 mg yang menunjukkan bahwa *framework* ZIF-8 telah mengalami dekomposisi yang menyebabkan rusaknya struktur kristal ZIF-8 dan tersisa oksida logamnya yaitu ZnO (Park dkk., 2006). Pada rentang suhu 566-598°C terjadi penurunan massa pada tahap III

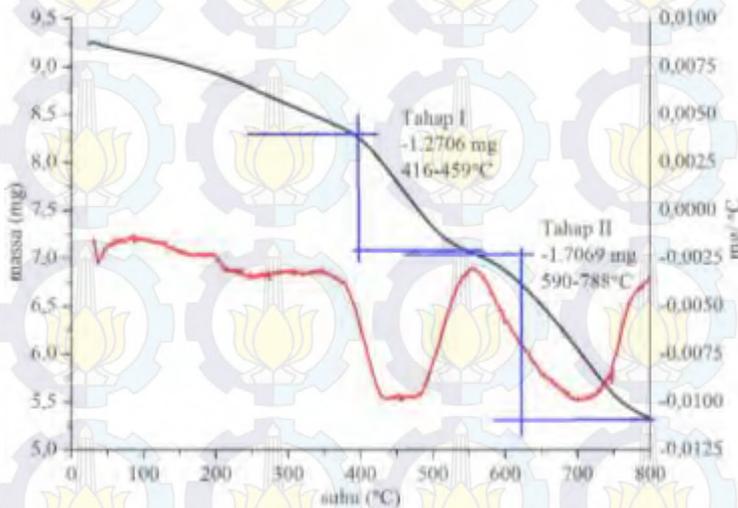
sebesar 5,5853% atau 0,4474 mg karena penguapan oksida ZnO menjadi Zn. Kemudian pada rentang suhu 644-763°C terjadi penurunan massa pada tahap ke IV sebesar 28,6228% atau 2,2930 mg karena penguapan sebagian atom Zn. Dari analisa TGA yang telah dilakukan masih terdapat residu sebesar 5,2058 mg yang dimungkinkan merupakan atom bebas Zn.



Gambar 4. 9 Hasil TGA-DTG Al-ZIF-1,2

Uji TGA-DTG Al-ZIF-4,8 dilakukan dengan massa sampel awal 9,36 mg dan mengalami penurunan massa sebanyak II tahap (Gambar 4.23). Penurunan pada tahap I terjadi rentang suhu 416-549°C sebesar 13,5750% atau 1,2706 mg yang menunjukkan bahwa *framework* ZIF-8 telah mengalami dekomposisi yang menyebabkan rusaknya struktur kristal ZIF-8 dan tersisa oksida logamnya yaitu ZnO (Park dkk., 2006). Pada rentang suhu 590-788°C terjadi penurunan massa pada tahap II sebesar 18,2356 % atau 1,7069 mg karena adanya penguapan oksida ZnO menjadi Zn. Hasil TGA-DTG pada Al-ZIF-8 2,4 mmol tidak terdapat penurunan massa dari ligan 2-metilimidazole

yang terjebak dalam kristal ZIF-8. Hal ini menunjukkan bahwa pada variasi tersebut ligan 2-metilimidazole telah hilang dalam pencucian dengan metanol. Dari analisa TGA yang telah dilakukan masih terdapat residu sebesar 6,3825 mg yang dimungkinkan merupakan atom bebas Zn.



Gambar 4. 10 Hasil TGA-DTG Al-ZIF-4,8

Hasil TGA-DTG menunjukkan data yang sesuai dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Gross dkk. (2012) bahwa kristal ZIF-8 yang disintesis dengan menggunakan TEA memiliki kestabilan termal pada suhu 350° C. Tabel 4.8 menunjukkan presentase pengurangan berat pada padatan hasil sintesis.

Al-ZIF-8 memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZIF-8 (Tabel 4.8). Hal ini dikarenakan adanya penambahan Al_2O_3 dapat meningkatkan kekuatan ikat antara logam dan ligan. Namun pada penambahan Al_2O_3 yang terlalu banyak (2,4 mmol) akan menurunkan kekuatan ikatan antara logam dan ligan sehingga dapat menurunkan stabilitas termal ZIF-8. Stabilitas termal paling tinggi didapatkan pada Al-ZIF-1,2 yaitu sebesar 519 °C.

Tabel 4.3 Presentase pengurangan berat (% berat) pada padatan hasil sintesis

Hasil		ZIF-8	Al-ZIF-1,2	Al-ZIF-4,8
Tahap I	Pengurangan massa	4,4803 %	0,3461 %	-
	Suhu	271-311 °C	369-372 °C	-
Tahap II	Pengurangan massa	15,6905 %	0,8404 %	13,5750 %
	Suhu	392-481 °C	519-522 °C	416-549 °C
Tahap III	Pengurangan massa	8,2754 %	5,5853 %	-
	Suhu	574-625 °C	566-598 °C	-
Tahap IV	Pengurangan massa	8,2168 %	28,6228 %	18,2356 %
	Suhu (°C)	666-720 °C	644-763 °C	590-788 °C
Stabilitas Termal		392°C	519 °C	416 °C

Analisa persentase sisa sampel masing-masing material dilakukan untuk mempelajari pengaruh penambahan Al_2O_3 dalam padatan hasil sintesis. Hasil perhitungan persentase berat dari sampel yang tersisa dibandingkan dengan berat awal sampel ditabulasikan dalam Tabel 4.9.

Tabel 4.4 Tabel perbandingan persentase pengurangan berat pada material hasil sintesis

Sampel	Berat awal sampel	Berat akhir sampel	Persen sisa sampel
ZIF-8	10,7000 mg	6,7770 mg	63,34 %
Al-ZIF-1,2	8,0110 mg	5,2058 mg	64,98 %
Al-ZIF-4,8	9,3600 mg	6,3825 mg	68,19 %

Kestabilan termal merupakan kemampuan suatu material untuk mempertahankan strukturnya pada kisaran suhu tertentu. Hal ini bergantung pada kuat-lemahnya ikatan antara ligan dengan logam. Senyawa akan terdekomposisi seiring dengan meningkatnya suhu dan bertransformasi menjadi struktur lain atau bahkan rusak (West, 1989) Seiring dengan meningkatnya jumlah Al_2O_3 yang ditambahkan ke dalam ZIF-8 mengakibatkan kestabilan termal ZIF-8 semakin meningkat. Al_2O_3 (1,2 mmol) yang ditambahkan dalam ZIF-8 tidak menurunkan kekuatan ikatan antara ligan dengan logam pusat, sehingga tidak merusak struktur material ZIF-8 asli.

4.3 Uji Aktivitas Katalitik ZIF-8 Terhadap Reaksi Esterifikasi

4.3.1 Pengurangan nilai FFA pada PFAD

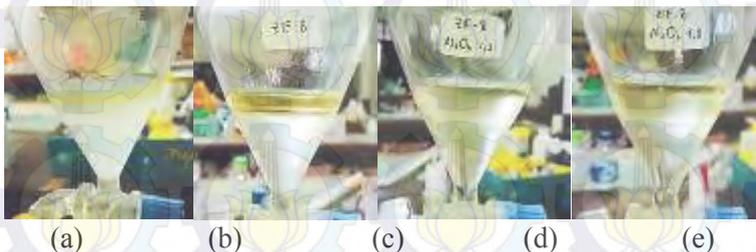
Aktivitas katalis ZIF-8 dipelajari dengan pengaplikasian padatan hasil sintesis pada reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) PT. Sinar Mas. Kadar FFA awal pada PFAD PT. Sinar Mas yaitu 94,8%. Hal ini sangat tidak layak untuk dijadikan bahan baku sehingga perlu dilakukan reaksi esterifikasi untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi.

Reaksi esterifikasi pada PFAD ini menggunakan ZIF-8, Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-2,4. Masing-masing katalis tersebut ditambahkan kedalam campuran metanol dan PFAD dengan perbandingan metanol/PFAD = 30:1 mol. Katalis yang digunakan sebesar 5% terhadap berat PFAD sesuai dengan penelitian Cirujano dkk. (2014). Pada penelitian ini reaksi esterifikasi dilakukan dengan metode *batch* dan dilengkapi dengan sistem refluks. Reaksi dilakukan selama 2 jam disertai pengadukan. Setelah selesai esterifikasi, hasil reaksi dipisahkan dari katalis dengan dekantasi. Katalis yang digunakan merupakan katalis heterogen sehingga mudah dipisahkan dari produk reaksi. Hasil reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.24.



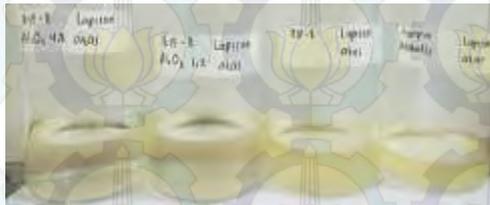
Gambar 4.11 Hasil reaksi esterifikasi PFAD

Hasil reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 4.24 masih bercampur antara metil ester dan air hasil reaksi serta metanol sisa reaksi. Untuk memisahkan antara metil ester, air dan metanol, hasil reaksi selanjutnya dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan n-heksana. Campuran didiamkan hingga terbentuk 2 fase (Gambar 4.25). Fasa atas berwarna kuning pekat yang merupakan metil ester yang larut dalam n-heksana karena metil ester dan n-heksana merupakan senyawa non polar. Pada fasa bawah berwarna kuning pudar yang merupakan campuran metanol ($0,7915 \text{ g/cm}^3$) dan air (1 g/cm^3) yang mempunyai massa jenis lebih besar dibandingkan dengan n-heksana ($0,66 \text{ g/cm}^3$) (MSDS, 2014).



Gambar 4.12 Pemisahan hasil reaksi dengan corong pisah pada reaksi (a) tanpa katalis (b) katalis ZIF-8 (c) Al-ZIF-1,2 (d) Al-ZIF-4,8

Pada Gambar 4.25 menunjukkan bahwa semakin banyak banyak penambahan Al_2O_3 maka fasa atas (n-heksana dan metil ester) yang terbentuk semakin banyak dan fasa bawah (metanol dan air) yang terbentuk semakin sedikit. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak Al_2O_3 yang ditambahkan maka metil ester yang dihasilkan semakin banyak dan metanol sisa reaksi semakin sedikit. Hasil pemisahan dengan metode ekstraksi cair-cair ditunjukkan pada Gambar 4.26 dan Gambar 4.27.



Gambar 4.13 Fasa atas hasil pemisahan dengan corong pisah



Gambar 4.14 Fasa bawah hasil pemisahan dengan corong pisah

Lapisan atas (Gambar 4.27) berwarna kuning yang menunjukkan adanya metil ester yang larut dalam n-heksana. Lapisan bawah (Gambar 4.28) tidak berwarna yang menunjukkan senyawa tersebut adalah metanol dan air. Selanjutnya dilakukan titrasi terhadap fasa atas dan dihitung kadar FFA. Hasil perbandingan konversi PFAD antara ZIF-8 dan Al-ZIF-8 ditunjukkan pada Tabel 4.10. Konversi FFA dilakukan pada PFAD dengan nilai FFA awal 94,8%.

Tabel 4.5 Aktivitas dan Persen Konversi dari Katalis pada Reaksi Esterifikasi

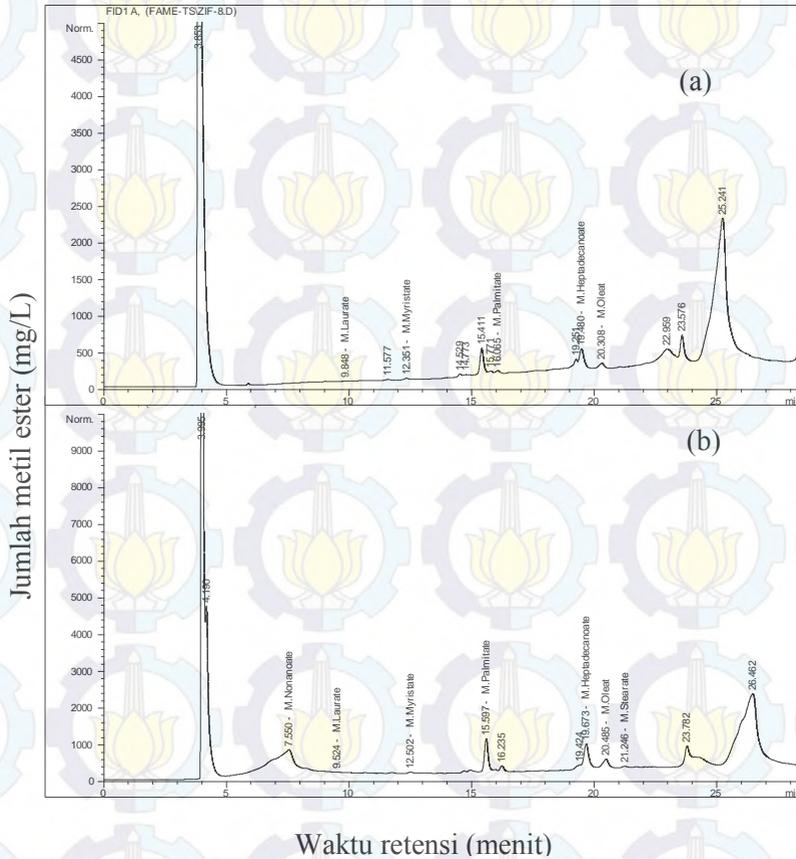
Katalis	Volume NaOH	Kadar FFA Akhir	Konversi FFA
Tanpa katalis	8,50 mL	42,15 %	55,54%
ZIF-8	5,30 mL	26,28 %	72,28 %
Al-ZIF-1,2	4,45 mL	22,37 %	76,40 %
Al-ZIF-4,8	3,85 mL	18,70 %	80,27 %

Penurunan kadar FFA akhir diukur berdasarkan metode titrasi asam basa dalam pelarut isopropil alkohol. Volume larutan NaOH yang terpakai saat titrasi menunjukkan kadar asam lemak bebas yang terkandung pada minyak hasil reaksi esterifikasi. Berdasarkan perolehan konversi FFA pada Tabel 4.10 menunjukkan katalis ZIF-8 maupun Al-ZIF-8 aktif dalam menurunkan kadar FFA. Konversi terbesar diperoleh dengan menggunakan katalis Al-ZIF-4,8 yaitu 80,27%. Hal ini dikarenakan pada penambahan Al_2O_3 semakin banyak maka sisi asam dari katalis akan semakin meningkat (Wibowo dkk., 2007). Namun, hasil konversi masing-masing katalis pada reaksi esterifikasi dinilai kurang memenuhi persyaratan bahan baku pembuatan biodiesel dengan kadar FFA kurang dari 2%. Seperti yang telah dilaporkan Canacki dkk. (2001) dan Ramadhas dkk. (2005) bahwa minyak dengan kandungan asam lemak tinggi (lebih dari 2%) tidak layak digunakan untuk bahan baku pada reaksi transesterifikasi. Perlu dilakukan reaksi dua tahap yaitu esterifikasi dan transesterifikasi guna menurunkan kandungan asam lemak hingga kadar FFA kurang dari 2%.

4.3.2 Uji Kromatografi Gas Pada Hasil Esterifikasi PFAD

Uji kromatografi gas juga dilakukan pada hasil esterifikasi PFAD. Hal ini dilakukan untuk menganalisa kadar metil ester pada hasil reaksi esterifikasi. Seperti yang ditunjukkan

pada Gambar 4.28, terdapat sepuluh puncak utama yang diamati dengan waktu retensi (t_R) yang berbeda-beda. Masing-masing t_R komponen reaksi esterifikasi PFAD ditunjukkan pada Tabel 4.11 dan Tabel 4.12.



Gambar 4.15 Kromatogram GC pada hasil reaksi esterifikasi PFAD a) Katalis ZIF-8 dan b) Katalis Al-ZIF-4,8

Tabel 4.6 Data t_R masing-masing komponen senyawa-senyawa standar pada reaksi dengan katalis ZIF-8

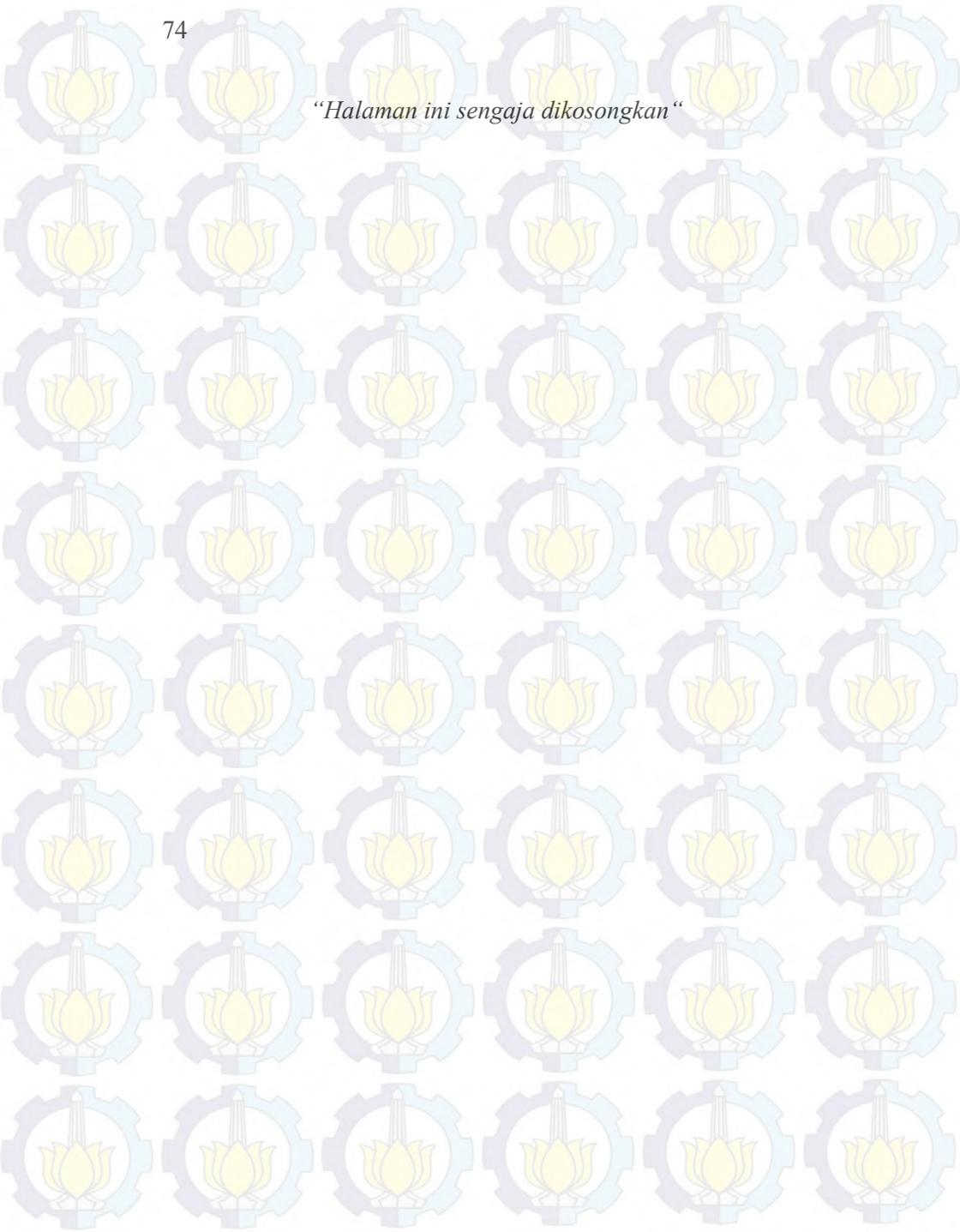
Waktu retensi (t_R)	Senyawa	Jumlah (mg/L)
5,091	M.Heksanoat	-
6,381	M.Oktanoat	-
7,699	M.Nonanoat	-
9,848	M.Laurat	$9,73985 \times 10^2$
12,351	M.Miristat	$5,35148 \times 10^2$
16,065	M.Palmitat	$3,17178 \times 10^3$
19,480	M.Heptadekanoat	$1,12098 \times 10^4$
20,308	M.Oleat	$2,40524 \times 10^3$
21,443	M.Stearat	-
31,717	M.Arakidat	-
Jumlah metil ester		$1,82959 \times 10^4$

Tabel 4.7 Data t_R masing-masing komponen senyawa-senyawa standar pada reaksi dengan katalis Al-ZIF-4,8

Waktu retensi (t_R)	Senyawa	Jumlah (mg/L)
5,091	M.Heksanoat	-
6,381	M.Oktanoat	-
7,550	M.Nonanoat	$1,38421 \times 10^5$
9,524	M.Laurat	$1,16157 \times 10^3$
12,502	M.Miristat	$1,15101 \times 10^3$
15,597	M.Palmitat	$1,44261 \times 10^4$
19,673	M. Heptadekanoat	$1,86829 \times 10^4$
20,485	M.Oleat	$3,46905 \times 10^3$
21,246	M.Stearat	$2,14355 \times 10^3$
31,717	M.Arakidat	-
Jumlah metil ester		$1,79455 \times 10^5$

Pada hasil uji kromatografi gas menunjukkan bahwa hasil esterifikasi dengan menggunakan katalis Al-ZIF-4,8 memiliki konsentrasi metil ester lebih besar ($1,79455 \times 10^5$ mg/L) dibandingkan dengan yang menggunakan katalis ZIF-8 ($1,82959 \times 10^4$ mg/L). Berdasarkan hasil konsentrasi metil ester yang didapatkan dari hasil uji kromatografi gas, maka dapat dilakukan perhitungan nilai *yield* metil ester (Lampiran B.5). Aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi PFAD sangat dipengaruhi oleh tingkat keasaman katalis. Pada Al-ZIF-8 tingkat keasaman katalis lebih tinggi karena terdapat sisi asam Lewis yang berasal dari penambahan Al_2O_3 (Wibowo dkk., 2007). Pada hasil esterifikasi dengan katalis Al-ZIF-4,8 memiliki *yield* yang lebih besar dibandingkan dengan esterifikasi menggunakan katalis ZIF-8. Pada esterifikasi dengan katalis Al-ZIF-4,8 memiliki *yield* sebesar 62 % sedangkan esterifikasi dengan katalis ZIF-8 memiliki *yield* sebesar 3,98%.

“Halaman ini sengaja dikosongkan“



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

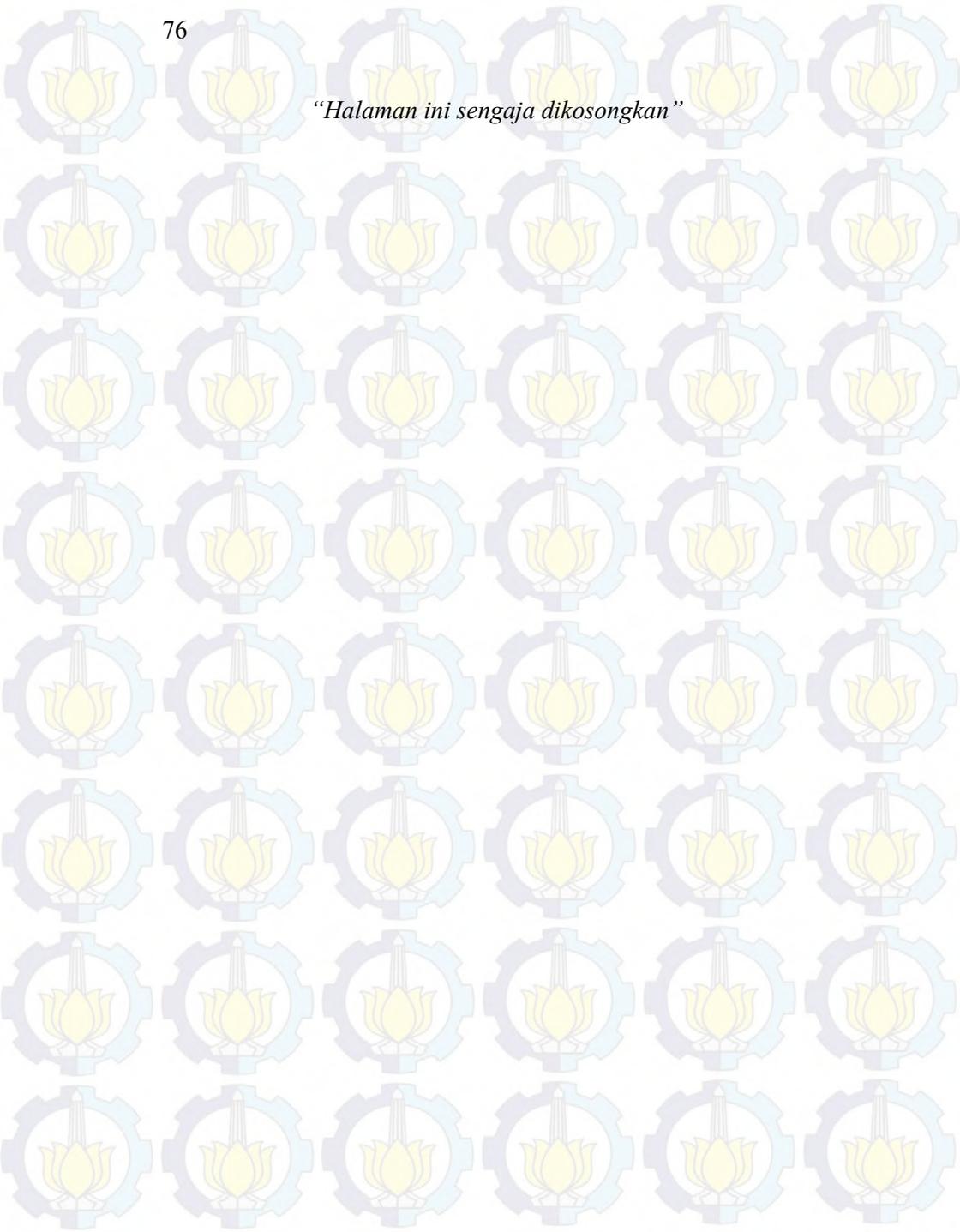
5.1 Kesimpulan

Berdasarkan data yang diperoleh dari hasil karakterisasi, dapat disimpulkan bahwa sintesis ZIF-8 dengan penambahan Al_2O_3 menghasilkan padatan dengan pola difraktogram yang sesuai dengan ZIF-8 hasil sintesis dan standar. Puncak karakteristik XRD dari semua padatan hasil sintesis muncul pada $2\theta = 7,34^\circ$; $10,40^\circ$; $12,76^\circ$; $16,49^\circ$ dan $18,08^\circ$, yang merupakan puncak karakteristik dari ZIF-8. Hasil analisis dengan SEM-EDX menunjukkan bahwa Al-ZIF-8 memiliki morfologi bentuk kotak dengan kandungan Al yang semakin besar dengan meningkatnya jumlah Al_2O_3 yang ditambahkan. Stabilitas termal ZIF-8, Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-4,8 masing-masing adalah 392°C , 519°C dan 416°C . Aplikasi ZIF-8 dan Al-ZIF-8 pada reaksi esterifikasi (*Palm Fatty Acid Distilled*) menunjukkan adanya aktivitas katalis yang baik. Pada reaksi esterifikasi, katalis ZIF-8, Al-ZIF-1,2 dan Al-ZIF-4,8 aktif menurunkan kadar FFA dalam PFAD dengan %konversi berturut-turut 72,28 %, 76,40 % dan 80,27 %. Konversi paling besar terdapat pada Al-ZIF-4,8. Hasil uji kromatografi gas pada hasil reaksi esterifikasi dengan katalis ZIF-8 dan Al-ZIF-4,8 menunjukkan nilai *yield* metil ester masing-masing adalah 3,98% dan 62%.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan uji keasaman material hasil sintesis untuk mengetahui tingkat keasaman Lewis maupun Bronsted katalis yang selanjutnya dapat dioptimalkan pada reaksi esterifikasi PFAD.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR PUSTAKA

- Biswas, M.M., Cagin, T. (2012). Insights from Theoretical Calculations on Structure, Dynamics, Phase Behavior and Hydrogen Sorption in Nanoporous Metal Organic Frameworks. *Computational and Theoretical Chemistry* 987. 42-56
- Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R., Budd, P.M., Yampolskii, Y., Starannikova, L., Rebrov, A., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Jansen, J.C., Lanc, M., Friess, K., Shantavorich, V., Gustovm V., Isaeva, V. (2013). Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes Based on The Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and The Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *Journal of Membrane Science* 427. 48-62.
- Canacki, M., Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel Production From Oils and Fats with High Free Fatty Acids. *Trans ASAE* 44(6) : pp.1429-1436.
- Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society* 130, 13850–13851.
- Chen B., Bai F., Zhu Y., dan Xia Y. (2014). A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursor via aqueous ammonia modulation at room temperature. *Microporous and Mesoporous Material* 193, 7-14.
- Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A. Quoineaud, N. Bats. (2010). Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal–organic framework: acido-basicity at the external surface of zif-8 probed by flir and *ab initio* calculations. *Journal of the American Chemical Society* 132, 12365.

- Cho, H.Y., Kim, J., Kim, A., S. Ahn, W. (2013). High yield 1-L scale synthesis of zif-8 via a sonochemical route. *Microporous and Mesoporous Materials* 169. 180-184.
- Chongkhong S., C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan. (2007). Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy* 31, 563–568.
- Cirujano F.H., Corma A., dan i Xamena F.X Llabrés. (2014). 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* 9226: 8.
- Cravillon, J., Schruder, C.A., Bux, H., Rothkirch, A., Caro, J., Wiebcke, M. (2011). Formate Modulated Solvothermal Synthesis of ZIF-8 Via A Sonochemical Route. *Microporous and Mesoporous Material* 169. 180-1.
- Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (1989). *Kimia Anorganik Dasar*. Universitas Indonesia.
- Debora, P., Zahrina, I., Yeni, E. (2008). Konversi Asam Lemak Sawit Distilat Menjadi Biodiesel dengan menggunakan Zeolit sintesis Si/Al⁷”, Prosiding SNTK TOPI, Pekanbaru.
- Dianawati M. (2012). *Perlakuan Mekanokimia Basah pada Karbon Aktif Batubara untuk Media Penyimpan Hidrogen*. Depok : Fakultas Teknik Program Studi Metalurgi dan Material.
- Ediati, R., Hartanto, D., Muna, N., Fitriani, A. (2013). Sintesis dan stabilitas termal komposit MCM-41/ γ -Al₂O₃. Seminar Nasional Kimia.
- Gates, B. C., Zhao, A. (1996). Hexairidium clusters supported on γ -Al₂O₃: synthesis, structure, and catalytic activity for toluene hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (10), 2458–2469.
- Gedde, U.W. 1995. *Polymer Physics*, 1st ed. *Chapman & Hall*. London.
- Gross, A.F., Sherman, E., Vajo, J.J. (2012). Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic

- imidazolate frameworks. *Dalton Transaction* 41.5458-5460.
- González, B., Calvar, N., Gómez, E., & Domínguez, Á. (2007). Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T=(293.15, 298.15, and 303.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(12), 1578-1588.
- Hambali, E., Mujdalifah, S., Tambunan, A. H., Pattiwiri, A. W., & Hendroko, R. (2007). *Teknologi bioenergi*. AgroMedia.
- Hapsari, T., D. (2015). Sintesis UIO-66 dengan penambahan Al₂O₃. Skripsi. Kimia ITS.
- Hassan, S.Z. and Vinjamur, M. (2014). Concentration-Independent Rate Constant For Biodiesel Synthesis From Homogeneous-Catalytic Esterification Of Free Fatty Acid. *Chemical Engineering Science* 107 (1), 290–301.
- Hermes, S., Zacher, D., Baunemann, A., Woll, C., Fischer, R.A. (2007). Selective growth and MOVCD loading of small single crystals of MOF-5 at alumina and silica surfaces modified with organic self-assembled monolayers. *Chemistry of Materials*, 19(9), 2168-2173.
- Hirscher, M., Panella, B., Schmitz, B. (2010). Metal-organic-frameworks for hydrogen storage. *Jornal of Micropore Mesopore Material* 129, 355–339.
- Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., & Yan, Y. (2003). Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers. *Microporous and mesoporous materials*, 58(2), 105-114.
- Huang, X. C., Lin, Y. Y., Zhang, J. P., & Chen, X. M. (2006). Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc (II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie*, 118(10), 1587-1589.
- Hu, Y., Kazemian, H., Rohani, S., Huang, Y., & Song, Y. (2011). In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chemical Communications*, 47(47), 12694-12696.

- Jia, J., Haraki, K., Kondo, J. N., Domen, K., & Tamaru, K. (2000). Selective hydrogenation of acetylene over Au/Al₂O₃ catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(47), 11153-11156.
- Kalidindi S.B., D. Esken, R.A. Fischer. (2011). ZIF-8: Dehydrocoupling of Dimethylamine Borane at Room Temperature by Size-Confinement Effects. *Chemistry A European Journal* 17, 6594.
- Karagiari O., Marianne B. Lalonde, Wojciech Bury, Amy A. Sarjeant, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp. (2012). Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Chem. Soc. Rev.* 41, 18790 –18796.
- Karunia, A. F. (2012). Esterifikasi Pfad (Palm Fatty Acid Distillate) Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis H-Zeolit Dengan Variabel Suhu Reaksi Dan Kecepatan Pengadukan. *Skripsi*. Universitas Riau.
- Komariah L. N., Juli Diana, Hardi H. (2008). Pengaruh Rasio Reaktan Dan Jumlah Katalis Terhadap Proses Pembentukan Metil Ester Dari Palm Fatty Acid Distillate (PFAD). *Journal of Chemical Engineering Sriwijaya University* 15, 3.
- Kroschwitz, J. 1990. *Polymers : Polymer Characterization and Analysis*. John Wiley and Sons. USA.
- 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.
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S. dan Zecchina, A., (1997). Catalyst Characterization: Applications. *Catalysis Today*, 34, 329-352.
- Lestari, F. (2009). Bahaya Kimia Sampling dan Pengukuran Kontaminan Kimia di Udara. Buku Kedokteran BCG Gritter Kromatografi. Bandung : Penerbit ITB.

- Li, P. Z., Aranishi, K., & Xu, Q. (2012). ZIF-8 immobilized nickel nanoparticles: highly effective catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Chemical Communications*, 48(26), 3173-3175.
- Masduki, Sutijan, Arief B. (2013). Kinetika Reaksi Esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) menjadi Biodiesel dengan Katalis Zeolit-Zirkonia Tersulfatasi *Jurnal Rekayasa Proses* 7, 2.
- Mawardi. (2011). Konversi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) Menjadi Biodiesel Dengan Menggunakan Katalis H-Zeolit. Universitas Riau, Pekanbaru.
- Mokaya, R., & Jones, W. (1997). Physicochemical characterisation and catalytic activity of primary amine templated aluminosilicate mesoporous catalysts. *Journal of Catalysis*, 172(1), 211-221.
- MSDS, 2014. Material Safety Data Sheet. Available at: <<http://www.sciencelab.com>>
- Nguyen, L. T., Ky, K. L., & Nam, T. S. (2012). A zeolite imidazolate framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(4), 688-696.
- Ordoñez, M.J.C., J. Kenneth., Jr, Balkus., Ferraris, J.P., (2010). Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid Mixed-Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science* 361. 28-37.
- Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe Romo, Fernando, J., Chaen, HeeK., O'Keeffe M., Yaghi, Omar M., (2006). Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceeding of National Academy of Science* 103. 27.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., & Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical communications*, 47(7), 2071-2073.
- Phan, A., Doonan, C.J., Uribe-Romo, Fernando J., Knobler, C.B., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2009). Synthesis, Structure,

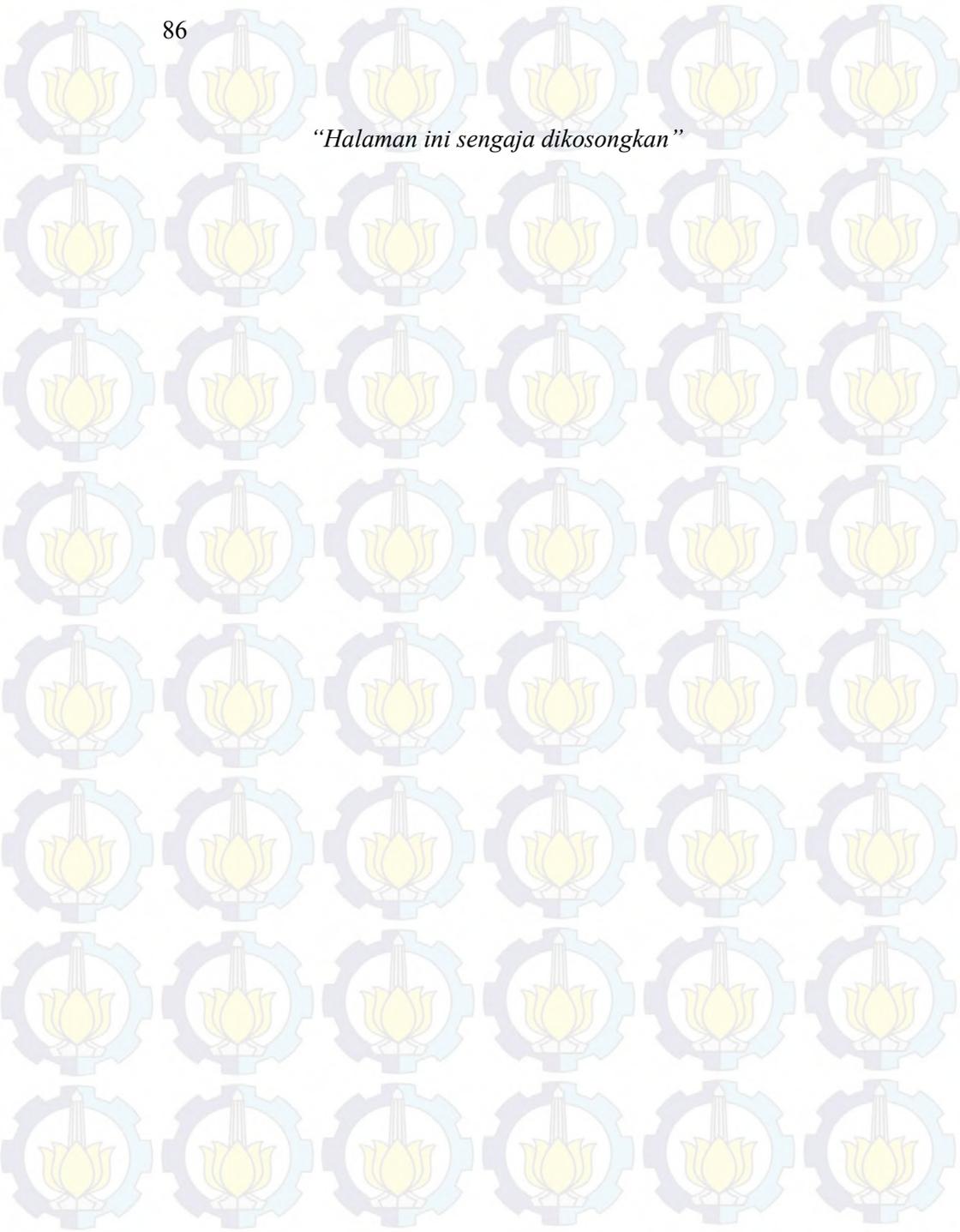
- and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research* 43, 58-67.
- Prasetyoko, D. (2014). Pentingnya mengetahui struktur dan sifat bahan. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Qian, J., Sun, F., dan Qin, L., (2012). Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworkk-67 (ZIF-67) Nanocrystals, *Materials Latter*, 82, 220-223.
- Ramadhan, W. (2010). Konversi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) Menjadi Biodiesel. Universitas Riau, Pekanbaru.
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C., (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* 84 : pp.335-340.
- Richardson, J.T., (1989). Principles of Catalyst Development. Plenum Press, New York.
- Rowell J. L. C. dan Yaghi O. M. (2004). Metal Organic Framework; a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 73, 3-14.
- Saha, D., S. Deng, (2009). Hydrogen adsorption on ordered mesoporous carbons doped with Pd, Pt, Ni, and Ru. *Langmuir* 25 (21), 12550-12560.
- Sing, S.K.W., Gregg, S.J., (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Second ed. Academic Press. New York.
- Singh, A. K., & Xu, Q. (2013). Metal–Organic Framework Supported Bimetallic Ni□ Pt Nanoparticles as High-performance Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrazine in Aqueous Solution. *ChemCatChem*, 5(10), 3000-3004.
- Sastrohamidjojo, H., (1992), “Spektroskopi Inframerah”, Edisi 1, Liberty Yogyakarta.
- Shannon, R., D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A*32: 751–767.

- Sibilia, P., (1996). Guide to Material Characterization and Chemical Analysis Second Edition. John Willey VCH, New York.
- Song, Q., Nataraj, S.K., Roussenova, M.V., Tan, J.C., Hughes, D.J., Li, Wei., Bourgoïn, P., Alam, Ashraf.M., Cheetham, A.K., Muhtasen, A.Al., Sivaniah, E., (2012). Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF0*) based Polymer Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Energy Environ. Sci* 5. 3042-3066.
- Supranto, Ahmad, T., Dedi, E. Y. (2015). Determination of The Biodiesel Production Process from Palm Fatty Acid Distillate and Methanol. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan"*.
- Tan, J.C., Bennet, T.D., Cheetham, A.K., (2010). Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceeding of The National Academy of Sciences* 107. 9938-9943.
- Tapanwong, M., & Punsuvon, V. (2011). Optimization of Wax Esters Production from Palm Fatty Acid Distillate and Oleyl Alcohol over Amberlyst 15. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5(11), 1427-1434.
- Tian, Y. Q., Zhao, Y. M., Chen, Z. X., Zhang, G. N., Weng, L. H., & Zhao, D. Y. (2007). Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): synthesis and crystal structures of zinc (II) imidazolate polymers with zeolitic topologies. *Chemistry-A European Journal*, 13(15), 4146-4154.
- Uyen, P.N.T, Ky, K.A., Le, N.T.S., Phan. (2011). Expanding Applications of Metal - Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *Catal.* 1,120-12.

- Venna, S.R., Jasinski, J.B., Carreon, M.A. (2010). Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of American Chemical Society* 132. 18030-18033.
- West, A. R., (1989). Solid State Chemistry and Its Application. John Willey & Sons, New York.
- Wibowo, W., Sunardi, Yulia I., (2007). Studi Reaksi Konversi Katalisis 2-Propanol Menggunakan Katalis dan Pendukung Katalis γ -Al₂O₃. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2(2-3), 57.
- Xiang, Z., Cao, D., Lan, J., Wang, W., & Broom, D. P. (2010). Multiscale simulation and modelling of adsorptive processes for energy gas storage and carbon dioxide capture in porous coordination frameworks. *Energy & Environmental Science*, 3(10), 1469-1487.
- Xiao, B., Thomas, K. M. (2005). Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons. *Langmuir* 21, 3892–3902.
- Xiao, B., Wheatley, P. S., & Morris, R. E. (2007). The adsorption, storage and release of nitric oxide using ion exchanged zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis 170A*, 902–909.
- Xiao B., Wheatley P. S., Zhao X., Fletcher A. J., Fox S. and Rossi A. G. (2007). High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society* 129, 1203–1209.
- Xie, Z., Yang, J., Wang, J., Bai, J., Yin, H., Yuan, B., ... & Duan, C. (2012). Deposition of chemically modified α -Al₂O₃ particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube. *Chemical Communications*, 48(48), 5977-5979.
- Xu, G., Yao, J., Wang K., He L., Webley P., Chen, Chu-sheng Wang, H. (2011). Preparation of ZIF-8 Membranes Supported on Ceramic Hollow Fibers From a Concentrated Synthesis Gel. *Journal of Membrane Science*, 187-193.

- Yaghi, O. M., Chen, B., (2010). *High Gas Adsorption Metal Organic Framework*. Michigan: The Regents of The University of Michigan.
- Yaghi, O. M., Li, H., Davis, C., Richardson, D., & Groy, T. L. (1998). Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Accounts of Chemical Research*, 31(8), 474-484.
- Yao, J., Chen, R., Wang, K., & Wang, H. (2013). Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8/chitosan composites in chitosan hydrogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 200-204.
- Zahmakiran, M. (2012). Iridium nanoparticles stabilized by metal organic frameworks (IrNPs@ ZIF-8): synthesis, structural properties and catalytic performance. *Dalton Transactions*, 41(41), 12690-12696.
- Zhang, K., Zhang, H., Ma H., Ying, W., Fang, D. (2015). The effect of preparation method on the performance of PtSn/Al₂O₃ catalyst for acetic acid hydrogenation. *Polish Journal of Chemical Technology*, 17(1), 11-17.
- Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., Li, Z. (2011). Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 Crystals Modified by Enhancing Basicity of Surface. *Chemical Engineering Science* 66, 4878-4888.
- Zhu, M., Srinivas, D., Bhogeswararao, S., Ratnasamy, P., & Carreon, M. A. (2013). Catalytic activity of ZIF-8 in the synthesis of styrene carbonate from CO₂ and styrene oxide. *Catalysis Communications*, 32, 36-40.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Novicha Imaninsa, dilahirkan di Nganjuk, 27 Juli 1994, merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN Kedung Baruk II Surabaya (2000-2006), SMP Negeri 35 Surabaya (2006-2009) dan SMA Negeri 16 Surabaya (2009-2012). Penulis diterima di Jurusan Kimia-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN undangan dan terdaftar dengan NRP 1412 100 033. Selama kuliah, penulis aktif di Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai Ketua Bidang IKAHIMKI dan Kominfo (2014-2015). Selain itu, Penulis merupakan Peserta aktif LKMM PraTD (2012), LKMM TD (2013), LKMM TM (2014) dan LKMM TL (2015) di ITS. Selama masastudi di ITS, penulis aktif dalam berprestasi dalam bidang keilmiahan, beberapa prestasi yang telah berhasil dicapai adalah Juara 1 Agriculture Innovation Competition UGM (2015), Juara 1 LKTI Universitas Sriwijaya (2015), Juara 1 LKTI kimia Unesa (2015), Juara 1 ITS Student Internationalization Project (2014), Juara Favorit Pekan Inovasi Mahasiswa Pertanian IPB (2014), dan Juara 2 Bisnis Plan Competition UIN Jakarta (2014). Di Jurusan Kimia ITS, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Edianti MS. Ph.D. Segala kritik dan saran Penulis dapat dihubungi melalui email nimaninsa@gmail.com.