



SKRIPSI

**KARAKTERISTIK UIO-66 HASIL SINTESIS MELALUI
PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT SERTA
AKTIVITASNYA PADA REAKSI ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT**

**SHINTA HERDIANA SUHERMAN
NRP 01211440000055**

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

**Dosen Pembimbing II
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**



SCRIPT

CHARACTERISTIC OF UIO-66 SYNTHESIZED BY REUSE FILTRATE AND ITS ACTIVITY FOR OLEIC ACID ESTERIFICATION

SHINTA HERDIANA SUHERMAN

NRP 01211440000055

Advisor Lecture I

Dra. Ratna Ediati, MS, Ph.D

Advisor Lecture I

Drs. Eko Santoso, M.Si

DEPARTMEN OF CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCES

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018

**KARAKTERISTIK UIO-66 HASIL SINTESIS
MELALUI PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT
SERTA AKTIVITASNYA PADA REAKSI
ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat memperoleh gelar Sarjana Sains
Pada Program Studi S-1 Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

SHINTA HERDIANA SUHERMAN
NRP 01211440000055

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN
KARAKTERISTIK UIO-66 HASIL SINTESIS
MELALUI PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT
SERTA AKTIVITASNYA PADA REAKSI
ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

SKRIPSI

Disusun oleh:

SHINTA HERDIANA SUHERMAN
NRP. 01211440000055

Surabaya, 25 Januari 2018

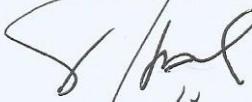
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



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

Dosen Pembimbing II



Drs. Eko Santoso, M.Si
NIP 19640115 198910

Mengetahui,

Kepala Departemen Kimia FIA



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

KARAKTERISTIK UIO-66 HASIL SINTESIS MELALUI PENGGUNAAN KEMBALI FILTRAT SERTA AKTIVITASNYA PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

Nama : Shinta Herdiana Suherman
NRP : 01211440000055
Departemen : Kimia ITS
Dosen Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
Drs. Eko Santoso, M.Si

Abstrak

UiO-66 telah berhasil disintesis dalam pelarut N-N'-dimetilformamida (DMF) dengan metode solvotermal pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Filtrat hasil sintesis telah berhasil digunakan untuk sintesis UiO-66 berikutnya hingga pengulangan lima kali. Pola difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ sebesar 7,43° dan 8,49° yang merupakan puncak karakteristik dari UiO-66 standar. Pita serapan dari spektra FTIR semua padatan hasil sintesis teramat pada bilangan gelombang yang sama dengan pita serapan UiO-66 yang telah dilaporkan. Hasil analisis TGA menunjukkan bahwa UiO-66 dan UiO-66(5) (UiO-66 hasil sintesis dengan filtrat kelima), berturut-turut stabil pada temperatur mencapai 542 °C dan 570 °C. Aplikasi UiO-66 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat menghasilkan konversi sebesar 78% pada kondisi optimum rasio mol asam oleat : metanol sebesar 1:30 dan waktu reaksi 90 menit. Semua katalis UiO-66 hasil sintesis menunjukkan nilai % konversi pada rentang 64-73%.

Kata kunci: **UiO-66, metode solvotermal, reuse filtrat, esterifikasi asam oleat**

CHARACTERISTIC OF UIO-66 SYNTHESISED BY REUSE FILTRATE AND ITS ACTIVITY FOR OLEIC ACID ESTERIFICATION

Name :Shinta Herdiana Suherman
NRP : 01211440000055
Department : Kimia ITS
Advisore Lecture : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
 Drs. Eko Santoso, M.Si

Abstract

UiO-66 has been successfully synthesized using N-N'-dimethylformamide (DMF) solvent by solvothermal method at 120 °C for 24 hours. The synthesized filtrate has been successfully used for subsequent UiO-66 synthesis up to five replications. The synthesis diffractogram pattern shows the characteristic peak at 2θ of 7.43° and 8.49° which is the characteristic peak of the standard UiO-66. The absorption band of the FTIR spectra of all synthesized solids is observed at the same wave number as the reported UiO-66 absorption band. The TGA analysis showed that UiO-66 and UiO-66 (5) (UiO-66 synthesized by filtrate from the fifth synthesis) were stable at 542 °C and 570 °C, respectively. The UiO-66 application of synthesis as a catalyst in the esterification reaction of oleic acid resulted in a conversion of 78% at the optimum condition of mole ratio of oleic acid: metanol at 1:30, reaction time 90 minutes. All UiO-66 synthesized catalysts with a previously synthesized filtrate show a %conversion value in the 64-73% range.

Keywords: **UiO-66, solvothermal method, reuse filtrate, esterification of oleic acid**

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Tuhan Yang Maha Esa yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan dengan baik naskah Tugas Akhir yang berjudul **“Karakteristik UiO-66 Hasil Sintesis melalui Penggunaan Kembali Filtrat serta Aktivitasnya pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat”**

Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa serta dorongan semangat dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dra. Ratna Ediati,M.S.,Ph.D., dan Drs. Eko Santoso, M.Si.selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Kepala Departemen Kimia FMIPA-ITS atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah tugas akhir ini dapat terselesaikan.
3. Dr. Djoko Hartanto, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas yang telah diberikan.
4. Kedua orang tua dan keluarga yang selalu memberi dukungan, doa serta semangat yang tiada henti.
5. Teman-teman GALAXY yang selalu memberi semangat,doa dan dukungan.
6. Suci, Mita Aris, Clara, Dety, dan Elfi teman seperjuangan Tugas Akhir yang senantiasa mendukung dan memberikan doa
7. Dwi, Mitha, Safira, Nadya, Deby, Diah, Wahyuning yang selalu mendungkung dan memberi doa serta semangat yang tiada henti
8. Rifaldi yang selalu mendampingi serta memberi dukungan, doa, dan semangat yang tiada henti

9. Semua pihak yang telah membantu yang tidak belum sempat saya sebutkan satu persatu.

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

Surabaya, 13 Januari 2018

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan	3
1.5 Manfaat	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 <i>Metal Organic Frameworks (MOFs)</i>	5
2.2 UiO-66 (Zr-BDC)	7
2.3 Sintesis Solvotermal.....	9
2.4 Katalis	10
2.6 Metode Karakterisasi	14
2.6.1 <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	14
2.6.2 <i>Fourier Transform-InfraRed (FTIR)</i>	16
2.6.3 <i>Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)</i>	18
2.6.4 <i>Thermogravimetri Analysis (TGA)</i>	20

BAB III METODOLOGI PENELITIAN	23
3.1. Alat dan Bahan.....	23
3.1.1. Alat.....	23
3.1.2. Bahan	23
3.2. Prosedur	23
3.2.1. Sintesis UiO-66	23
3.2.2. Penggunaan Filtrat Kembali.....	24
3.3. Karakterisasi	26
3.3.1. <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	26
3.3.2. <i>Fourir Tranform-InfraRed (FTIR)</i>	27
3.3.3. <i>Scanning Electron Microscopy –Energy Dispersive X-ray (EDX)</i>	27
3.3.4. <i>Thermogravimetry Analysis (TGA)</i>	27
3.3.5. Uji Katalisis	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	31
4.1 Sintesis UiO-66.....	31
4.1.1 Penggunaan Filtrat Kembali UiO-66	33
4.2. Karakterisasi UiO-66	36
4.2.1. Karakterisasi <i>X-Ray Diffraction(XRD)</i>	37
4.2.2 Karakterisasi dengan <i>Fourir Transform InfraRed (FTIR)</i>	39
4.2.3 Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscopy-</i>	42

4.3 Karakterisasi dengan <i>Thermogravimetry Analysis</i> (TGA)	46
4.4.3 Reaksi esterifikasi asam oleat pada kondisi optimum.....	53
BAB V KESIMPULAN.....	57
5.1 Kesimpulan	57
5.2 Saran	57
DAFTAR PUSTAKA	59
LAMPIRAN A.....	67

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Ilustrasi pembentukan MOF (Liu dkk., 2016) ..	5
Gambar 2.2. Ilustrasi dari beberapa strukturMOF (Lee dkk., 2013).....	6
Gambar 2.3. Struktur kluster UiO-66 (Wang dkk., 2015)	7
Gambar 2.4. Struktur UiO-66 (a) sangkar tetrahedral (b) sangkar oktahedral (c) penggabungan 2 tipe sangkar (Bai dkk., 2015)	8
Gambar 2.5. Metode Sintesis Solvothermal (Lee dkk., 2013) ..	9
Gambar 2.6. Mekanisme reaksi dengan katalis asam heterogen (Mansir dkk., 2016)	12
Gambar 2.7. Reaksi esterifikasi asam lemak bebas (Cirujano dkk., 2015).....	13
Gambar 2.8. Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015).....	14
Gambar 2.9. Difraksi sinar-X oleh kisi kristal (Epp. J, 2016)	
.....	15
Gambar 2.10. Difraktogram XRD UiO-66(Massoudinejad dkk., 2016).....	16
Gambar 2.11. Diagram spektrofotometer FTIR (Mohamed dkk., 2017).....	17
Gambar 2.12. Spektra FTIR UiO-66 (merah; UiO-66 sebelum aktivasi) dan (hitam; UiO-66 setelah aktivasi) (Abid dkk., 2012)	18
Gambar 2.13. SEM UiO-66 (Zhao dkk., 2013)	20
Gambar 2.14. TGA UiO-66 (Zhao dkk., 2013)	21
Gambar 4.1 Hasil pencampuran larutan ZrCl ₄ dan H ₂ BDC..	32
Gambar 4.2 Reaksi pada sintesis UiO-66 (Sun dan Zhou, 2015).....	32
Gambar 4.3 Padatan UiO-66	33

Gambar 4.4 Hasil pencampuran larutan ZrCl ₄ dan H ₂ BDC dengan (a) filtrat F1, (b) filtrat F2, (c) filtrat F3, (d) filtrat F4 dan (e) filtrat F5	34
Gambar 4.5 Padatan hasil sintesis.....	34
Gambar 4.6 Massa padatan UiO-66 hasil sintesis.....	36
Gambar 4.7. XRD UiO-66 (a)referensi Massoudinejad dkk. (2016), (b)UiO-66, (c)UiO-66(1), (d)UiO-66(2), (e)UiO-66(3), (f)UiO-66(4), (g)UiO-66(5)	38
Gambar 4.8 Spektra FTIR (a) UiO-66 hasil sintesis, (b) UiO-66 (2), (c) UiO-66 (5), dan (d) UiO-66 (Luan dkk., 2015).....	40
Gambar 4.9 Ilustrasi gugus fungsi pada UiO-66.....	42
Gambar 4.10 SEM UiO-66	42
Gambar 4.11 SEM UiO-66 (5).....	43
Gambar 4.12 Spektra EDX UiO-66	44
Gambar 4.13 Spektra SEM-EDX UiO-66(5)	44
Gambar 4.14 Persebaran unsur UiO-66 (1)	45
Gambar 4.15 Persebaran unsur UiO-66 (5)	45
Gambar 4.16 Hasil TGA UiO-66.....	46
Gambar 4.17 Hasil TGA UiO-66 (5)	47
Gambar 4.18 Rangkaian refluks esterifikasi asam oleat	49
Gambar 4.19. Pemisahan hasil reaksi esterifikasi.....	50
Gambar 4.20 Grafik pengaruh waktu terhadap % konversi metil oleat	51
Gambar 4.21 Pengaruh perbandingan mol asam oleat : metanol terhadap % konversi	53
Gambar 4.22 Hasil esterifikasi asam oleat (a) UiO-66, (b) UiO-66(1), (c) UiO-66(2), (d)UiO-66(3), (e)UiO-66(4), (f)UiO-66(5), (g) tanpa katalis.....	54
Gambar 4.23 Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat	55

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Perbedaan Katalis Homogen dan Katalis Heterogen (Dhakshinamoorthy dan Garcia, 2014)	11
Tabel 3.1. Volume DMF murni dan filtrat DMF pada sintesis UiO-66 serta notasi padatan yang dihasilkan.....	26
Tabel 4.1. Volume DMF murni dan volume filtrat DMF yang digunakan pada setiap sintesis	35
Tabel 4.2 Jenis karakterisasi hasil sintesis UiO-66.....	37
Tabel 4.3 Data % kristalinitas UiO-66 pada hasil XRD	39
Tabel 4.4 Pita serapan UiO-66, UiO-66(2), dan UiO-66(5) .	41
Tabel 4.6. Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa pada UiO-66 dan UiO-66(5)	48
Tabel 4.7 Hasil data % konversi pada variasi waktu reaksi..	52
Tabel 4.8 Hasil data % konversi pada variasi perbandingan mol asam oleat : metanol	52
Tabel 4.9 Hasil % konversi dan %FFA pada masing-masing katalis	55

LAMPIRAN

Gambar A.1 Skema Kerja	67
Gambar A.1.1 Sintesis UiO-66	67
Gambar A.1.2 Sintesis UiO-66(1).....	69
Gambar A.1.3 Sintesis UiO-66(2).....	71
Gambar A.1.4 Sintesis UiO-66(3).....	73
Gambar A.1.5 Sintesis UiO-66(4).....	75
Gambar A.1.6 Sintesis UiO-66(5).....	77
Gambar A.2 Skema Kerja Reaksi Esterifikasi Asam Oleat Pada Kondisi Optimum	79
Gambar A.2.1 Skema Kerja Standarisasi Larutan NaOH	81
Gambar A.2.2 Penentuan Kadar FFA Asam Oleat	82
Gambar B.1 Database Karakterisasi	83
Gambar B.1.1 Karakterisasi dengan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)...	83
Gambar B.1.1.1 UiO-66.....	83
Gambar B.1.1.2 UiO-66(1).....	83
Gambar B.1.1.3 UiO-66(2).....	84
Gambar B.1.1.4 UiO-66(3).....	84
Gambar B.1.1.5 UiO-66(4).....	85
Gambar B.1.1.6 UiO-66(5).....	85
Gambar B.2 Karakterisasi dengan <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	86
Gambar B.2.1 UiO-66	86
Gambar B.2.2 UiO-66(2)	87
Gambar B.2.3 UiO-66(5)	87
Gambar B.3 Karakterisasi dengan SEM-EDX.....	88
Gambar B.3.1 UiO-66	88
Gambar B.3.2 UiO-66(5)	90
Gambar C.1 Perhitungan Pembuatan Metil Oleat.....	92
Gambar C.1.1 Perhitungan massa NaOH 0,1 N	92

Gambar C.1.2 Perhitungan Massa H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O 0,1N	92
Gambar C.2 Perhitungan perbandingan mol asam oleat dan Metanol.....	92
Gambar C.3 Perhitungan Massa Katalis	93
Gambar C.4 Perhitungan Standarisasi Normalitas NaOH	93
Gambar C.5 Perhitungan Kadar FFA dan Konversi	93

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metal Organic Framework (MOF) merupakan padatan hibrida anorganik-organik yang terdiri dari ion-ion logam atau kluster logam yang dihubungkan oleh ligan organik polidentat membentuk kerangka tiga dimensi (Sumida dan Arnold, 2011). Salah satu jenis MOF yang terdiri dari ion zirkonium dan ligan benzendikarboksilat ($Zr\text{-BDC}$) telah dilaporkan oleh Cavka pada tahun 2008, yang dikenal dengan sebutan *University of Oslo-66* atau UiO-66 . UiO-66 tersusun atas kluster $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ yang berkoordinasi dengan ligan organik 1,4-benzenedikarboksilat, memiliki kestabilan termal yang baik hingga mencapai temperatur 540°C , stabil dalam pelarut organik (aseton dan benzen), larutan asam dan air, serta memiliki ketahanan terhadap tekanan mekanik yang tinggi, sehingga dapat digunakan sebagai katalis heterogen maupun penyimpan gas hidrogen (Cavka dkk., 2008). Cirujano dkk. (2015) melaporkan bahwa UiO-66 merupakan katalis yang aktif dan stabil untuk esterifikasi asam levulinat dengan etanol serta n-butanol.

Sintesis UiO-66 dapat dilakukan menggunakan metode solvotermal, dengan reaktan zirkonium khlorida (ZrCl_4) dan asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) pada perbandingan mol sebesar 1:1, dalam pelarut DMF pada temperatur 120°C selama 24 jam. UiO-66 yang dihasilkan memiliki luas permukaan sebesar $1187\text{ m}^2/\text{g}$, serta morfologi berbentuk kristal kubik *intergrown* (Cavka dkk., 2008). UiO-66 dengan karakteristik yang berbeda dapat dihasilkan jika perbandingan ion logam, ligan dan volume pelarut diubah, serta digunakan temperatur dan waktu solvotermal yang berbeda. Pada penelitian yang dilakukan oleh Bárcia dkk., (2011) dilaporkan bahwa UiO-66 hasil sintesis dengan metode solvotermal pada perbandingan logam : ligan sebesar 1 : 2 dan

temperatur sintesis 220 °C selama 16 jam memiliki ukuran pori rongga oktahedral sebesar 1,1 nm dan diameter rongga tetrahedral sebesar 0,8 nm. Schoenecker dkk., (2012) melaporkan bahwa UiO-66 dengan ukuran pori sebesar 0,6 nm dihasilkan melalui sintesis dengan perbandingan logam : ligan sebesar 1 : 1 dan temperatur solvotermal 120 °C selama 20 jam.

Ditinjau dari segi penggunaan pelarut, pada umumnya UiO-66 disintesis dalam pelarut DMF, yang merupakan pelarut dengan toksitas tinggi. Berdasarkan MSDS (Material Safety Data Sheet) diketahui DMF berbahaya jika berkontak dengan kulit atau mata maupun jika terhirup. Nilai LD₅₀ pada kulit kelinci adalah 4720 mg/kg dan 2800 mg/kg jika diberikan pada tikus secara oral. Selain itu, harga DMF cukup mahal, dan limbah DMF jika tidak ditangani dengan benar akan menyebabkan permasalahan lingkungan (Qian dkk., 2012). Untuk mengurangi penggunaan DMF pada sintesis UiO-66, Gokpinar dkk. (2017) melaporkan penggunaan kembali DMF hingga lima kali sintesis dengan metode *Dry-Gel Conversion*. Hasilnya menunjukkan bahwa penggunaan pelarut DMF dapat dikurangi hingga 1/30 dari metode konvensional.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini UiO-66 disintesis dengan metode solvotermal pada temperatur 120 °C selama 24 jam dalam pelarut DMF dan filtrat yang didapatkan digunakan kembali sebagai pelarut untuk sintesis UiO-66 selanjutnya hingga lima kali pengulangan. Karakteristik UiO-66 hasil sintesis ditentukan berdasarkan hasil analisis dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform-Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) dan *Thermogravimetry Analysis* (TGA), sedangkan kinerja UiO-66 hasil sintesis ditentukan dari aktivitasnya sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat.

1.2 Rumusan Masalah

Pada sintesis UiO-66 dengan metode solvotermal dalam pelarut DMF, dihasilkan padatan dan juga filtrat. Pelarut DMF bersifat toksik, tidak ramah lingkungan, dan harganya mahal sehingga perlu dilakukan penanganan terhadap filtrat hasil sintesis. Gokpinar dkk. (2017) telah melakukan sintesis UiO-66 dengan pelarut DMF yang sama secara berulang hingga lima kali sintesis dengan metode *Dry Gel Conversion* (DGC). Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis UiO-66 dengan filtrat DMF hasil sintesis sebelumnya hingga lima kali penggunaan. Kinerja dari semua UiO-66 hasil sintesis diuji aktivitasnya sebagai katalis pada esterifikasi asam oleat.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, UiO-66 disintesis dengan metode solvotermal pada temperatur 120 °C selama 24 jam dalam pelarut DMF. Filtrat DMF yang dihasilkan dari sintesis UiO-66 pertama digunakan kembali untuk sintesis UiO-66 berikutnya hingga lima kali pengulangan. Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform-Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) dan *Thermogravimetry Analysis* (TGA). Uji katalitik UiO-66 dilakukan pada reaksi esterifikasi asam oleat pada temperatur 65 °C selama 1,5 jam. Kinerja katalis dihitung berdasarkan persen konversi asam oleat.

1.4 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini yaitu:

1. Mendapatkan padatan UiO-66 yang disintesis secara solvotermal melalui penggunaan kembali filtrat.
2. Mengetahui karakteristik semua padatan UiO-66 hasil sintesis.

3. Mendapatkan kondisi optimum reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis UiO-66.
4. Mengetahui aktivitas katalitik semua katalis UiO-66 pada reaksi esterifikasi asam oleat.

1.5 Manfaat

Manfaat dari penelitian ini adalah:

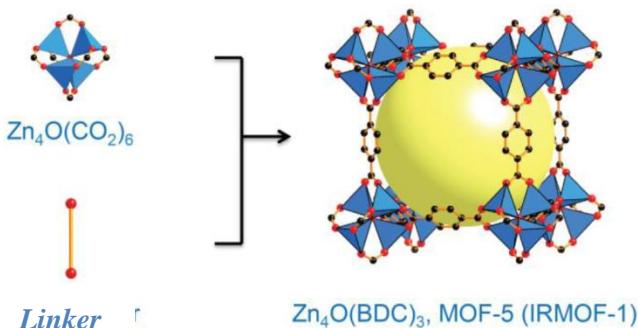
1. Memberikan data ilmiah karakteristik padatan hasil sintesis UiO-66.
2. Memberikan data ilmiah kondisi optimum, meliputi waktu dan variasi molar asam oleat : metanol, dari katalis UiO-66 pada reaksi esterifikasi asam oleat.
3. Memberikan data ilmiah mengenai aktivitas katalitik UiO-66 dan UiO-66 penggunaan filtrat kembali pada reaksi esterifikasi asam oleat.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metal Organic Frameworks (MOFs)

Metal Organic Framework (MOF) atau dikenal sebagai polimer koordinasi merupakan material berpori kelas baru yang terdiri atas ion logam anorganik atau kluster dan *linker* organik (Sun dan Zhou, 2015; Nurherdiana dkk., 2015). Ion logam atau kluster logam pada MOF berfungsi sebagai penghubung, sedangkan ligan organik sebagai jembatan untuk menghubungkan ion logam sehingga membentuk kerangka tiga dimensi. Gambar 2.1 menunjukkan ilustrasi pembentukan MOF yang terbentuk dari kluster logam dan *linker* organik.

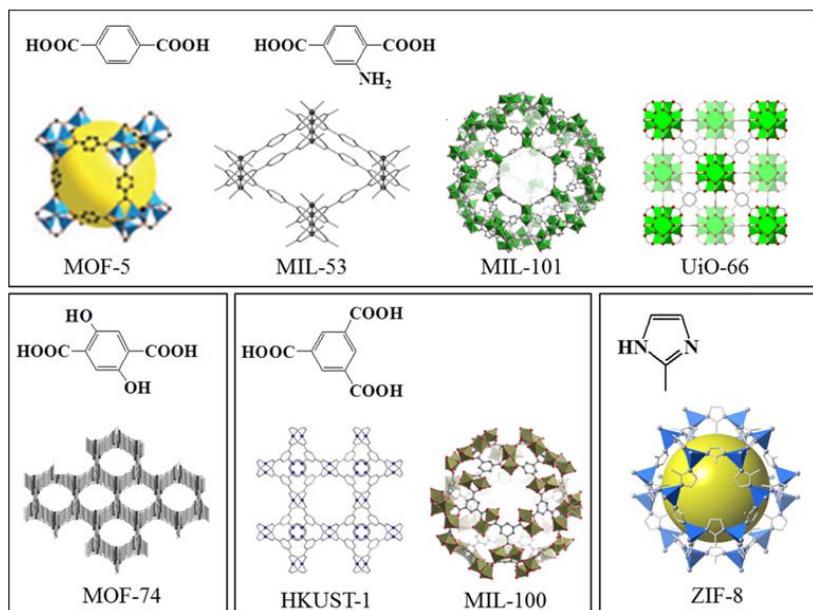


Gambar 2.1. Ilustrasi pembentukan MOF (Liu dkk., 2016)

Ion logam dan ligan sangat mempengaruhi struktur dari MOF yang terbentuk. Apabila logam dan ligan diubah maka akan membentuk sub kelas MOF yang berbeda pula (Kuppler dkk, 2009). Ada beberapa sub kelas MOF yaitu *Zeolitic Imidazole Framework* (ZIF), *University of Oslo* (UiO-66), MOF-235, MIL-101 dan lain-lain seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2.

MOF memiliki beberapa kelebihan yaitu ukuran pori dapat diatur, densitas kecil, struktur kristalin, dan luas permukaannya besar, namun memiliki stabilitas termal yang rendah. Peningkatan

stabilitas termal dapat dilakukan dengan meningkatkan bilangan koordinasi dari logam anorganik sehingga ikatan kimia antara logam anorganik dan ligan organik semakin kuat (Rachmawati dkk., 2015). Berdasarkan kelebihan tersebut, MOF telah menarik perhatian selama dua dekade lalu untuk diaplikasikan di beberapa bidang seperti penyimpanan gas, pemisahan gas, katalis, adsorben, dan *drug delivery* (Sun dan Zhou, 2015).



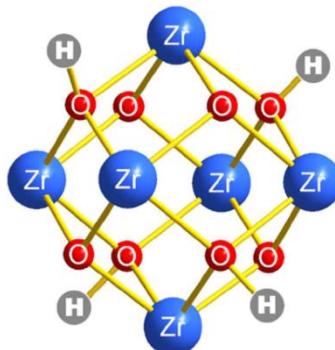
Gambar 2.2. Ilustrasi dari beberapa struktur MOF (Lee dkk., 2013)

Pada umumnya MOF disintesis dari kluster ion logam dan *linker* organik di bawah kondisi hidrotermal atau solvotermal melalui pemanasan listrik konvensional. Oleh karena itu, untuk mempercepat proses kristalisasi dan menghasilkan kristal yang seragam, maka telah diletiti jalur sintesis alternatif lain seperti sintesis dengan bantuan *microwave*, sintesis elektrokimia, sintesis sonokimia, sintesis mekanokimia. Metode tersebut memungkinkan

digunakan untuk sintesis MOF dengan waktu singkat dan kualitas yang tinggi. Hal ini tentunya menguntungkan untuk aplikasi MOF di bidang industri (Sun dan Zhou, 2015).

2.2 UiO-66 (Zr-BDC)

UiO-66 yang berasal dari *University of Oslo* merupakan sub kelas dari MOF yang terbentuk dari gabungan logam Zr dengan ligan organik asam benzendikarboksilat (H_2BDC) dalam pelarut DMF membentuk $Zr_{24}O_{120}C_{192}H_{96}$. Struktur kluster logam dari UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 2.3.

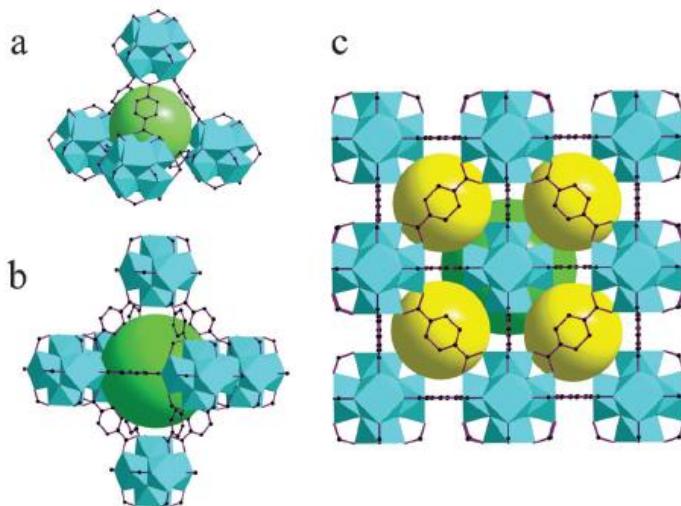


Gambar 2.3. Struktur kluster UiO-66 (Wang dkk., 2015)

UiO-66 memiliki 2 tipe sangkar yaitu oktahedral dan tetrahedral. Setiap sangkar oktahedral terhubung dengan 8 sangkar tetrahedral melalui *sharing* celah triangular seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4 (Bai dkk., 2016).

Zr dapat menambah kestabilan struktur anorganik karena dapat berinteraksi kuat dengan oksigen yang terdapat pada ligan. Zr juga tahan terhadap korosi dan mempunyai afinitas yang tinggi untuk ligan donor oksigen (Lee dkk., 2013). Kluster logam UiO-66 mempunyai struktur logam *closed packed* sedangkan struktur keseluruhan yaitu *cubic closed packed* (Cavka dkk., 2008).

Kandiah dkk. (2010) menyatakan bahwa struktur UiO-66 menunjukkan kestabilan termal yang tinggi, sehingga penelitian mengenai ion Zr(IV)-karboksilat terus berkembang.

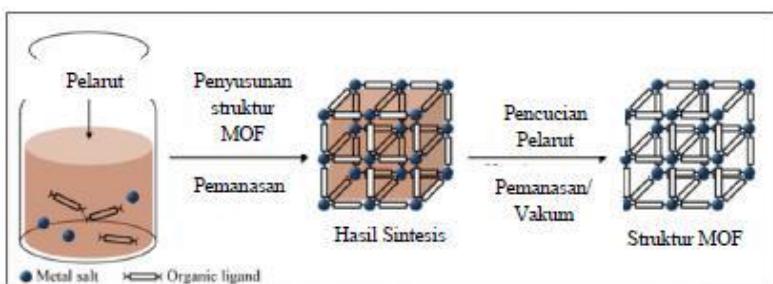


Gambar 2.4. Struktur UiO-66 (a) sangkar tetrahedral (b) sangkar oktahedral (c) penggabungan 2 tipe sangkar (Bai dkk., 2015)

UiO-66 stabil dalam pelarut organik dan air bahkan dengan larutan asam. Hal ini disebabkan ion Zr(IV) dan ligan karboksilat merupakan *hard acid* (asam keras) dan *hard base* (basa keras), sehingga ikatan koordinasi Zr-MOF menjadi kuat (Bai dkk., 2015). UiO-66 mempunyai temperatur dekomposisi 540°C. Cavka dkk (2008) telah meneliti luas permukaan Langmuir dari UiO-66 sebesar 1187 m²/g. UiO-66 dapat diaplikasikan sebagai katalis, adsorben, dan material penyimpan gas.

2.3 Sintesis Solvotermal

Metode sintesis solvotermal merupakan teknik sintesis material dengan pemanasan pelarut di atas titik superkritis pelarutnya. Proses solvotermal diartikan sebagai reaksi kimia dalam sistem tertutup dalam pelarut pada temperatur yang lebih tinggi dari titik didih pelarutnya. Prinsip dasar metode solvotermal adalah pertumbuhan kristal berdasarkan kelarutan bahan pelarut di bawah kondisi tekanan yang tinggi seperti yang tertera pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Metode Sintesis Solvotermal (Lee dkk., 2013)

Pada temperatur yang tinggi, atom-atom akan menata ulang strukturnya hingga terjadi proses nukleasi dan terbentuk kristal baru (Lee dkk., 2013). Reaksi solvotermal dipengaruhi oleh reagen, pelarut, temperatur, dan tekanan. Efek dari komposisi pelarut dapat memberikan dampak pada perkembangan material alloy, oksida, nitrida dan sulfida. Komposisi kimia dari prekusor harus sesuai dengan material target. Pada proses solvotermal digunakan pelarut organik dengan tujuan agar dapat mendeprotonasi ligan organik agar dapat berikatan dengan logam pusat. Selain itu, penggunaan pelarut berpengaruh terhadap luas permukaan, kristalinitas, dan kestabilan termal material sintesis (Yiamsawas dkk., 2009). Sintesis solvotermal dapat menghasilkan yield yang tinggi dan kristalinitas produk yang lebih baik. Sintesis

solvotermal sering digunakan untuk sintesis UiO-66. Pada penelitian Cavka dkk (2008) telah melakukan sintesis UiO-66 dengan menggunakan pelarut DMF pada temperatur 120 °C selama 24 jam dan dihasilkan luas permukaan Langmuir dari UiO-66 sebesar 1187 m²/g. Kelemahan dari metode sintesis solvotermal ini yaitu dapat membentuk produk kumpulan nanokristal berukuran mikro (Iflakhah dan Ediati, 2015) dan penggunaan pelarut organik seperti DMF bersifat toksik dan tidak ramah lingkungan, sehingga penggunaannya perlu dikurangi.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengurangi penggunaan pelarut organik dalam sintesis. Demir dkk. (2014) telah berhasil melakukan penelitian mengenai penggunaan kembali pelarut metanol dengan mengembangkan tiga metode berbeda untuk mensintesis kristal ZIF-8. Pada penelitian ini didapatkan bahwa pada penggunaan pelarut kembali masih terdapat sisa reaktan yang tidak bereaksi.

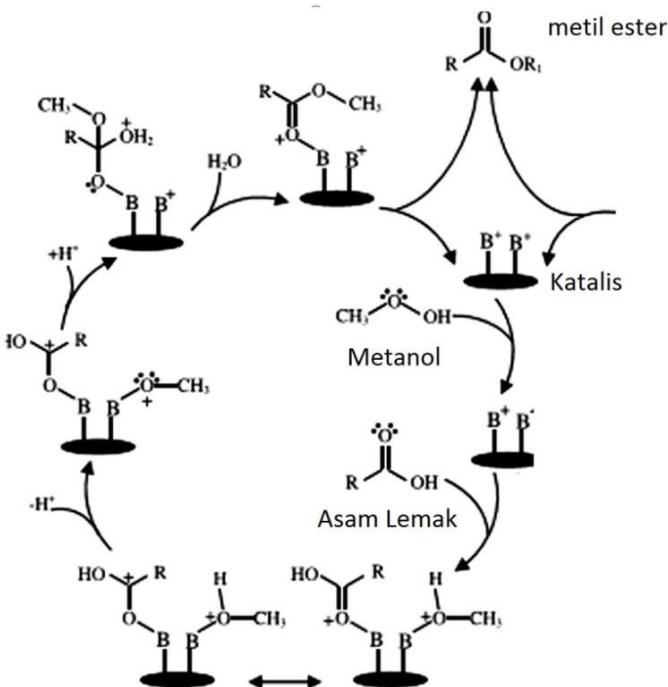
2.4 Katalis

Katalis merupakan suatu material yang menyediakan jalan reaksi alternatif dengan menurunkan energi aktivasi. Katalis tidak mempengaruhi kesetimbangan kimia dari reaksi, hanya mengubah laju reaksi. Terdapat dua macam katalis yaitu katalis heterogen dan katalis homogen. Katalis heterogen yaitu katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan sedangkan katalis homogen yaitu katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan (Ranade dan Yoshi, 2016). Perbedaan katalis homogen dan heterogen terdapat pada Tabel 2.1. Berdasarkan Tabel 2.1 katalis heterogen lebih disukai untuk produksi skala besar. Katalis dapat berupa asam maupun basa.

Tabel 2.1. Perbedaan Katalis Homogen dan Katalis Heterogen (Dhakshinamoorthy dan Garcia, 2014)

Sifat	Katalis Homogen	Katalis Heterogen
Selektivitas	Tinggi	Tinggi
Perolehan kembali katalis	Tidak dapat diperoleh kembali	Dapat diperoleh kembali dan dapat digunakan kembali
Biaya	Murah	Mahal untuk mendapatkan produk yang besar
Pelarut	Biasanya membutuhkan pelarut organik	Tidak selalu membutuhkan pelarut

Katalis sering digunakan untuk mempercepat reaksi, salah satunya dalam proses esterifikasi. Pada proses esterifikasi penggunaan katalis basa dapat menyebabkan penyabunan apabila kandungan asam lemak bebas dari bahan baku tinggi (Akinfalabi dkk., 2017). Oleh karena itu, untuk menghindari proses penyabunan digunakan katalis asam. Katalis asam heterogen lebih diminati untuk mengatasi hal tersebut. Mekanisme reaksi pada katalis asam heterogen dapat dilihat pada Gambar 2.6. Proses katalis diawali dengan adsorpsi metanol pada sisi aktif permukaan katalis. Sisi aktif sebagai tempat terjadinya reaksi antara minyak dan alkohol. Kemudian terjadi desorpsi hingga terbentuk metil ester.



B⁺ = sisi asam bronsted pada permukaan katalis

R = gugus alkil asam lemak

R₁ = Alkil ester

Gambar 2.6. Mekanisme reaksi dengan katalis asam heterogen
(Mansir dkk., 2016)

2.5 Reaksi Esterifikasi Biodiesel

Biodiesel merupakan campuran dari alkil (metil atau etil) ester dari asam lemak rantai panjang yang diperoleh dari minyak atau lemak (trigliserida) dan serupa dengan sifat yang serupa dengan minyak diesel (*gas oil*) atau esterifikasi asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol seperti pada Gambar 2.7 (Dholakiya, 2012).

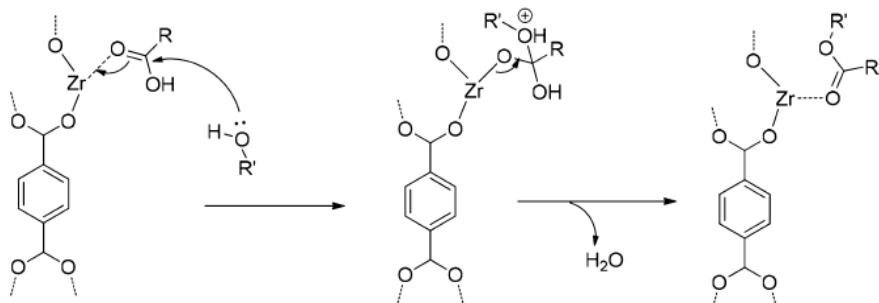
Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol. Reaksi esterifikasi memiliki sifat *reversible* yang artinya bahwa ester dapat dihidrolisis kembali oleh air menghasilkan asam karbosilat dan alkohol. Reaksi esterifikasi dapat dipercepat dengan bantuan katalis. Katalis yang digunakan dapat berupa katalis asam dan katalis heterogen. Pada umumnya katalis asam yang digunakan yaitu asam sulfat, asam fosfat, asam klorida dan asam sulfonat organik.



Gambar 2.7. Reaksi esterifikasi asam lemak bebas (Cirujano dkk., 2015)

Doyle dkk. (2016) melakukan penelitian mengenai esterifikasi asam oleat menggunakan katalis aktif Zeolit Y dan dihasilkan nilai konversi 85% pada kondisi reaksi rasio molar etanol: asam oleat 6:1 selama 60 menit dan temperatur 70 °C. Selain itu, pada penelitian Cirujano (2015) telah dilakukan penelitian menggunakan katalis asam heterogen yang berasal dari MOF UiO-66 untuk esterifikasi asam lemak bebas asam palmitat. Cirujano (2015) menyatakan bahwa katalis UiO-66 merupakan katalis yang aktif, stabil, dan katalis asam heterogen yang dapat digunakan kembali untuk esterifikasi. Mekanisme dari katalis UiO-66 yang digunakan untuk reaksi esterifikasi tertera pada Gambar 2.8. Menurut penelitian Akinfalabi dkk. (2017), kinerja katalis dapat dihitung melalui persen konversi asam lemak sesuai dengan persamaan 2.1.

$$\% \text{Konversi FFA} = \frac{\text{FFA bahan baku} - \text{FFA produk}}{\text{FFA bahan baku}} \quad (2.1)$$



Gambar 2.8. Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015)

2.6 Metode Karakterisasi

2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan suatu teknik karakterisasi material yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa bulk dan menentukan sifat kristalinitas dari suatu material. Prinsip dari difraksi sinar-X yaitu radiasi elektromagnetik melewati materi, kemudian radiasi akan berinteraksi dengan elektron dalam atom dan sebagian dihamburkan ke segala arah. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik yang biasanya dihasilkan dari tabung sinar-X dengan energi foton antara 100 ev sampai 100 keV.

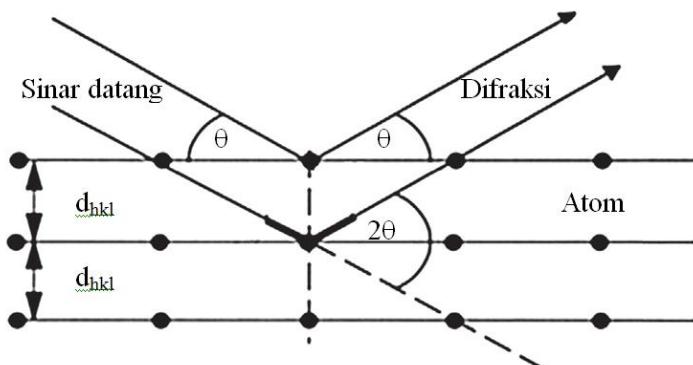
Pada aplikasi difraksi, hanya panjang gelombang sinar-X yang pendek saja yang digunakan hingga 0,1 Å. Sinar-X yang berenergi tinggi akan menembus hingga bagian dalam dari material sehingga dapat memberikan informasi tentang struktur susunan atom-atom dalam material secara utuh. Sinar-X tersebut kemudian dipantulkan oleh atom-atom penyusun material mengikuti prinsip difraksi sinar tampak (Prasetyoko dkk., 2016). Berkas sinar yang dipantulkan oleh dua bidang pemantul yang ditunjukkan pada

Gambar 2.9 dan dapat diinterpretasikan melalui Hukum Bragg pada persamaan 2.2.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Dimana

- n : bilangan bulat, mulai dari 1
- λ : panjang gelombang
- d : jarak antar bidang
- θ : sudut pantulan.



Gambar 2.9 Difraksi sinar-X oleh kisi kristal (Epp. J, 2016)

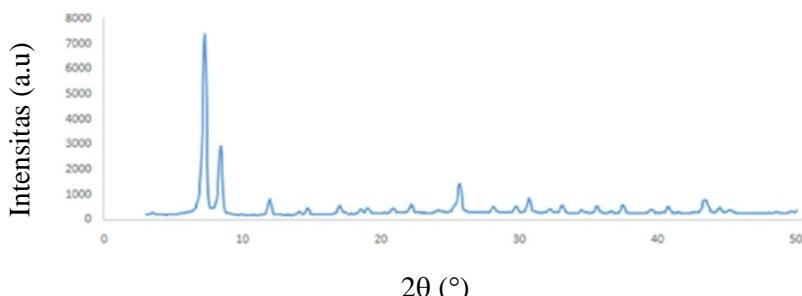
Kristalinitas dapat ditentukan dengan XRD melalui perbandingan intensitas atau luasan *peak* sampel dengan intensitas atau luasan *peak* standar. Secara matematis dapat dilihat pada persamaan 2.3.

$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{Intensitas peak } hkl \text{ sampel}}{\text{Intensitas peak } hkl \text{ standar}} \times 100 \% \quad (2.3)$$

Pola difraksi sinar-X khas pada material kristalin, karena atom-atom penyusunnya tersusun teratur sehingga memiliki

bentuk menyerupai bidang-bidang dengan jarak antar bidang yang tertentu dan setiap atom tersebut dapat memantulkan sinar-X. Susunan atom-atom yang teratur tidak terdapat pada material amorf, karena pada material amorf atom-atomnya tersusun secara acak (Prasetyoko dkk., 2016).

Puncak XRD UiO-66 memiliki karakteristik pada 2θ sebesar 7 dan $8,45^\circ$ seperti yang telah dilaporkan oleh Massoudinejad dkk. (2016). Difraktogram UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 2.10.

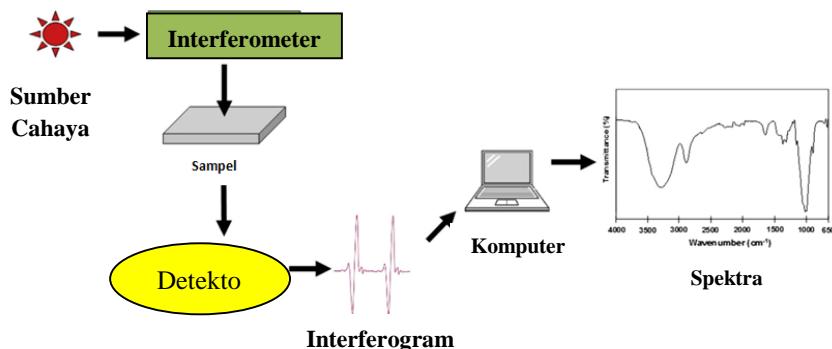


Gambar 2.10. Difraktogram XRD UiO-66 (Massoudinejad dkk., 2016)

2.6.2 Fourier Transform-*InfraRed* (FTIR)

Fourier Transform-InfraRed (FTIR) merupakan alat yang digunakan untuk menentukan komponen kimia melalui identifikasi berbagai macam gugus fungsi. Instrumen menghasilkan radiasi sinar IR yang dipancarkan dari *black-body source*. Sinar selanjutnya melewati interfotometer untuk pengkodean spektra. Rekombinasi sinar dengan panjang lintasan yang berbeda pada interfotometer menyebabkan intererensi konstruktif dan destruktif yang disebut inferogram. Sinar selanjutnya masuk ke dalam kompartemen sampel. Sampel akan menyerap frekuensi energi secara spesifik yang merupakan karakteristik sampel dari interferogram. Kemudian detektor mengukur sinyal khusus

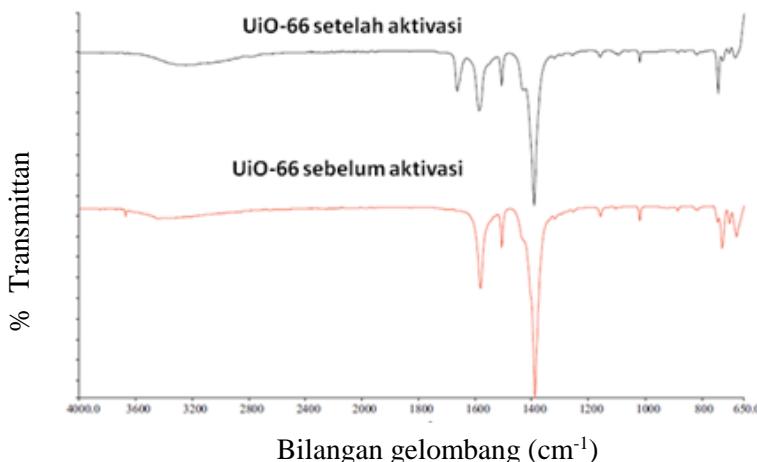
interferogram dalam energi terhadap waktu untuk semua frekuensi secara simultan. Spektra yang diperlukan didapatkan setelah interferogram secara otomatis melalui *software* komputer *Fourier Transformation* (Mohamed dkk., 2017). Diagram rangkaian komponen utama dari spektrofotometer FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Diagram spektrofotometer FTIR (Mohamed dkk., 2017)

Radiasi inframerah yang berada pada *range* bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹ diabsorb dan dikonversi oleh molekul organik menjadi energi yang digunakan untuk suatu molekul bervibrasi. Tipe vibrasi secara umum dibagi menjadi dua, yaitu *stretching* dan *bending*. *Stretching* merupakan pergerakan secara teratur yang memiliki perubahan jarak di sepanjang sumbu x. *Bending* adalah gerakan yang menghasilkan perubahan sudut di antara atom-atom yang berikatan.

Abid dkk (2012) menunjukkan hasil spektra FTIR UiO-66 hasil sintesis UiO-66 dan UiO-66 setelah aktivasi oleh pergantian pelarut klorofom, yang dapat dilihat pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Spektra FTIR UiO-66 (merah; UiO-66 sebelum aktivasi) dan (hitam; UiO-66 setelah aktivasi) (Abid dkk., 2012)

Puncak pada bilangan gelombang 1550-1630 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus karbosilat C=O yang berkoordinasi dengan atom pusat melalui O⁻ selama proses deprotonasi dan dapat dideteksi pada kedua material. Pada setiap spektra puncak lemah pada daerah 1450-1580 cm⁻¹ yang mengacu pada C=C pada senyawa aromatik dari *linker* organik yang terbentuk. Puncak kuat pada daerah 1400 cm⁻¹ merupakan ikatan C-O dari gugus C-OH asam karboksilat (Abid dkk., 2012).

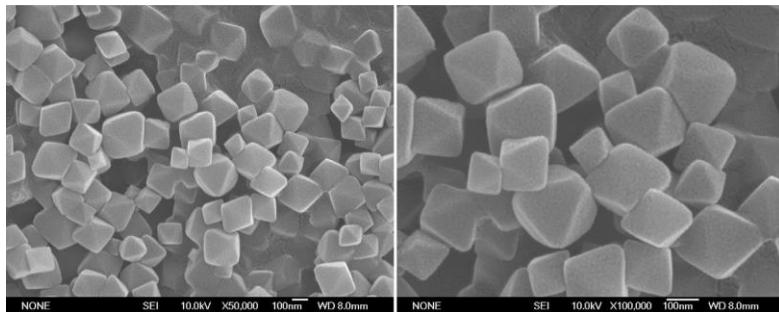
2.6.3 Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

SEM merupakan mikroskop elektron yang menggunakan fokus sinar elektron bereaksi dengan sampel untuk menghasilkan gambar topologi dan komposisi relatif. Komponen utama pada jenis SEM terdapat sumber elektron, kolom yang mengandung lensa elektron, deteksi elektron, wadah sampel, dan

tampilan komputer. Saat berinteraksi dengan sampel, fokus sinar elektron akan menghasilkan elektron sekunder (SE), *backscattered electrons* (BSE), dan karakteristik sinar-X, kemudian dideteksi pada masing-masing detektor dan ditampilkan pada monitor. Elektron sekunder merupakan tipe sinyal yang biasa digunakan untuk memproses gambar pada SEM. SE relatif akurat untuk menghasilkan kontras topologi dari sampel seperti tekstur permukaan dan kekasaran. Hanya SE yang mencapai dektektor dan menghasilkan gambar. SE yang terhalang akan menghasilkan kontras gelap pada gambar, selain itu tegangan rendah elektron disinar primer kemungkinan besar akan menghasilkan SE dari permukaan sampel, sehingga secara akurat dapat menggambarkan informasi topografi rinci dari sampel. BSE merupakan pemindaian yang melibatkan energi lebih tinggi dari 50 eV. BSE akan menghasilkan perbedaan relatif gambar topologi dari SE. Bentuk gambar SEM biasanya terkolerasi dengan deteksi sinyal yang diterima dari interaksi antara sinyal elektron dengan spesimen topologi.

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) merupakan deteksi komposisi unsur melalui penggunaan SEM. EDX mampu mendeteksi unsur yang memiliki jumlah atom yang lebih tinggi dari boron dan unsur yang dapat dideteksi memiliki konsentasi paling sedikit 0,1%. Aplikasi EDX yaitu untuk identifikasi material dan indentifikasi kontaminasi. Prinsip dari EDX yaitu setelah sinar bertabrakan dengan berkas elektron pada SEM, sampel akan berinteraksi dengan sinar dan menghasilkan sinar-X yang khas. Prinsip EDX yaitu unsur memiliki spektra emisi sinar-X yang sama, sehingga dapat diidentifikasi dan dihitung konsentrasi dalam sampel (Mutalib dkk., 2017).

Zhao dkk. (2013) telah melaporkan hasil SEM dari UiO-66 yang dapat dilihat pada Gambar 2.13. UiO-66 memiliki bentuk oktahedral dengan kristal berukuran nano, sekitar 150-200 nm.



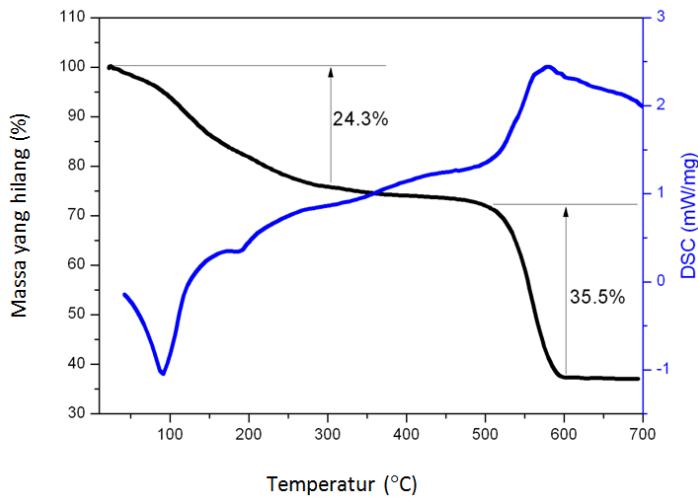
Gambar 2.13. SEM UiO-66 (Zhao dkk., 2013)

2.6.4 Thermogravimetry Analysis (TGA)

Thermogravimetry analisis merupakan teknik pengukuran perubahan variasi massa sampel materi sebagai fungsi temperatur dalam atmosfer terkontrol sebagai akibat dari pemanasan. Variasi massa yang didapatkan dari termogram dapat berupa hilangnya massa ataupun bertambahnya massa sampel materi. Teknik ini digunakan untuk menentukan kestabilan termal, kemurnian sampel, perilaku dekomposisi, degradasi termal, dan reaksi kimia yang melibatkan perubahan massa materi akibat absopksi, desorpsi, dan kinetika kimia. Cara kerja dari alat ini adalah tempat sampel diletakkan pada pemanas elektrik dengan *thermocouple* untuk mengukur temperatur. Instrumen akan dikontrol melalui komputer yang telah terprogram. Analisis dilakukan dengan meningkatkan temperatur secara bertahap (Prasetyoko dkk., 2016)

Hasil TGA pada penelitian Zhao dkk., (2013) tentang UiO-66 dapat dilihat pada Gambar 2.14. Pada termogram tersebut terjadi dua langkah penurunan massa massa pada temperatur 25 dan 700 °C. Pengurangan massa yang pertama yaitu H₂O dan DMF sebanyak 24,3% massa antara temperatur 25 °C dan 300 °C. Pada pemanasan selanjutnya, terjadi pengurangan massa dari ligan

organik sebanyak 35,5% pada temperatur 500 °C. Material UiO-66 stabil pada temperatur di atas 500 °C.



Gambar 2.14. TGA UiO-66 (Zhao dkk., 2013)

“Halaman Sengaja Dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1. Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah botol pereaksi (Duran), botol vial, gelas beker, spatula, kaca arloji, neraca analitik, labu ukur, pipet ukur, pipet volume, pipet tetes, oven, *hot plate* dan pengaduk magnet, botol timbang. Instrumen yang digunakan adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) (XRD-JOEL), spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT- IR) (8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) (SEM-Zeiss EVO MA10).

3.1.2. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$) (Sigma Aldrich, 99,0%), N,N'-dimetilformida (DMF) (Merck, 99,8%), asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) (Sigma Aldrich, 99,0%), khloroform (CH_3Cl) (Merck, 99,9%), metanol (Merck), asam oleat (Sigma Aldrich), isopropil alkohol, NaOH dan indikator fenolftalein (PP).

3.2. Prosedur

3.2.1. Sintesis UiO-66

Sintesis UiO-66 dilakukan pada perbandingan mol logam:ligan sebesar 1:1. Sintesis UiO-66 diawali dengan melarutkan 0,4661 g (2 mmol) $ZrCl_4$ dalam 20 mL DMF. H_2BDC sebanyak 0,3322 g (2 mmol) dilarutkan dalam 20 mL DMF. Larutan $ZrCl_4$ kemudian dicampurkan dengan larutan H_2BDC di dalam botol pereaksi tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit agar homogen. Larutan homogen

dipanaskan dalam keadaan tertutup rapat pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan selama 24 jam, kemudian disaring. Filtrat DMF hasil penyaringan dinotasikan sebagai filtrat F1. Filtrat F1 diukur volumenya, didapatkan 20 mL dan disimpan untuk sintesis UiO-66 berikutnya. Endapan yang didapatkan dicuci menggunakan 25 mL DMF dan didiamkan selama 24 jam kemudian didekantasi sehingga terbentuk filtrat dan endapan. Filtrat hasil pencucian dengan DMF disimpan di dalam botol vial, sedangkan endapan dicuci kembali melalui perendaman dalam 30 mL klorofom selama 24 jam. Pencucian dengan klorofom dilakukan dua kali. Campuran kemudian didekantasi kembali untuk mendapatkan endapan dan filtrat. Endapan yang diperoleh dikeringkan dan dinotasikan sebagai UiO-66. UiO-66 dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform-InfraRed* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) dan *Thermogravimetry Analysis* (TGA).

3.2.2. Penggunaan Filtrat Kembali

Mula-mula ditimbang sebanyak 0,3322 g (2 mmol) H₂BDC dan 0,4661 g (2 mmol) ZrCl₄ pada tempat terpisah, masing-masing dilarutkan dalam 10mL DMF murni. Kedua larutan tersebut kemudian dicampurkan dalam botol pereaksi bertutup (Duran), diaduk dengan pengaduk magnetik hingga homogen dan ditambahkan 20 mL filtrat F1, serta diaduk kembali selama 30 menit agar homogen. Selanjutnya, larutan dipanaskan dalam keadaan tertutup rapat pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan hingga mencapai temperatur kamar, dan disaring sehingga terbentuk filtrat dan endapan. Filtrat hasil penyaringan dinotasikan sebagai filtrat F2. Filtrat F2 diukur volumenya, dan disimpan untuk sintesis UiO-66 berikutnya. Proses pencucian dan pengeringan endapan sama

seperti pada sintesis UiO-66 (sub.bab. 3.2.1), dan padatan yang dihasilkan dinotasikan sebagai UiO-66(1).

Sintesis UiO-66 berikutnya dilakukan sesuai dengan sintesis UiO-66(1), yaitu menimbang sebanyak 0,3322 g (2mmol) H₂BDC dan 0,4661 g (2 mmol) ZrCl₄ pada tempat terpisah, masing-masing dilarutkan dalam 10 mL DMF murni. Kedua larutan tersebut kemudian dicampurkan dalam botol pereaksi bertutup (Duran), diaduk dengan pengaduk magnetik hingga homogen. Selanjutnya terdapat perbedaan pada penambahan 20 mL filtrat, dalam hal ini filtrat yang ditambahkan adalah F2. Setelah proses pemanasan campuran reaksi pada temperatur 120°C selama 24 jam, pendinginan selama 24 jam dan penyaringan, diperoleh endapan dan filtrat. Filtrat yang dihasilkan dinotasikan sebagai F3, diukur volumenya dan disimpan untuk proses sintesis UiO-66 berikutnya. Endapan hasil pencucian dan pengeringan dinotasikan sebagai UiO-66(2). Demikian selanjutnya, proses sintesis diulangi menggunakan filtrat dari proses sintesis UiO-66 sebelumnya, hingga pengulangan lima kali. Semua padatan yang dihasilkan berturut-turut dinotasikan sebagai UiO-66 sertaUiO-66(1), UiO-66(2), UiO-66(3), UiO-66(4) dan UiO-66(5).Volume DMF murni dan DMF filtrat yang digunakan untuk sintesis UiO-66 dan notasi padatan yang dihasilkan, ditunjukkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Volume DMF murni dan filtrat DMF pada sintesis UiO-66 serta notasi padatan yang dihasilkan

Pelarut	Notasi Padatan	Volume DMF Murni (mL)	Volume DMF Filtrat (mL)	Total Volume Pelarut DMF (mL)
DMF murni	UiO-66	40	-	40
Penggunaan filtrat ke-1	UiO-66(1)	20	20	40
Penggunaan filtrat ke-2	UiO-66(2)	20	20	40
Penggunaan filtrat ke-3	UiO-66(3)	20	20	40
Penggunaan filtrat ke-4	UiO-66(4)	20	20	40
Penggunaan filtrat ke-5	UiO-66(5)	20	20	40
Total volume pelarut yang digunakan untuk 6 kali sintesis		140	100	240

3.3. Karakterisasi

3.3.1. X-Ray Diffraction (XRD)

Material hasil sintesis dikarakterisasi strukturkristalnya dengan difraktometer sinar-X. Sumber sinar yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Analisis dilakukan pada sudut 2θ antara $5-50^\circ$ dengan interval $scan\ 0,020^\circ$. Hasil karakterisasi berupa difraktogram, yaitu plot antara intensitas puncak difraksi sampel sebagai sumbu y dan sudut 2θ sebagai sumbu x. Difraktogram UiO-66 hasil sintesis dibandingkan dengan UiO-66 referensi.

3.3.2. Fourir Tranform-InfraRed (FTIR)

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mendeteksi gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis. Karakterisasi dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm⁻¹. Sampel hasil sintesis dicampur dengan KBr (1:99) dengan cara ditumbuk dengan mortar *agate* dan dicetak menjadi pellet menggunakan tekanan hidrolik. Setelah itu pellet diletakkan di dalam *sample holder* dan diletakkan dalam holder FTIR. Spektra yang muncul yaitu berupa kurva antara bilangan gelombang sebagai sumbu x dengan transmittan sebagai sumbu y. Setiap bilangan gelombang menunjukkan adanya gugus fungsi yang berbeda-beda.

3.3.3. Scanning Electron Microscopy –Energy Dispersive X-ray (EDX)

Karakterisasi SEM-EDX digunakan untuk mengetahui morfologi, ukuran partikel dan distribusi kandungan dari material sintesis. Material hasil sintesis dilapisi dengan platinum emas agar bersifat konduktif dan pemukaan sampel dapat terdeteksi oleh instrument SEM-EDX. Sampel yang telah dilapisi dengan emas diletakkan dalam *sample holder*. Hasil dari SEM-EDX tersebut berupa gambar morfologi partikel, distribusi dan persentase kandungan unsur material sintesis.

3.3.4. Thermogravimetry Analysis (TGA)

Karakterisasi menggunakan TGA dilakukan untuk mengetahui sifat termal suatu material terhadap perubahan temperatur, berdasarkan pengurangan massa yang terjadi pada material hasil sintesis. Analisis TGA dilakukan dengan pemanasan sampel secara terus menerus dengan laju kenaikan panas 10 °C/menit dari temperatur 34-700 °C.

3.3.5. Uji Katalisis

Uji aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan dalam beberapa tahap yaitu reaksi esterifikasi dan perhitungan % konversi. Uji aktivitas katalisis digunakan untuk mengetahui kemampuan katalis yang digunakan.

3.3.5.1 Standarisasi NaOH

Asam oksalat sebanyak 0,6343 g dilarutkan dalam labu ukur 100 mL aquades hingga tanda batas. Larutan asam oksalat dimasukkan 5 mL ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 2 tetes indikator PP. Larutan asam oksalat dilakukan titrasi dengan NaOH hingga berubah dari tidak berwarna menjadi merah muda. Normalitas NaOH dihitung dengan persamaan:

3.3.5.2 Penentuan Kadar FFA Awal

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

$$\% \text{FFA} = \frac{\text{N NaOH} \times \text{V NaOH} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100 \% \dots (3.2)$$

3.3.5.3 Esterifikasi asam oleat

Reaksi esterifikasi asam oleat menggunakan katalis UiO-66 (0,1 g) 5% massa dari massa asam oleat (2 g). Metanol (8,6 mL) dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Kedua, katalis ditambahkan ke dalam labu leher tiga. Asam oleat selanjutnya ditambahkan dan diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit pada temperatur 65 °C. Hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terbentuk 2 fasa setelah reaksi selesai. Fasa atas merupakan

metil ester dan fasa bawah adalah fasa katalis. Fasa atas kemudian dilakukan uji FFA untuk mengetahui kandungan asam lemak bebas setelah reaksi esterifikasi. Esterifikasi asam oleat diulangi pada variasi waktu 60, 90, 120, 180 menit untuk menentukan waktu optimum. Waktu optimum tersebut kemudian digunakan untuk esterifikasi asam oleat pada variasi perbandingan mol asam oleat : metanol (1:15, 1:20, 1:25, 1:35) untuk menentukan perbandingan mol optimum. Waktu dan rasio mol optimum kemudian digunakan untuk esterifikasi asam oleat dengan semua padatan UiO-66 hasil sintesis.

“Halaman Sengaja Dikosongkan”

BAB IV

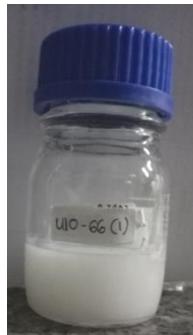
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, sintesis UiO-66 telah dilakukan dengan metode solvotermal dari prekursor zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$) dan asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC) dalam pelarut DMF. Filtrat DMF yang digunakan pada sintesis UiO-66 awal digunakan kembali untuk sintesis UiO-66 berikutnya. Sintesis dilakukan pada temperatur $120\ ^\circ C$ selama 24 jam. UiO-66 hasil sintesis digunakan untuk katalis pada esterifikasi asam oleat. Penentuan kondisi optimum esterifikasi asam oleat dilakukan pada variasi waktu, dan rasio mol asam oleat : metanol. Waktu dan rasio mol optimum kemudian digunakan untuk reaksi esterifikasi asam oleat menggunakan katalis UiO-66 hasil sintesis.

4.1 Sintesis UiO-66

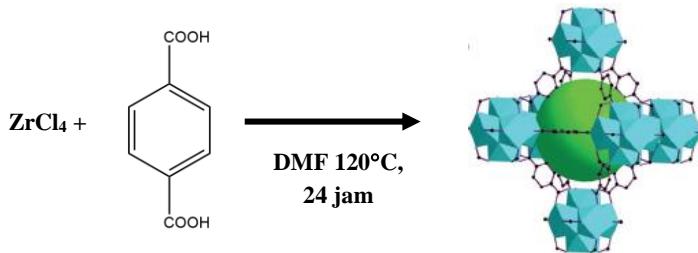
Pada penelitian ini dipilih metode solvotermal karena dapat dihasilkan yield yang lebih tinggi dan kristalinitas produk yang lebih baik. Perbandingan mol logam:ligan yaitu 1:1 mmol. Sintesis UiO-66 dalam pelarut (DMF) bertujuan agar terjadi deprotonasi ligan organik sehingga dapat berikatan dengan logam pusat.

Sintesis UiO-66 diawali dengan pelarutan $ZrCl_4$ dalam 20 mL DMF. H_2BDC sebagai ligan juga dilarutkan dalam 20 mL DMF. Masing-masing larutan diaduk selama 30 menit agar tercampur sempurna. Larutan $ZrCl_4$ kemudian dicampur dengan larutan H_2BDC di dalam botol perekksi tertutup rapat dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit agar homogen. Campuran homogen yang didapatkan bewarna putih keruh seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Hasil pencampuran larutan ZrCl₄ dan H₂BDC

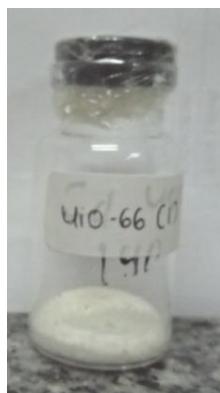
Campuran reaksi kemudian dipanaskan dalam keadaan tertutup rapat pada temperatur 120 °C selama 24 jam agar terjadi pembentukan kristal. Hasil pemanasan yang berupa endapan gel putih dan filtrat, kemudian didinginkan hingga mencapai temperatur ruang selama 24 jam. Endapan dipisahkan dari filtrat dengan penyaringan. Endapan yang terbentuk tersebut kemungkinan merupakan UiO-66 hasil reaksi seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Reaksi pada sintesis UiO-66 (Sun dan Zhou, 2015)

Filtrat hasil penyaringan sebanyak 20 mL, dinotasikan sebagai F1, dan digunakan untuk sintesis UiO-66 berikutnya, karena filtrat DMF masih mengandung sisa reaktan (Sahin dkk., 2013). Endapan dicuci menggunakan 25 mL DMF dan dibiarkan

selama 24 jam agar ligan yang tertinggal dalam pori dapat terlarut dalam DMF. Endapan dicuci kembali dengan klorofom sebanyak dua kali untuk menghilangkan sisa pelarut DMF yang tertinggal dalam pori. Kloroform dipilih karena memiliki titik didih yang lebih rendah agar tidak merusak struktur kristal yang terbentuk. Endapan hasil pencucian dengan klorofom dikeringkan selama 4 jam pada temperatur 90 °C untuk menghilangkan sisa pelarut hingga terbentuk padatan putih seperti pada Gambar 4.3.

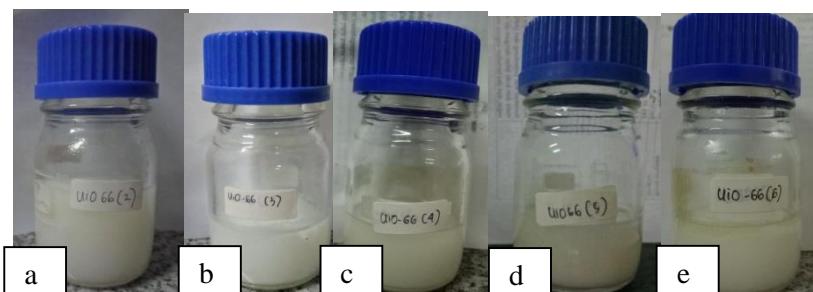


Gambar 4.3 Padatan UiO-66

4.1.1 Penggunaan Filtrat Kembali UiO-66

Penggunaan kembali filtrat untuk sintesis UiO-66, dilakukan sesuai dengan prosedur 3.2.2. Volume filtrat yang didapatkan dari sintesis UiO-66 pertama didapatkan sebanyak 20 mL. Filtrat tersebut digunakan untuk sintesis UiO-66 selanjutnya dan masih diperlukan pelarut DMF murni. Pelarutan reaktan ZrCl₄ dan H₂BDC dilakukan masing-masing dalam 10 mL DMF murni atau setengah dari sintesis UiO-66 yang pertama. Kekurangan volume pelarut sebanyak 20 mL ditambahkan dari filtrat DMF dari sintesis sebelumnya, dan ditambahkan ketika larutan ion logam dan larutan ligan dicampurkan dalam botol tertutup dan diaduk selama

30 menit. Campuran yang terbentuk berwarna keruh seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.4, untuk penggunaan kembali filtrat sampai lima kali.



Gambar 4.4 Hasil pencampuran larutan $ZrCl_4$ dan H_2BDC dengan (a) filtrat F1, (b) filtrat F2, (c) filtrat F3, (d) filtrat F4 dan (e) filtrat F5.

Setelah proses pemanasan pada temperatur $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam, pendinginan campuran reaksi selama 24 jam, penyaringan dan pencucian endapan, serta pengeringan, diperoleh padatan putih seperti ditunjukkan pada Gambar 4.5. Padatan yang diperoleh dengan penggunaan pelarut DMF filtrat, berturut-turut dinotasikan sebagai UiO-66(1), UiO-66(2), UiO-66(3), UiO-66(4) dan UiO-66(5).



Gambar 4.5 Padatan hasil sintesis

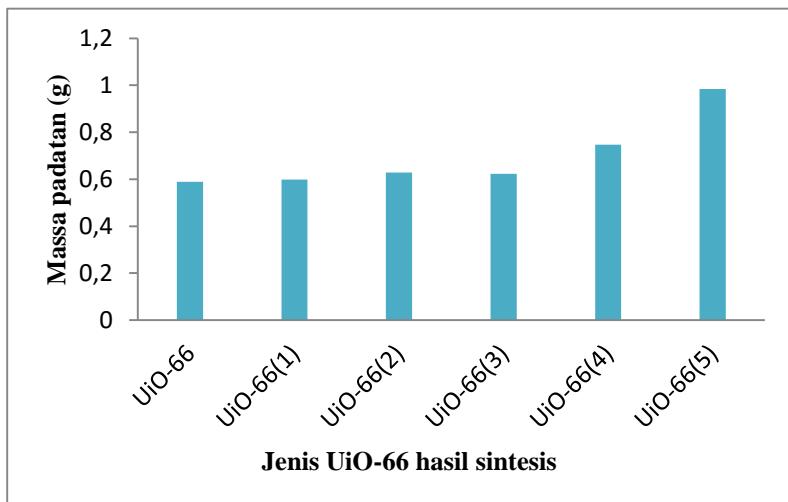
Hasil penimbangan semua padatan ditampilkan pada Tabel 4.1. Untuk menghitung efektivitas dari penggunaan filtrat dari sintesis sebelumnya, pada Tabel 4.1 juga dituliskan volume pelarut DMF murni dan volume filtrat DMF yang digunakan dalam setiap sintesis. Volume total pelarut yang digunakan dipertahankan sama yaitu 40 mL untuk menghindari terjadinya pengaruh volume pelarut terhadap karakteristik padatan yang dihasilkan. Secara keseluruhan, untuk sintesis UiO-66 sebanyak 6 kali, diperlukan total volume pelarut sebanyak $6 \times 40 \text{ mL} = 240 \text{ mL}$. Pada penelitian ini, penggunaan DMF pelarut murni telah berkurang sebanyak 100 mL, sehingga tercapai penghematan pelarut DMF murni sebanyak $(240-140)/240 \times 100\% = 42\%$

Tabel 4.1. Volume DMF murni dan volume filtrat DMF yang digunakan pada setiap sintesis

Notasi Padatan	Volume DMF Murni (mL)	Volume Filtrat DMF (mL)	Massa Padatan (gram)
UiO-66	40		0,5894
UiO-66(1)	20	20	0,5991
UiO-66(2)	20	20	0,6228
UiO-66(3)	20	20	0,6224
UiO-66(4)	20	20	0,7475
UiO-66(5)	20	20	0,9844
Total	140	100	

Selain pelarut DMF murni dapat dihemat, penggunaan filtrat DMF untuk sintesis berikutnya juga meningkatkan massa padatan yang dihasilkan, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.6. Secara keseluruhan massa padatan meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah pengulangan penggunaan DMF filtrat. Hal

ini terjadi karena masih terdapat sisa reaktan yang tidak beraksi dalam filtrat DMF yang digunakan untuk sintesis UiO-66 (Sahin dkk., 2017).



Gambar 4.6 Massa padatan UiO-66 hasil sintesis

4.2. Karakterisasi UiO-66

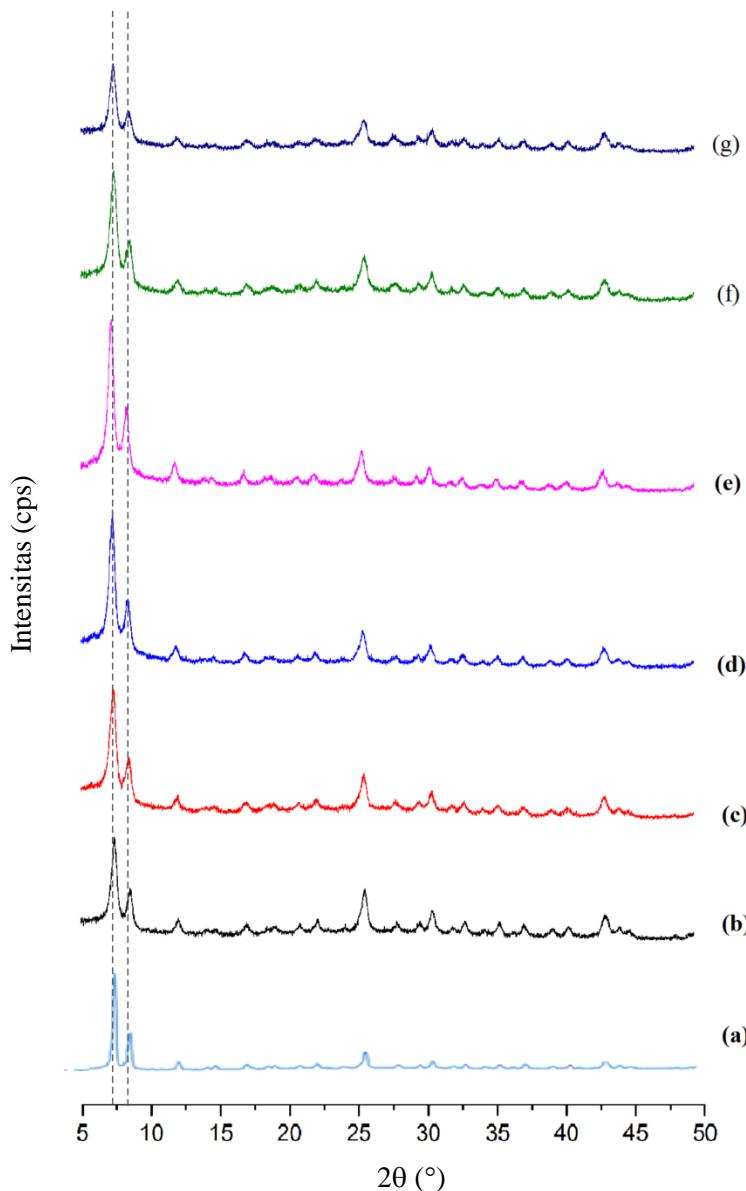
Pada penelitian ini, padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur kristal dan identifikasi fasa hasil sintesis, spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis, *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) untuk mengetahui morfologi permukaan dan *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) untuk mengetahui kestabilan termal material hasil sintesis. Jenis padatan yang dikarakterisasi dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Jenis karakterisasi hasil sintesis UiO-66

Jenis	XRD	FTIR	SEM-EDX	TGA
UiO-66	√	√	√	√
UiO-66(1)	√	-	-	-
UiO-66(2)	√	√	-	-
UiO-66(3)	√	-	-	-
UiO-66(4)	√	-	-	-
UiO-66(5)	√	√	√	√

4.2.1. Karakterisasi X-Ray Diffraction(XRD)

Pada penelitian ini, pola difraktogram semua padatan hasil sintesis memiliki puncak karakteristik pada 2θ sebesar $7,4$ dan $8,5^\circ$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.3. Sebagai pembanding, pada Gambar 4.3 juga disertakan pola difraktogram UiO-66 referensi (Gambar 4.3.a). Pola difraktogram semua hasil sintesis ini sesuai dengan pola difraktogram UiO-66 yang dilaporkan oleh Massoudinejad dkk. (2016). Hal ini menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis dengan pelarut DMF murni dan pelarut DMF filtrat dari sintesis sebelumnya merupakan UiO-66. Puncak karakteristik UiO-66 beserta intensitasnya dapat dilihat pada Tabel 4.3. UiO-66 hasil sintesis menggunakan DMF murni dan penggunaan kembali filtrat DMF tidak menunjukkan adanya perbedaan puncak khas (2θ) yang dihasilkan, namun jika ditinjau dari intensitas masih terdapat perbedaan pada masing-masing UiO-66 yang dapat dilihat pada Tabel 4.3.



Gambar 4.7. XRD UiO-66 (a)referensi Massoudinejad dkk. (2016),
(b)UiO-66, (c)UiO-66(1), (d)UiO-66(2), (e)UiO-66(3), (f)UiO-66(4), (g)UiO-66(5)

Data lebar dan intesitas semua padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.3. UiO-66(3) memiliki kristalinitas yang paling tinggi dibandingkan dengan UiO-66 lainnya. Lebar puncak difraksi dapat digunakan untuk identifikasi ukuran kristal dan kristalinitas dari suatu sampel berdasarkan puncak masing-masing sampel. Semakin kecil ukuran partikel sampel, maka pelebaran puncak difraksi akan semakin besar (Prasetyoko dkk., 2014).

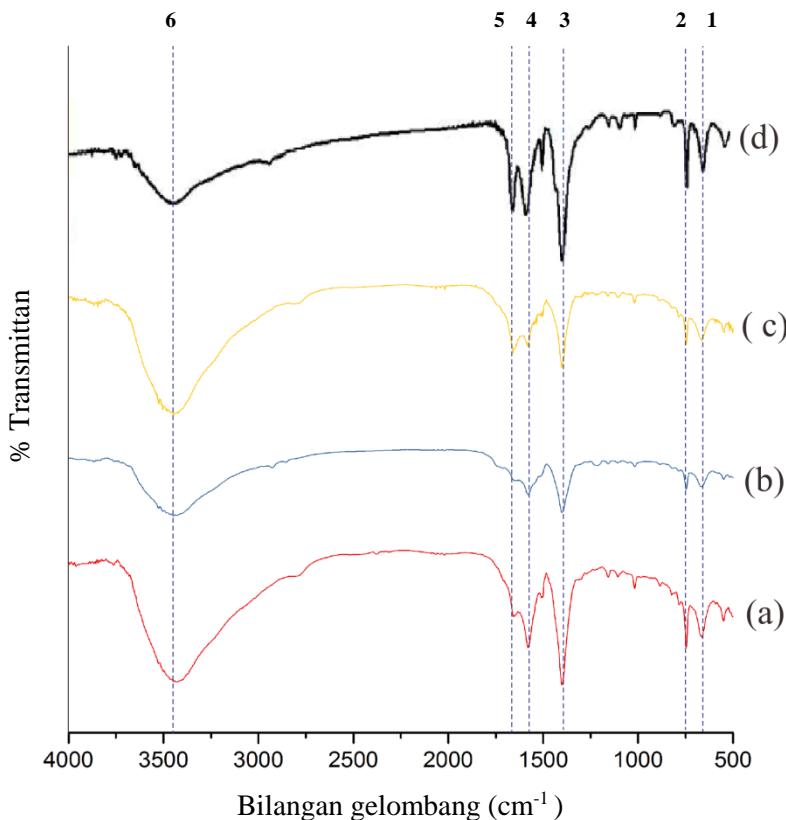
Tabel 4.3 Data % kristalinitas UiO-66 pada hasil XRD

Material	Puncak Khas 1		Puncak Khas		Kris-talinitas
	2θ(°)	Intensi-tas (cps)	2θ(°)	Intensi-tas (cps)	
UiO-66	7,432	1255	8,484	580	66%
UiO-66(1)	7,422	1558	8,464	807	85%
UiO-66(2)	7,323	1900	8,382	795	97%
UiO-66(3)	7,327	1786	8,438	1003	100%
UiO-66(4)	7,341	1488	8,545	767	81%
UiO-66(5)	7,398	1047	8,497	567	58%

4.2.2 Karakterisasi dengan Fourir Transform InfraRed (FTIR)

Spektra FTIR semua padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.8. Seperti dapat dilihat pada Gambar 4.8, pita serapan UiO-66 terdapat pada bilangan gelombang 663 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan Zr-O [1], yang dipengaruhi oleh ikatan C-H dan O-H (Zhu dkk., 2014). Pada bilangan gelombang $600\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ [2] menunjukkan adanya vibrasi OH dan CH *bending*. Puncak serapankuat pada bilangan gelombang sekitar 1400 cm^{-1} menunjukkan puncak karakteristik UiO-66 dengan adanya peregangan C-O pada gugus asam karboksilat C-OOH [3] (Luan dkk., 2015). Puncak pada bilangan gelombang sekitar $1518\text{-}1581\text{ cm}^{-1}$ berasal dari vibrasi C=C dalam senyawa aromatik [4]. Pada bilangan gelombang sekitar $1653\text{-}1659\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya

vibrasi C=O gugus karboksilat [5]. Pada bilangan gelombang 3433 cm⁻¹ terdapat pita serapan yang menandakan ikatan OH [6]. Ilustrasi dari gugus fungsi pada UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.9.



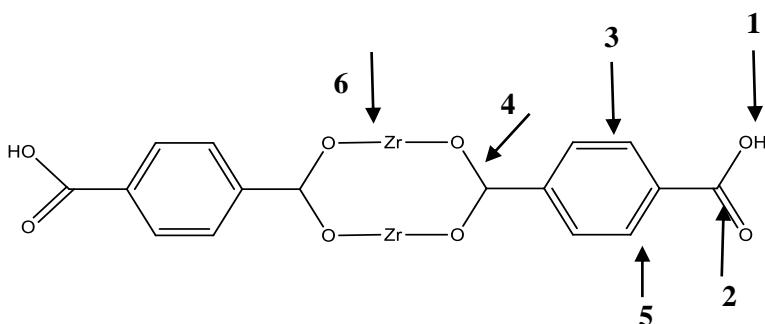
Gambar 4.8 Spektra FTIR (a) UiO-66 hasil sintesis, (b) UiO-66 (2), (c) UiO-66 (5), dan (d) UiO-66 (Luan dkk., 2015)

Berdasarkan karakterisasi FTIR, spektra UiO-66, UiO-66(2) dan UiO-66(5) memiliki pita serapan pada bilangan gelombang yang sama, dengan % transmitan bervariasi. Hasil ini

menunjukkan bahwa penggunaan filtrat secara terus-menerus untuk sintesis UiO-66 telah berhasil dilakukan. Pita serapan UiO-66, UiO-66(2) dan UiO-66(5) hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.4 dan ilustrasi gugus fungsi UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.9.

Tabel 4.4Pita serapan UiO-66, UiO-66(2), dan UiO-66(5)

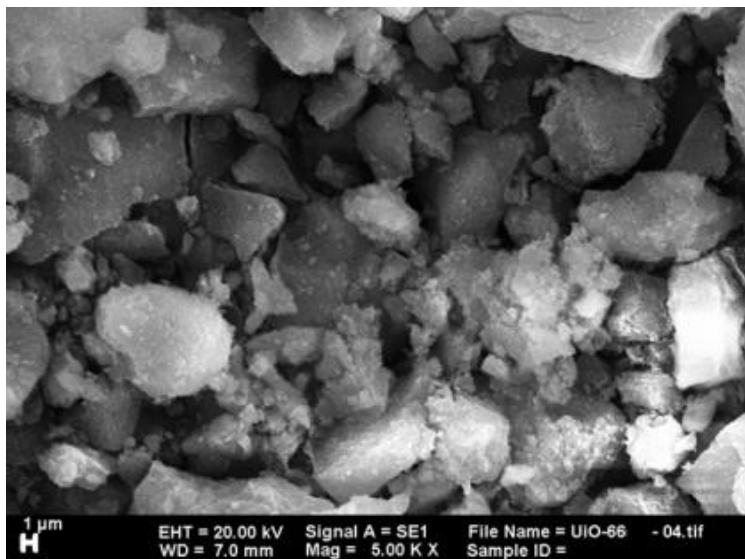
No	Jenis Ikatan	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
		UiO-66	UiO-66(2)	UiO-66(5)	Referensi
1	Gugus OH	3433	3435	3443	3413 (Abid dkk., 2012)
2	C=O	1659	1653	1658	1550 – 1630 (Abid dkk., 2012)
3	C=C	1545 - 1581	1516 – 1577	1581	1450 – 1580 (Abid dkk., 2012)
4	Vibrasiulur C-O pada gugus asam karboksilat	14007	1400	1402	1402 (Luan dkk., 2015)
5	Vibrasi OH dan CH <i>bending</i>	746	746,	746	746 (Abid dkk., 2012)
6	Ikatan Zr-O	663,	665	663	683 (Zhu dkk., 2014)



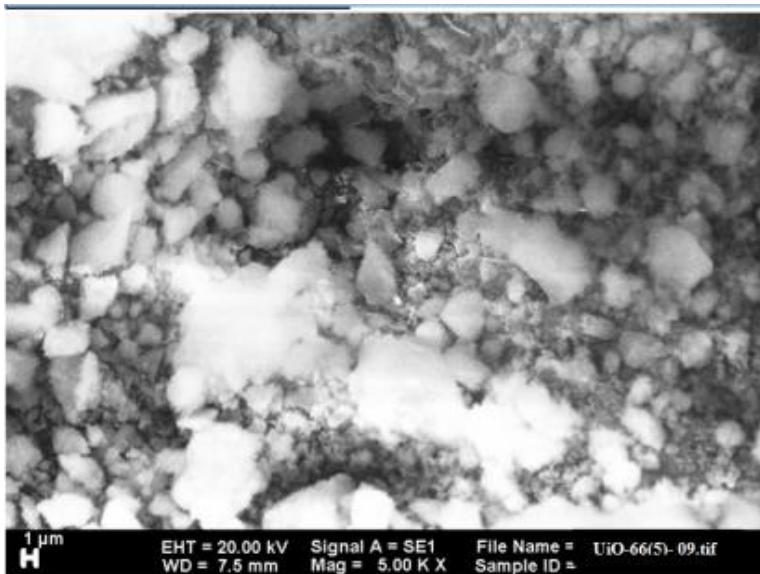
Gambar 4.9 Ilustrasi gugus fungsi pada UiO-66

4.2.3 Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy*-

Morfologi permukaan dari UiO-66 hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.10 dan 4.11.

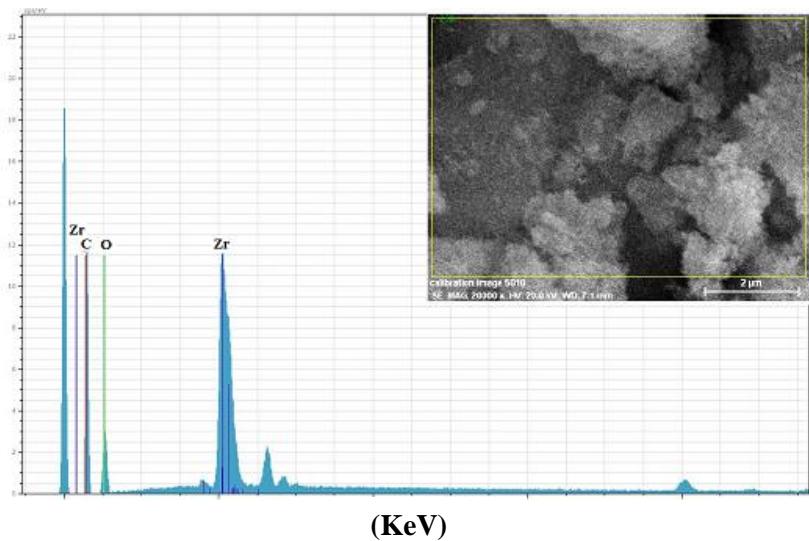


Gambar 4.10 SEM UiO-66

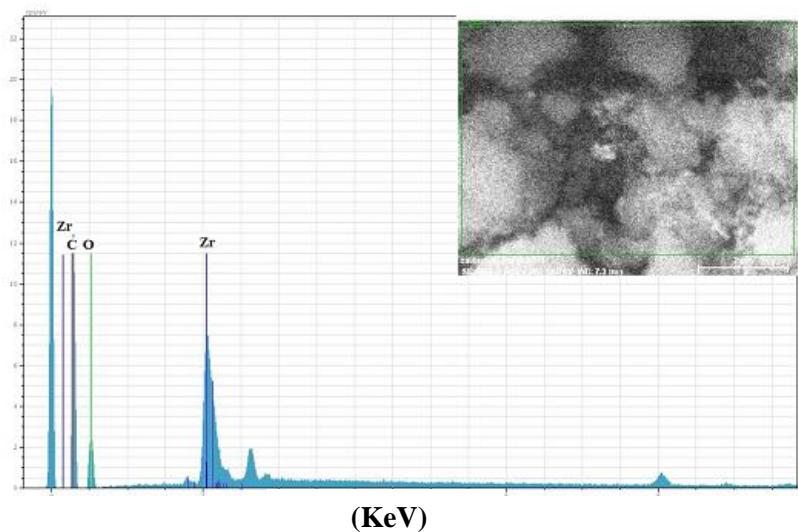


Gambar 4.11 SEM UiO-66 (5)

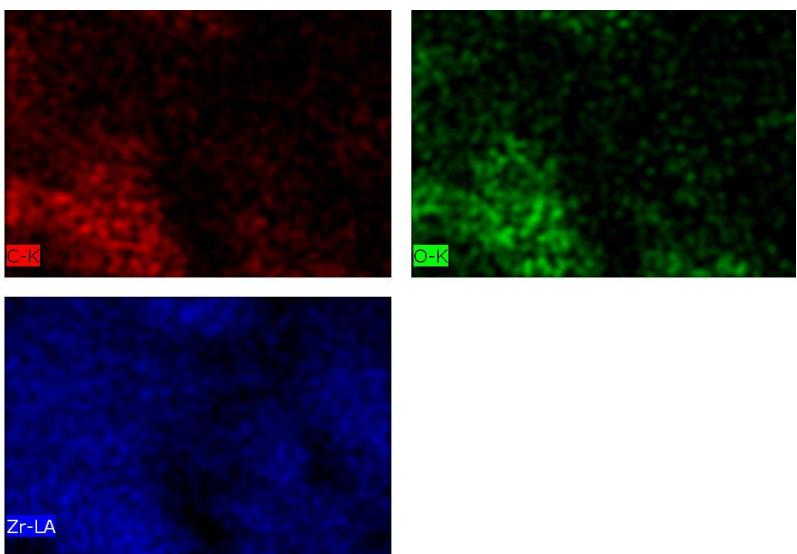
Berdasarkan Gambar 4.10 dan 4.11, padatan hasil sintesis UiO-66 menggunakan DMF murni dan UiO-66(5) (penggunaan filtrat ke-5) menunjukkan bentuk kristal yang tidak beraturan. Kandungan unsur UiO-66 dapat dilihat berdasarkan karakterisasi EDX pada Gambar 4.12 dan 4.13. UiO-66 dan UiO-66(5) memiliki kandungan unsur yang sama yaitu Zr, C, dan O. *Mapping* dari persebaran unsur pada UiO-66 dan UiO-66(5) dapat dilihat pada Gambar 4.14 dan 4.15



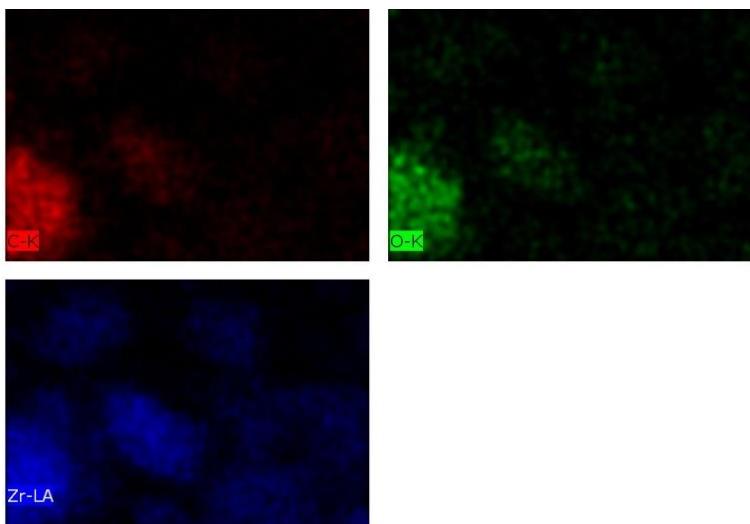
Gambar 4.12 Spektra EDX Uio-66



Gambar 4.13 Spektra SEM-EDX Uio-66(5)



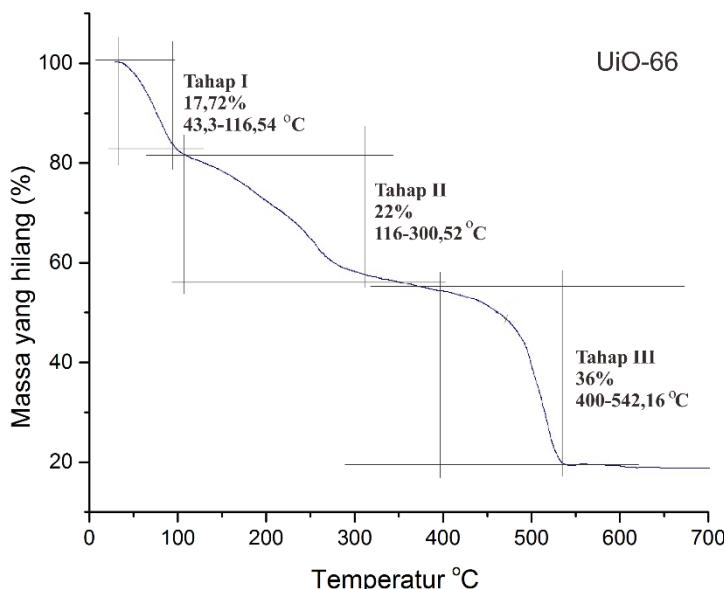
Gambar 4.14 Persebaran unsur UiO-66



Gambar 4.15 Persebaran unsur UiO-66 (5)

4.3 Karakterisasi dengan *Thermogravimetry Analysis* (TGA)

Karakterisasi menggunakan TGA dilakukan pada *heating rate* 10 °C/menit dalam udara pada rentang suhu 34-700 °C. Hasil karakterisasi TGA UiO-66 dan UiO-66(5) ditunjukkan pada Gambar 4.16 dan 4.17.

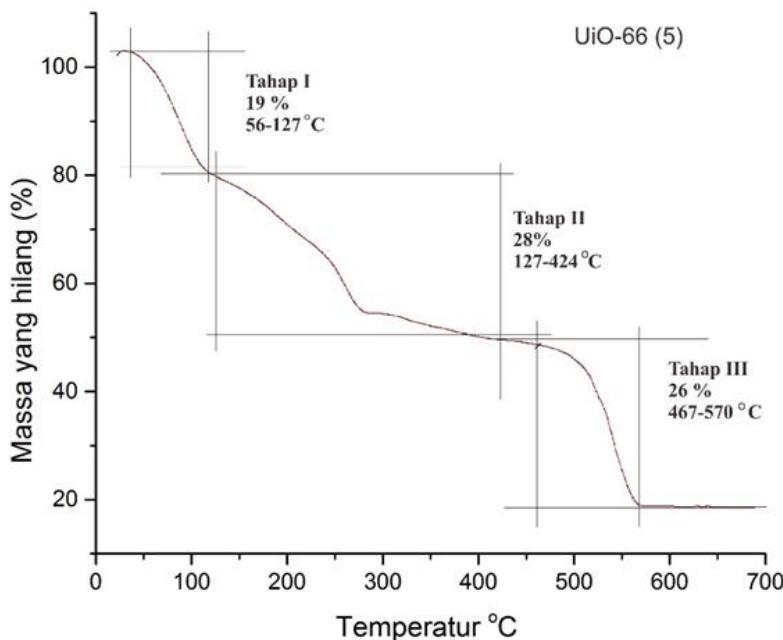


Gambar 4.16 Hasil TGA UiO-66

Berdasarkan Gambar 4.16, UiO-66 mengalami 3 tahap penurunan massa. Penurunan massa yang pertama sebesar 17,72% terjadi pada rentang temperatur 43,3-116,54 °C, akibat dekomposisi pelarut klorofom. Penurunan massa kedua sebanyak 22% pada rentang temperatur 116,54-300,52 °C terjadi karena dekomposisi pelarut DMF dan ligan organik H₂BDC, yang sesuai dengan penelitian Cirujano dkk. (2015). Selanjutnya, pada rentang temperatur 400-542,16 °C terjadi penurunan massa tahap ketiga yang disebabkan adanya dekomposisi dari kerangka membentuk

ZrO_2 sebanyak 36% (Zhao dkk., 2013). Berdasarkan karakterisasi TGA, UiO-66 menunjukkan kestabilan termal hingga mencapai temperatur 542 °C.

Hasil karakterisasi TGA dari padatan UiO-66(5) ditunjukkan pada Gambar 4.17.



Gambar 4.17 Hasil TGA UiO-66 (5)

Dari Gambar 4.17 dapat dilihat bahwa UiO-66 hasil sintesis dengan filtrat kelima memiliki kestabilan dan temperatur dekomposisi yang hampir sama dengan UiO-66 hasil sintesis dengan DMF murni. Tahap pertama, UiO-66 dengan massa awal sebesar 15,3 mg mengalami dekomposisi pelarut klorofom pada rentang temperatur 56-127 °C sebanyak 19%. Tahap kedua, pada rentang temperatur 127-286 °C terjadi dekomposisi pelarut DMF dan ligan organik H_2BDC sebanyak 23%. Tahap ketiga, terjadi

dekomposisi dari kerangka membentuk ZrO_2 sebanyak 26% pada rentang temperatur 467-570 °C. Hal ini menunjukkan bahwa UiO-66(5) memiliki kestabilan termal hingga mencapai temperatur 570 °C. Tahapan pengurangan massa dari UiO-66 dan UiO-66(5) ditabulasikan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.5. Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa pada UiO-66 dan UiO-66(5)

Hasil		UiO-66	UiO-66(5)
Tahap I	Pengurangan massa pelarut klorofom	17,72%	19%
	Temperatur	43-116 °C	56-127 °C
Tahap II	Pengurangan massa pelarut DMF dan ligan organik	22%	23%.
	Temperatur	116-300 °C	127-286 °C
Tahap III	Dekomposisi dari kerangka membentuk ZrO_2	36%	26%
	Temperatur	400-542°C	467-570 °C
Stabilitas termal		542 °C	570 °C

Berdasarkan Tabel 4.6, stabilitas termal UiO-66(5) lebih baik dibandingkan dengan UiO-66, karena adanya pertumbuhan inti kristal yang semakin banyak. Menurut Bosch dkk., (2014) menyatakan bahwa pertumbuhan inti kristal yang semakin banyak dapat menambah kestabilan termal material.

4.4 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Penentuan kondisi optimum reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan pada variasi waktu dan rasio mol asam oleat : metanol dengan katalis UiO-66. Variasi waktu yang digunakan yaitu 30, 60, 90, 120, dan 180 menit. Variasi rasio mol asam oleat dengan metanol dilakukan pada perbandingan asam oleat : metanol sebesar 1:15; 1:20; 1:25; 1:30; dan 1:35. Data waktu dan rasio mol optimum digunakan untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan masing-masing katalis UiO-66. Reaksi esterifikasi dilakukan pada temperatur 65 °C menggunakan labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dalam penangas minyak seperti pada Gambar 4.18.



Gambar 4.18 Rangkaian refluks esterifikasi asam oleat

Jumlah katalis yang digunakan yaitu sebanyak 5% dari massa asam oleat (2 g). Aktivasi katalis dilakukan pada temperatur 100 °C selama 1 jam terlebih dahulu untuk menghilangkan sisa air yang menempel pada permukaan katalis, sehingga kinerja katalis dapat lebih optimal. Katalis dan metanol kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian dipanaskan pada temperatur 60 °C dan diaduk dengan kecepatan pengadukan 500 rpm untuk

mengaktivasi metanol. Asam oleat dimasukkan ke dalam labu leher tiga ketika temperatur telah mencapai 65 °C. Hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terbentuk 2 fasa. Fasa atas merupakan metil oleat dan fasa bawah berupa fasa katalis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.19.



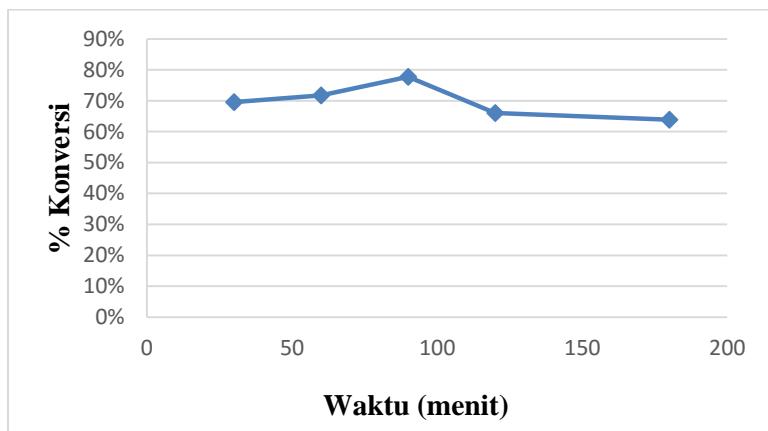
Gambar 4.19. Pemisahan hasil reaksi esterifikasi

Pada penelitian ini katalis yang digunakan berupa katalis heterogen sehingga dapat dilakukan pemisahan dan perolehan kembali katalis. Fasa atas kemudian dilakukan uji FFA untuk mengetahui aktivitas katalis dalam esterifikasi asam oleat. Kadar *Free Fatty Acid* (FFA) dapat dihitung menggunakan titrasi NaOH dengan hasil esterifikasi.

4.4.1 Penentuan waktu optimum esterifikasi asam oleat

Pada penelitian ini digunakan variasi waktu reaksi 30, 60, 90, 120 dan 180 menit untuk menentukan waktu optimum dari reaksi esterifikasi asam oleat. Variasi mol asam oleat dengan metanol yang digunakan yaitu 1 : 30. Pengaruh waktu reaksi

terhadap persen konversi ditunjukkan pada Gambar 4.20, sedangkan perhitungan persen konversi disajikan pada Lampiran.



Gambar 4.20 Grafik pengaruh waktu terhadap % konversi metil oleat

Gambar 4.20 menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi optimum pada waktu 90 menit dengan konversi tertinggi yaitu 78% yang dapat dilihat pada Tabel 4.7. Doyle dkk (2016) menyatakan bahwa waktu esterifikasi sangat berpengaruh pada konversi asam oleat. Semakin lama waktu reaksi yang diperlukan maka persen konversi yang dihasilkan semakin besar hingga mencapai waktu optimum. Setelah mencapai waktu optimum, % konversi tidak akan bertambah lagi.

Tabel 4.6 Hasil data % konversi pada variasi waktu reaksi

Variasi waktu (menit)	% konversi
30	70%
60	72%
90	78%
120	66%
180	64%

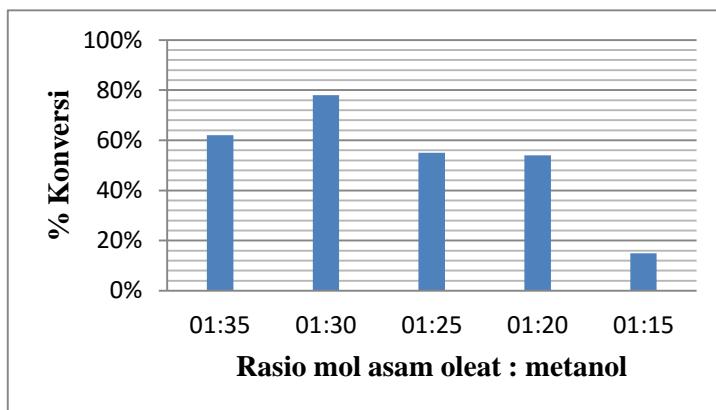
4.4.2 Penentuan Perbandingan Mol Optimum untuk Esterifikasi Asam Oleat

Perbandingan mol reaktan merupakan salah satu parameter penting yang dapat mempengaruhi konversi dari reaksi esterifikasi (Doyle dkk., 2016). Berdasarkan penelitian sebelumnya, esterifikasi menggunakan metanol lebih cepat dibandingkan dengan etanol, karena sifat nukleofilik dari metanol (Cirujano dkk., 2015). Pada penelitian ini, variasi perbandingan mol asam oleat : metanol yang digunakan yaitu 1:35, 1:30, 1:25, 1:20 dan 1:15. Hasil % konversi pada masing-masing variasi perbandingan mol asam oleat : metanol dapat dilihat pada Tabel 4.8.

Tabel 4.7 Hasil data % konversi pada variasi perbandingan mol asam oleat : metanol

Variasi molar (asam oleat : metanol)	% konversi
1:35	62%
1:30	78%
1:25	55%
1:20	54%
1:15	15%

Pengaruh perbandingan mol terhadap persen konversi ditunjukkan pada Gambar 4.21. Berdasarkan Gambar 4.21 dapat diketahui bahwa perbandingan mol asam oleat terhadap metanol optimum yaitu 1:30 dengan konversi tertinggi sebesar 78%. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang *reversible*. Pada perbandingan mol metanol yang terlalu besar mengakibatkan kesetimbangan reaksi bergeser kembali ke arah reaktan (Cirujano dkk., 2015).

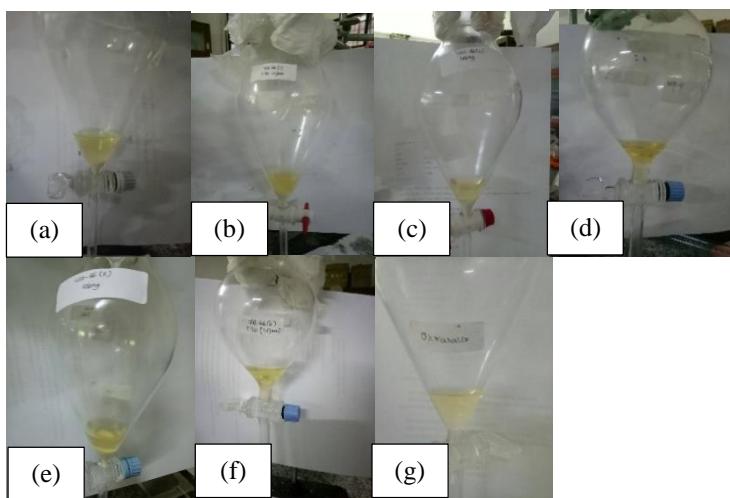


Gambar 4.21 Pengaruh perbandingan mol asam oleat : metanol terhadap % konversi

4.4.3 Reaksi esterifikasi asam oleat pada kondisi optimum

Reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan pada temperatur 65 °C dengan kecepatan pengadukan 500 rpm menggunakan labu leher tiga dan kondensor. Perbandingan mol asam oleat : metanol yang digunakan yaitu 1:30 selama 90 menit dengan massa katalis 0,1 g. Reaksi esterifikasi ini menggunakan katalis semua padatan UiO-66 hasil sintesis. Katalis diaktivasi pada temperatur 100 °C selama 1 jam. Setelah itu, katalis dan metanol dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan dipanaskan hingga temperatur 60°C dengan kecepatan pengadukan 500 rpm untuk mengaktivasi

metanol. Ketika temperatur telah mencapai 65 °C, asam oleat dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan diaduk selama 90 menit. Setelah reaksi selesai, hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terbentuk 2 fasa seperti pada Gambar 4.22. Fasa atas merupakan metil oleat berwarna kuning bening seperti pada Gambar 4.23, sedangkan fasa bawah adalah fasa katalis. Terbentuknya 2 fasa tersebut karena adanya perbedaan massa jenis antara metil ester ($0,870 \text{ g/cm}^3$) dengan air (1 g/cm^3) dan katalis.



Gambar 4.22 Hasil esterifikasi asam oleat (a) UiO-66, (b) UiO-66(1), (c) UiO-66(2), (d)UiO-66(3), (e)UiO-66(4), (f)UiO-66(5), (g) tanpa katalis



Gambar 4.23 Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat

Fasa atas kemudian dilakukan uji FFA untuk mengetahui kandungan asam oleat sebelum dan sesudah dilakukan esterifikasi. Kadar FFA awal asam oleat sebesar 97%. Kadar FFA akhir asam oleat dan % konversi pada masing-masing katalis ditunjukkan pada Tabel 4.9.

Tabel 4.8 Hasil % konversi dan %FFA pada masing-masing katalis

Jenis	%FFA	%Konversi
Tanpa katalis	54%	44%
UiO-66	22%	78%
UiO-66(1)	34%	64%
UiO-66(2)	43%	71%
UiO-66(3)	26%	73%
UiO-66(4)	54%	68%
UiO-66(5)	34%	65%

% FFA menunjukkan adanya kandungan asam lemak bebas, semakin besar % FFA maka semakin banyak kandungan asam lemak bebas. Sedangkan % konversi menunjukkan

banyaknya reaktan yang berubah menjadi produk, semakin besar % konversi, maka semakin banyak produk yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi. Konversi pada masing-masing katalis didapatkan pada rentang 64%-78%. Hal ini menandakan bahwa semua padatan UiO-66 hasil sintesis memiliki aktivitas katalitik yang hampir sama.

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa UiO-66 telah berhasil disintesis menggunakan pelarut N-N'-dimetilformamida (DMF) dengan metode solvothermal pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Filtrat hasil sintesis telah berhasil digunakan untuk sintesis UiO-66 berikutnya hingga penggulangan lima kali. Padatan UiO-66 dan UiO-66(5) hasil sintesis dengan filtrat pengulangan kelima berturut-turut memiliki kestabilan termal hingga 542 °C dan 570°C. Uji katalitik UiO-66 pada esterifikasi asam oleat menunjukkan kondisi optimum pada waktu 90 menit dan rasio mol asam oleat : metanol (1:30) dengan konversi 78%. Hasil esterifikasi asam oleat dengan semua katalis UiO-66 hasil sintesis menunjukkan konversi sebesar 64 – 73%.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai tingkat keasaman dari material UiO-66 hasil sintesis dan UiO-66 hasil penggunaan filtrat kembali untuk uji katalitiknya.

“Halaman Sengaja Dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abd Mutalib, M., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Jaafar, J., 2017. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: Membrane Characterization.* Elsevier, pp. 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- Abid, H.R., Tian, H., Ang, H.-M., Tade, M.O., Buckley, C.E., Wang, S., 2012. *Nanosize Zr-metal organic framework ($\text{UiO}-66$) for hydrogen and carbon dioxide storage.* Chemical Engineering Journal 187, 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.104>
- Akinfalabi, S.-I., Rashid, U., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y.H., 2017. *Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst.* Renewable Energy 111, 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.056>
- Alhassan, F.H., Yunus, R., Rashid, U., Sirat, K., Islam, A., Lee, H.V., Taufiq-Yap, Y.H., 2013. *Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferric hydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst.* Applied Catalysis A: General 456, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.019>
- Bai, Y., Dou, Y., Xie, L.-H., Rutledge, W., Li, J.-R., Zhou, H.-C., 2016. *Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications.* Chemical Society Reviews 45, 2327–2367. <https://doi.org/10.1039/C5CS00837A>

- Bárcia, P.S., Guimarães, D., Mendes, P.A.P., Silva, J.A.C., Guillerm, V., Chevreau, H., Serre, C., Rodrigues, A.E., 2011. *Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66*. Microporous and Mesoporous Materials 139, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.019>
- Bosch, M., Zhang, M., Zhou, H.-C., 2014. *Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks*. Advances in Chemistry 2014, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/182327>
- Butova, V.V., Soldatov, M.A., Guda, A.A., Lomachenko, K.A., Lamberti, C., 2016. *Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization*. Russian Chemical Reviews 85, 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>
- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P., 2008. *A New Zirconium Inorganik Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*. Journal of the American Chemical Society 130, 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- Chen, Y., Zhang, X., Dong, M., Wu, Y., Zheng, G., Huang, J., Guan, X., Zheng, X., 2016. *MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: Structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 61, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.12.005>
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X., 2015. *Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of*

- biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs.* *Chemical Engineering Science* 124, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.047>
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X., 2015. *Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest.* *Catalysis Today* 257, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.015>
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A., Banerjee, R., 2014. *Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function.* *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 70, 3–10. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>
- Dhakshinamoorthy, A., Garcia, H., 2014. *Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles.* *Chem. Soc. Rev.* 43, 5750–5765. <https://doi.org/10.1039/C3CS60442J>
- Dholakiya, B.Z., 2012. *Super Phosphoric Acid Catalyzed Biodiesel Production from Low Cost Feed Stock.* *Archives of Applied Science Research* 4, 551–561.
- Doyle, A.M., Albayati, T.M., Abbas, A.S., Alismael, Z.T., 2016. *Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin.* *Renewable Energy* 97, 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.067>
- Epp, J., 2016. *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, in: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods.* Elsevier, pp.

81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>

Farrusseng, D., Aguado, S., Pinel, C., 2009. *Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition 48, 7502–7513.

Gökpinar, S., Diment, T., Janiak, C., 2017. *Environmentally benign dry-gel conversions of Zr-based UiO metal-organic frameworks with high yield and the possibility of solvent reuse*. Dalton Transactions 46, 9895–9900. <https://doi.org/10.1039/C7DT01717K>

Hasan, Z., Jun, J.W., Jhung, S.H., 2015. *Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol*. Chemical Engineering Journal 278, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.025>

Jiang, J., Yaghi, O.M., 2015. *Brønsted Acidity in Metal-Organik Frameworks*. Chemical Reviews 115, 6966–6997. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00221>

Keser Demir, N., Topuz, B., Yilmaz, L., Kalipcilar, H., 2014. *Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors*. Microporous and Mesoporous Materials 198, 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.052>

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 Organik Framework*. Coordination Chemistry Reviews 253, 3042–3066.

- Lee, Y.-R., Kim, J., Ahn, W.-S., 2013. *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. Korean Journal of Chemical Engineering 30, 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>
- Mansir, N., Taufiq-Yap, Y.H., Rashid, U., Lokman, I.M., 2017. *Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review*. Energy Conversion and Management 141, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>
- Massoudinejad, M., Ghaderpoori, M., Shahsavani, A., Amini, M.M., 2016. *Adsorption of fluoride over a metal organic framework UiO-66 functionalized with amine groups and optimization with response surface methodology*. Journal of Molecular Liquids 221, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.087>
- Mohammadi, A.A., Alinejad, A., Kamarehie, B., Javan, S., Ghaderpoury, A., Ahmadpour, M., Ghaderpoori, M., 2017. *Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions*. International Journal of Environmental Science and Technology 14, 1959–1968. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1289-z>
- Nurherdiana, S.D., Ediati, R., 2015. *Penambahan Co (II) pada Sintesis Zr-BDC (UiO-66) melalui Metode Solvothermal*. Jurnal Sains dan Seni ITS 4, C29–C31.
- Prasetyoko Didik, Fansuri Hamzah, Ni'mah Yatim Lailun, dan Fadlan Arif. 2016. *Karakterisasi Struktur Padatan*. Yogjakarta: Deepublish

- Prasetyoko, D. 2014. *Pentingnya Mengetahui Struktur dan Sifat Bahan*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Qian, J., Sun, F., Qin, L., 2012. *Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals*. Materials Letters 82, 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
- Rahmawati, I., Rosyidah, A., Ediati, R., 2015. *Sintesis Ni-U_xO₆₆ SecaraSolvotermal*. Jurnal Sains dan Seni ITS 4, C8–C12.
- Ranade, V.V., Joshi, S.S., 2016. *Catalysis and Catalytic Processes*, in: *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00001-X>
- Schoenecker, Paul M., Carson, Cantwell G., Jasuja, H., Flemming, Christine J. J., Walton, Krista S. 2012. *Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal–Organic Frameworks*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 51, 6513–6519. dx.doi.org/10.1021/ie202325p | Ind. Eng. Chem. Res. 2012
- Sumida K. and Arnold J. (2011). *Preparation, Characterization, and Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: Synthetic Experiments for an Undergraduate Laboratory Course in Inorganic Chemistry*. J. Chem. Educ. Vol.88, pp.92–94.
- Sun, Y., Zhou, H.-C., 2015. *Recent progress in the synthesis of metal–organik frameworks*. Science and Technology of Advanced Materials 16, 054202. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/054202>

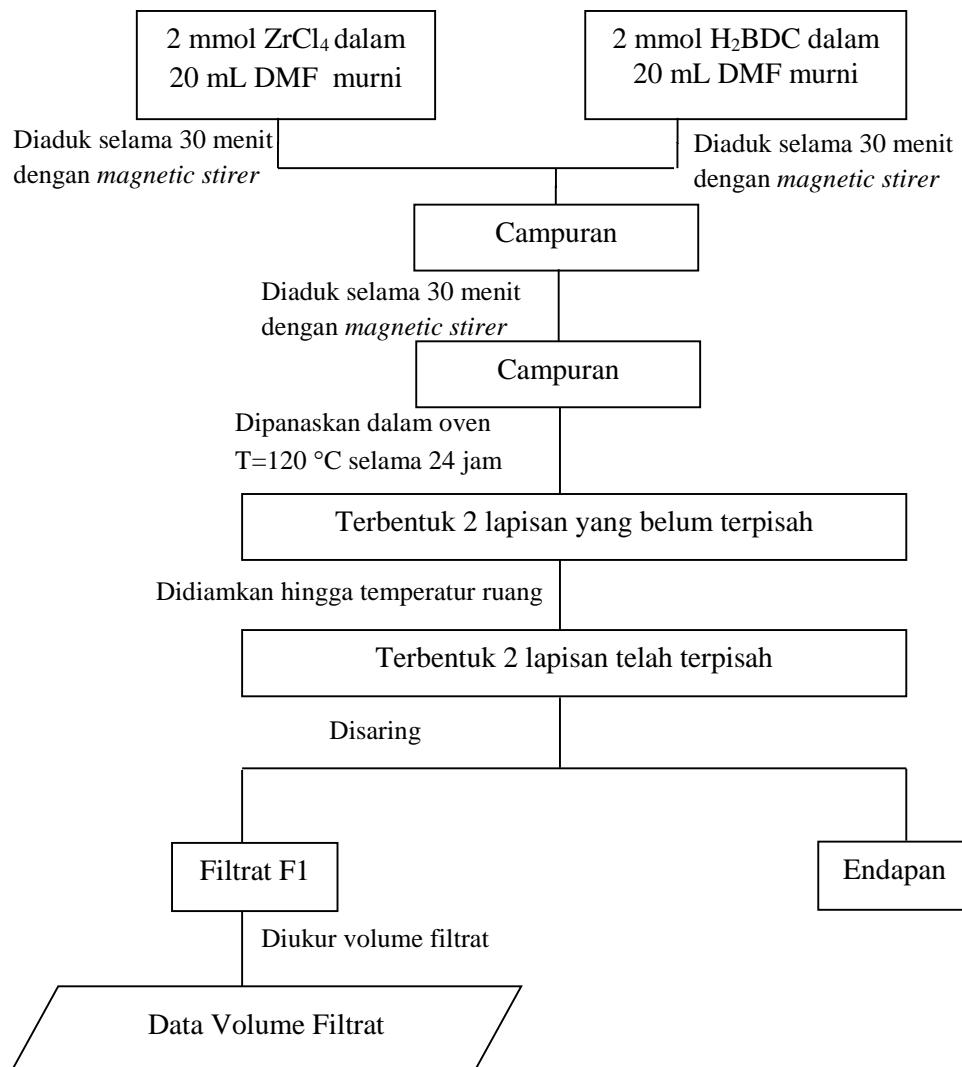
- Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., Kirschhock, C., De Vos, D.E., 2013. *Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr)*. Journal of the American Chemical Society 135, 11465–11468. <https://doi.org/10.1021/ja405078u>
- Wang, C., Liu, X., Chen, J.P., Li, K., 2015. *Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66*. Scientific Reports 5. <https://doi.org/10.1038/srep16613>
- Wang, H., Zhu, Q.-L., Zou, R., Xu, Q., 2017. *Metal-organic frameworks for energy applications*. Chem 2, 52–80.
- Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., Kangwansupamонkon, W. (2009). *Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method*. Journal of Microscopy Society of Thailand , 75-78.
- Zhu, X., Gu, J., Wang, Y., Li, B., Li, Y., Zhao, W., Shi, J., 2014. *Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release*. Chem. Commun. 50, 8779–8782. <https://doi.org/10.1039/C4CC02570A>
- Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., Li, J., 2013. *Synthesis and hydrogen storage studies of metal–organic framework UiO-66*. International Journal of Hydrogen Energy 38, 13104–13109. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.163>

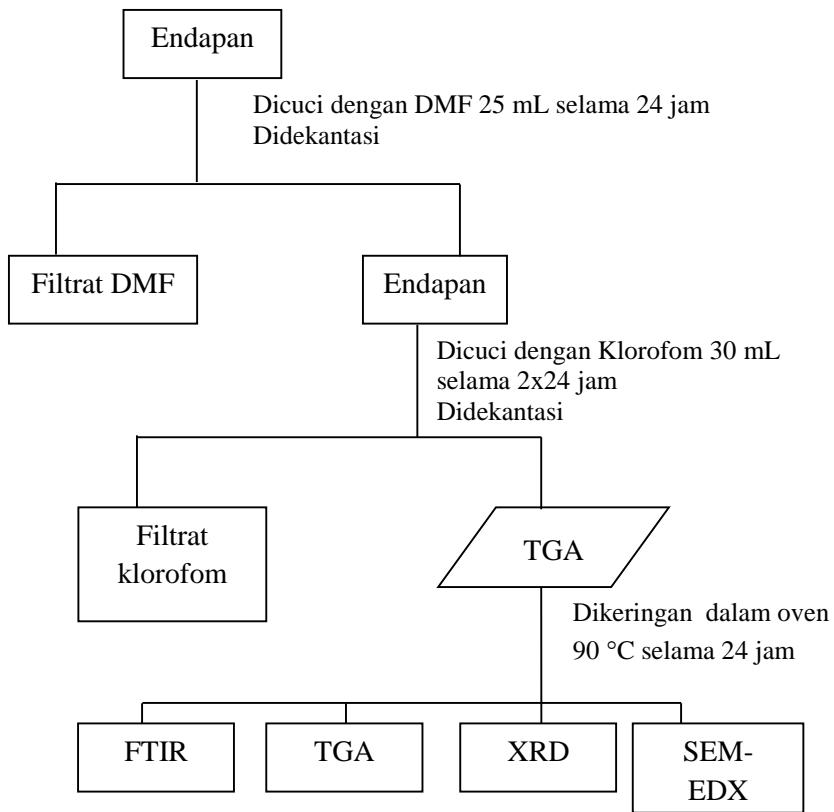
Zhou, F., Lu, N., Fan, B., Wang, H., Li, R., 2016. *Zirconium-containing UiO-66 as an efficient and reusable catalyst for transesterification of triglyceride with methanol*. Journal of Energy Chemistry 25, 874–879.
<https://doi.org/10.1016/j.jec.2016.06.003>

LAMPIRAN A

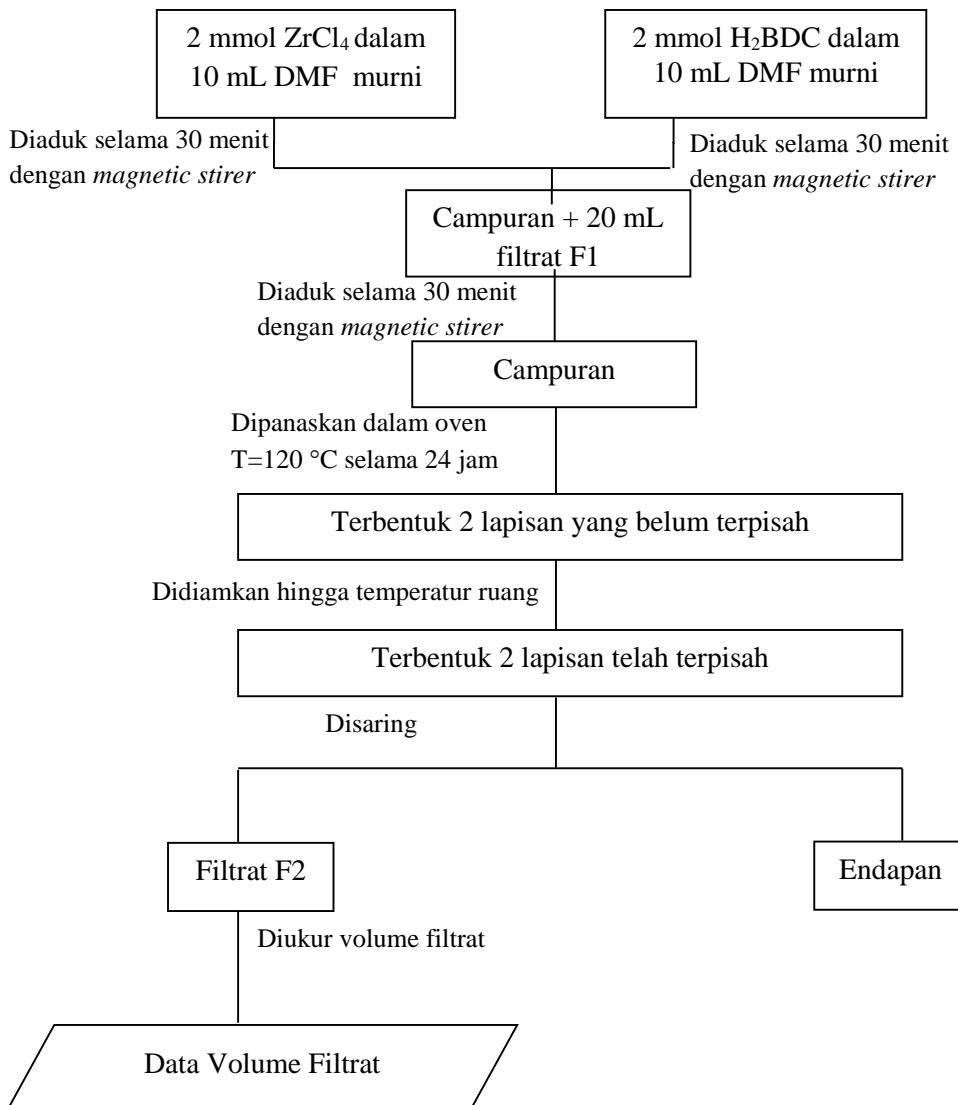
Gambar A.1 Skema Kerja

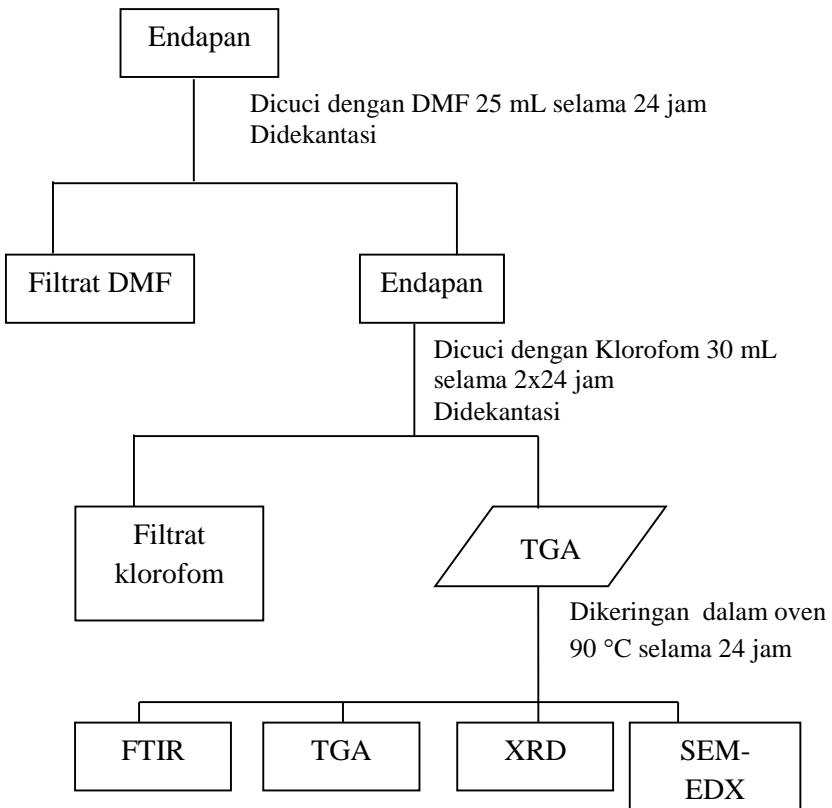
Gambar A.1. 1 Skema Sintesis UiO-66



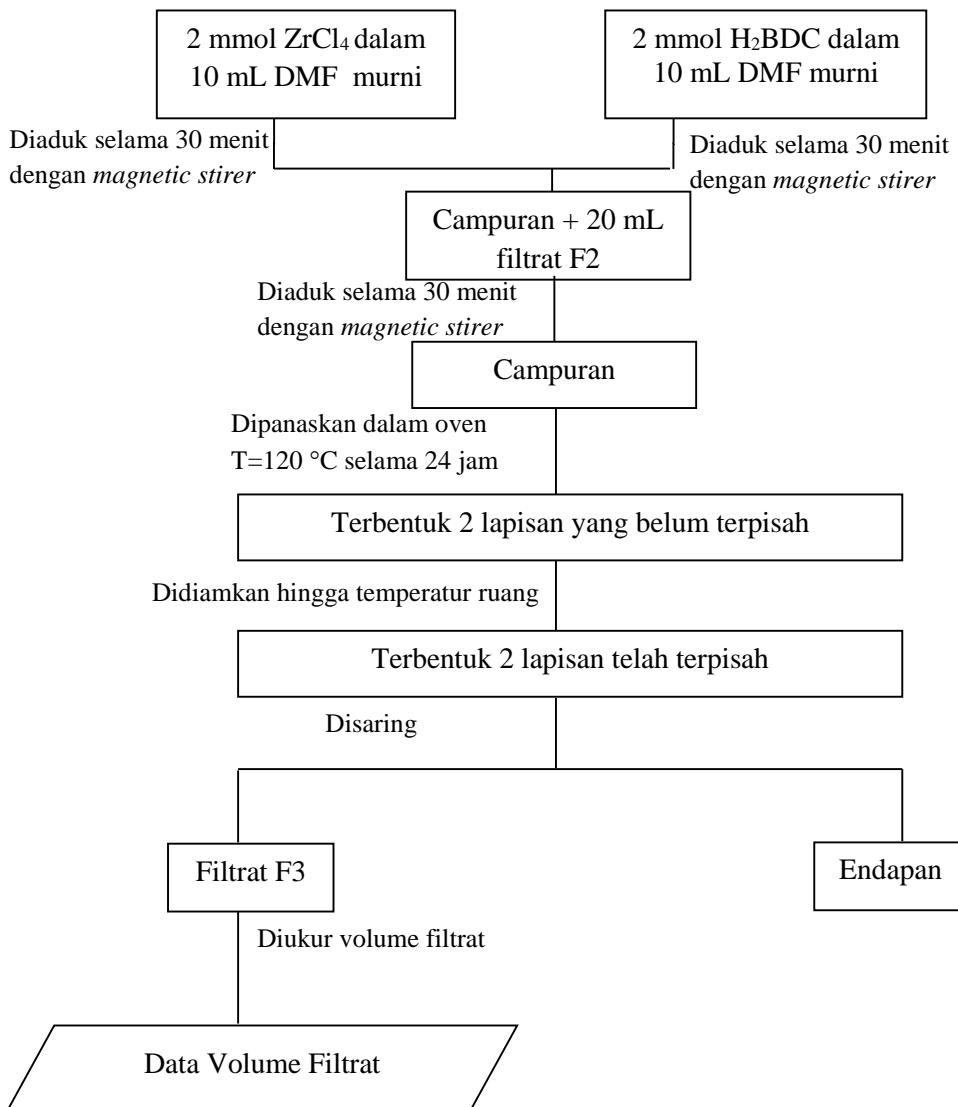


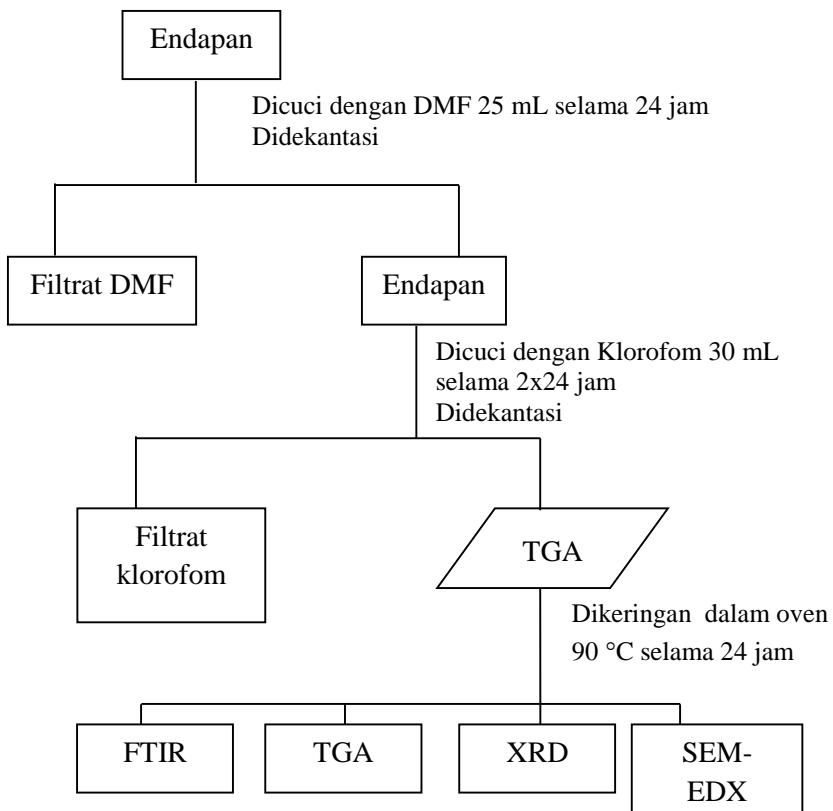
Gambar A.1.2 Sintesis UiO-66(1)



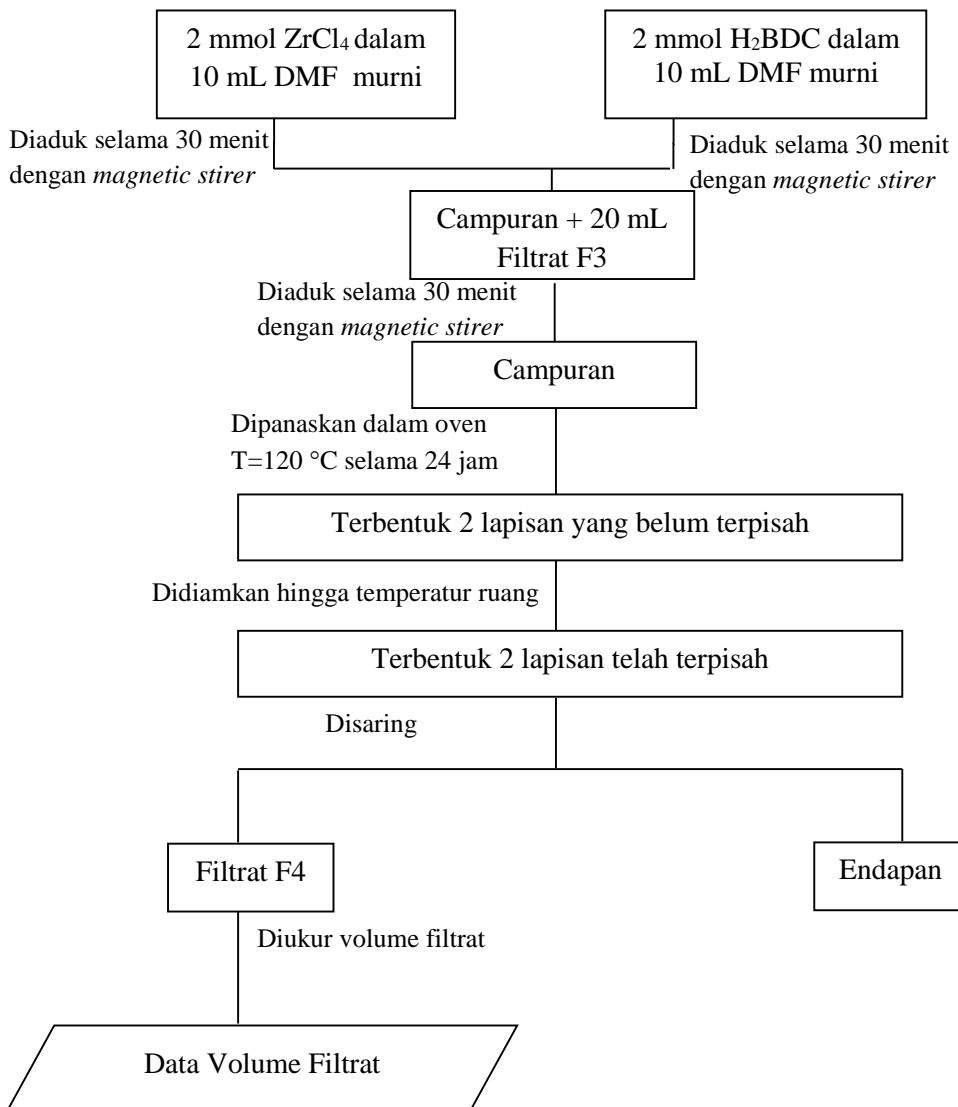


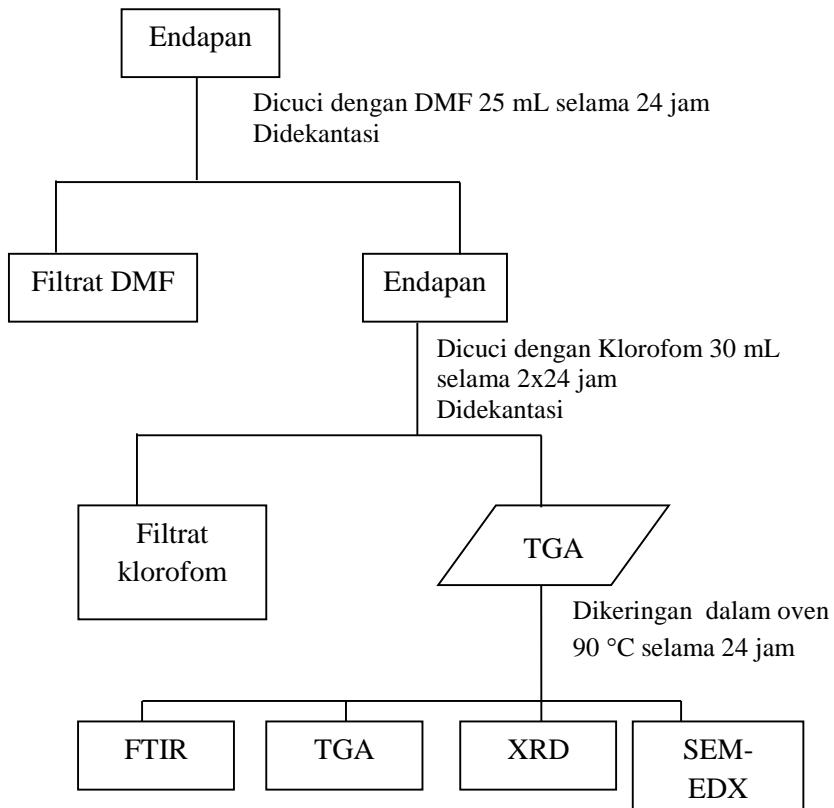
Gambar A.1.3 Sintesis UiO-66(2)



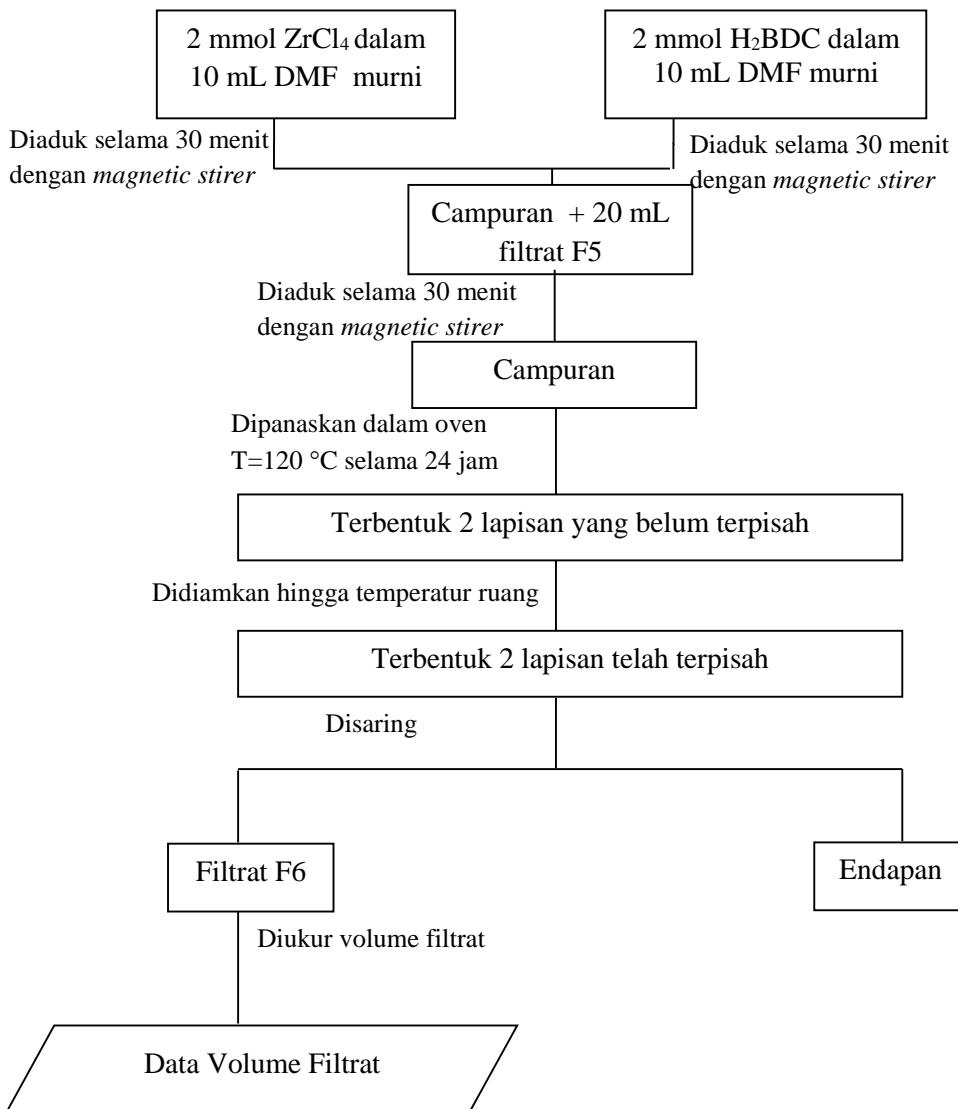


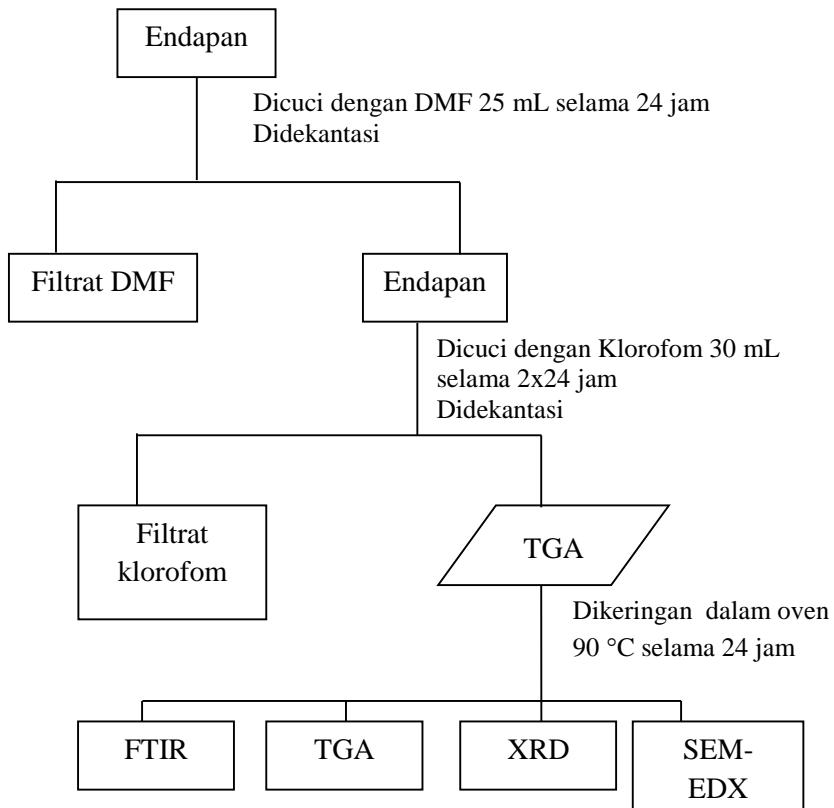
Gambar A.1.4 Sintesis UiO-66(3)



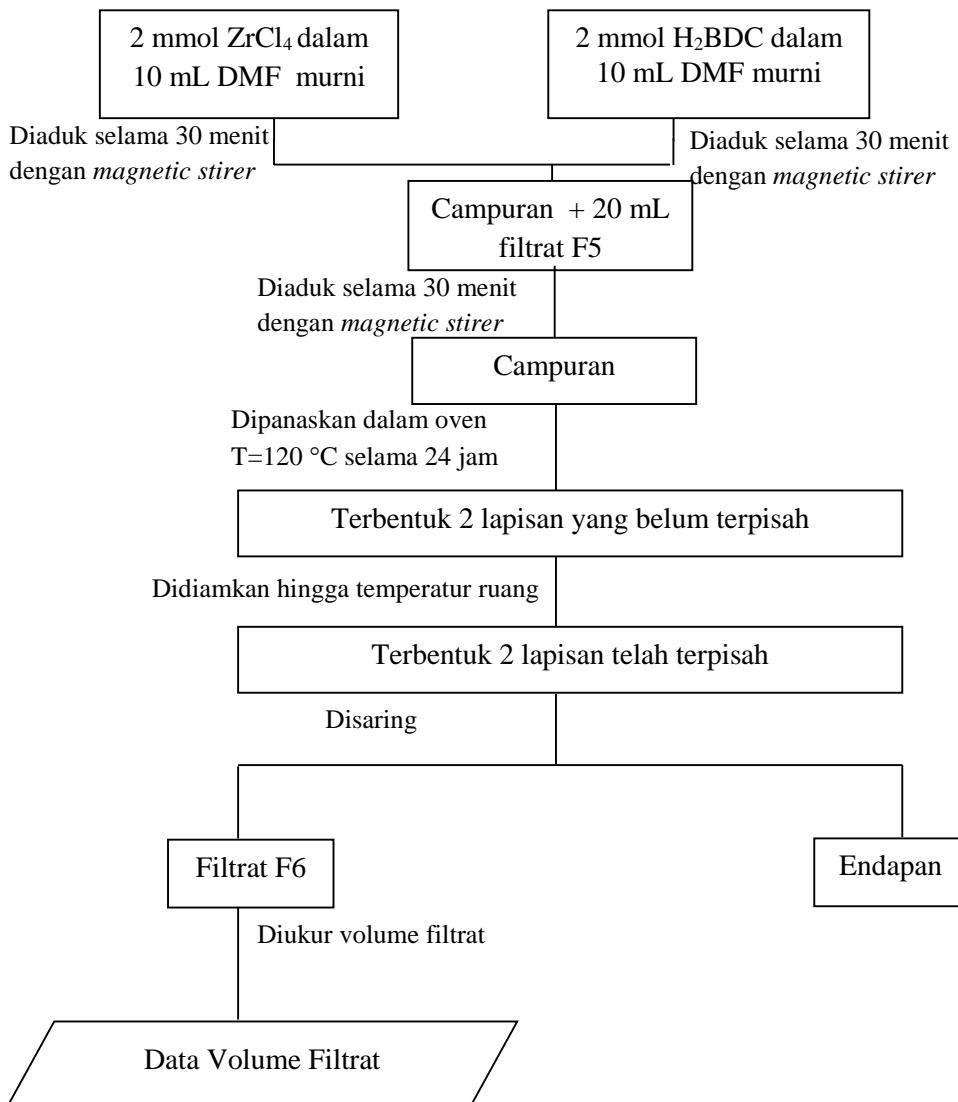


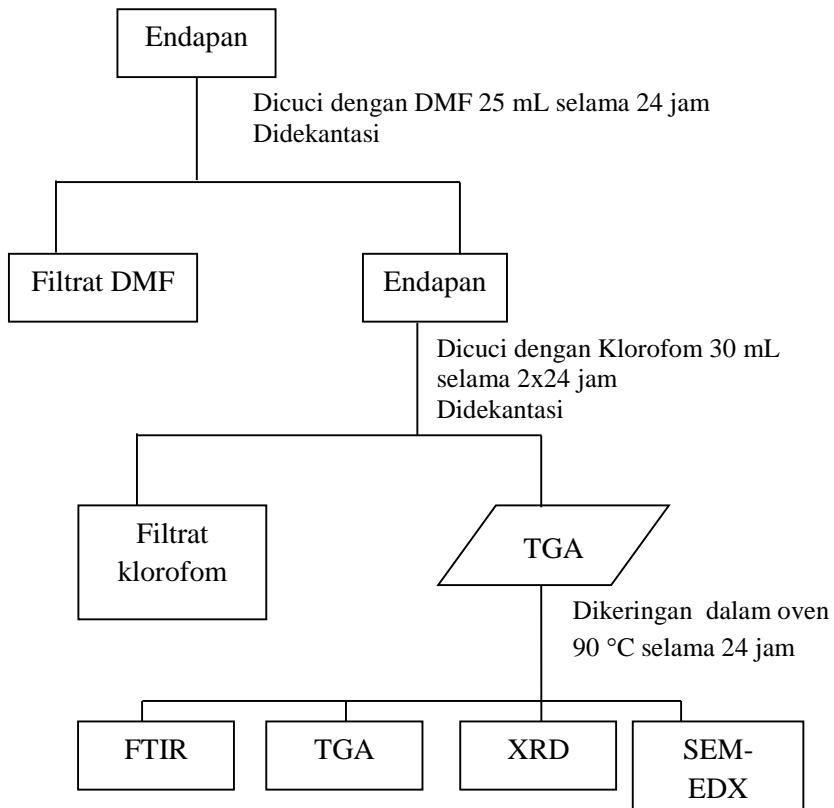
Gambar A.1.5 Sintesis UiO-66(4)



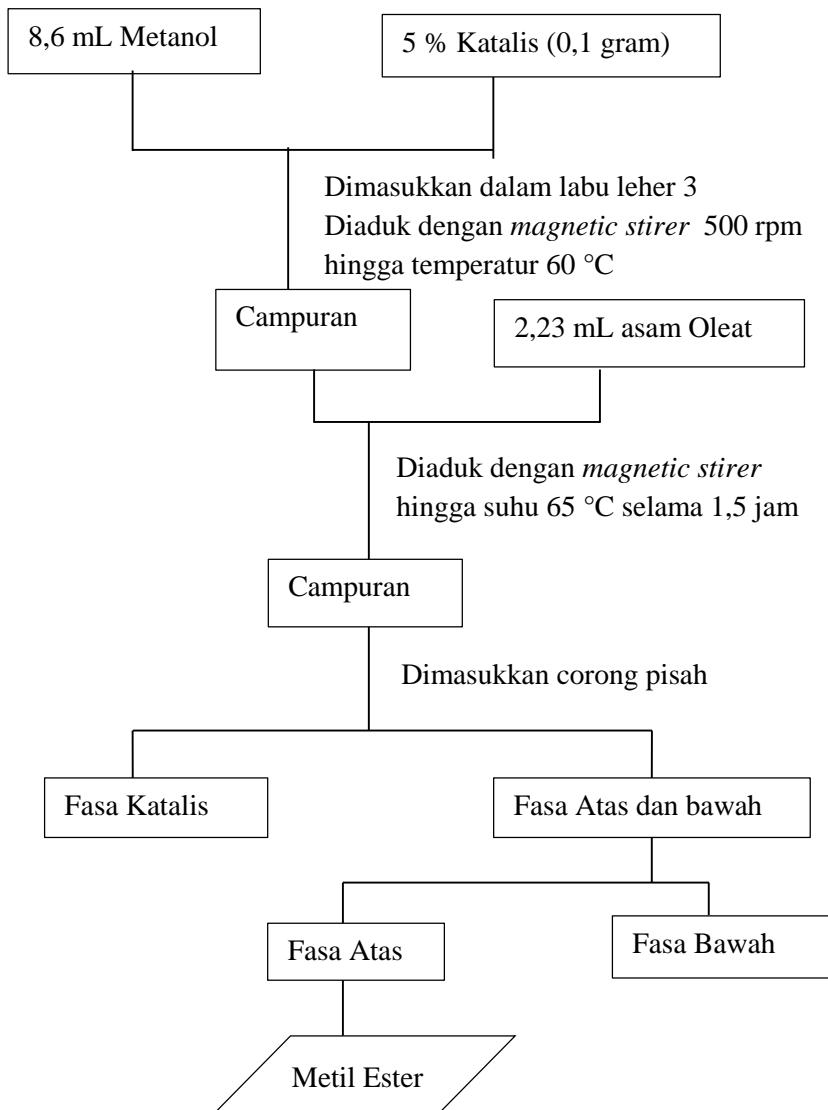


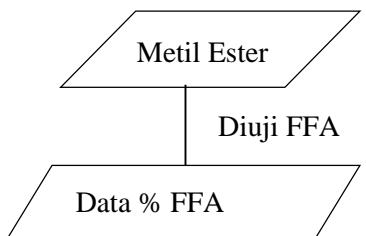
Gambar A.1.1 Sintesis UiO-66(5)



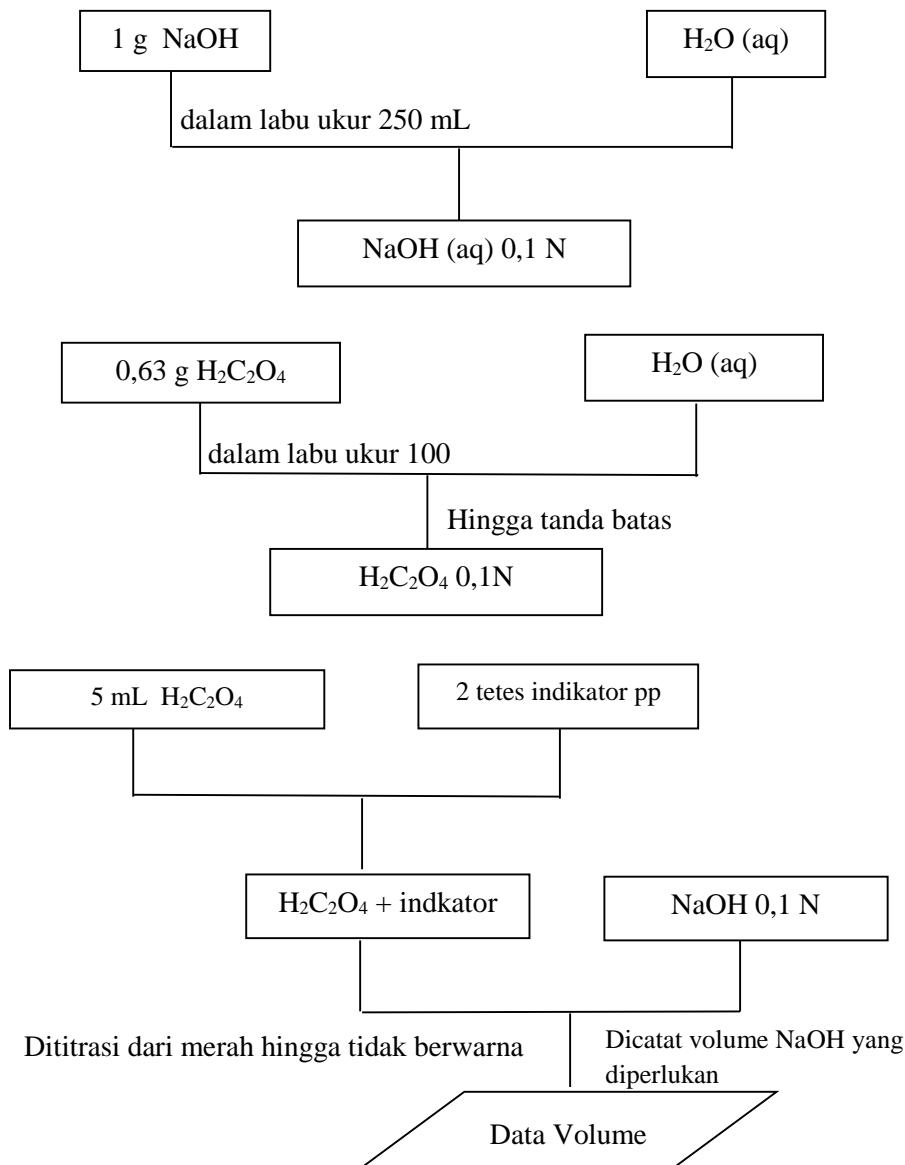


Gambar A.2 Skema Kerja Reaksi Esterifikasi Asam Oleat Pada Kondisi Optimum

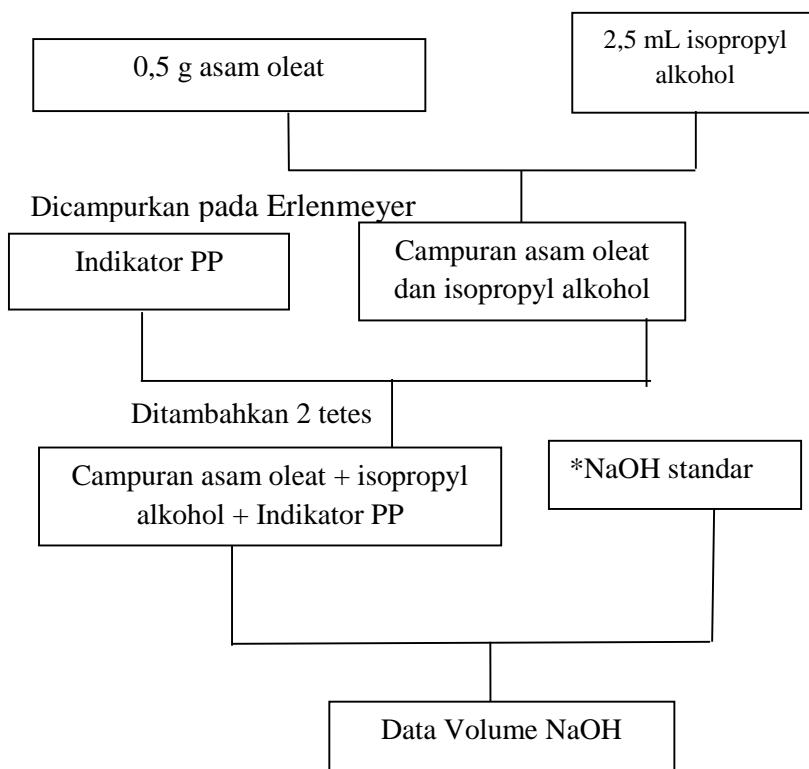




A.2.1 Skema Kerja Standarisasi Larutan NaOH



A.2.2 Penentuan Kadar FFA Asam Oleat



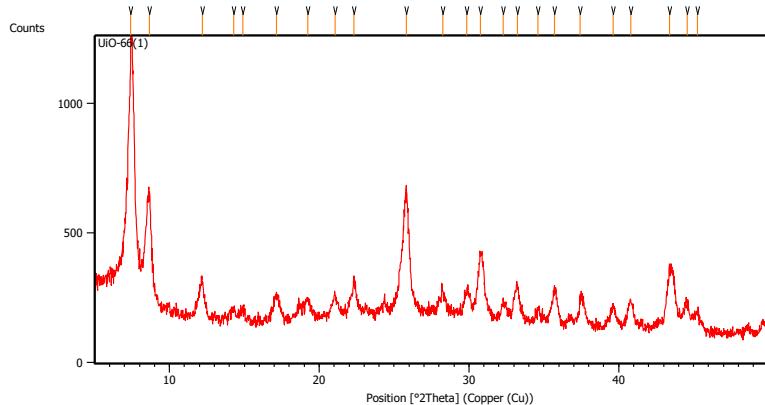
Keterangan : *NaOH standar diperoleh dari prosedur standarisasi NaOH

LAMPIRAN B

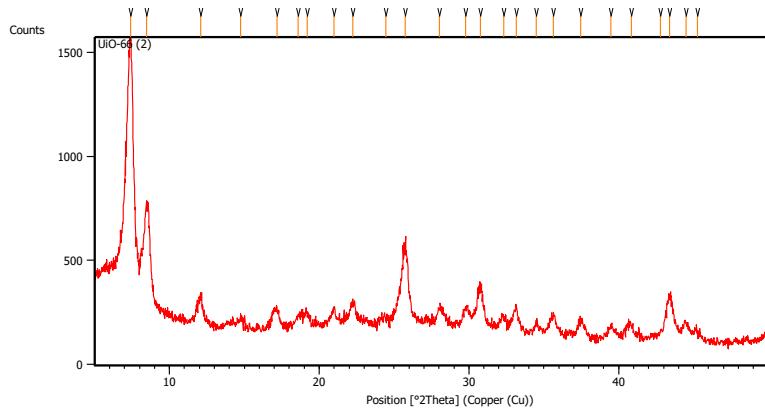
Gambar B. 1 Database Karakterisasi

Gambar B.1.1 Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

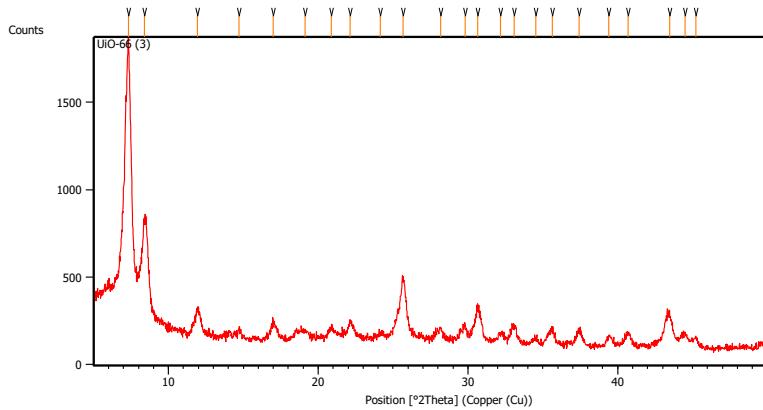
Gambar B.1.1.1 UiO-66



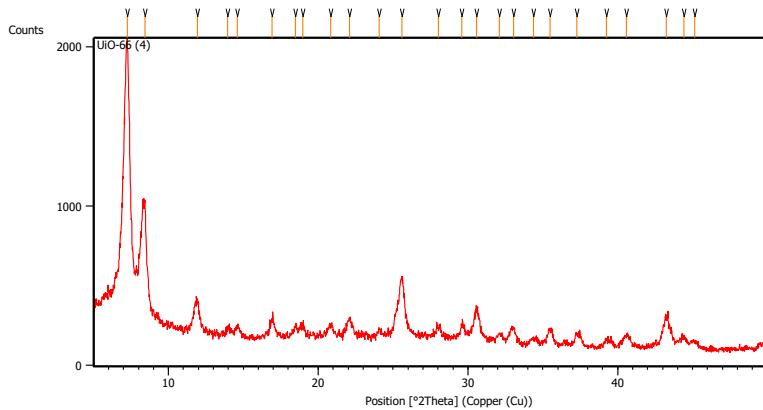
Gambar B.1.1.2 UiO-66(1)



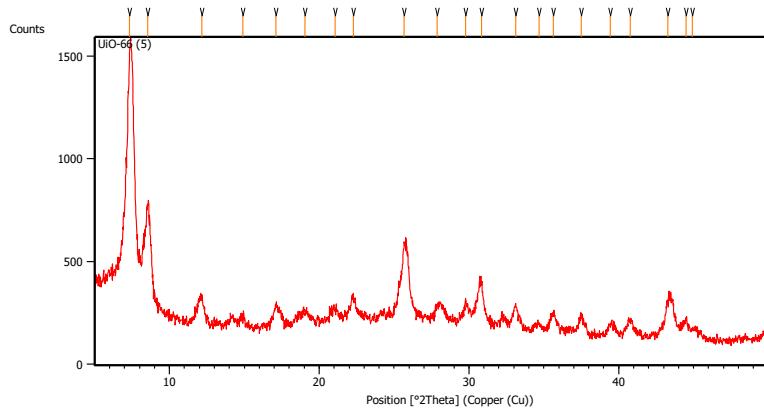
Gambar B.1.1.3 UiO-66(2)



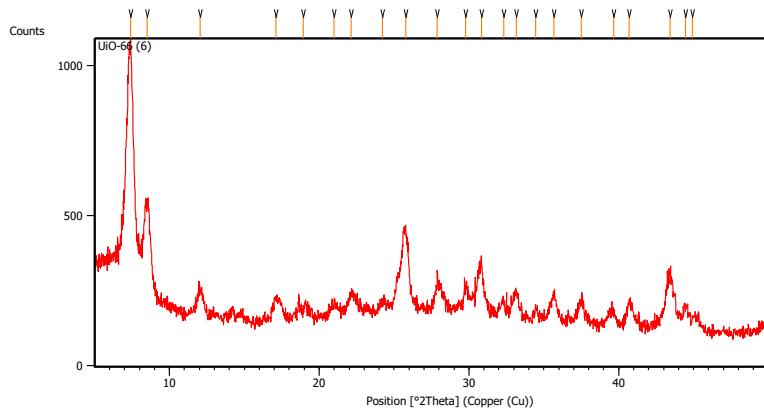
Gambar B.1.1.4 UiO-66(3)



Gambar B.1.1.5 UiO-66(4)

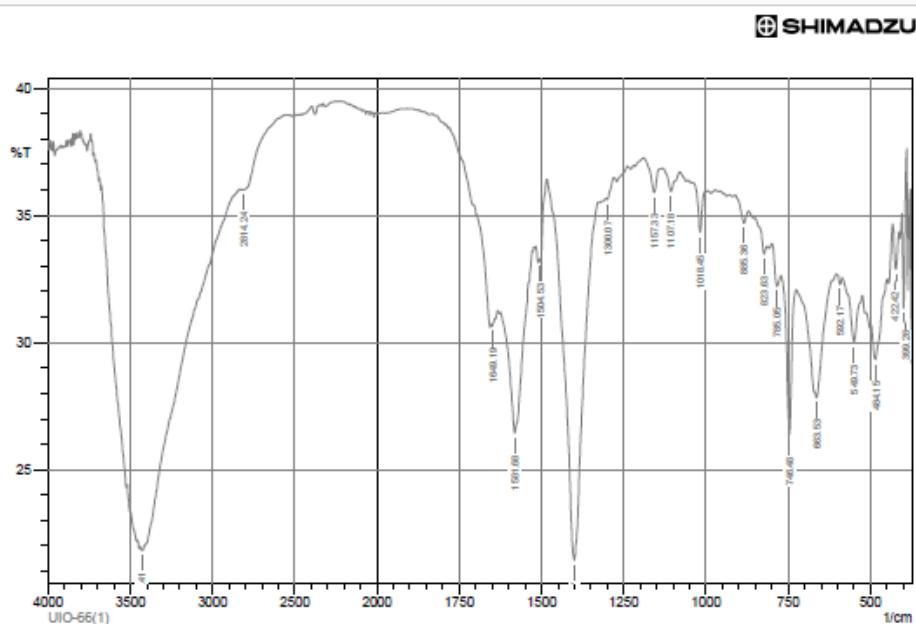


Gambar B.1.1.6 UiO-66(5)



Gambar B.2 Karakterisasi dengan Fourier Transform-Infrared (FTIR)

Gambar B.2.1 UiO-66

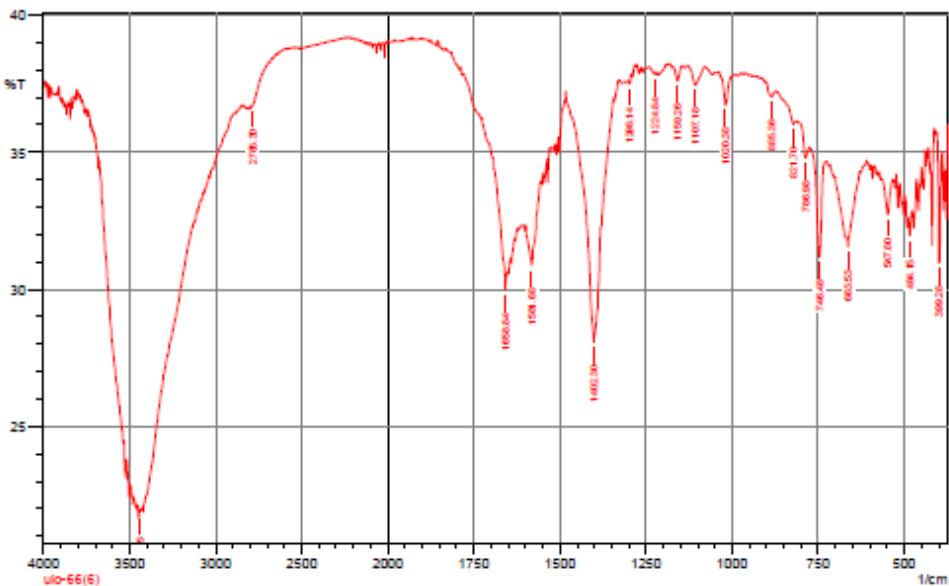


	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	399.28	31.34	4.703	405.06	389.63	7.193	0.41
2	422.42	32.874	1.636	432.07	412.78	9.134	0.221
3	484.15	29.336	1.877	497.65	451.36	23.782	0.622
4	549.73	29.996	2.129	584.45	524.66	30.126	0.67
5	592.17	32.286	0.319	603.74	586.38	8.477	0.033
6	663.53	27.824	4.562	725.26	605.67	61.534	2.968
7	748.48	26.378	5.918	771.55	727.19	23.094	1.332
8	785.05	32.222	0.985	800.49	771.55	13.997	0.158
9	823.63	33.48	0.602	850.64	813.99	17.075	0.063
10	885.36	34.696	0.683	912.36	871.85	18.354	0.127
11	1018.45	34.32	1.78	1041.6	1001.09	18.181	0.269
12	1107.18	35.953	0.824	1132.25	1080.17	22.841	0.214
13	1157.33	35.9	1.063	1190.12	1141.9	21.023	0.225
14	1300.07	35.623	0.16	1303.92	1278.85	11.12	0.014
15	1400.37	21.432	14.505	1483.31	1329	81.325	12.789
16	1504.53	33.2	0.347	1506.46	1483.31	10.587	-0.018
17	1581.68	26.435	5.812	1624.12	1529.6	50.027	3.729
18	1649.19	30.657	0.171	1653.05	1633.76	9.836	0.027
19	2814.24	35.998	0.11	2821.95	2578.91	103.085	-0.65
20	3433.41	21.841	0.094	3441.12	3427.62	8.909	0.015

Gambar B.2.2 UiO-66(2)

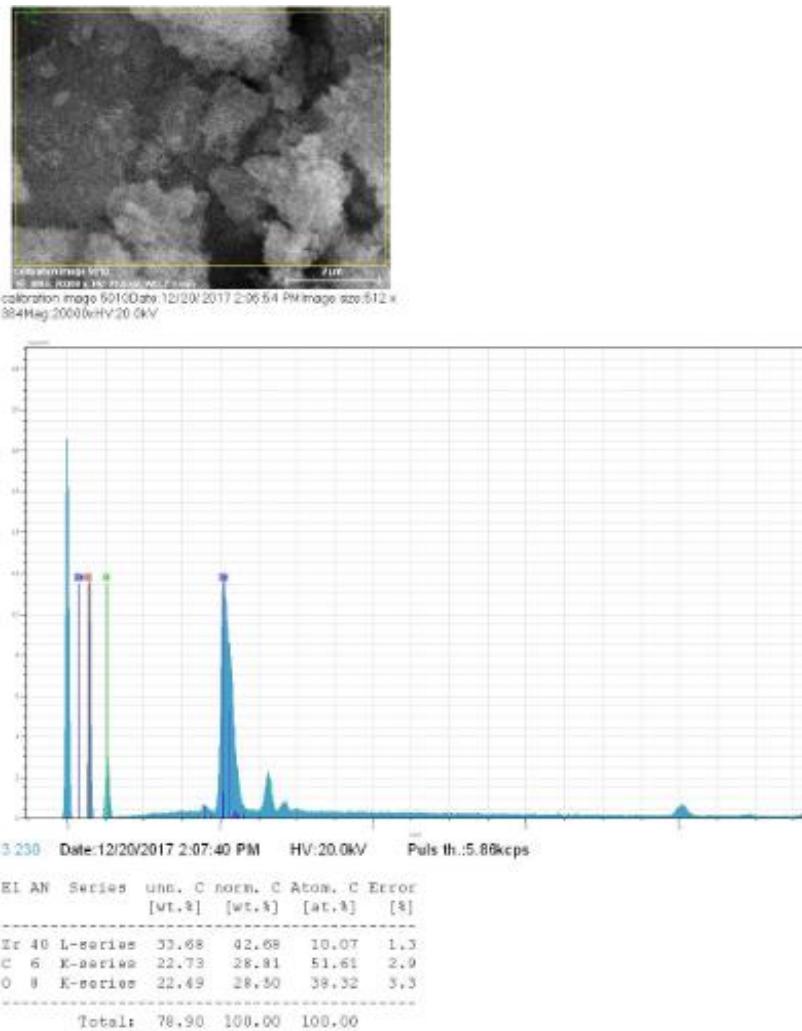
Gambar B.2.3UiO-66(5)

 SHIMADZU

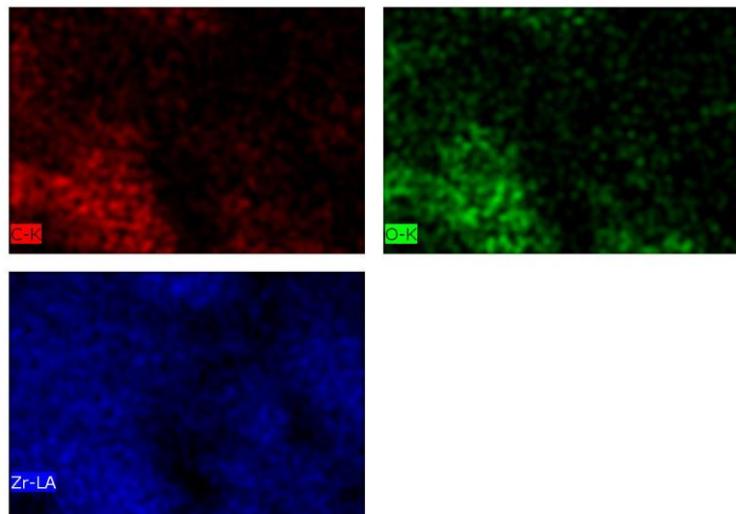


	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	399.28	30.955	4.37	405.05	391.55	5.471	0.35
2	484.15	31.927	0.769	468.01	476.43	5.663	0.05
3	547.8	32.717	1.297	565.16	532.37	15.578	0.222
4	663.53	31.534	2.671	700.16	628.81	34.489	1.235
5	746.48	31.155	3.662	775.41	731.05	20.979	0.696
6	786.98	34.795	0.713	805.27	775.41	13.914	0.078
7	821.7	36.011	0.203	869.92	815.92	23.531	-0.015
8	885.36	37.007	0.359	900.79	873.78	11.606	0.068
9	1020.38	36.708	1.036	1030.02	989.52	17.281	0.153
10	1107.18	37.425	0.713	1128.39	1080.17	20.373	0.183
11	1159.26	37.6	0.52	1170.83	1145.75	10.571	0.068
12	1224.84	37.811	0.151	1240.27	1220.98	8.116	0.015
13	1298.14	37.479	0.256	1303.92	1292.35	4.915	0.017
14	1402.3	28.036	8.959	1483.31	1346.36	65.216	6.125
15	1581.68	30.852	2.131	1599.04	1558.54	20.049	0.607
16	1658.84	29.94	1.279	1693.56	1653.05	19.936	0.189
17	2785.3	36.703	0.034	2787.23	2696.57	38.578	-0.086
18	3443.05	21.824	0.043	3444.98	3435.34	6.36	-0.001

Gambar B. 3 Karakterisasi dengan SEM-EDX
Gambar B.3.1UiO-66

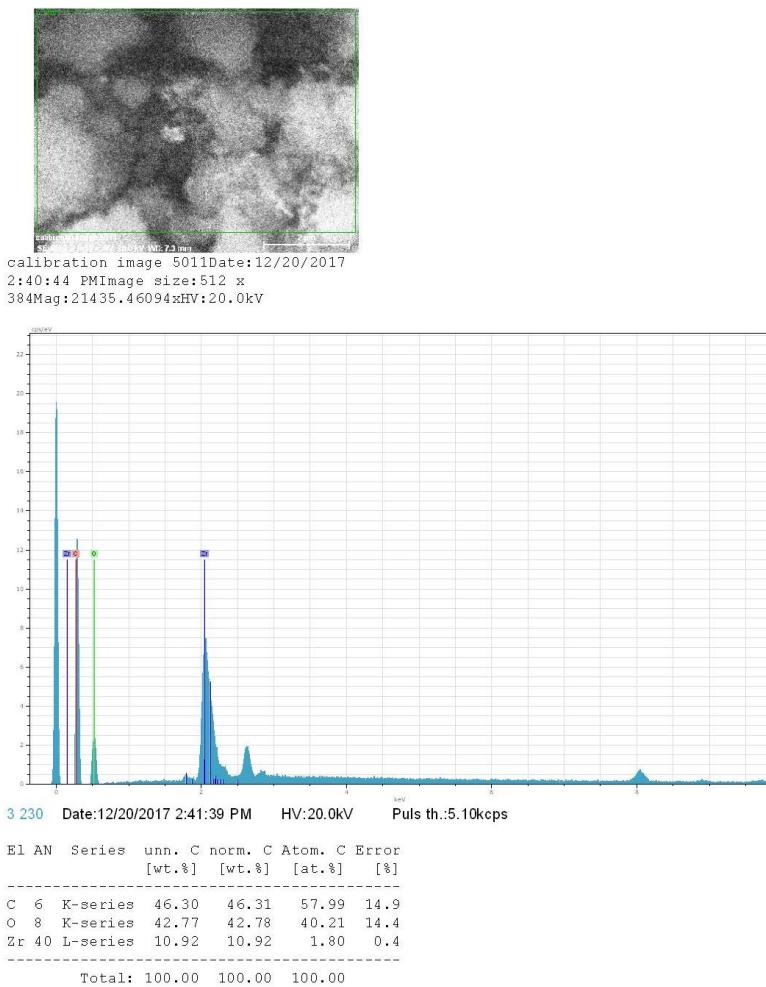


Gambar Mapping UiO-66



C-K, O-K, Zr-LA
Date:12/20/2017 2:10:24 PM
Image size:492 x 341
Mag:20000x
HV:20.0kV

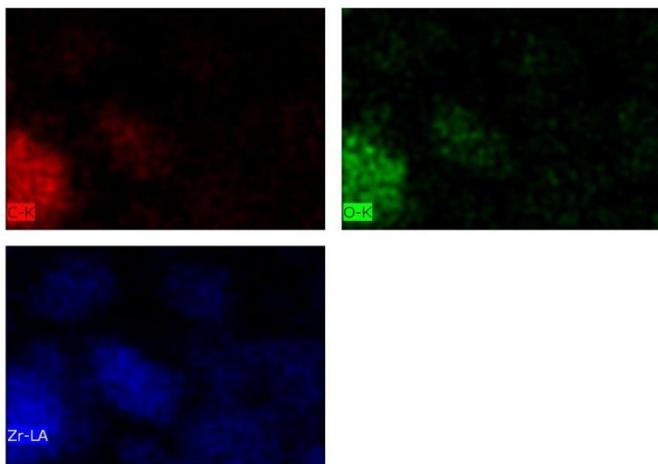
Gambar B.3.2 UiO-66(5)



12/20/2017

4. Page

Gambar Mapping UiO-66(5)



C-K, O-K, Zr-LADate:12/20/2017 2:43:17 PM
Image size:492 x 341
Mag:21435.46094x
HV:20.0kV

LAMPIRAN C

C.1 Perhitungan Pembuatan Metil Oleat

C.1.1 Perhitungan massa NaOH 0,1 N

$$N = \frac{\text{massa NaOH}}{\text{Mr NaOH}} \times \frac{1000 \text{ (ml)}}{\text{Volume Larutan}}$$

$$0,1 N = \frac{\text{massa NaOH}}{40 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000 \text{ (ml)}}{250 \text{ ml}}$$

Massa NaOH = 1 gram

C.1.2 Perhitungan Massa $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,1N

$$N = \frac{\text{massa } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{\text{Mr } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \times \frac{1000 \text{ (ml)}}{\text{Volume Larutan}} \times \text{ar valensi}$$

$$0,1 N = \frac{\text{massa } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{126 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000 \text{ (ml)}}{100 \text{ ml}} \times 2$$

massa $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 0,63 gram

C.2 Perhitungan perbandingan mol asam oleat dan Metanol

Perbandingan mol asam oleat dan metanol (1:30)

Massa asam oleat = 2 gram

$$\text{Volume asam oleat} = m/\rho = \frac{2 \text{ g}}{0,895 \text{ g/ml}} = 2,23 \text{ mL}$$

$$\text{Mol asam oleat} = \frac{\text{massa asam oleat}}{\text{mr asam oleat}} = \frac{2 \text{ g}}{282,47 \text{ g/mol}} = 0,00708 \text{ mol}$$

$$\text{Mol Metanol} = \text{mol asam oleat} \times 30 = 0,00708 \text{ mol} \times 30 = 0,212 \text{ mol}$$

$$\text{Massa metanol} = 0,212 \text{ mol} \times 32,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6,81 \text{ gram}$$

$$\text{Volume metanol} = m / \rho = 6,81 \text{ gram} / 0,7915 \text{ gram/cm}^3 = 8,59 \text{ mL}$$

Variasi mol asam oleat : metanol	Mol Asam oleat (mol)	Volume asam oleat (mL)	Mol metanol (mol)	Volume metanol (mL)
1: 35	0,00708	2,23	0,248	10,03
1: 30	0,00708	2,23	0,212	8,60
1: 25	0,00708	2,23	0,177	7,17
1: 20	0,00708	2,23	0,142	5,73
1: 15	0,00708	2,23	0,106	4,30

C. 3 Perhitungan Massa Katalis

Massa katalis UiO-66 5% dari massa asam oleat.

$$\text{Massa UiO-66} = \frac{5}{100} \times 2 \text{ gram} = 0,1 \text{ gram}$$

C. 4 Perhitungan Standarisasi Normalitas NaOH

$$V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} = V_{\text{oksalat}} \times N_{\text{Oksalat}}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{oksalat}} \times N_{\text{Oksalat}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{5 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}}{5,15 \text{ mL}} = 0,097 \text{ N}$$

C. 5 Perhitungan Kadar FFA dan Konversi

C.5. 1 Perhitungan FFA pada asam oleat

$$\% \text{ FFA} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times Mr \text{ Asam Oleat}}{\text{massa sampel (gr)}} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,087 \text{ N} \times 18,1 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5034 \text{ g}} \times 100\% = 99\%$$

C.5.2 Esterifikasi asam oleat dengan katalis UiO-66 pada waktu 90 menit rasio mol asam oleat : metanol (1:30)

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times Mr \text{ Asam Oleat}}{\text{massa sampel (gr)}} \times 100\%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,087 N \times 5,1 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 22\%$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\% \text{ FFA awal} - \% \text{ FFA Akhir}}{\% \text{ FFA Awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 22\%}{99\%} \times 100\% = 78\%$$

Tabel 5.1 Data Konversi Variasi Molar

Variasi molar	%FFA	% konversi
1: 35	38%	62%
1: 30	22%	78%
1: 25	73%	55%
1: 20	45%	54%
1: 15	84%	15%

Tabel 5.2 Data Konversi Variasi Waktu

Variasi waktu(menit)	%FFA	% konversi
30	30%	70%
60	28%	72%
90	22%	78%
120	33%	66%
180	36%	64%

Tabel 5.3 Data konversi masing-masing katalis

Jenis	Massa (gram)	V(mL)	%FFA	%Konversi
Tanpa Katalis	0,5	9,9	54%	44%
UiO-66	0,5	4	22%	78%
UiO-66(1)	0,5035	6,38	34%	64%
UiO-66(2)	0,5035	8	43%	71%
UiO-66(3)	0,5004	4,8	26%	73%
UiO-66(4)	0,507	10,1	54%	68%
UiO-66(5)	0,5069	6,3	34%	65%

“Halaman Sengaja Dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Shinta Herdiana Suherman, dilahirkan di Surabaya, 20 Mei 1996. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SDN Nginden JK I/247(2002-2008), SMPN 19 Surabaya (2008 – 2011) dan SMAN 16 Surabaya (2011–2014). Penulis diterima di Departemen Kimia FIA ITS melalui jalur SNMPTN Undangan dan terdaftar dengan NRP 0211440000055.

Selama kuliah, penulis aktif di beberapa organisasi kemahasiswaan, yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia FIA ITS sebagai staff departemen Kesejahteraan Mahasiswa (2015-2016) dan Sekretaris Departemen Kesejahteraan Mahasiswa (2016-2017). Penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik di PDAM Karangpilang Surabaya. Penulis pernah mengikuti Pekan Ilmiah Mahasiswa Nasional 30 di Universitas Muslim Indonesia Makassar dan memperoleh Medali Perunggu. Penulis pernah mengikuti kegiatan studi ekskusi di Singapura. Di Departemen Kimia ITS, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Ediati MS, Ph.D. Segala kritik dan saran bagi penulis dapat dikirimkan melalui e-mail shintaherdiana20@gmail.com.