



SKRIPSI

**SINTESIS Al-MCM-41-Zn-UiO-66 DAN AKTIVITASNYA
SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT**

**SUCI KURNIA ILAHI
NRP. 0121144000054**

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

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



SCRIPT

**SYNTHESIS OF Al-MCM-41-Zn-UiO-66 AND
THEIR ACTIVITY AS CATALYST FOR
ESTERIFICATION OF OLEIC ACID**

**SUCI KURNIA ILAHI
NRP. 0121144000054**

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

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

**SINTESIS Al-MCM-41-Zn-UiO-66 DAN
AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA
REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan
Program S-1 di Departemen Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

SUCI KURNIA ILAHI
NRP. 0121144000054

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

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS Al-MCM-41-Zn-UiO-66 DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

SKRIPSI

Oleh:

SUCI KURNIA ILAHI

NRP. 01211440000054

Surabaya, 04 Mei 2018

Menyetujui,

Dosen Pembimbing



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

NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui,

Kepala Departemen Kimia FIA ITS



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

NIP. 197160616 199703 1 002

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga naskah skripsi dengan judul **“Sintesis Al-MCM-41-Zn-UiO-66 Dan Aktivitasnya Sebagai Katalis Pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat”** dapat diselesaikan dengan baik. Ucapan terimakasih disampaikan kepada:

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga naskah ini dapat diselesaikan dengan baik.
2. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. selaku Dosen Wali dan Dosen Pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan dalam proses penyelesaian naskah tugas akhir ini.
3. Dr. Djoko Hartanto, M.Si selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi yang telah memberikan pengarahan dan fasilitas untuk melakukan penelitian tugas akhir.
4. Ayah, ibu, dan adik yang selalu memberikan dukungan, motivasi, semangat dan doa yang tiada henti.
5. Keluarga HIMKA ITS 16/17 yang selalu memberikan dukungan dan semangat dalam penyelesaian naskah skripsi ini.
6. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Semoga skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Penulis

*Karya ini kupersembahkan untuk Ibu, Bapak, dan
adik tercinta
Dosen pembimbing dan penguji
Dosen dan karyawan Jurusan Kimia
serta seluruh teman-teman kimia yang selalu
memotivasi*

**SINTESIS Al-MCM-41-Zn-UiO-66 DAN
AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA
REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT**

Nama : Suci Kurnia Ilahi
NRP : 0121144000054
Departemen : Kimia
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D.

ABSTRAK

UiO-66, Zn-UiO-66 dan Al-MCM-41-Zn-UiO-66 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal dalam pelarut N-N'-dimetilformamida (DMF) pada suhu 120 °C selama 24 jam. Massa Al-MCM-41 terhadap Zn-UiO-66 divariasikan sebesar 10, 20, 45 dan 90%, dan padatan yang dihasilkan beturut-turut dinotasikan sebagai AlM(10)-Zn-UiO-66, AlM(20)-Zn-UiO-66, AlM(45)-Zn-UiO-66 dan AlM(90)-Zn-UiO-66. Spektra FTIR padatan hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1550-1630 dan 1450-1580 cm⁻¹, serta pita serapan kuat pada 1400 cm⁻¹, yang merupakan pita serapan karakteristik UiO-66 referensi. Pita serapan karakteristik Al-MCM-41 tetap teramati pada Al-MCM-41-Zn-UiO-66, yang serapannya semakin kuat seiring dengan peningkatan massa Al-MCM-41 yang ditambahkan. Pola difraktogram semua padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ sekitar 7,4 dan 8,5°, yang sama dengan UiO-66 referensi. Padatan AlM(45)-Zn-UiO-66 memiliki luas permukaan spesifik dan stabilitas termal masing-masing

440,8 m²/g dan 550 °C, lebih tinggi dari luas permukaan spesifik dan stabilitas termal Zn-UiO-66 (298,8 m²/g dan 510 °C). Hasil pengujian aktivitas AIM(45)-Zn-UiO-66 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat menunjukkan konversi sebesar 61 %, lebih tinggi dari penggunaan katalis Zn-UiO-66 (39%). Nilai konversi tertinggi sebesar 71% dicapai pada penggunaan katalis AIM(90)-Zn-UiO-66.

Kata kunci: UiO-66; Zn-UiO-66; Al-MCM-41; Katalis; Esterifikasi; Asam Oleat

**SYNTHESIS OF Al-MCM-41-Zn-UiO-66 AND
THEIR ACTIVITY AS CATALYST FOR
ESTERIFICATION OF OLEIC ACID**

Name : Suci Kurnia Ilahi
Student No : 0121144000054
Department : Kimia
Advisor : Dra. Ratna Ediaty, M.S, Ph.D.

ABSTRACT

UiO-66, Zn-UiO-66 and Al-MCM-41-Zn-UiO-66 has been synthesized by solvothermal method using N-N'-dimethylformamide (DMF) as solvent at temperature 120 °C for 24 hours. The amount of Al-MCM-41 added during the synthesis process was varied at 10; 20; 45 and 90% toward the mass of Zn-UiO-66, and the obtained were notated as AlM(10)-Zn-UiO-66, AlM(20)-Zn-UiO-66, AlM(45)-Zn-UiO-66 and AlM(90)-Zn-UiO-66. FTIR spectra of materials showed characteristics peaks at wavenumbers 1550-1630 and 1450-1580 cm^{-1} as well as strong absorption bands showed characteristic peaks UiO-66 reference at 1400 cm^{-1} . Al-MCM-41 characteristic absorption bands remain observed on Al-MCM-41-Zn-UiO-66, characteristic absorption bands stronger as the increased Al-MCM-41 mass is added. Diffractogram of materials had same characteristic peak with UiO-66 reference exhibited at $2\theta = 7,4$ and $8,5^\circ$. The surface area of AlM(45)-Zn-UiO-66 that was 440,8 m^2/g and stable up to 550 °C, the surface area was higher than Zn-UiO-66 (290,8 m^2/g and stable up to 510 °C). The results of the

AlM(45)-Zn-UiO-66 activities catalysts in the esterification of oleic acid showed a conversion 61%, the conversion higher than Zn-UiO-66 (39%). The highest conversion 71% was achieved with AlM(90)-Zn-UiO-66 catalyst.

Keyword: UiO-66, Zn-UiO-66, Al-MCM-41, Catalyst, Esterification, Oleic Acid

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR.....	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR TABEL	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan	4
1.3 Manfaat	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Metal Organic Framework	5
2.2 UiO-66.....	7
2.3 Pengaruh Penambahan Ion Logam dan Silika Mesopori Pada MOF	9
2.4 Al-MCM-41	11
2.5 Katalis	13
2.6 Reaksi Esterifikasi.....	14
2.7 Asam Oleat	15
2.8 Metode Karakterisasi	17
2.8.1 X-Ray Diffraction (XRD)	17
2.8.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)	19
2.8.3 Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX).....	21
2.8.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	22
2.8.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA).....	26

2.9.6 Kromatografi Gas	27
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	31
3.1 Alat dan Bahan	31
3.1.1 Alat	31
3.1.2 Bahan	31
3.2 Prosedur.....	32
3.2.1 Sintesis UiO-66	32
3.2.2 Sintesis Zn-UiO-66	32
3.2.3 Sintesis Al-MCM-41-Zn-UiO-66 (AIM- Zn-UiO-66)	33
3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis.....	34
3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)	34
3.3.2 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX).....	34
3.3.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	35
3.3.4 Fourier Transform Infrared (FTIR).....	35
3.3.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	35
3.4 Uji Aktivitas Katalis.....	36
3.4.1 Standarisasi NaOH	36
3.4.2 Penentuan Kadar FFA Awal.....	36
3.4.3 Reaksi Esterifikasi.....	37
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1 Sintesis UiO-66, Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO- 66.....	39
4.2 Karakterisasi Hasil Sintesis	42
4.2.1 Hasil Karakterisasi dengan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)	42
4.2.2 Hasil Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD).....	47

4.2.3 Hasil Karakterisasi dengan Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX).....	49
4.2.4 Hasil Karakterisasi dengan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	55
4.2.5 Hasil Karakterisasi dengan Thermal Gravimetric Analysis (TGA).....	61
4.3 Uji Aktivitas Katalis.....	64
4.3.1 Hasil Esterifikasi Asam Oleat	64
4.3.2 Uji Kromatografi Gas.....	68
BAB V KESIMPULAN	73
5.1 Kesimpulan	73
5.2 Saran	73
DAFTAR PUSTAKA.....	75
LAMPIRAN A	87
LAMPIRAN B	95
LAMPIRAN C	105
BIODATA PENULIS.....	117

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur beberapa macam MOF	6
Gambar 2.2	Struktur UiO-66 (a) tetrahedral (b) oktahedral..	8
Gambar 2.3	Pola difraktogram Al-MCM-41	12
Gambar 2.4	Reaksi esterifikasi	14
Gambar 2.5	Ilustrasi difraksi sinar-X	18
Gambar 2.6	Difraktogram UiO-66.....	19
Gambar 2.7	Spektra UiO-66 sebelum dan sesudah aktivasi.....	20
Gambar 2.8	Hasil SEM UiO-66.....	22
Gambar 2.9	Tipe isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen	24
Gambar 2.10	Tipe loop histerisis menurut IUPAC	25
Gambar 2.11	Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen UiO-66	25
Gambar 2.12	Hasil TGA UiO-66	27
Gambar 4.1	Campuran setelah pengadukan prekursor (a) Zn-UiO-66 (b) AlM(10)-Zn-UiO-66 (c) AlM(20)-Zn-UiO-66 (d) AlM(45)-Zn-UiO-66 (e) AlM(90)-Zn-UiO-66	40
Gambar 4.2	Hasil sintesis AlM-Zn-UiO-66 pada penambahan Zn tetap (a) Zn-UiO-66 (b) AlM(10)-Zn-UiO-66 (c) AlM(20)-Zn-UiO-66 (d) AlM(45)-Zn-UiO-66 (e) AlM(90)-Zn-UiO-66.....	41
Gambar 4.3	Spektra FTIR padatan hasil sintesis Zn-UiO-66 dengan variasi penambahan Al-MCM-41	44
Gambar 4.4	Difraktogram padatan hasil sintesis	48
Gambar 4.5	Hasil SEM Zn-UiO-66.....	50
Gambar 4.6	Hasil SEM AlM(45)-Zn-UiO-66.....	51

Gambar 4.7	Hasil SEM AlM(90)-Zn-UiO-66.....	51
Gambar 4.8	Peta sebaran atom hasil EDX Zn-UiO-66	52
Gambar 4.9	Peta sebaran atom hasil SEM-EDX AlM(90)-Zn-UiO-66.....	53
Gambar 4.10	Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi N ₂ padatan hasil sintesis.....	57
Gambar 4.11	Distribusi Ukuran Pori	60
Gambar 4.12	Kurva hasil analisis termal dari padatan (a) Zn-UiO-66 (b) AlM(45)-Zn-UiO-66	63
Gambar 4.13	Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat variasi rasio asam oleat : metanol (a) 1:30, (b) 1:20 (c) 1:10.....	65
Gambar 4.14	Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat (a) UiO-66 (b) Zn-UiO-66 (c) AlM(10)- Zn-UiO-66 (d) AlM(20)-Zn-UiO-66 (e) AlM(45)-Zn-UiO-66 (f) AlM(90)-Zn- UiO-66.....	67
Gambar 4.15	Kromatogram hasil esterifikasi tanpa katalis	70
Gambar 4.16	Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66.....	70
Gambar 4.17	Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis AlM(45)-Zn-UiO-66.....	71
Gambar 4.18	Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis AlM(90)-Zn-UiO-66.....	71

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Notasi sampel variasi massa Al-MCM-41.....	34
Tabel 4.1	Perbandingan massa UiO-66, Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 hasil sintesis	42
Tabel 4.2	Bilangan gelombang UiO-66 referensi dan hasil sintesis	45
Tabel 4.3	Pola difraktogram padatan hasil sintesis	49
Tabel 4.4	Komposisi berat Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66	55
Tabel 4.5	Luas permukaan padatan Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66.....	59
Tabel 4.6	Rentang suhu dekomposisi dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel.....	64
Tabel 4.7	Konversi FFA variasi rasio asam oleat : metanol	66
Tabel 4.8	Massa hasil reaksi esterifikasi	67
Tabel 4.9	Hasil konversi FFA reaksi esterifikasi asam oleat	68

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metal Organic Framework (MOF) merupakan material berpori yang menarik untuk diteliti, karena memiliki keunggulan dibandingkan material berpori lainnya. MOF merupakan senyawa kristal hibrida organik-anorganik yang terbentuk dari kluster ion logam dengan *linker* organik yang bervariasi (Choi dkk, 2008). Variasi logam dan *linker* organik menghasilkan material MOF dengan struktur, topografi, sifat fisika dan sifat kimia yang berbeda-beda (Wessel dkk., 2011). MOF memiliki luas permukaan yang besar dan porositas yang tinggi sehingga banyak diaplikasikan sebagai katalis, adsorben dan penyimpan gas (Cavka dkk., 2008; Xiao dkk., 2005).

Sub kelompok MOF yang banyak dikenal antara lain *Metal Organic Frameworks* (MOF), *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF), *Hongkong University of Science and Technology* (HKUST) dan *Zirconium Metal Organic Frameworks* (UiO) (Kuppler dkk., 2009). *University of Oslo-66* (UiO-66) merupakan salah satu jenis MOF dari subkelas *Zirconium Metal Organic Frameworks* yang banyak digunakan sebagai katalis karena luas permukaan dan porositasnya yang tinggi jika dibandingkan dengan zeolit, stabilitas termal mencapai suhu ~ 540 °C, ketahanan terhadap tekanan mekanik yang tinggi, serta stabil dalam pelarut organik dan air (Cavka dkk., 2008). Pada penggunaannya sebagai katalis, UiO-66 dilaporkan aktif pada reaksi kondensasi aldol (Hajek dkk., 2015),

epoksidasi alkena (Kardanpour dkk., 2015), transesterifikasi trigliserida (Zhou dkk., 2016), serta esterifikasi asam lemak bebas berupa asam levulinat dan asam laurat (Cirujano dkk., 2015). Penggunaan katalis UiO-66 pada reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) menghasilkan *yield* sebesar 94 %, lebih besar dari *yield* reaksi tanpa katalis yang berkisar 9% (Cirujano dkk., 2014). Peningkatan aktivitas suatu katalis MOF dapat dilakukan dengan modifikasi gugus fungsi (Zhang dkk., 2015) maupun penambahan ion logam. Zanon dkk. (2017) melaporkan bahwa modifikasi gugus fungsi Zn pada material MOF tipe ZIF-67 menghasilkan katalis Zn-ZIF-67 dengan aktivitas dan selektivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZIF-67 tanpa Zn.

Asam oleat adalah salah satu asam lemak, banyak terdapat dalam lemak hewan dan lemak tumbuhan, yang dapat dikonversi menjadi metil oleat melalui reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol (Carmo dkk., 2009). Secara tradisional, reaksi esterifikasi asam oleat dapat dilakukan dengan katalis homogen seperti H_2SO_4 yang memiliki sisi asam Brønsted kuat. Akan tetapi, katalis homogen memiliki beberapa kekurangan, antara lain yaitu katalis tidak dapat digunakan kembali dan membutuhkan biaya yang besar untuk proses pemisahan dan pemurnian produknya. Selain itu, pada skala industri, katalis homogen menunjukkan tingkat korosifitas tinggi pada alat-alat produksi yang digunakan. Oleh sebab itu peneliti mengembangkan katalis heterogen karena dapat digunakan kembali dan mudah dipisahkan dari produknya. Beberapa katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi yaitu MOF, zeolit dan karbon (Soltani dkk, 2016).

MOF memiliki kekurangan jika diaplikasikan sebagai katalis pada esterifikasi asam oleat karena pada umumnya MOF memiliki pori berukuran mikro yang dapat menyebabkan masalah pada laju difusi adsorpsi. (Kondo dkk., 2012). Peningkatan ukuran pori dari MOF telah dilakukan dengan penambahan material mesopori, seperti silika mesopori SBA-15 dan MCM-41, pada saat sintesis. Kondo dkk. (2012) melaporkan bahwa penambahan SBA-15 pada sintesis MOF tipe Cu-BTC dapat meningkatkan kestabilan termal dari padatan yang dihasilkan. Kristal MOF yang terbentuk di sekitar silika mesopori, memiliki pori bimodal (mikropori dan mesopori) dengan luas permukaan dan porositas yang tinggi. Selanjutnya, Tari dkk. (2016) melaporkan bahwa penambahan MCM-41 pada sintesis MOF tipe Cu-BDC menghasilkan material MCM-41/Cu-BDC dengan luas permukaan BET lebih tinggi dari Cu-BDC.

Dalam hal penggunaan MCM-41 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi, peningkatan sifat keasamannya dapat dilakukan, antara lain melalui *doping* Al (Endud dkk., 1998). Katalis Al-MCM-41 menunjukkan aktivitas yang tinggi pada reaksi esterifikasi asam asetat dengan berbagai alkohol (Jermy dan Pandurangan, 2005) serta esterifikasi asam levulinat dengan n-butyl dan isobutyl alkohol (Chermahini dan Nazeri, 2017).

Pada penelitian ini diperlukan MOF yang berpori untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat, berdasarkan uraian di atas, disintesis MOF tipe UiO-66 dengan penambahan ion logam Zn (Zn-UiO-66), serta dilakukan penambahan Al-MCM-41 pada sintesis Zn-UiO-66 sehingga didapatkan

material Al-MCM-41-Zn-UiO-66. Massa Al-MCM-41 divariasi terhadap massa Zn-UiO-66 yang terbentuk. Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), difraksi sinar-X (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) dan adsorpsi desorpsi nitrogen.

1.2 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan Al-MCM-41 pada sintesis Zn-UiO-66 terhadap karakteristik dari Al-MCM-41-Zn-UiO-66 yang dihasilkan, serta kinerjanya sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat.

1.3 Manfaat

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan data ilmiah mengenai pengaruh penambahan massa Al-MCM-41 pada struktur Zn-UiO-66 yang disintesis secara solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam dan memberikan data ilmiah mengenai aktivitas katalis Zn-UiO-66, Al-MCM-41-Zn-UiO-66 pada reaksi esterifikasi asam oleat.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

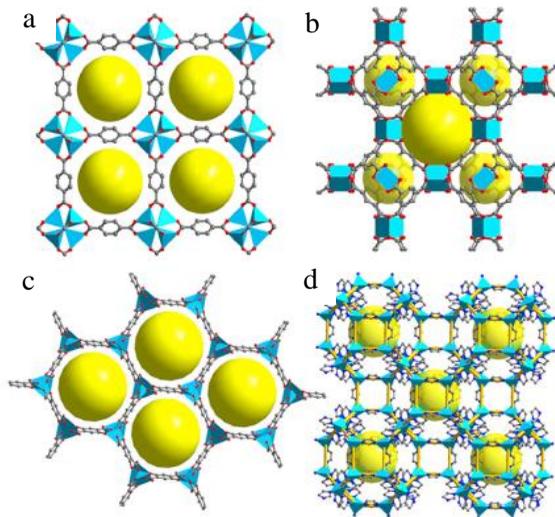
2.1 *Metal Organic Framework*

Metal Organic Framework merupakan jenis material berpori yang dibentuk oleh ion logam yang berkoordinasi dengan *linker* organik. *Node* logam (ion logam atau cluster logam) pada MOF berfungsi sebagai titik penghubung, sedangkan ligan organik berfungsi sebagai *bridge* (jembatan) dalam ikatan kovalen koordinasi membentuk kerangka 3 dimensi. MOF memiliki porositas yang tinggi dan luas permukaan yang besar hingga 6000 m²/g. Oleh karena itu MOF memiliki daya tarik untuk dikembangkan dalam bidang katalis, adsorben dan penyimpan energi (Ma Mingyan, 2011).

Berdasarkan porositasnya, MOF diklasifikasikan menjadi dua, yaitu MOF dengan struktur berpori dan MOF dengan struktur tidak berpori. Adanya akses untuk molekul asing dapat masuk dan mengisi pori mempengaruhi struktur dari MOF tersebut. MOF dengan struktur tidak berpori diakibatkan oleh molekul dalam produk akhir yang mengisi rongga dan berinteraksi dengan kerangka MOF melalui gaya elektrostatik yang kuat. Struktur MOF juga dipengaruhi oleh karakteristik dari jenis ligan penyusunnya, seperti sudut ikatan, panjang ligan, *bulkiness*, dan sebagainya.

MOF banyak diaplikasikan karena memiliki kelebihan dibandingkan material tipe zeolit. Pertama, zeolit memerlukan templat organik maupun anorganik sebagai templat pori, sedangkan MOF hanya menggunakan pelarut sebagai templat utama molekulnya. Pelarut memiliki

interaksi yang lemah terhadap *framework* sehingga mudah dihilangkan pada suhu rendah. Kedua, MOF dapat dibentuk dengan hampir semua jenis ion logam sedangkan zeolit pada dasarnya hanya dibentuk oleh kation berupa Si, Al, dan P. Variasi kation dan anion menyebabkan MOF memiliki bermacam –macam struktur seperti Gambar 2.1. Pemilihan organik-*linker* pada MOF dapat disesuaikan dengan ukuran kation dan aplikasi yang akan digunakan. MOF juga dapat membentuk ukuran pori yang berbeda hanya dengan mengganti panjang ligan yang digunakan dalam sintesis (Khan dkk., 2013).



Gambar 2.1 Struktur beberapa macam MOF (a) MOF-5, (b) HKUST-1, (c) Mg-MOF-74, (d) ZIF-8 (Wang, 2017)

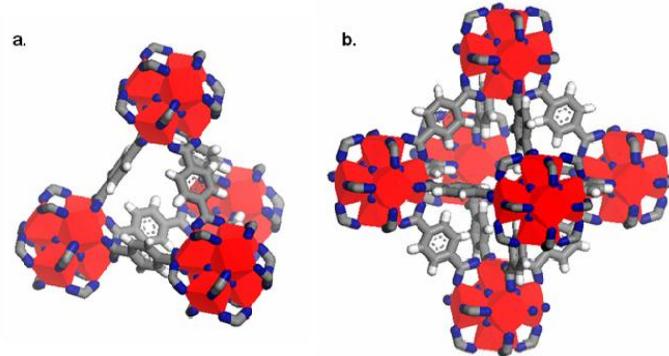
Aplikasi MOF yang banyak dikembangkan adalah sebagai katalis atau material pendukung katalis. Di bidang katalis MOF memiliki keuntungan karena luas permukaannya lebih tinggi dibandingkan zeolit dan pendukung katalis lain sehingga sangat menguntungkan jika sebagian besar permukaannya dilingkupi sisi aktif. Kedua, porositas yang tinggi dapat meningkatkan kereaktifan dan interaksi reaktan dengan sisi aktif katalis. MOF memiliki ukuran pori seragam yang sangat dibutuhkan untuk pembuatan katalis dan mudah dimodifikasi dengan berbagai gugus fungsi. Ketiga, MOF berbasis komposit mudah disintesis, dan dapat digunakan sebagai prekursor katalis untuk meningkatkan selektivitas atau *yield* produk yang dihasilkan.

Akan tetapi, MOF juga memiliki kekurangan seperti stabilitas termal dan stabilitas kimianya rendah karena beberapa jenis MOF sensitif terhadap air, pelarut organik atau senyawa asam-basa. Selain itu, kerusakan gugus aktif katalis MOF dapat menyebabkan aktivitas katalitiknya menurun. Namun pemilihan prekursor dan penambahan material lain dalam sintesis MOF dapat mengubah sifat-sifat MOF sehingga dapat diperoleh material katalis yang diinginkan (Zhang dkk., 2015).

2.2 UiO-66

UiO-66 (UiO–University of Oslo, Zr (IV)-based MOF) adalah material MOF yang terdiri dari atom pusat Zr yang terkoordinasi dengan ligan berupa asam 1,4-benzendikarboksilat (BDC). UiO-66 memiliki stabilitas termal, kimia dan mekanik yang tinggi dalam pelarut seperti air, DMF dan metanol. UiO-66 dapat diaplikasikan

sebagai adsorben, pemisah gas dan katalis (Kim dkk., 2015). UiO-66 terbentuk dari *cluster* Zr yang terhubung dengan 12 *linker* ligan 1,4-benzendikarboksilat (BDC), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur UiO-66 (a) tetrahedral (b) oktahedral dengan zirkonium, oksigen, karbon dan hidrogen masing-masing diilustrasikan warna merah, biru, abu-abu dan putih (Cavka dkk., 2008)

Aplikasi dari UiO-66 yang telah dilaporkan diantaranya adalah sebagai katalis dan penyimpanan gas. Di bidang penyimpanan gas UiO-66 memiliki keunggulan karena luas permukaannya yang besar. Vermoortele dkk., (2011) melaporkan bahwa Zr-BDC (UiO-66) menunjukkan aktivitas katalitik dalam beberapa macam reaksi organik seperti kondensasi cross-aldol melalui penambahan ligan fungsional NH_2 dan asetilasi benzaldehid dengan metanol (Timofeeva dkk., 2014).

UiO-66 banyak digunakan sebagai katalis karena luas permukaan yang besar dan porositas yang tinggi jika

dibandingkan dengan zeolit. Porositas yang tinggi ini memungkinkan reaktan dapat mengenai sisi aktif. Aktivitas katalisnya akan semakin baik jika seluruh permukaan katalis dipenuhi dengan sisi aktif. UiO-66 memiliki reaktivitas yang baik sebagai katalis asam Lewis. Penambahan sisi aktif dapat dilakukan dengan modifikasi gugus fungsi, seperti UiO-66-NH₂ (Zhang dkk., 2015). UiO-66 dan UiO-66-NH₂ memiliki aktivitas yang baik sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam levulinat menjadi etil levulinik. Reaksi dilakukan pada suhu 78 °C selama 8 jam dengan *yield* sebesar 94% untuk katalis UiO-66 dan 95% untuk UiO-66-NH₂ (Cirujano dkk., 2015).

2.3 Pengaruh Penambahan Ion Logam dan Silika Mesopori Pada MOF

Suatu material dapat ditingkatkan fungsinya, baik sebagai adsorben maupun katalis, melalui proses aktivasi menggunakan media pelarut maupun penambahan logam aktif saat sintesis. Penambahan ion logam pada MOF meningkatkan sisi aktif dari MOF, Yaghi dkk. (2006), melaporkan beberapa ion logam yang dapat digunakan yaitu Cu²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Zr²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, dan Pt²⁺. Selain itu juga dapat digunakan garam Ag, seperti AgI dan Ag₂CO₃ sebagai pendukung MOF (Sha dkk., 2014).

Penelitian oleh Botas dkk. (2011) melaporkan, sintesis material Zn-MOF-74 dengan penambahan 5, 10 dan 100% logam Co dalam sintesisnya. Dalam penelitian tersebut, ditambahkan Co(NO₃)₂.6H₂O sebagai sumber kation Co²⁺ yang akan menggantikan kation Zn²⁺ sesuai presentase tertentu dan dihasilkan material Co-Zn-MOF-

74. Hasil sintesis menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan struktur kristalin yang signifikan. Zanon dkk. (2017) melakukan sintesis Zn-ZIF-67 dengan perbandingan Zn dan Co sebesar 1:9. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Zn^{2+} dapat menggantikan ion Co^{2+} dan terbentuk kristal yang homogen dengan intensitas difraksi yang tinggi.

Penambahan komposit silika pada MOF telah dilakukan pada beberapa penelitian sebelumnya. Górká dkk. (2010) melakukan sintesis MOF dengan silika dan alumina mesopori. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan silika dan alumina mesopori menurunkan luas permukaan BET hampir $1/3$ luas permukaan awal. Semakin banyak silika dan alumina mesopori yang ditambahkan maka semakin kecil pula luas permukaan spesifiknya. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Kondo dkk. (2012), dilaporkan bahwa adanya material silika mesopori sebagai pendukung MOF dapat meningkatkan kestabilan termal dari MOF tersebut. Kristal MOF akan terbentuk di sekitar silika mesopori yang menghasilkan MOF dengan luas permukaan dan porositas yang tinggi. Komposit yang terbentuk menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dengan *loop* histerisis dalam isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada 77 K dan adsorpsi yang tinggi dalam etanol pada 303 K. Hal ini mengindikasikan adanya integrasi material mikropori atau mesopori. Adapun silika mesopori yang dapat digunakan adalah SBA-15 (Kondo dkk., 2012), dan MCM-41 (Tari dkk., 2016).

2.4 Al-MCM-41

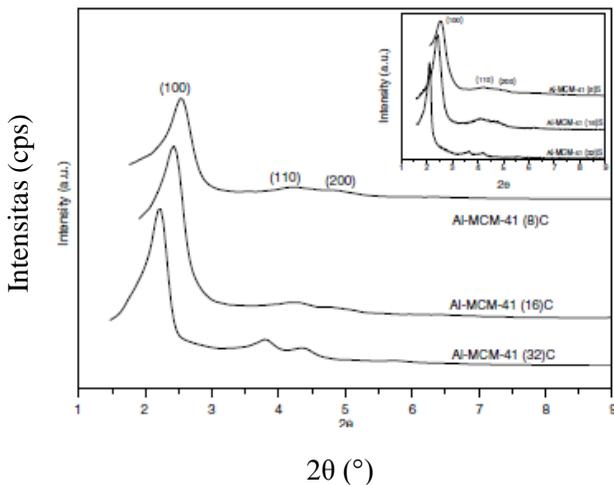
MCM-41 (*Mobil Crystalline of Matter* – 41) merupakan salah satu material mesopori yang menjadi perhatian dalam riset kimia material, karena karakteristiknya yang khas. Material mesopori mempunyai porositas yang tinggi dan dapat dikontrol ukuran porinya (2-50 nm) sehingga selektif terhadap adsorpsi suatu molekul. Material mesopori juga memiliki luas permukaan (diatas 1600 m²/g) dan volume pori yang tinggi, sehingga menyediakan kapasitas yang cukup untuk mengadsorpsi suatu molekul. Selain itu, material ini juga memiliki kestabilan termal kimia yang baik (Dahane dkk., 2016). MCM-41 memiliki berbagai penerapan, diantaranya sebagai bahan pendukung dalam pembuatan cat dan dapat dimanfaatkan sebagai katalis.

MCM-41 memiliki susunan heksagonal mesopori yang seragam, dengan pengaturan berbagai kondisi sintesis seperti suhu, waktu, pH, dan templat. MCM-41 berkualitas tinggi akan didapatkan seperti luas permukaannya tinggi, volume pori besar, distribusi ukuran pori yang seragam dan stabilitas termal dan kimia yang tinggi (Antonakou dkk., 2006). Material ini memiliki luas permukaan yang besar >1000 m²/g, volume pori >0,8 cm³/g, dan kestabilan termal yang baik. Oleh karena itu MCM-41 berpotensi sebagai aplikasi pada katalis asam dan penyulingan di industri. MCM-41 mengandung silika murni yang mempunyai keasaman yang rendah yaitu hanya mempunyai sisi asam Lewis dan tidak mempunyai sisi asam Brønsted.

Modifikasi MCM-41 dengan penambahan Al digunakan untuk menambah sisi aktifnya, meningkatkan

keasaman, kapasitas penukaran ion, dan aktivitas katalitik untuk mesopori (Eimer dkk., 2001). Kang dkk. (2005) melaporkan bahwa Al-MCM-41 memiliki ukuran pori sebesar $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan luas permukaan sebesar $877 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sayyahi dkk., 2013).

Katalis Al-MCM-41 dapat disintesis dengan metode hidrotermal menggunakan prekursor berupa natrium metasilikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Cetiltrimetilammonium Bromida (CTAB, Merck), aqua DM, etanol, Aluminium sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), dan asam sulfat (H_2SO_4). Pada penelitian Sandi dkk. (2010) melaporkan bahwa penambahan Al pada MCM-41 dapat menambah sisi asam Brønsted. Sintesis Al-MCM-41 oleh Carmo dkk. (2009) dengan bahan dasar $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CTABr, NaOH, dan TEOS didapatkan pola XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Pola difraksiogram Al-MCM-41 (Carmo dkk., 2009)

2.5 Katalis

Katalis merupakan zat yang dapat mempercepat reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, ikut bereaksi dan terbentuk kembali di akhir reaksi. Aktivitas katalis merupakan salah satu parameter kualitas katalis yang akan digunakan dalam beberapa proses katalitik. Aktivitas yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan. (Setyawan, 2003). Aktivitas katalis mempengaruhi laju reaksi, semakin tinggi aktivitas katalitiknya, maka laju reaksinya semakin cepat. Selain aktivitas, parameter lain yang digunakan untuk menentukan baik atau tidaknya suatu katalis antara lain:

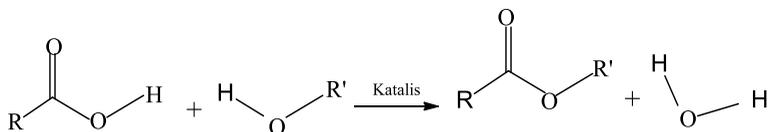
1. Konversi, yaitu kemampuan katalis untuk mengubah reaktan menjadi suatu produk.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat suatu reaksi diantara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan semaksimal mungkin.
3. Stabilitas, yaitu lamanya suatu katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti keadaan semula.
4. *Yield*, merupakan jumlah produk tertentu yang terbentuk pada setiap satuan reaktan yang terkonversi (Yahdi, 2009).

Katalis dapat berupa cair, padat dan berupa gas. Jenis katalis berdasarkan fasa zatnya dibedakan menjadi dua yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis yang berbeda fasa dengan campuran reaksinya disebut katalis heterogen. Sedangkan katalis yang fasa zatnya sama dengan campuran reaksi disebut katalis homogen (Deutschmann dkk., 2009).

Produksi biodiesel atau ester pada umumnya menggunakan katalis homogen. Namun katalis homogen memiliki kekurangan yaitu energi dan biaya yang dibutuhkan untuk pemisahan hasil reaksi dengan katalis cukup mahal dan sukar dilakukan. Sedangkan katalis heterogen lebih mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali (Mansir dkk., 2016). Jenis MOF yang sering dimanfaatkan sebagai katalis adalah UiO-66 atau Zr-BDC. Pada tahun 2015, Cirujano dkk memanfaatkan UiO-66 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam levulinat dan asam laurat. Hasil yang didapatkan Cirujano dkk mencapai >90%. Pada tahun 2016, Zhou dkk memanfaatkan UiO-66 sebagai katalis transesterifikasi trigliserida dengan hasil mencapai 98,5%.

2.6 Reaksi Esterifikasi

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



Gambar 2.4 Reaksi esterifikasi (Caratelli, 2017)

Katalis dalam reaksi esterifikasi dapat menggunakan katalis heterogen maupun katalis homogen. Katalis homogen yang digunakan yaitu asam fosfat, asam sulfat, asam klorida, dan asam sulfonat organik, namun penggunaan katalis homogen memiliki dampak yaitu tidak dapat digunakan kembali, korosif, dan membutuhkan biaya yang besar untuk proses pemisahan maupun pemurnian (Somnu dkk., 2013; Ong dkk., 2013) Oleh karena itu, katalis heterogen mulai dikembangkan karena katalis heterogen dapat dipergunakan kembali dengan biaya yang rendah. Beberapa katalis heterogen yang digunakan dalam reaksi esterifikasi asam oleat adalah MOF, Zeolit dan Karbon.

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

2.7 Asam Oleat

Asam oleat merupakan salah satu asam lemak yang banyak terdapat dalam lemak hewan dan tumbuhan, salah satunya yaitu kelapa. Asam oleat pada suhu ruang berupa

cairan kental dengan warna kuning pucat atau kuning kecokelatan. Asam ini memiliki aroma yang khas. Asam oleat merupakan asam lemak rantai panjang tak jenuh yang tersusun dari 18 atom C dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Asam oleat memiliki rumus kimia: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$).

Tabel 2.1 Sifat fisik dan sifat kimia asam oleat

Rumus Molekul	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
Nama Lain	Cis-9-octadecenoic acid 18:1 cis-9
Berat Molekul	282,4614 g/mol
Kelarutan	Tidak larut dalam air, larut dalam alkohol, eter, kloroform dan beberapa pelarut organik.
Titik Lebur	13 - 14 °C
Titik Didih	360 °C (633 K) (760 mmHg)
Densitas	0,895 g/mL
Specific Heat 2.046 (50)	2,046 (50)
Viskositas mPa·s (°C)	27,64 (25), 4,85 (90)
Indeks Bias	1,457-1,4761

(Mulyazmi, 2008)

Asam oleat dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan metil oleat melalui reaksi esterifikasi. Chen dkk. (2016) melakukan penelitian tentang reaksi esterifikasi asam oleat menggunakan katalis HSiW/MCM-

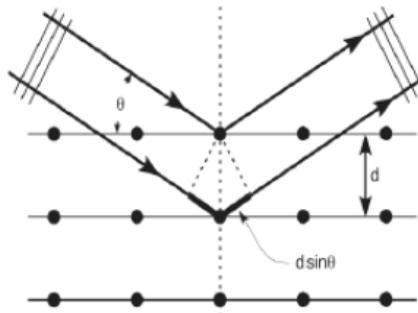
41 dengan rasio molar metanol : asam oleat sebesar 20:1, suhu reaksi yang digunakan 60 °C selama 8 jam. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa dengan katalis HSiW/MCM-41, *yield* metil oleat mencapai 81,2%, Chung dan Park (2009) menggunakan katalis H-ZSM-5, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa konversi asam oleat sekitar 80% pada suhu reaksi 60 °C selama 1 jam. Pada tahun 2017, Zhou dan Chaemcuen melakukan penelitian penggunaan MOF-808, ZIF-8 dan MIL-125 sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan pada suhu reaksi 130 °C dengan variasi waktu 3, 6 dan 8 jam Hasil yang diperoleh menggunakan katalis ZIF-8 dan MOF-808 sebesar 90% pada waktu reaksi 8 jam sedangkan pada katalis MIL-125, *yield* yang didapatkan sebesar 70% pada waktu reaksi 8 jam.

2.8 Metode Karakterisasi

2.8.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi sinar-X atau *X-Ray Diffraction* adalah metode karakterisasi yang berfungsi untuk mengetahui struktur kristal suatu material. Karakterisasi dengan XRD menggunakan prinsip pantulan sinar-X. Bila sinar-X yang berasal dari Cu K α dikenakan pada suatu kristal maka sinar datang tersebut akan dipantulkan pada sudut yang sama oleh bidang kristal pada sampel yang dianalisis. Sinar yang dipantulkan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal dalam sampel, semakin kuat intensitas pantulan yang dihasilkannya (Prasetyoko, 2016). Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini

kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X yang disebut JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). Peristiwa difraksi sinar-X pada bidang kristal tersebut dapat digambarkan seperti Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Ilustrasi difraksi sinar-X
(Rahman dan Thoifur, 2016)

XRD mengikuti Hukum Bragg yang didefinisikan sebagai berikut

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

Keterangan:

n = orde bias (0, 1, 2, 3,..)

λ = panjang gelombang sinar-X (nm)

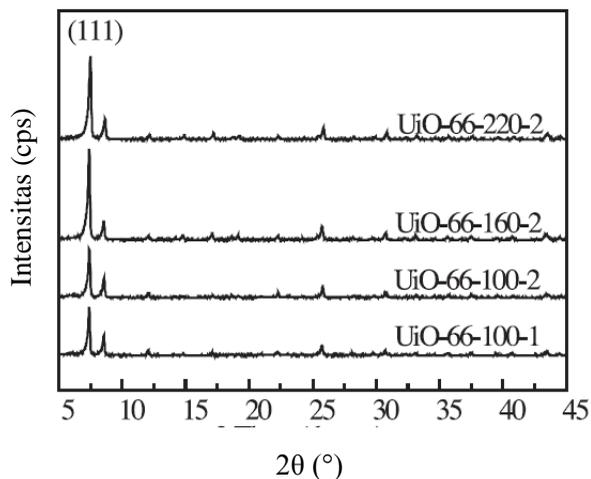
d = jarak antara dua bidang kisi (cm)

θ = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Sampel untuk XRD dapat berupa bubuk, padatan, lapisan tipis atau pita. Hasil analisis dengan XRD berupa difraktogram yang merupakan spesifik pada material yang dianalisis. Setiap fasa kristalin mempunyai susunan

difraktogram yang spesifik, sehingga dapat digunakan uji identifikasi. Kesesuaian struktur kristal dari sampel dapat dilakukan dengan mencocokkan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut 2θ referensi. Apabila semua sudut 2θ teridentifikasi maka dipastikan terdapat kesesuaian struktur kristal (West, 1989).

Difraktogram UiO-66 pada penelitian Zhou dkk. (2016) dengan metode solvotermal dapat dilihat pada Gambar 2.6. Difraktogram UiO-66 menunjukkan 2 puncak utama pada daerah 7.4 dan 8.5° , yang merupakan puncak difraksi dari bidang (1 1 1).



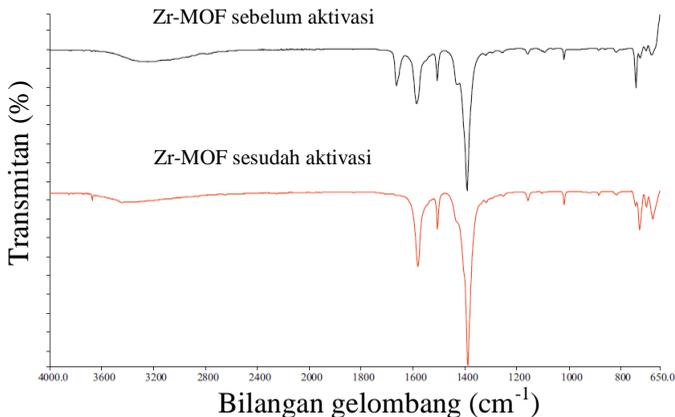
Gambar 2.6 Difraktogram UiO-66 (Zhou dkk., 2016)

2.8.2 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah metode analisis yang digunakan untuk menentukan jenis gugus fungsi dari senyawa, sehingga

dapat memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Spektrofotometer FTIR dapat digunakan untuk menentukan komposisi campuran, kualitas atau konsistensi material dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Karakterisasi suatu material dengan spektrofotometer FTIR menghasilkan data yang dapat mendukung data yang diperoleh dari karakterisasi metode lain, misalnya struktur suatu material yang telah ditentukan dengan teknik XRD, akan lebih terpercaya bila didukung dengan karakterisasi menggunakan FTIR (Sibilia, 1996).

Spektrofotometer FTIR merupakan aplikasi yang sering digunakan untuk identifikasi senyawa organik dengan sifat fisik yang karakteristik untuk setiap senyawa sehingga menghasilkan spektrum-spektrum yang khas pada bilangan gelombang 400 hingga 4000 cm^{-1} . Contoh karakterisasi dengan FTIR ditampilkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Spektra UiO-66 sebelum dan sesudah aktivasi (Abid dkk., 2012)

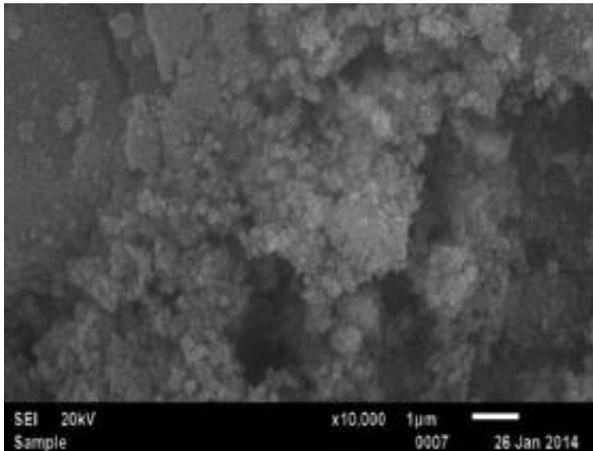
Gambar 2.7 merupakan hasil Spektra FTIR UiO-66 yang menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1550-1630 cm^{-1} menandakan vibrasi ulur C=O dari karboksilat, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1640-1670 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C=O pada asam karboksilat setelah aktivasi. Puncak lain yang muncul pada 1450-1580 cm^{-1} menunjukkan ikatan C=C aromatik pada senyawa H_2BDC dan puncak kuat yang muncul pada 1400 cm^{-1} menunjukkan ikatan C-O dari C-OH grup asam karboksilat (Abid dkk., 2012).

2.8.3 Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Scanning Microscope Electron (SEM) adalah suatu metode yang dapat menganalisa tekstur atau sifat-sifat permukaan sampel, morfologi, bentuk, ukuran partikel dan komposisi unsur penyusun sampel. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan permukaan benda dengan berkas elektron berenergi tinggi, pada permukaan benda yang dikenai berkas akan memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah. Tetapi terdapat satu arah di mana berkas dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Detektor yang terdapat di dalam SEM akan mendeteksi berkas elektron berintensitas tertinggi yang dipantulkan oleh benda atau material yang dianalisis (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

Energy Dispersive X-Ray (EDX) merupakan pengukuran dari pancaran sinar-X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia suatu material dalam skala mikro dan skala nano. Adanya energi sinar-X yang dipancarkan dari area tereksitasi oleh

berkas elektron, maka komposisi unsur pada sampel dapat diketahui. Jika energi yang diberikan untuk menumbuk sampel cukup besar, maka dapat menyebabkan terjadinya emisi sinar-X yang khas untuk tiap unsur dimana energi dan intensitasnya bergantung pada komposisi unsur dalam sampel.



Gambar 2.8 Hasil SEM UiO-66
(Yang dkk., 2014)

Gambar 2.8 merupakan hasil SEM dari UiO-66 yang dilaporkan oleh Yang dkk. (2014) menunjukkan morfologi *nanocrystal intergrown*. Pada gambar tersebut menggunakan perbesaran 10.000 kali. Hasil yang didapatkan berupa kristal dengan ukuran 150-200 nm.

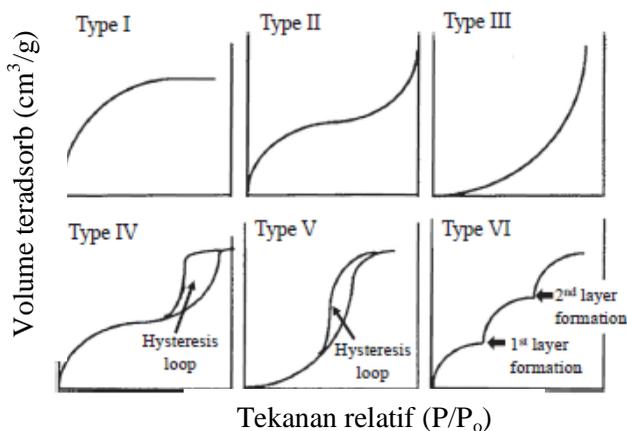
2.8.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik (fisisorpsi) yang digunakan untuk menentukan distribusi

ukuran pori dan luas permukaan spesifik suatu material padatan (Haber dkk., 1995).

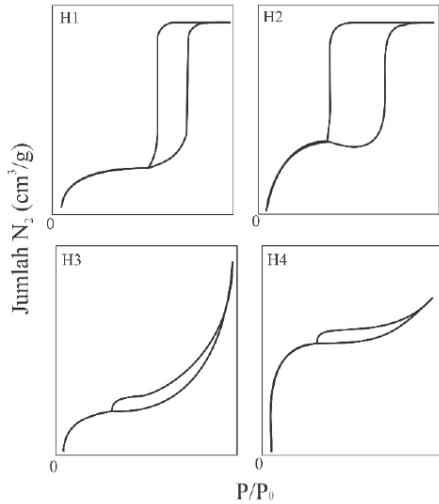
Menurut Inagaki, 2016 adsorpsi desorpsi nitrogen untuk struktur pori padatan dapat mengidentifikasi luas permukaan area, volume pori dan ukuran pori. Bentuk dan ukuran pori material penting untuk diamati karena untuk menentukan proses difusi yang melewati material tersebut dan juga berpengaruh terhadap selektivitas reaksi katalisis. Isotermal secara umum diilustrasikan dalam bentuk kurva dari volume gas yang teradsorpsi (V_{ads}) terhadap P atau P/Po (P = tekanan kesetimbangan, Po = tekanan penguapan). Menurut IUPAC bentuk isoterm dapat diklasifikasikan dalam enam tipe isoterm, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. Klasifikasi isoterm adsorpsi-desorpsi menurut IUPAC mengklasifikasikan ada enam tipe isoterm, yaitu tipe I, II, III, IV, V dan VI.

Tipe I merupakan tipe isoterm padatan mikropori dan adsorbsinya monolayer. Tipe II menunjukkan monolayer adsorpsi yang diikuti multilayer adsorpsi pada P/Po tinggi. Tipe III dan V menunjukkan karakteristik interaksi adsorpsi antara adsorbat- adsorben secara kuat dan lemah, jumlah gas yang terserap sangat kecil dimana nilai P/Po rendah, namun ketika molekul teradsorpsi kekuatan antara molekul gas memberikan adsorpsi lebih lanjut. Tipe IV dan tipe V adalah isoterm khas untuk padatan mesopori, dan mencirikan histerisis yang ditandai antara adsorpsi dan desorpsi cabang. Tipe VI merupakan adsorpsi isotermal untuk padatan berpori yang mempunyai permukaan seragam (Inagaki, 2016).

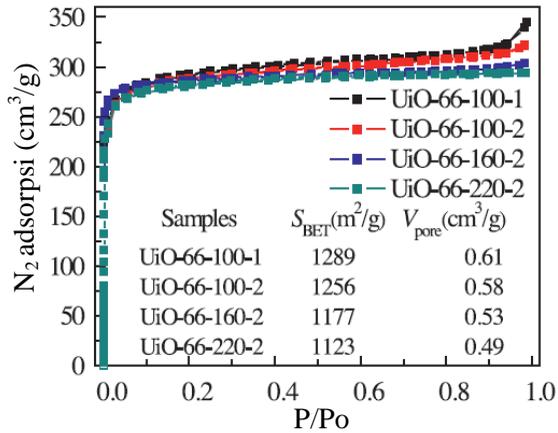


Gambar 2.9 Tipe isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen (Inagaki, 2016)

Tipe histerisis berdasarkan klasifikasi IUPAC digolongkan menjadi tipe H1-H4 seperti ditunjukkan pada Gambar 2.10. Histerisis tipe H1 ditandai dengan pita adsorpsi dan desorpsi yang vertikal dan paralel menunjukkan pori yang relatif seragam. Histerisis tipe H2 cenderung memiliki grafik adsorpsi cenderung miring dan desorpsi vertikal yang menunjukkan distribusi pori yang berukuran kecil dan besar yang memungkinkan saluran yang berhubungan. Histerisis tipe H3 ditandai dengan histerisis dalam rentang P/P_o lebar. Histerisis tipe H4 cenderung landai terjadi pada P/P_o yang besar (Thommes dkk., 2015).



Gambar 2.10 Tipe *loop* histerisis menurut IUPAC (Thommes dkk., 2015)



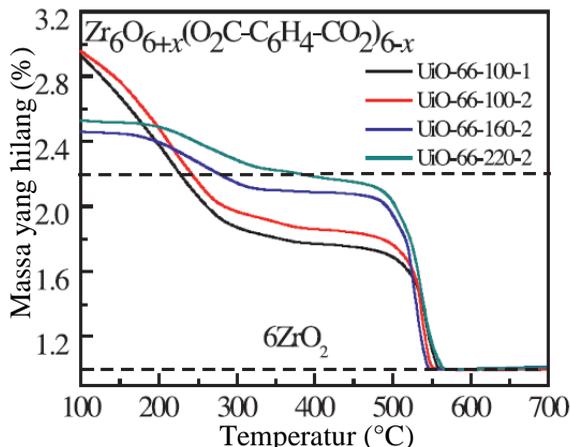
Gambar 2.11 Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen UiO-66 (Zhou dkk., 2016)

Isotermal adsorpsi desorpsi nitrogen material UiO-66 yang disintesis menggunakan metode solvotermal ditampilkan pada Gambar 2.11. UiO-66 diketahui mengikuti isotermal adsorpsi-desorpsi N₂ tipe I yang menunjukkan padatan UiO-66 berbentuk padatan mikropori. Luas permukaan terbesar yaitu 1289 m²/g dengan volume mikropori 0,61 cm³/g (Zhou dkk., 2016).

2.8.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

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

Teknik pengujian dengan menggunakan TGA merupakan salah satu teknik untuk analisa penentuan kestabilan termal pada material dan fraksi senyawa yang mudah menguap dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan temperatur. Suhu analisis TGA berkisar antara 25-900 °C dengan suhu maksimum 1000 °C dan berat sampel yang dibutuhkan untuk analisis sebesar 1-150 mg. Kurva plot dari sinyal TGA dikonversikan ke perubahan persen berat pada sumbu Y terhadap suhu pada sumbu X.



Gambar 2.12 Hasil TGA UiO-66 (Zhou dkk., 2016)

Hasil karakterisasi TGA kristal UiO-66 yang dilakukan oleh Zhou dkk. (2016) pada Gambar 2.12. menunjukkan bahwa terjadi kehilangan berat pada 300 – 550 °C untuk sampel UiO-66/6ZrO₂. Pada penelitian lain yang dilakukan oleh Kandiah dkk. (2010) melaporkan bahwa UiO-66 dapat dimodifikasi dengan menambahkan gugus fungsi. Variasi gugus fungsi pada *linker* nya dengan metode solvotermal menunjukkan stabilitas termal yang berbeda-beda. Dekomposisi beberapa sampel terjadi pada rentang suhu 350-500 °C. Material UiO-66 memiliki stabilitas termal lebih tinggi daripada sub-*family* MOF yang telah disintesis sebelumnya dan terdekomposisi pada suhu 250-400 °C.

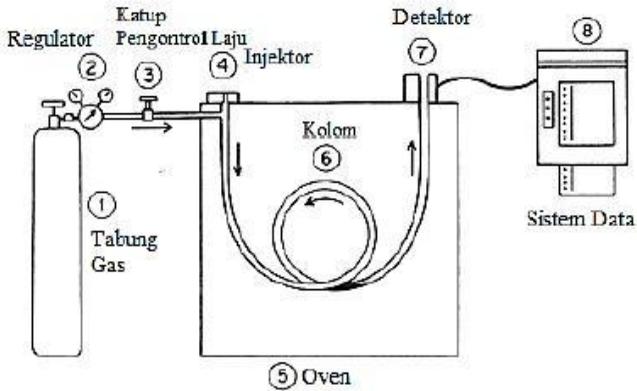
2.9.6 Kromatografi Gas

Kromatografi gas merupakan alat yang digunakan untuk memisahkan dan mengidentifikasi komponen suatu

campuran, penentuan kuantitas serta pengumpulan senyawa yang telah dipisahkan berdasarkan perbedaan distribusi fasa diam (padat) dan fasa gerak (gas). *Gas Chromatography* (GC) digunakan untuk senyawa yang mudah menguap dan dapat digunakan untuk uji kualitatif dan kuantitatif. Bagian-bagian GC yaitu gas pembawa, regulator, katup pengontrol laju, injektor, kolom, oven, detektor dan sistem data (Gambar 2.13). Definisi kromatografi secara umum menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) adalah metode pemisahan suatu komponen senyawa yang didistribusikan pada dua fase yaitu fase diam dan fase gerak. Komponen-komponen dari suatu campuran dialirkan pada fase diam yang kemudian dibawa oleh aliran fase gerak. Prinsip pemisahan pada kromatografi didasarkan pada perbedaan laju perpindahan antara komponen-komponen pada sampel. Pada kromatografi gas, komponen-komponen dari sampel yang telah menjadi uap akan terfraksinasi dalam kolom karena adanya proses partisi antara fase gerak dan fase diam. Fase diamnya dapat berupa padatan atau cairan yang diikatkan pada suatu matrik padatan inert, sedangkan fase geraknya dapat berupa gas. Gas pembawa ini berupa gas inert seperti N_2 , H_2 , Ar, dan He (Mc Nair dan Miller, 2009)

Jika komponen tersebut terdistribusi lebih besar pada fase gas saat analisis menggunakan GC, maka komponen tersebut akan lebih cepat keluar dari kolom GC. Dalam kromatografi, pemisahan komponen dipengaruhi oleh nilai koefisien partisi yaitu perbandingan konsentrasi zat terlarut pada fase diam dengan fase gerak. Semakin besar nilai koefisien partisi (k) maka komponen akan

bergerak lebih lama dalam kolom karena semakin besar pula daya tarik terhadap fase diam (Mc Nair dan Miller, 2009). Diagram instrumen GC ditampilkan pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Diagram Instrumen GC
(Mc Nair dan Miller, 2009)

“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah botol pereaksi, botol vial, pipet ukur, gelas beker, termometer, erlenmeyer, spatula, botol timbang, corong pisah, propipet, pipet tetes, kaca arloji, labu ukur, oven, desikator, pengaduk magnetik, labu leher tiga, alat refluks, timbangan analitik dan pencatat waktu. Peralatan instrumentasi yang digunakan adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) (XPert MPD), spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) (8400S Shimadzu), Quantachrome NovaWin *Gas Sorption* Instrumen dan *Gas Chromatography* (HP INNOWAX), *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray* (SEM-Zeiss, EVO MA10) dan *Thermal Gravimetric Analysis* (Perkin Elmer Pyris 1 Analyzer).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$) (Sigma-Aldrich, 99,0%), seng nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Sigma Aldrich, 99,0%), N'N dimetilformamida (DMF) (Merck, 99,8%), 1,4-benzenedikarboksilat (BDC) (Sigma-Aldrich, 99,0%), kloroform ($CHCl_3$) (Merck 99,9%), Al-MCM-41, metanol (MeOH) (Merck 99,8%), asam oleat (Sigma-Aldrich), *n*-heksana (C_6H_{14}) (Merck 97%), 2-Propanol, Indikator fenolphtalein, NaOH, dan Asam Oksalat.

3.2 Prosedur

3.2.1 Sintesis UiO-66

UiO-66 disintesis menurut penelitian Gunawan (2017) dengan mereaksikan 0,3490 g $ZrCl_4$ dilarutkan dalam 15 mL DMF. Larutan yang terbentuk ditambahkan 0,249 g 1,4 asam benzendikarboksilat (H_2BDC) dilarutkan dalam 15 mL N, N dimetilformamida (DMF) dalam botol reaksi tertutup. Larutan tersebut diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit kecepatan 500 rpm. Campuran dipanaskan dengan oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan selama 24 jam pada suhu ruang. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara didekantasi. Endapan yang diperoleh direndam dalam 20 mL DMF selama 24 jam, residu dicuci kembali dengan menggunakan kloroform sebanyak 30 mL selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform diulangi sebanyak dua kali. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam kondisi vakum temperatur 90 °C selama 10 jam.

3.2.2 Sintesis Zn-UiO-66

Zn-UiO-66 disintesis menurut penelitian Lelya (2014) dengan mereaksikan 0,3267 g $ZrCl_4$ dilarutkan dalam 15 mL DMF kemudian ditambahkan dengan Zn sebanyak 0,0223 gram dalam 15 mL DMF. Campuran yang terbentuk ditambahkan 0,249 g 1,4 asam benzendikarboksilat (H_2BDC) dilarutkan dalam 15 mL N, N dimetilformamida (DMF) dalam botol reaksi tertutup. Larutan tersebut diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit kecepatan 500 rpm. Campuran dipanaskan dengan oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan selama 24 jam pada suhu

ruang. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara didekantasi. Endapan yang diperoleh direndam dalam 20 mL DMF selama 24 jam, residu dicuci kembali dengan menggunakan kloroform sebanyak 30 mL selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform diulangi sebanyak dua kali. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam kondisi vakum temperatur 90 °C selama 10 jam.

3.2.3 Sintesis Al-MCM-41-Zn-UiO-66 (AlM-Zn-UiO-66)

Sintesis Al-MCM-41-Zn-UiO-66 dilakukan menurut penelitian Gunawan (2017) yaitu dengan mereaksikan 0,2490 g H₂BDC dalam 15 mL DMF. Padatan Al-MCM-41 dengan variasi massa terhadap Zn-UiO-66 sebesar 10, 20, 45, dan 90 % ditambahkan ke dalam larutan BDC kemudian diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit. ZrCl₄ sebanyak 0,3490 g dilarutkan dalam 15 mL DMF ditambahkan dengan Zn sebanyak 0,0223 gram dalam 15 mL DMF. Larutan ZrCl₄ dan Zn dimasukkan ke dalam campuran BDC dan Al-MCM-41 dan diaduk dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit. Campuran yang terbentuk dipanaskan dengan oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan selama 24 jam pada suhu ruang. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara didekantasi. Endapan yang diperoleh direndam dalam 20 mL DMF selama 24 jam, residu dicuci kembali dengan cara perendaman dalam 30 mL kloroform selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform diulangi sebanyak dua kali. Padatan yang sudah dicuci kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 10 jam. Masing-masing variasi massa Al-MCM-41

dinotasikan dengan AIM-(persentase)-Zn-UiO-66 sesuai Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Notasi sampel variasi massa Al-MCM-41

Massa Al-MCM-41 (%)	Notasi
10	AIM(10)-Zn-UiO-66
20	AIM(20)-Zn-UiO-66
45	AIM(45)-Zn-UiO-66
90	AIM(90)-Zn-UiO-66

3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Sumber yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dengan percepatan arus berturut-turut 40 kV dan 30 mA. Tiap puncak yang ditampilkan pada XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam struktur tiga dimensi. Analisa dilakukan pada sudut 2θ dari $3\text{-}50^\circ$ dengan interval scan $0,02^\circ$, hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ . Data tersebut kemudian dibandingkan dengan data UiO-66 referensi.

3.3.2 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur morfologi senyawa yang berupa padatan dengan instrumen *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX). Preparasi sampel dilakukan dengan peletakkan sedikit sampel pada permukaan sampel *holder* yang telah diberi *carbon tape*, kemudian dilakukan *coating*

agar permukaan sampel menjadi konduktif, selanjutnya sampel dimasukkan dalam *specimen chamber* untuk dideteksi SEM-EDX.

3.3.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori suatu material dilakukan dengan instrumen *Automatic Surface Area* dan *Porosity Analyzer*. Pengukuran ini dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi menggunakan gas nitrogen. Dari hasil karakterisasi akan didapat data (kurva) antara adsorpsi dengan nilai P/Po dan nilai transformasi BET [1/W(P/Po)] untuk perhitungan luas area menggunakan software Quantachrome Nova Win-*Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments*.

3.3.4 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Analisa keberadaan jenis gugus fungsi pada material Zn-UiO-66 dilakukan dengan instrumen FTIR. Sebelum dikarakterisasi material hasil sintesis dicampur dengan KBr. Campuran sampel dan KBr digerus hingga sampel dan KBr tercampur secara merata. Campuran yang telah digerus diletakkan pada cetakan pelet dan ditekan dengan penekanan hidrolis sehingga terbentuk pelet. Pelet tersebut selanjutnya diletakkan dalam *holder* dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} .

3.3.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Stabilitas termal Zn-UiO-66 dianalisa dengan instrumen TGA. Sampel Zn-UiO-66 dan Al-MCM-41-Zn-UiO-66 hasil sintesis ditimbang sebanyak ± 10 mg lalu

dimasukkan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju 10 °C/menit pada suhu 30-700 °C dengan aliran gas udara.

3.4 Uji Aktivitas Katalis

3.4.1 Standarisasi NaOH

Pembuatan larutan standar 0,1 N dilakukan dengan melarutkan 1,001 gram NaOH ke dalam aquades dalam labu ukur 250 mL hingga tanda batas. Larutan ini digunakan dalam proses titrasi untuk menentukan kandungan asam lemak bebas pada asam oleat. Normalitas larutan standar dihitung menggunakan persamaan di bawah ini:

$$N = \frac{\text{massa NaOH}}{\text{Mr NaOH}} \times \frac{1000 \text{ (ml)}}{\text{Volume Larutan}} \times \text{Valensi} \dots \dots (3.1)$$

Setelah larutan NaOH 0,1 N terbentuk, dilakukan standarisasi dengan larutan asam oksalat. Asam oksalat sebanyak 0,6343 g dilarutkan dalam labu ukur 100 mL aquades hingga tanda batas. Dimasukkan 5 mL larutan asam oksalat ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 2 tetes indikator fhenolphtalein. Kemudian dilakukan titrasi hingga larutan asam oksalat berubah warna dari tidak berwarna menjadi merah muda. Volume NaOH dicatat dan normalitas NaOH dihitung dengan persamaan:

$$V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} = V \text{ oksalat} \times N \text{ oksalat} \dots \dots \dots (3.2)$$

3.4.2 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. Hasil

yang diperoleh merupakan hasil dari volume NaOH yang terpakai. Kadar FFA awal dihitung dengan persamaan:

$$\%FFA = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times Mr \text{ Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100\% \quad (3.3)$$

3.4.3 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis Zn-UiO-66 dan Al-MCM-41-Zn-UiO-66 sebanyak 5% berat terhadap asam oleat. Rasio mol asam oleat dengan metanol yang digunakan adalah 1:30 (7,08 mmol asam oleat dengan 212,4 mmol metanol). Reaktan dan katalis dimasukkan ke dalam labu leher tiga dilengkapi dengan sistem refluks, kemudian ditambahkan asam oleat pada suhu 65 °C dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik kecepatan 600 rpm selama 2 jam. Hasil reaksi selanjutnya didinginkan dan didekantasi untuk memisahkan katalis dan produk hasil reaksi.

Campuran antara metil ester, air, sisa reaktan dan katalis merupakan hasil esterifikasi. Hasil reaksi esterifikasi yang telah dipisahkan dari katalis dimasukkan ke dalam corong pisah. Fase atas merupakan larutan yang mengandung metil ester dan fase bawah adalah katalis. Kadar metil ester yang telah diperoleh dititrasi dengan NaOH untuk menentukan kadar FFA akhir. Konversi FFA kemudian dapat dihitung dengan persamaan:

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

Hasil perhitungan % konversi FFA dibandingkan dengan % konversi FFA reaksi tanpa katalis.

“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

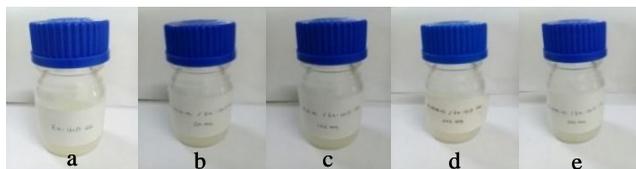
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis UiO-66, Zn-UiO-66, dan Al-MCM-41-Zn-UiO-66 melalui metode solvotermal dalam pelarut DMF, dengan prekursor zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$), asam 1,4 - benzendikarboksilat (H_2BDC) dan seng nitrat hexahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Padatan Al-MCM-41 yang digunakan pada penelitian ini telah disintesis oleh Yahdi (2009), skema dan difraktogram dapat dilihat pada Lampiran A.3. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen, serta diuji aktivitasnya pada reaksi esterifikasi asam oleat.

4.1 Sintesis UiO-66, Zn-UiO-66 dan Al-MCM-41-Zn-UiO-66

Sintesis UiO-66, Zn-UiO-66 dan Al-MCM-41-Zn-UiO-66 yang digunakan adalah metode solvotermal dengan suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam, mengikuti prosedur penelitian Abid dkk. (2012). Pelarutan $ZrCl_4$ dalam DMF serta H_2BDC dalam DMF, masing-masing menghasilkan larutan homogen dan tetap homogen setelah kedua larutan tersebut dicampurkan. Setelah proses solvotermal dalam botol reaksi tertutup, terbentuk endapan putih dan pelarut, seperti pada Gambar 4.1. Pada proses solvotermal, botol reaksi harus tertutup dengan rapat bertujuan untuk mencegah hilangnya pelarut saat dipanaskan (Ismunandar, 2004). Endapan putih yang terbentuk kemungkinan hasil reaksi antara ion Zr^{4+} serta ion Zn^{2+} dengan ligan benzendikarboksilat yang telah terdeprotonasi (Abid dkk., 2012).

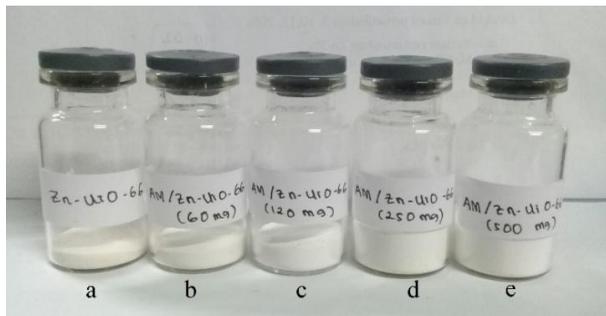
Padatan putih yang diperoleh kemudian direndam dalam DMF selama 24 jam untuk menghilangkan sisa reaktan yang tidak bereaksi (Kim dkk., 2013). Selanjutnya padatan direndam kembali dengan kloroform sebanyak dua kali dengan menggantinya setiap 24 jam untuk membersihkan pelarut DMF yang berada pada pori padatan hasil sintesis. Pengeringan padatan dilakukan pada suhu 90 °C selama 10 jam untuk menghilangkan semua pelarut, dan padatan putih yang telah kering selanjutnya ditimbang dan diperoleh 0,5894 gram. Padatan hasil sintesis dinotasikan sebagai UiO-66. Selanjutnya dilakukan sintesis Zn-UiO-66 melalui metode yang sama dengan sintesis UiO-66, tetapi dilakukan penambahan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan rasio Zn/Zr pada saat sintesis sebesar 5%, yaitu dengan berat 0,0223 gram (0,075 mmol) pada larutan 1,5 mmol ZrCl_4 dalam DMF. Proses selanjutnya sama dengan sintesis UiO-66, hingga diperoleh padatan putih yang dinotasikan sebagai Zn-UiO-66 dengan berat 0,5650 gram.



Gambar 4.1 Campuran setelah pengadukan prekursor
(a) Zn-UiO-66 (b) AlM(10)-Zn-UiO-66
(c) AlM(20)-Zn-UiO-66 (d) AlM(45)-Zn-UiO-66
(e) AlM(90)-Zn-UiO-66

Pada sintesis AlM-Zn-UiO-66 digunakan jumlah mol ZrCl_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan H_2BDC yang sama dengan

sintesis Zn-UiO-66, tetapi dilakukan penambahan Al-MCM-41 berturut-turut sebanyak 10, 20, 45 dan 90%. Proses penambahan Al-MCM-41 dilakukan pada larutan ligan untuk menghasilkan adanya interaksi antara ligan dan pendukung. Proses selanjutnya sama dengan sintesis Zn-UiO-66. Hasil sintesis Zn-UiO-66 dan AlM-Zn-UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.2, sedangkan massanya ditunjukkan pada Tabel 4.1.



Gambar 4.2 Hasil sintesis AlM-Zn-UiO-66 pada penambahan Zn tetap (a) Zn-UiO-66 (b) AlM(10)-Zn-UiO-66 (c) AlM(20)-Zn-UiO-66 (d) AlM(45)-Zn-UiO-66 (e) AlM(90)-Zn-UiO-66

Pada Tabel 4.1 selisih massa antara AlM(10)-Zn-UiO-66, AlM(20)-Zn-UiO-66, AlM(45)-Zn-UiO-66 dan AlM(90)-Zn-UiO-66 dengan massa Zn-UiO-66, selisih massa tersebut lebih kecil dibandingkan dengan massa Al-MCM-41 yang ditambahkan pada awal sintesis.

Tabel 4.1 Perbandingan massa UiO-66, Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 hasil sintesis

Notasi	Al-MCM-41 (g)	Massa (g)	Selisih
UiO-66	-	0,5894	-
Zn-UiO-66	-	0,5650	-
AIM(10)-Zn-UiO-66	0,06	0,6490	0,08
AIM(20)-Zn-UiO-66	0,12	0,6783	0,11
AIM(45)-Zn-UiO-66	0,25	0,7564	0,19
AIM(90)-Zn-UiO-66	0,50	0,9663	0,40

4.2 Karakterisasi Hasil Sintesis

Hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), Spektrofotometer FTIR, *Scanning Electron Microscope* (SEM), Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen dan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA). Keseluruhan data hasil karakterisasi padatan dibandingkan dengan data UiO-66. Selanjutnya material yang telah disintesis diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi esterifikasi asam oleat.

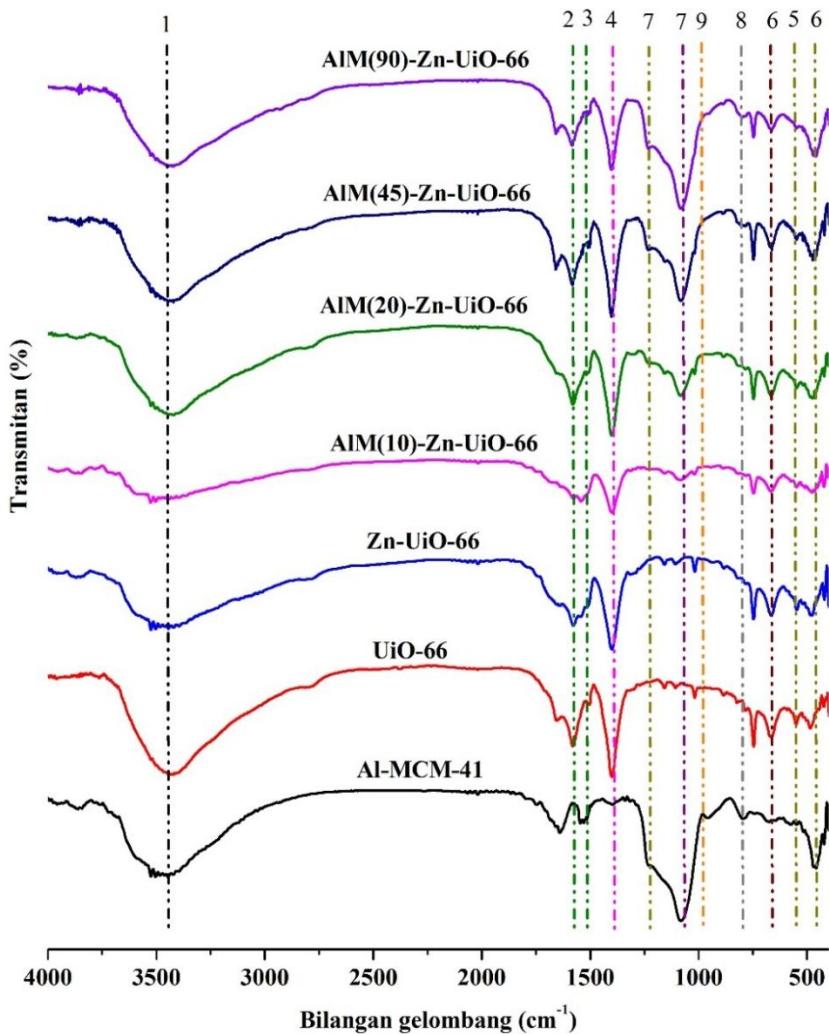
4.2.1 Hasil Karakterisasi dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisis spektrofotometer FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam material hasil sintesis. Spektrum FTIR suatu material ditampilkan dalam bentuk kurva bilangan gelombang (cm^{-1}) terhadap transmittan (%).

Spektra FTIR material UiO-66, Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 menunjukkan pita serapan spesifik dari UiO-66 seperti pada Gambar 4.3. Spektra UiO-66 dan Zn-UiO-66 hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada

bilangan gelombang sekitar 1400 cm^{-1} yang merupakan daerah vibrasi ulur C-O dari C-OH asam karboksilat. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar $1577\text{-}1581\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan daerah vibrasi C=C aromatis pada organik *linker*. Pada pita serapan sekitar $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan daerah vibrasi C=O dari karboksilat. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah serapan vibrasi ulur O-H dari karboksilat pada H₂BDC karena pengaruh dari benzena. Jika pita serapan O-H muncul bersamaan dengan pita serapan C=O disekitar $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$, maka dapat dipastikan senyawa ini menunjukkan asam karboksilat (Pavia dkk., 2001). Selain itu, muncul pita serapan yang tajam pada bilangan gelombang sekitar $663\text{-}673\text{ cm}^{-1}$, yaitu merupakan vibrasi dari Zr-O. Hal ini menandakan bahwa telah terbentuk ikatan antara Zr dengan O yang dipengaruhi oleh ikatan C-H dan O-H ((Zhu dkk., 2014) dan (Valenzano et al, 2011)). Puncak serapan tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Abid dkk. (2012).

Pada Tabel 4.2 diketahui bahwa spektra FTIR dari AlM-Zn-UiO-66 hasil sintesis memiliki pola yang hampir sama dengan spektra Zn-UiO-66 dan UiO-66. Namun terdapat pergeseran puncak serapan pada bilangan gelombang yang diperoleh. Pergeseran bilangan gelombang dimungkinkan karena adanya pengaruh penambahan Al-MCM-41.



Gambar 4.3 Spektra FTIR padatan hasil sintesis Zn-UiO-66 dengan variasi penambahan Al-MCM-41

Tabel 4.2 Bilangan gelombang UiO-66 referensi dan hasil sintesis

No	Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)							
		Al-MCM-41	UiO-66	Zn-UiO-66	AlM(10)-Zn-UiO-66	AlM(20)-Zn-UiO-66	AlM(45)-Zn-UiO-66	AlM(90)-Zn-UiO-66	Al-MCM-41 (Carmo, 2009)
1.	Vibrasi O-H	-	3433,41	3429,55	3502,85	3433,41	3431,48	3446,91	-
2.	Vibrasi C=O	-	1649,19	1641,48	1633,76	1637,632	1658,84	1656,91	-
3.	Vibrasi C=C aromatis	-	1581,68	1577,82	1573,97	1581,68	1581,68	1581,68	-
4.	Vibrasi ulur C-O	-	1400,37	1400,37	1400,37	1400,37	1402,3	1402,3	-
5.	Vibrasi Zr-O	-	663,53	665,46	665,46	663,53	663,53	663,53	-
6.	Vibrasi ulur simetris Si-O-Si	468,72 742,62	-	-	476,63 746,48	472,58 746,48	472,58 746,48	470,65 746,48	450-803
7.	Vibrasi ulur asimetris Si-O-Si	1082,1 1224,8	-	-	1084,03 1234,48	1082,1 1228,7	1082,1 1230,63	1080,17 1230,63	1088-1230
8.	Vibrasi ulur simetris Si-O-Al	796,63	-	-	783,13	783,13	785,05	798,56	685-790
9.	Vibrasi ulur simetris Si-O-H	958,65	-	-	943,22	939,36	-	956,72	960-968

Perbedaan signifikan hasil FTIR dapat diamati pada pita serapan di daerah 453-476, 796-802, 1080-1084 dan 1224-1234 yang menunjukkan puncak karakteristik MCM-41. Hal ini sesuai dengan hasil yang dilaporkan oleh Carmo dkk. (2009), Al-MCM-41 mempunyai pita serapan karakteristik pada daerah sekitar 685-790 dan 1217-1223 cm^{-1} . Puncak serapan tersebut menunjukkan adanya vibrasi ulur T-O-T (T = Si/Al), yang merupakan indikasi bahwa Al masuk dalam struktur MCM-41. Pada bilangan gelombang sekitar 453-467 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk Si-O-Si dari kerangka SiO_4 . Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 796-802 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur simetri Si-O-Si (Chen dkk., 2016). Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 960-968 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetri Si-OH. Sedangkan pita serapan pada daerah 783-796 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Al.

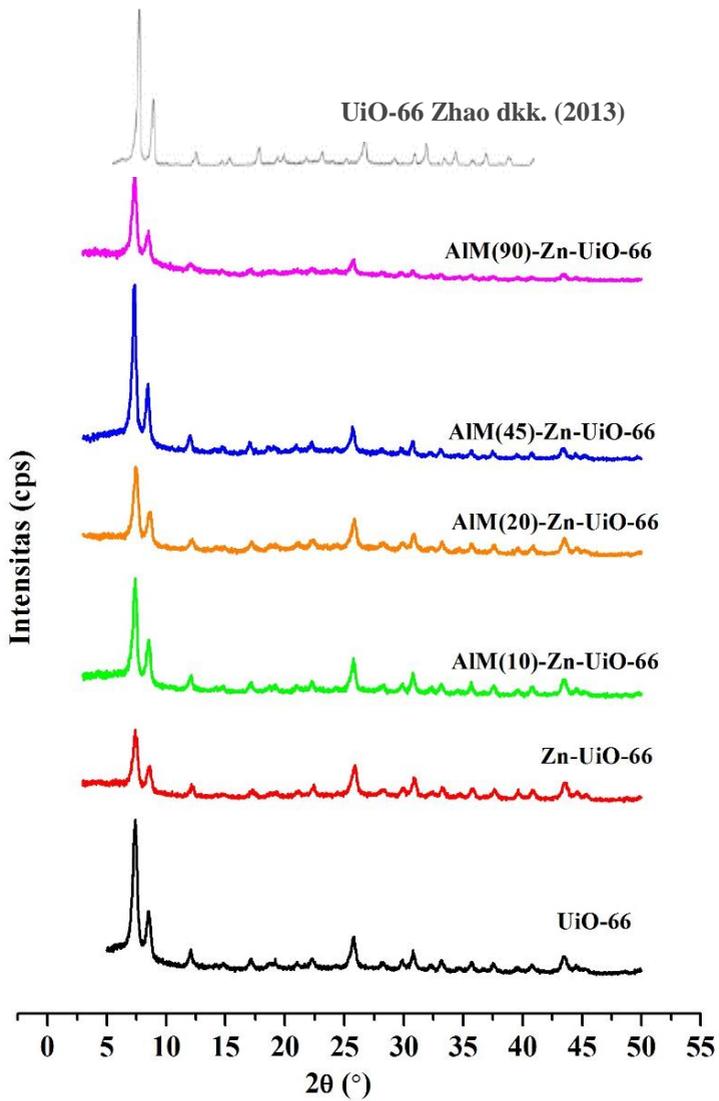
Secara umum, hasil spektra FTIR menunjukkan kesesuaian gugus fungsi material UiO-66, Zn-UiO-66 dan AIM-ZnUiO-66 hasil sintesis, yang mengindikasikan bahwa struktur padatan seperti UiO-66 kemungkinan telah terbentuk pada semua material hasil sintesis. Selain itu, dapat diamati bahwa pita serapan karakteristik dari Al-MCM-41 tampak semakin tinggi pada AIM-Zn-UiO-66 seiring dengan bertambahnya Al-MCM-41 yang ditambahkan. Hasil ini mengindikasikan bahwa struktur Al-MCM-41 kemungkinan tidak mengalami perubahan dan keberadaan Al-MCM-41 dalam AIM-Zn-UiO-66 hasil sintesis terintegrasi dengan Zn-UiO-66 (Tari dkk., 2016).

4.2.2 Hasil Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD)

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas padatan hasil sintesis. Pola difraksi diperoleh dari sumber sinar radiasi sinar Cu K α dengan panjang gelombang 1,54056 Å pada sudut 2θ sebesar 3-50°. Difraktogram padatan hasil sintesis serta difraktogram UiO-66 hasil penelitian Zhao dkk. (2013) dan UiO-66 hasil simulasi sebagai standar ditunjukkan pada Gambar 4.4.

Seperti terlihat pada Gambar 4.4, difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak karakteristik padatan UiO-66 sesuai dengan difraktogram UiO-66 standar (Gambar 4.4). Puncak karakteristik UiO-66 muncul pada 2θ sekitar 7.3° dengan intensitas tertinggi kemudian diikuti dengan 8,5° dengan intensitas yang lebih rendah. Semua difraktogram padatan hasil sintesis memiliki pola difraktogram yang seragam dengan puncak karakteristik pada sudut 2θ yang sama seperti ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Pada difraktogram Zn-UiO-66 terlihat adanya pergeseran nilai 2θ pada 7.3 dan 8.5° yang dapat diasumsikan karena sebagian ion Zr⁴⁺ digantikan oleh ion Zn²⁺ (Iflakhah, 2015). Dari hasil XRD dapat disimpulkan bahwa penambahan Zn²⁺ mempengaruhi struktur UiO-66, berdasarkan pergeseran nilai 2θ dan penurunan intensitas. Berdasarkan hasil difraktogram, dapat ditarik kesimpulan sementara bahwa Zn-UiO-66 telah terbentuk pada semua padatan hasil sintesis.



Gambar 4.4 Difraktogram padatan hasil sintesis

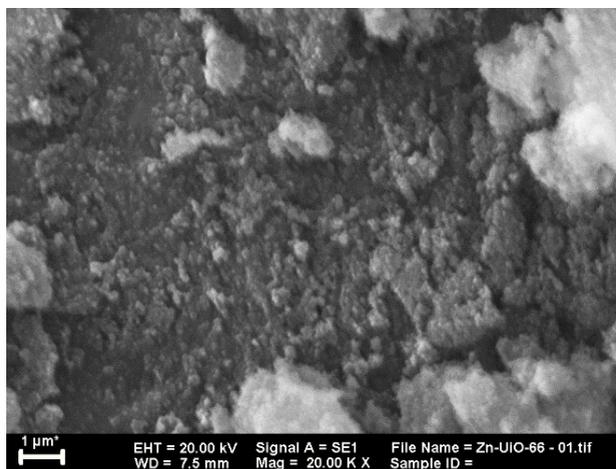
Tabel 4.3 Pola difraktogram padatan hasil sintesis

Material	2 θ	
	Puncak 1	Puncak 2
UiO-66	7,3813	8,5177
Zn-UiO-66	7,3867	8,6233
AlM(10)-Zn-UiO-66	7,3867	8,5397
AlM(20)-Zn-UiO-66	7,4368	8,6400
AlM(45)-Zn-UiO-66	7,3365	8,562
AlM(90)-Zn-UiO-66	7,3365	8,5063

Selain itu penambahan Al-MCM-41 saat sintesis Zn-UiO-66, tidak mempengaruhi struktur Zn-UiO-66. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kondo dkk. (2012), bahwa penambahan silika mesopori SBA-15 pada sintesis Cu-BTC tidak menghasilkan puncak baru pada difraktogram hasil sintesis Cu-BTC/SBA15.

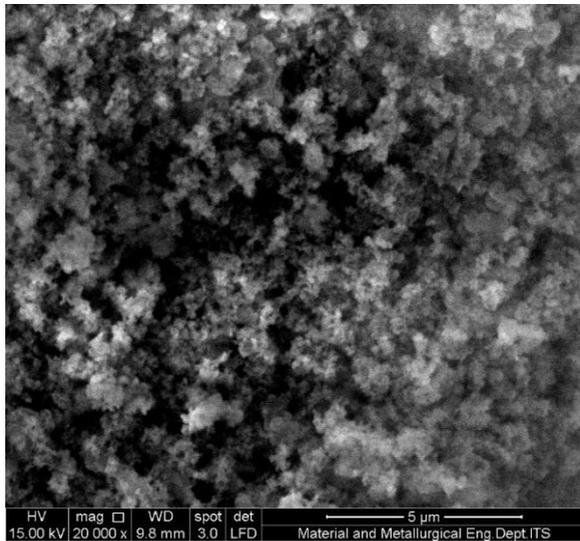
4.2.3 Hasil Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)

Karakterisasi menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan padatan Zn-UiO-66 dan AlM-Zn-UiO-66 hasil sintesis serta mengetahui unsur penyusun material hasil sintesis. Penambahan Al-MCM-41 pada Zn-UiO-66 dibandingkan dengan foto SEM antara Zn-UiO-66 dengan AlM-Zn-UiO-66. Pada penelitian ini, karakterisasi SEM dilakukan pada padatan Zn-UiO-66, AlM(45)-Zn-UiO-66 dan AlM(90)-Zn-UiO-66. Morfologi permukaan kristal Zn-UiO-66 dapat dilihat pada Gambar 4.5.

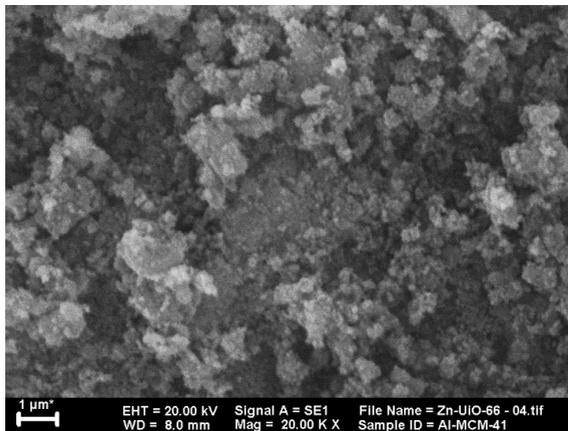


Gambar 4.5 Hasil SEM Zn-UiO-66

Gambar 4.5 menunjukkan morfologi permukaan Zn-UiO-66 berupa bulatan kecil yang bergerombol serupa dengan padatan UiO-66 yang dilaporkan oleh Yang dkk. (2014). Morfologi permukaan yang sama dengan Zn-UiO-66 juga teramati untuk morfologi permukaan padatan AIM(45)-Zn-UiO-66 dan AIM(90)-Zn-UiO-66 (Gambar 4.6 dan Gambar 4.7). Akan tetapi pada AIM(45)-Zn-UiO-66 terlihat semakin banyak bulatan kecil yang seragam dan bergerombol yang kemungkinan terjadi karena bertambahnya nukleasi. Pada penambahan Al-MCM-41 yang semakin banyak, terlihat adanya perubahan morfologi permukaan padatan AIM(90)-Zn-UiO-66 yang mengindikasikan bahwa penambahan Al-MCM-41 berlebih mengurangi pembentukan bulatan kecil yang bergerombol karena terdapat perubahan pada laju nukleasi (Tari dkk., 2016).



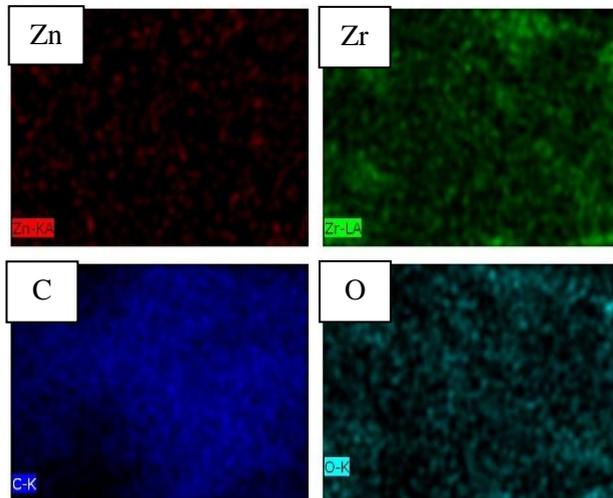
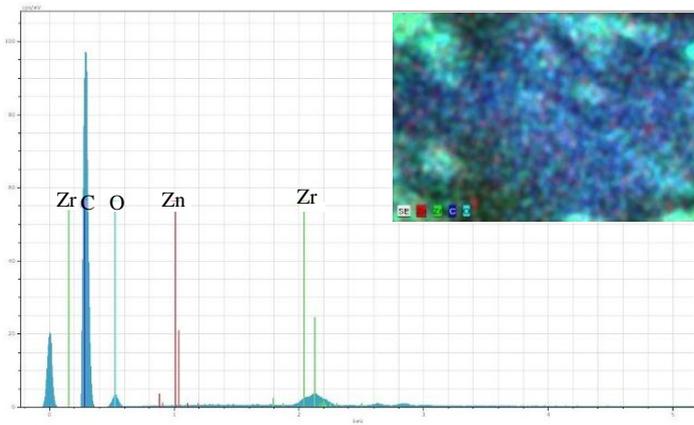
Gambar 4.6 Hasil SEM AlM(45)-Zn-UiO-66



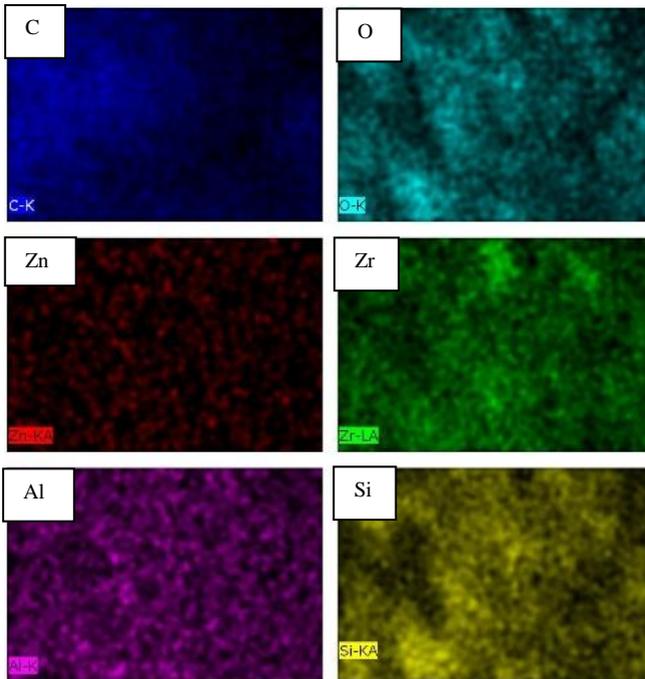
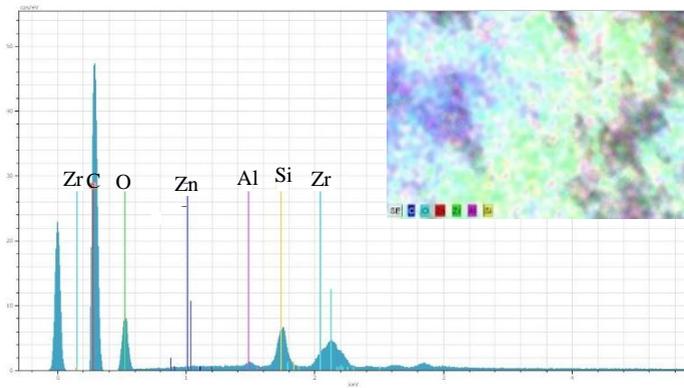
Gambar 4.7 Hasil SEM AlM(90)-Zn-UiO-66

Unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis dapat diketahui dari hasil EDX yang dinyatakan dalam satuan

persen berat (% berat). Peta sebaran EDX Zn-UiO-66 dan AIM(90)-Zn-UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.8. dan Gambar 4.9.



Gambar 4.8 Peta sebaran atom hasil EDX Zn-UiO-66



Gambar 4.9 Peta sebaran atom hasil SEM-EDX AIM(90)-Zn-UiO-66

Hasil spektrum EDX menunjukkan bahwa sampel Zn-UiO-66 dan AIM(90)-Zn-UiO-66 terdiri atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursor yaitu zirkonium (Zr), karbon (C), oksigen (O), aluminium (Al), silika (Si) dan zinc (Zn).

Berdasarkan peta sebaran EDX Zn-UiO-66 (Gambar 4.8), dapat dilihat bahwa ion Zn^{2+} tersebar dalam *framework* Zn-UiO-66. Komposisi sebaran atom pada EDX didominasi oleh atom karbon (C), oksigen (O) dari *organic linker*, kemudian diikuti atom zirkonium (Zr) dan seng (Zn).

Terdapatnya Al-MCM-41 dalam AIM(90)-Zn-UiO-66 dapat dibuktikan dengan adanya unsur Al dan Si. Penambahan ion logam Zn juga dibuktikan dengan adanya unsur Zn dalam Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66.

Pengaruh doping ion logam Zn^{2+} dan pengaruh impregnasi Al-MCM-41 dapat diketahui berdasarkan hasil unsur penyusun padatan. Apabila terdapat keberadaan Zn^{2+} dan dalam satuan % berat dan terdapat keberadaan unsur Si dan Al penyusun Al-MCM-41 maka dapat dipastikan bahwa Zn^{2+} telah terdoping dalam kerangka UiO-66 dan Al-MCM-41 telah terimpregnasi dalam kerangka Zn-UiO-66 membentuk AIM-Zn-UiO-66. Peta sebaran EDX yang ditunjukkan pada Gambar 4.8 sangat jauh berbeda dengan sebaran EDX AIM-Zn-UiO-66 (Gambar 4.9). Komposisi sebaran atom didominasi oleh karbon (C), oksigen (O), kemudian diikuti atom zirkonium (Zr), seng (Zn), aluminium (Al) dan silika (Si). Hasil analisis EDX untuk Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 ditabulasikan dalam Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Komposisi berat Zn-UiO-66 dan AlM-Zn-UiO-66

Sampel	Komposisi Berat (%)					
	C	O	Zr	Zn	Al	Si
Zn-UiO-66	70,57	22,12	5,30	2,01	-	-
AlM(90)-Zn UiO-66	47,08	40,13	7,34	2,81	0,25	2,39

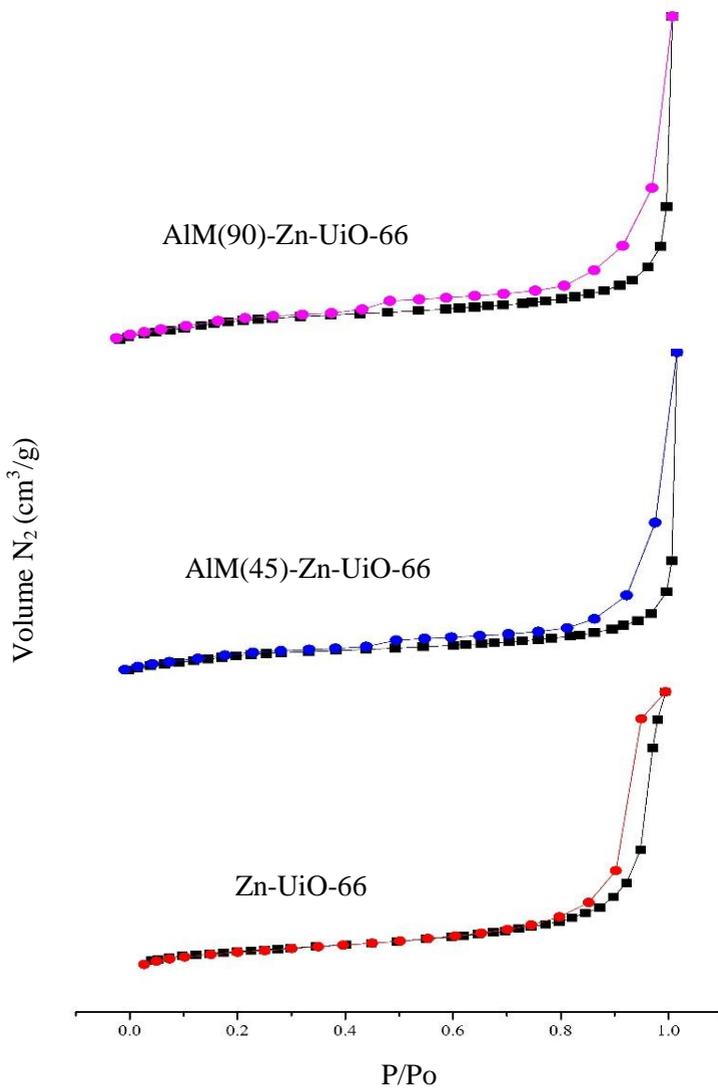
Dari Tabel 4.4 diketahui kandungan Si dan Al dalam jumlah sedikit pada AlM(90)-Zn-UiO-66. Hal ini menunjukkan bahwa material Zn-UiO-66 telah berhasil disintesis dalam campuran Al-MCM-41. Selain itu terjadi kenaikan Zr sebesar 2,04% pada AlM(90)-Zn-UiO-66, yang menunjukkan bahwa adanya penambahan Al-MCM-41 tidak mengganggu pembentukan Zn-UiO-66 pada saat sintesis. Persentase Zr yang lebih banyak dibandingkan dengan Al dimungkinkan bahwa Al^{3+} tidak masuk dalam kerangka Zn-UiO-66 sebagai pengganti logam Zr^{4+} . Pada material AlM(90)-Zn-UiO-66 terjadi kenaikan persentase unsur C dan O. Hal ini mengkonfirmasi bahwa ikatan yang terbentuk dari unsur C dan O pada ligan H_2BDC dengan logam Zr semakin banyak. Hal ini juga diperkuat dengan adanya kenaikan unsur Zr pada AlM-Zn-UiO-66(90%).

4.2.4 Hasil Karakterisasi dengan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-Desorpsi nitrogen merupakan analisis yang bertujuan untuk mengetahui luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Luas permukaan spesifik ditentukan berdasarkan teori Brauner, Emmet dan Teller (BET), sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan

dengan metode BJH dan HK (Storck dkk., 1998). Analisis dilakukan pada suhu $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan suhu degassing $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam. Hasil yang diperoleh berupa kurva isoterm yang merupakan hasil plot dari volume N_2 yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada pori material dalam keadaan STP terhadap tekanan relatif gas pada suhu konstan (P/P_0). Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi nitrogen kristal Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.10.

Kurva isotermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 menunjukkan terjadinya adsorpsi sejumlah nitrogen pada lapisan monolayer pori-pori Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 pada posisi tekanan relatif kurang dari 0,2. Peningkatan tajam adsorpsi terhadap N_2 tekanan $P/P_0 = 0,04$ terjadi karena pengisian secara cepat gas N_2 ke dalam mikropori (Lee dkk., 2010). Ketika tekanan $P/P_0 = 0,5$ adsorpsi N_2 yang teradsorpsi tidak mengalami kenaikan yang signifikan. Selanjutnya terjadi peningkatan adsorpsi yang signifikan terhadap jumlah gas N_2 pada P/P_0 sekitar 0,8-1 sehingga kurva adsorpsi yang dihasilkan mengalami kenaikan cukup tajam. Hal ini menunjukkan adanya aktivitas penyerapan sejumlah nitrogen pada dinding pori-pori padatan Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 yang menyebabkan molekul gas memenuhi seluruh pori (Sing dkk., 1985). Ketika tekanan relatif diturunkan maka terjadi desorpsi gas nitrogen. Saat proses desorpsi terjadi, jumlah N_2 yang terdesorp lebih kecil dari jumlah N_2 yang teradsorp pada tekanan relatif $0,5 < P/P_0 < 1$. Saat tekanan diturunkan kembali hingga mendekati $P/P_0 = 0$, jumlah gas N_2 yang terdesorp sama banyaknya dengan jumlah gas yang teradsorp.



Gambar 4.10 Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi N_2 padatan hasil sintesis

Padatan hasil sintesis pada penelitian ini menunjukkan pola adsorpsi-desorpsi tipe I menurut standar IUPAC karena dengan peningkatan tajam adsorpsi N_2 pada tekanan $P/P_0 = 0,4-0,5$ terjadi pengisian secara cepat gas N_2 ke dalam mikropori (Lee dkk., 2010). Adanya *loop* histerisis pada padatan hasil sintesis merupakan indikasi bahwa material tersebut juga memiliki pori berukuran meso (Musa dkk., 2011). Akan tetapi terdapat perbedaan kurva pada kurva isoterm yang ditampilkan pada Gambar 4.10 *loop* histerisis penambahan Al-MCM-41 lebih lebar dibandingkan dengan *loop* histerisis sampel Zn-UiO-66. *Loop* histerisis penambahan Al-MCM-41 terjadi pada tekanan relatif yang lebih tinggi pada P/P_0 0,4-1 sedangkan *loop* histerisis Zn-UiO-66 terjadi pada tekanan relatif 0,8. Hal ini menunjukkan bahwa sampel AlM-Zn-UiO-66 memiliki struktur mesopori lebih banyak dibandingkan sampel Zn-UiO-66. Hal ini dapat dikarenakan pengaruh adanya penambahan Al-MCM-41 dalam Zn-UiO-66. Perbandingan pola isotermal adsorpsi nitrogen antara padatan Zn-UiO-66 dan AlM-Zn-UiO-66 pada $P/P_0 = 0$, gas yang teradsorpsi sangat banyak, sehingga kurva adsorpsi naik dengan tajam. Sumbu Y menunjukkan volume gas yang teradsorpsi oleh AlM-Zn-UiO-66 lebih banyak daripada Zn-UiO-66.

Berdasarkan penjelasan tersebut, dapat dikatakan bahwa padatan Zn-UiO-66 dan AlM-Zn-UiO-66 memiliki pori berukuran mikro yang dominan dan sedikit pori berukuran meso (Sing dkk., 1985). Luas permukaan spesifik (S_{BET}), volume pori dan diameter pori dari material Zn-UiO-66 dan AlM-Zn-UiO-66 hasil sintesis dan referensi dapat dilihat pada Tabel 4.5.

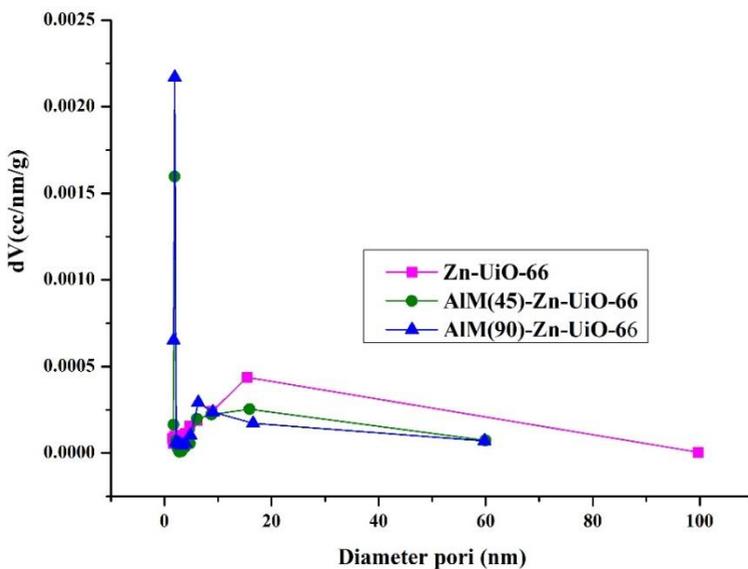
Tabel 4.5 Luas permukaan padatan Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66

Sampel	S _{BET} (m ² /g)	Smeso (m ² /g)	Smikro (m ² /g)	Vpori (cm ³ /g)	Dpori (nm)
UiO-66 (Zhou, 2017)	980	-	861	0,59	100- 200
Al-MCM-41	700- 850	-	-	0,67- 0,89	-
Zn-UiO-66	289,8	154,6	134,4	0,7348	10,16
AIM(45)- Zn-UiO-66	440,8	290,4	150,5	1,166	10,58
AIM(90)- Zn-UiO-66	394,8	328,7	66,2	1,077	10,9

Pada Tabel 4.5, luas permukaan BET Zn-UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 lebih kecil dibandingkan luas permukaan UiO-66 hasil penelitian Zhou dkk. (2017) dan Abid dkk. (2012). Hal ini dimungkinkan karena suhu reaksi saat solvotermal lebih rendah sehingga mempengaruhi pembentukan kerangka. Pengurangan luas permukaan BET sesuai dengan beberapa penelitian sebelumnya. Wu dkk. (2013) menunjukkan bahwa penambahan SBA-15 pada UiO-66 menurunkan luas permukaan material lebih dari 50%. Sedangkan Yan dkk. (2014) menjelaskan bahwa penambahan silika komposit pada HKUST menutup luas permukaan BET dari 1820 menjadi ± 500 m²/g. Penurunan diameter pori dimungkinkan karena partikel UiO-66 mengisi pori berukuran meso pada Al-MCM-41 (Wu dkk., 2013). Akan tetapi jika diperhatikan lebih lanjut, diameter pori Zn-UiO-

66 (10,16) lebih kecil dibandingkan dengan penambahan Al-MCM-41 (10,9), hal ini kemungkinan terjadi karena Al-MCM-41 memiliki struktur mesopori lebih banyak.

Analisis distribusi ukuran pori dapat dilihat pada Gambar 4.11. Sebaran diameter mesopori didapatkan dari metode Barret, Joiner dan Halenda (BJH). Ukuran Pori berdasarkan IUPAC dibagi menjadi 3 yaitu mikropori memiliki ukuran pori kurang dari 2 nm, sedangkan mesopori memiliki ukuran 2-50 nm, makropori memiliki ukuran lebih dari 50 nm.



Gambar 4.11 Distribusi Ukuran Pori

Hasil analisis menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis memiliki distribusi mikropori lebih besar dibandingkan mesoporinya. Berdasarkan metode BJH diketahui bahwa sebaran terbesar padatan Zn-UiO-66 dengan variasi Al-MCM-41 adalah penambahan sebesar 90%. Pengaruh Al-MCM-41 terhadap distribusi diameter pori terlihat bahwa distribusi pori bergeser ke arah yang lebih kecil. Dapat diamati pada sebaran diameter pori AlM(45)-Zn-UiO-66, pada diameter 10,58 volume pori meningkat sebaliknya pada AlM(90)-Zn-UiO-66 diameter 10,9 volume pori menurun.

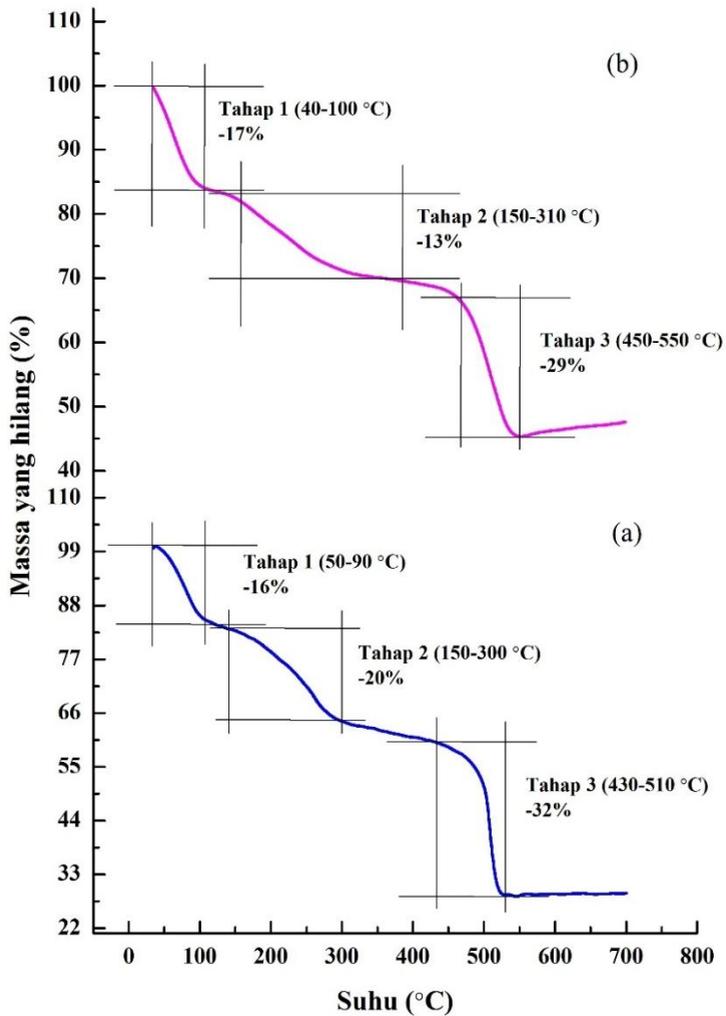
4.2.5 Hasil Karakterisasi dengan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA)

Karakterisasi menggunakan TGA bertujuan untuk mengetahui stabilitas termal material dan jenis dekomposisi material pada suhu tertentu. Hasil analisis dengan TGA ditampilkan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu ($^{\circ}\text{C}$). Kurva hasil analisis termal dari padatan Zn-UiO-66 dan AlM(45)-Zn-UiO-66 yang disintesis pada suhu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam ditunjukkan pada Gambar 4.12.

Berdasarkan Gambar 4.12, kurva semua sampel menunjukkan 3 tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu selama proses pemanasan berlangsung. Mulanya penurunan berat cuplikan pada suhu $50\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ merupakan penurunan berat cuplikan akibat penguapan pelarut kloroform yang masih terperangkap pada *framework*. Dilanjutkan dengan tahap penurunan kedua pada suhu $150\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, merupakan tahap dekomposisi dari

DMF yang terperangkap dalam kerangka padatan Zn-UiO-66 yang tidak larut dalam kloroform saat proses pencucian padatan. Rentang suhu tersebut merupakan suhu titik didih kloroform (61,2 °C) dan DMF (153-155 °C) (Orefuwa dkk., 2012). Penurunan tahap ketiga terjadi pada rentang suhu 430-510 °C akibat dekomposisi BDC yang merupakan *linker* dari *framework* Zn-UiO-66 dan AlM(45)-Zn-UiO-66. Dekomposisi *linker* merupakan indikasi kerusakan *framework* Zn-UiO-66 yang menyebabkan Zn-UiO-66 berubah dalam bentuk oksida logam, yaitu ZrO₂ (Abid dkk., (2012) dan Kandiah dkk., (2010)). *Framework* Zn-UiO-66 tidak stabil pada suhu diatas 510 °C, maka dapat dikatakan suhu tersebut merupakan batas kestabilan Zn-UiO-66 dalam mempertahankan kerangkanya. Kurva hasil analisis termal AlM(45)-Zn-UiO-66 tidak berbeda dengan Zn-UiO-66. Kurva hasil analisis menunjukkan 3 tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu selama proses pemanasan berlangsung. Akan tetapi jika diperhatikan lebih lanjut, terdapat perbedaan penurunan massa dan rentang suhu seperti ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Pada penelitian ini, padatan Zn-UiO-66 dan AlM(45)-Zn-UiO-66 hasil sintesis memiliki kestabilan termal yang mirip dengan UiO-66 yang telah disintesis sebelumnya ((Cavka dkk., (2008) dan Abid dkk., (2012)). Pada Tabel 4.6 diketahui bahwa AlM(45)-Zn-UiO-66 memiliki stabilitas termal lebih tinggi dibandingkan dengan Zn-UiO-66. Stabilitas termal yang tinggi menunjukkan bahwa semakin kuat logam dalam mengikat ligan.



Gambar 4.12 Kurva hasil analisis termal dari padatan
 (a) Zn-UiO-66 (b) AlM(45)-Zn-UiO-66

Tabel 4.6 Rentang suhu dekomposisi dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel

Hasil		Sampel	
		Zn-UiO-66	AlM(45)-Zn-UiO-66
Tahap I	Pengurangan massa	16%	17%
	Suhu	50-90 °C	40-100 °C
Tahap II	Pengurangan Massa	20%	13%
	Suhu	150-300 °C	150-310 °C
Tahap III	Pengurangan Massa	32%	29%
	Suhu	430-510 °C	450-550°C
Stabiitas Termal		510 °C	550 °C

4.3 Uji Aktivitas Katalis

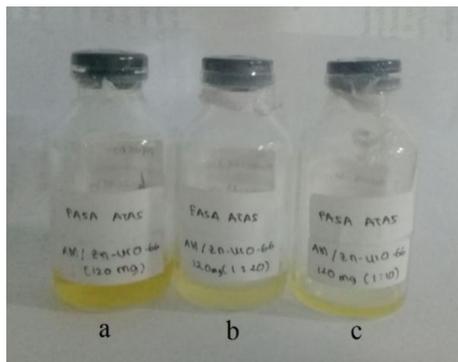
Material hasil sintesis diuji aktivitas katalitiknya untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Rasio massa katalis yang digunakan sebesar 0,1 gram (5% dari massa asam oleat yang digunakan), sedangkan rasio massa asam oleat : metanol sebesar 1:30. Reaktan direfluks selama 2 jam pada suhu 65 °C. Hasil analisis diuji kadar FFA dengan titrasi asam-basa.

4.3.1 Hasil Esterifikasi Asam Oleat

Padatan Zn-UiO-66 dengan variasi Al-MCM-41 yang telah disintesis diaplikasikan sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan

metanol yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion Zn^{2+} dan pendukung Al-MCM-41 terhadap kinerja katalis hasil sintesis dalam mengkonversi FFA menjadi metil oleat.

Pada penelitian ini dilakukan esterifikasi asam oleat dengan perbandingan rasio asam oleat : metanol sebesar 1:10; 1:20 dan 1:30. Reaktan direfluks selama 2 jam pada suhu sistem $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Waktu 2 jam dipilih karena merupakan waktu optimal untuk reaksi esterifikasi. Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dapat dilihat pada Gambar 4.13. Selanjutnya dilakukan titrasi terhadap fasa atas dan dihitung kadar FFA.



Gambar 4.13 Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat variasi rasio asam oleat : metanol (a) 1:30, (b) 1:20 (c) 1:10

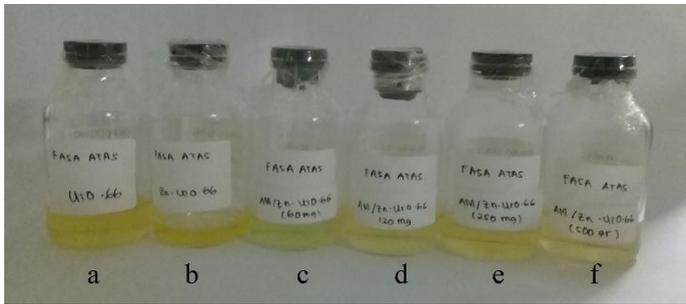
Konversi *free fatty acid* (FFA) asam oleat merupakan salah satu uji aktivitas katalis untuk mengetahui kadar *free fatty acid* yang terkonversi menjadi metil oleat atau asam lemak bebas yang terdapat di dalam asam oleat.

Tabel 4.7 Konversi FFA variasi rasio asam oleat : metanol

Konversi FFA (%)			
Sampel	FFA Awal	FFA Akhir	% Konversi
1:30	98,87	27,11	72,58
1:20	98,87	48,68	50,76
1:10	98,87	72,90	26,27

Pada Tabel 4.7 didapatkan nilai persen konversi variasi rasio terbesar adalah perbandingan asam oleat : metanol = 1:30. Selanjutnya reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan pada rasio katalis : asam oleat : metanol sebesar 0,05 : 1 : 30. Reaktan direfluks selama 2 jam pada suhu sistem 65 °C disertai dengan pengadukan. Suhu 65 °C dipilih karena dekomposisi hidrogen berlangsung lebih cepat pada suhu tinggi sedangkan reaksi pada suhu rendah akan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk menyelesaikan reaksi (Bashiri dkk., 2016). Pada penelitian ini digunakan penangas minyak supaya panas yang terjadi merata dan diharapkan dapat meningkatkan hasil ester yang diperoleh. Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dapat dilihat pada Gambar 4.14. Hasil reaksi dipisahkan dari katalis dengan cara dekantasi karena katalis yang digunakan merupakan katalis heterogen sehingga mudah dipisahkan.

Massa hasil reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Tabel 4.8. Massa hasil reaksi esterifikasi dengan katalis AIM-Zn-UiO-66 lebih besar dibandingkan hasil reaksi dengan katalis UiO-66 dan Zn-UiO-66. Massa hasil reaksi dengan katalis AIM(90)-Zn-UiO-66 merupakan hasil terbesar yaitu 5,8871 g.



Gambar 4.14 Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat
 (a) UiO-66 (b) Zn-UiO-66 (c)
 AlM(10)-Zn-UiO-66 (d) AlM(20)-Zn-
 UiO-66 (e) AlM(45)-Zn-UiO-66 (f)
 AlM(90)-Zn-UiO-66

Tabel 4.8 Massa hasil reaksi esterifikasi

Katalis	Massa Hasil Reaksi (g)
Tanpa Katalis	3,4204
UiO-66	5,8322
Zn-UiO-66	2,3892
AlM(10)-Zn-UiO-66	3,7959
AlM(20)-Zn-UiO-66	4,9073
AlM(45)-Zn-UiO-66	4,4067
AlM(90)-Zn-UiO-66	5,8871

Kadar FFA dianalisis untuk perhitungan konversi dari FFA hasil esterifikasi, kadar FFA awal dihitung melalui titrasi dengan NaOH 0,098 M sehingga didapatkan kadar FFA awal sebesar 98,87%. Kemudian hasil reaksi esterifikasi dititrasi untuk menghitung kadar FFA akhir dan

konversi FFA, dimana hasil konversi FFA ditunjukkan pada Tabel 4.9.

Tabel 4.9 Hasil konversi FFA reaksi esterifikasi asam oleat

Konversi FFA (%)			
Sampel	FFA Awal	FFA Akhir	% Konversi
Tanpa Katalis	98,87	62,00	37,29
UiO-66	98,87	33,20	66,42
Zn-UiO-66	98,87	60,32	38,99
AlM(10)-Zn-UiO-66	98,87	44,27	55,22
AlM(20)-Zn-UiO-66	98,87	34,87	64,73
AlM(45)-Zn-UiO-66	98,87	38,73	60,83
AlM(90)-Zn-UiO-66	98,87	28,74	70,93

Hasil esterifikasi asam oleat tanpa katalis diperoleh konversi FFA sebesar 37,29%. Penambahan katalis Zn-UiO-66 konversi FFA yang diperoleh menjadi 38,99%. Konversi FFA semakin meningkat ketika digunakan katalis AlM-Zn-UiO-66, penambahan Al-MCM-41 (90%) menghasilkan konversi FFA yang diperoleh meningkat menjadi 71%. Semakin besar penambahan Al-MCM-41 semakin besar pula konversi FFA. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Carmo dkk., (2009) yang menghasilkan konversi FFA meningkat dengan katalis berpendukung Al-MCM-41 dibandingkan dengan konversi FFA tanpa katalis dan tanpa pendukung.

4.3.2 Uji Kromatografi Gas

Analisis dengan GC bertujuan mengetahui pengaruh penambahan Al-MCM-41 terhadap *yield* biodiesel yang

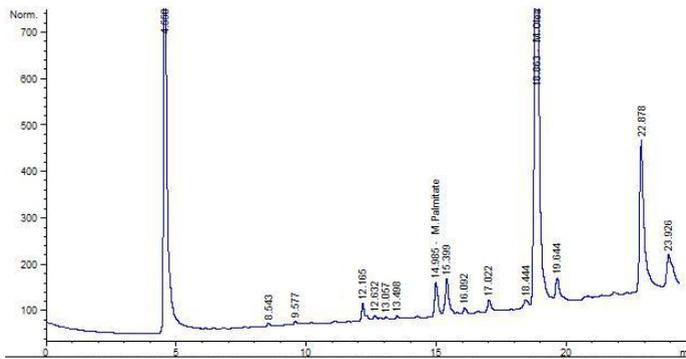
terbentuk. Kromatogram hasil reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.15 – 4.18. Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh bahwa penambahan pendukung Al-MCM-41 dapat meningkatkan *yield* biodiesel yang terbentuk. Metil oleat muncul sebagai puncak dengan waktu retensi pada sekitar 18 menit. Jumlah metil oleat yang terkandung pada hasil reaksi ditunjukkan pada Tabel 4.10.

Tabel 4.10 Kadar metil oleat hasil reaksi dengan katalis

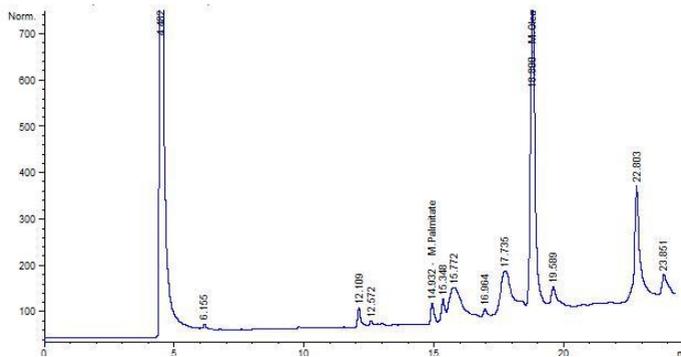
Katalis	Waktu Retensi	Konsentrasi metil oleat (mmol)	<i>Yield</i> (%)
0% katalis	18,86	2,434	34,37
UiO-66	18,80	4,457	62,95
AlM(45)-Zn-UiO-66	18,78	4,114	58,10
AlM(90)-Zn-UiO-66	18,85	4,832	68,24

Berdasarkan Tabel 4.10, terlihat bahwa hasil esterifikasi dengan katalis AlM(90)-Zn-UiO-66 mempunyai konsentrasi metil oleat lebih besar dibandingkan konsentrasi metil oleat hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66, AlM(45)-Zn-UiO-66 dan tanpa katalis. Berdasarkan konsentrasi metil oleat yang didapatkan maka dilakukan perhitungan % *yield* metil oleat (Lampiran B.5). Hasil esterifikasi asam oleat menunjukkan bahwa katalis AlM(90)-Zn-UiO-66 lebih aktif dibandingkan AlM(45)-Zn-UiO-66, UiO-66 dan

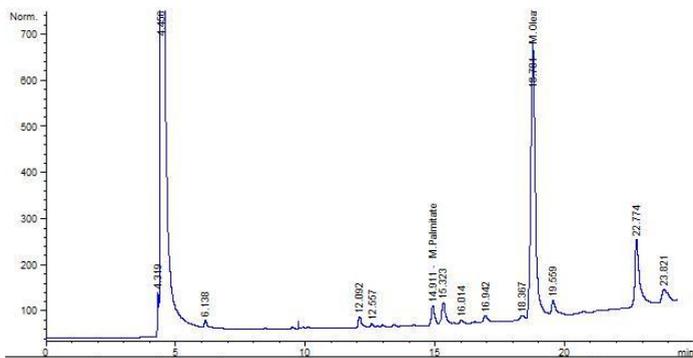
tanpa katalis. Hal ini dapat dikarenakan UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 merupakan katalis asam yang dapat membantu reaksi esterifikasi berlangsung lebih cepat. Sisi aktif katalis UiO-66 dan AIM-Zn-UiO-66 dapat mengaktifasi kedua reaktan (Cirujano dkk., 2015).



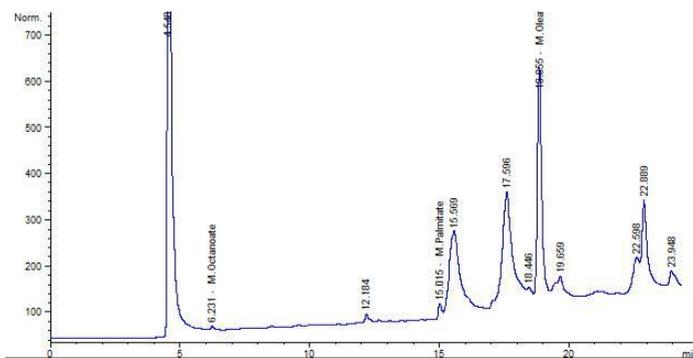
Gambar 4.15 Kromatogram hasil esterifikasi tanpa katalis



Gambar 4.16 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66



Gambar 4.17 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis AIM(45)-Zn-UiO-66



Gambar 4.18 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis AIM(90)-Zn-UiO-66

“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan pembahasan yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa sintesis Zn-UiO-66 dan Zn-UiO-66 dengan penambahan Al-MCM-41 pada variasi sebesar 10, 20, 45 dan 90%, terhadap Zn-UiO-66 telah berhasil dilakukan dengan metode solvotermal dalam pelarut DMF pada suhu 120 °C selama 24 jam. Spektra FTIR dan difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan bahwa Zn-UiO-66 telah terbentuk dan keberadaan Al-MCM-41 juga teramati pada semua Al-MCM-41-Zn-UiO-66 hasil sintesis. Penambahan Al-MCM-41 pada sintesis Zn-UiO-66, telah meningkatkan luas permukaan dan stabilitas termal dari padatan yang dihasilkan. Hasil pengujian aktivitas Al-MCM-41-Zn-UiO-66 hasil sintesis dengan penambahan 90% Al-MCM-41 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat menunjukkan konversi sebesar 71%, lebih tinggi dari penggunaan katalis Zn-UiO-66 (39%).

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan uji keasaman material hasil sintesis untuk mengetahui tingkat keasaman Lewis maupun Brønsted sehingga dapat dioptimalkan pada reaksi esterifikasi asam oleat. Perlu juga dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh penambahan Zn^{2+} dan pendukung Al-MCM-41 untuk aplikasi seperti penyimpan hidrogen atau adsorben ion logam berat dan zat warna.

“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M dan Khairurrijal. (2009). Review: Karakterisasi Nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 1: 1-9.
- Abid, H.R., Tian, H., Ang, H-M., Tade, M.O., Buckley, C.E., Wang, S. (2012). Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage. *Chemical Engineering Journal*, 187: 415-420.
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M.H., Bouzga, A., Stocker, M. (2006). Evaluation of Various Types of Al-MCM-41 Materials as Catalysts in Biomass Pyrolysis for The Roduction of Bio-Fuels and Chemicals. *Fuel*, 85: 2202-2212.
- Bashiri, H dan Pourbeiram, N. (2016). Biodiesel Production Through Transesterification of Soybean Oil: A kinetic Monte Carlo study. *Journal of Molecular Liquids*, 223: 10–15.
- Botas, J.A., Calleja, G., Sa'nchez M.S., Orcajo. M.G. (2011). Effect of Zn/Co Ratio in MOF-74 Type Materials Containing Exposed Metal Sites on Their Hydrogen Adsorption Behaviour and on Their Band Gap Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 834-844.
- Caratelli, C., Hajek, J., Fransisco, G.C., Waroquier, F.X., Xamena, L.I., Speybroeck, V.V. (2017). Nature of Active Sites on UiO-66 and Beneficial Influences of Water in The Catalysis of Fischer Esterification. *Journal of Catalysis*, 352: 401-414.

- Carmo Jr., A.C., de Souza, L.K.C., Costa, C.E.F., Longo, E., Zamian, J.R. dan Rocha Filho, G.N. (2009), Production of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid Over Mesoporousaluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, 88: 461–468.
- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic 66 Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42): 13850-13851.
- 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.
- Chermahini, A.N., Nazeri, M. (2017). Esterification of the Levulinic Acid with n-butyl and isobutyl Alcohols Aluminium-Containing MCM-41. *Fuel Processing Technology*, 167: 442-450.
- Choi, J.S., Son, W., J., Kim, J., dan Ahn, W.S. (2008). Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be Considered. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116: 723-731.
- Chung, K.H., Chang, D.R. dan Park, B.G. (2009). Esterification of Oleic Acid in Soybean Oil on Zeolite Catalyst with Different Acidity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(3): 388-92.

- Cirujano F.H., Corma A., dan i Xamena F.X Llabrés. (2014). Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for The Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest. *Catalysis Today*, 922: 8.
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X. (2015). Conversion of Levulinic Acid into Chemicals: Synthesis of Biomass Derived Levulinate Esters Over Zr-Containing MOF. *Chemical Engineering Science*, 124: 52–60.
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X. (2015). Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for The Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest. *Catalysis Today*, 257: 213–220.
- Dahane, S., M., Martinez, Galera, M., E., Marchionni, M., M., Socias, Viciano, A., Derdour, M., D., Gil, Garcia. (2016). Mesoporous Silica Based MCM-41 as Solid-phase Extraction Sorbent Combined with Micro-Liquid Chromatography-Quadrupole-Mass Spectrometry for the Analisis of Pharmaceuticals.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Endud, S., Hadi dan Halimatun, H. (1998). Probing The Active Sites of Aluminated Mesoporous Moleculer Sieve MCM-41 By Secondary

- Synthesis In The conversion of Cycloheksanol. *Mesoporous Molecular Sieve*, 117: 453-459.
- Eimer, G.A., Pierella, L.B., Monti, G.A., Anunziata, O.A. (2001). Synthesis and Characterization of Al-MCM-41 and Al-MCM-48 Mesoporous Materials. *Catalysis Letter*, 78: 1-4.
- Górka, J., Fulvio, P.V., Pikus, S., Jaroniec, M. (2010). Mesoporous Metal Organic Framework–Boehmite and Silica Composites. *Chem. Commun*, 46: 6798–6800.
- Gunawan, Aldi. (2017). Sintesis Al-MCM-41/UiO-66 Sebagai Katalis Pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat. Skripsi. Kimia ITS.
- Haber, J., Block, J.H., Delmon, B. (1995). Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization, *Pure and Applied Chemistry*, 67: 1257-1306.
- Hajek, J., Vandichel M., Voorde, B.V., Bueken, B., Vos, D.D., Waroquier, M., Speybroeck, V.V. (2015). Mechanistic Studies of Aldol Condensations in UiO-66 and UiO-66-NH₂ Metal Organic Frameworks. *Journal of Catalysis*, 331: 1-12.
- Hassan, S.Z. and Vinjamur, M. (2014). Concentration Independent Rate Constant for Biodiesel Synthesis from Homogeneous-Catalytic Esterification of Free Fatty Acid. *Chemical Engineering Science*, 107 (1): 290–301.
- If lakhah, Dini. (2015). Sintesis Ni-UiO-66 Dengan Penambahan Modulator dan Aktivitasnya Sebagai Katalis. Thesis. Kimia ITS.

- Inagaki, Michio. (2016). Gas Adsorption/Desorption for Pore Structure Characterization. Thingsua University Press Limited, Hamamatsu. Japan.
- Ismunandar. (2004). Padatan Oksida Logam: Struktur, Sintesis dan Sifat-sifatnya. Bandung. FMIPA-ITB
- Jermy, B.R., Pandurangan, A. (2005). Catalytic Application of Al-MCM-41 in The Esterification of Acetic Acid with Various Alcohols. *Appl. Catal. A- Gen.*, 288: 25-33.
- Kandiah, M., Nilsen, M.H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E.A., Boirno, F., Lilerud, K.P. (2010). Synthesis and Stability of Tagged UiO-666 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 22: 6632-6640.
- Kang, F., Wang, Q., and Xiang, S., 2005. Synthesis of Mesoporous Al-MCM-41 Materials Using Metakaolin as Aluminum Source. *Materials Letters*. 59: 1426-1429.
- Kardanpour, R., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Moghadam, M., Baltork, I.M., Zadehahmadi, F. (2015). Efficient Alkene Epoxidation Catalyzed by Molybdenyl Acetyl Acetate Supported on Aminated UiO-66 Metal Organic Framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 226: 262-272
- Khan, N.A., Hasan, Z., Jhung, S.H. (2013). Adsorptive Removal of Hazardous Materials Using Metal-Organic Frameworks (MOF): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244– 245: 444– 456.
- Kim, S., Lee, Y., Hong, S., Jang, M., Ahn, W. (2015). Pilot-Scale Synthesis of a Zirconium-

Benzenedicarboxylate UiO-66 for CO₂ Adsorption and Catalysis. *Catalysis Today*, 245: 54–60.

- Kim, J., Kim, S.-N., Jang, H.-G., Seo, G., Ahn, W.-S. (2013). CO₂ Cycloaddition of Styrene Oxide Over MOF Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 453: 175–180.
- Kondo, A., Takanashi, S., & Maeda, K. (2012). New Insight into Mesoporous Silica for Nano Metal–Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384: 110-115.
- Kuppler, R. J.M Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. (2009). Review: Potential Application of Metal Organic Framework. *Coordination Chemistry Reviews*, 253: 3042-3066.
- Lee, J.S., Haligudi, S.B., Jang, N.H., Hwang, D.W., Chang, J.S., Hwang, Y.K. (2010). Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic-Framework, Nickel(II)Dihydroxyterephthalate and its Catalytic Properties in Oxidation of Cyclohexane. *Bull. Korean Chemistry. Society*, 31: 1489-1494.
- Lelya, G.A. (2010). Sintesis dan Karakterisasi Zn-UiO-66 Dengan Metode Solvotermal. Skripsi. Kimia ITS.
- Ma, Mingyan. (2011). Dissertasion: Preparation and Characterization of Metal Organic Framework for Biological Application. China: Fakultat Fur Chemie and Biochemie, Ruhr Universitat Bochum.

- Mansir, N., Taufiq-Yap. Y.H., Rashid, U., Lokman, I.M. (2016). Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>.
- McNair, H. M. (2009). Basic Chromatography, Second Edition, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc Publication.
- Mulyazmi. (2008). Pengambilan Asam Oleat dari Minyak Kelapa. *Jurnal Teknos-2K* 8 (2): 60-66
- Musa, M.A.A., Yin, C.Y., dan Savory, R.M. (2011). Analysis of the Texturals Characteristics and Pore Size Distribution of a Commercial Zeolite using Various Adsorption Models. *Journal of Applied Science*, 11(21): 3650-3654.
- Ong, H.C., Silitonga, A.S., Masjuki, H.H., Mahlia, T.M.I., Chong, W.T., Boosroh, M.H. (2013). Production and Comparative Fuel Properties of Biodiesel from Non-Edible Oils: *Jatropha curcas*, *Strerculia foetida* and *Ceiba pentanandra*. *Energy Conver. Manage*, 73: 245-255.
- Orefuwa, S.A., Yang, H., Goudy, A/J. (2012). Rapid Solvothermal Synthesis of an Isorecticular Metal Organic Framework with Permanent Porosity for Hydrogen Storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153: 88-93.
- Pavia, D.L., Lampmam, G.M., Kriz, G.S. (2001). Introduction to Spectroscopy, Third Edition,

- Thomson Learning, Inc, Australia, Canada, Singapore, Spain, United Kingdom, United State.
- Prasetyoko, D. (2016). Karakterisasi struktur padatan. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Rahman, S dan Toifur, M. (2016). Rancangan Eksperimen Analisis Struktur Mikro Sampel dengan Prinsip XRD Menggunakan Metode Kristal Berputar. JRKPF UAD Vol.3 No.1.
- Sandi, D., Purwanti, E., & Ediati, R. (2010). Sintesis dan Karakterisasi Katalis Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41, serta Fe-MCM-41. Prosiding Skripsi Kimia ITS.
- Sayyahi, S., Menati, S., Karamipour, M. (2013). Al-MCM-41: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of $\beta\beta$ -Hydroxy Thiocyanates in Water. *Journal of Chemistry*, 2013: 1-5.
- Setyawan, D. (2003). Aktivitas katalis Cr/Zeolit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton. Jurnal Ilmu dasar, 4 (2), Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember, Jember.
- Sha, Zhou, Sun, J., Chan, H., Jaenicke, S., & and Wu, J. (2014). Enhanced Photocatalytic Activity of the AgI/UiO-66(Zr) Composite for Rhodamine B Degradation under Visible-Light Irradiation. *Chem Plus Chem*.
- Sibilia, P. (1996). Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, Second Edition. John Willey-VCH, New York.

- Sing, S.K.W., Gregg, S.J., (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Second ed. Academic Press. New York.
- Soltani, S., Rashid, U., Al-Resayes, S.I., Nehdi, I.A. (2016). Recent Progress in Synthesis and Surface Functionalization of Mesoporous Acidic Heterogeneous Catalysts for Esterification of Free Fatty Acid Feedstocks: A review. *Energy Conversion and Management*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.042>.
- Somnu, K., Smithmaitrie, P., Pratechaikul, G. (2013). Optimization of Continuous Acid-Catalyzed Esterification for Free Fatty Acids Reduction in Mixed Crude Palm Oil Using Static Mixer Coupled with High-Intensity Ultrasonic Irradiation. *Energy Convers, Manage*. 68: 193-199.
- Storck, S., Bretinger, H., Maier, W.F. (1998), "Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore Analysis", *Applied catalysis A: General*, 174: 137-146
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Reinoso, F.R., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*: 1-19.
- Tari, N.E., Azadeh, T., Javad, T., Fatemi, S. (2016). Synthesis and Property Modification of MCM-41 Compositied with Cu(BDC) MOF for

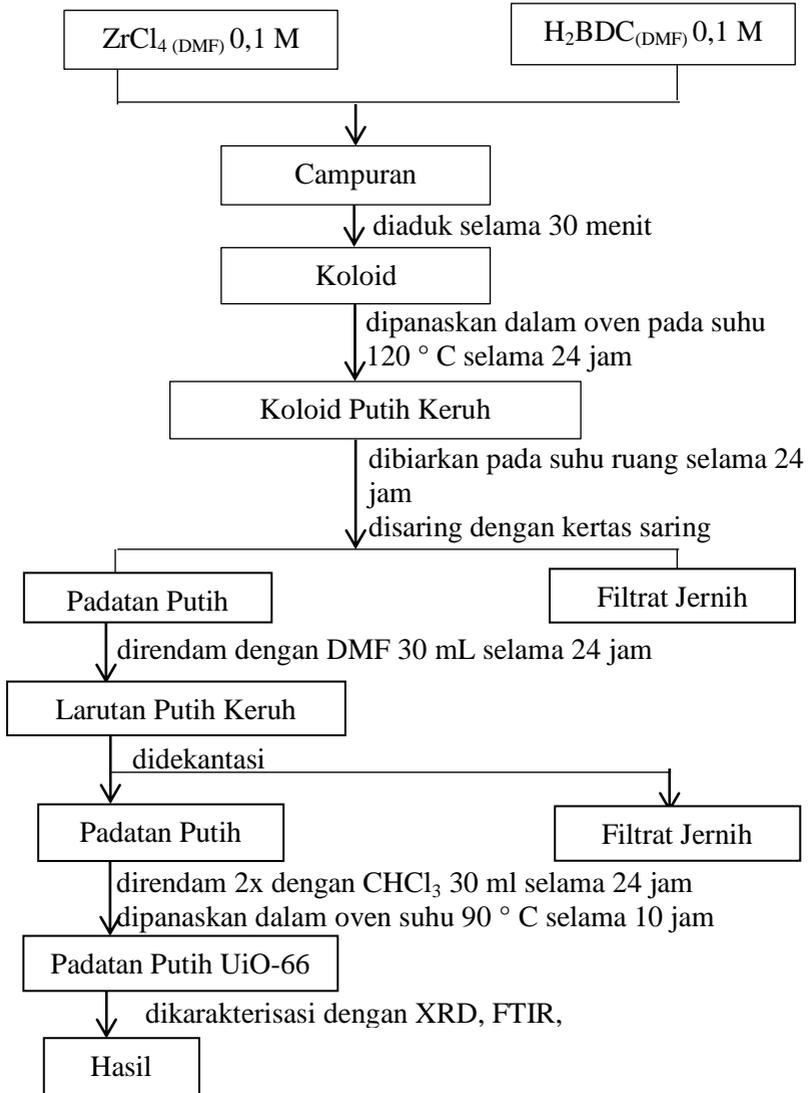
- Improvement of CO₂ Adsorption Selectivity. *Journal of CO₂ Utilization*, 14: 126-134.
- Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Jun, J.W., Hasan, Z., M Matrosova, M.M., Jung, S.H. (2014). Effects of *Linker* Substitution on Catalytic Properties of Porous Zirconium Terephthalate UiO-66 in Acetalization of Benzaldehyde with Methanol. *Applied Catalysis A: General*, 471: 91– 97.
- Valenzano, L., Civalleri, B., Chavan, S., Nilsen, M.H., Jakobsen, S., Lillerud, K.P., Lamberti, C. (2011). Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal-Organic-Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Material*, 23(7): 1700-1718.
- Vermoortele F., Ameloot R., Vimont A., Serre C., De Vos D. (2011) An Amino Modified Zr-Terephthalate Metal Organic Framework as An Acid Base Catalyst for Cross Aldol Condensation. *Chemical Communications*, 47: 1521-1523.
- Wang, H., Zhu, Q-L., Zou, R., Xu, Q. (2017). Review Metal Organic Framework for Energy Application. *Chem* 2: 52-80.
- Wessells, C.D., Peddada, S.V., Huggins, R.A., Cui, Y. (2011). Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrode for Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. *Nano Letters*, 11: 5421-5425.
- West, A.R., (1989). *Solid State Chemistry and Its Application*. John Willey & Sons, New York.
- Wu, H., Yildirim, T., Zhou, W. (2013). Exceptional Mechanical Stability of Highly Porous Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Its

- Important Implications. *Journal of Physical Chemistry Letters* 4: 925-930.
- Xiao, B., Thomas, K.M. (2005). Adsorption of Aqueous Metal Ions on Oxygen and Nitrogen Functionalized Nanoporous Activated Carbons. *Langmuir*, 21: 3892–3902.
- Yaghi, M., Omar, K.S.P., Zheng N., Adrien P.C., Jae Y.C., Rudan H., Fernando J.U.R., Hee K. Chae, M.O. (2006). Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *PNAS*, 103, 27.
- Yahdi, (2009), “Sintesis dan Karakterisasi Katalis H-Al-MCM-41 dengan variasi Rasio Si/Al serta Aktivasinya pada Reaksi Siklisasi Sitronelal”, Tesis, Master of Science (Kimia), Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Yan, Z., Zheng, J., Chen, J., Tong, P., Lu, M., Lin, Z., Zhang, L. (2014). Preparation and Evaluation of Silica-UiO-66 Composite as Liquid Chromatographic Stationary Phase for Fast and Efficient Separation. *Journal of Chromatography A*, 1366: 45–53.
- Yang, X-L., Qiao, L-M., Dai, W-L. (2014). Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal-Organic Framework UiO-66: An Effective Catalyst for The Selective Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials*, 211: 73-81.
- Zanon, A., Chamchuen, S., Mousavi, B., Verpourt, F. (2017). Zn-doped ZIF-67 as Catalyst for the CO₂

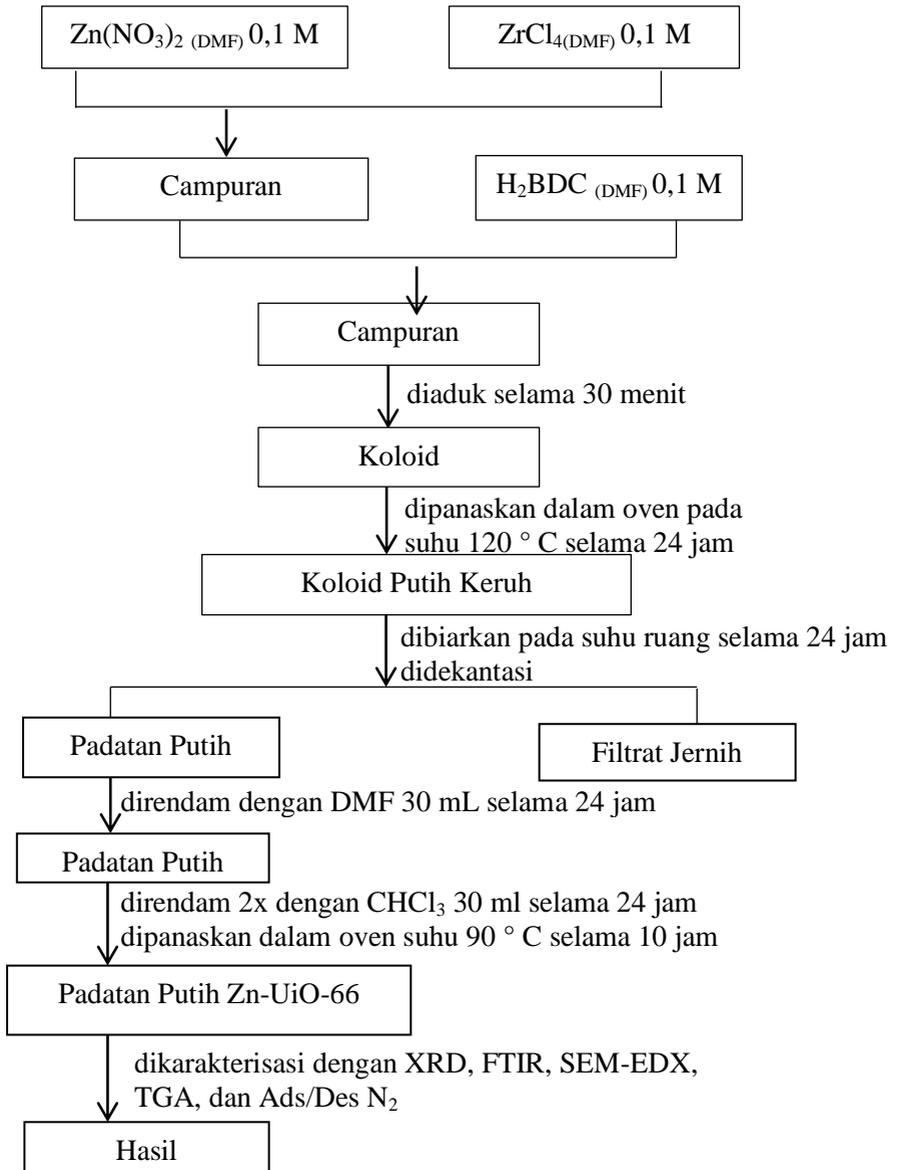
- Fixation into Cyclic Carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*, 20: 282-291.
- Zhang, Y., Zhou, Y., Zha, Y., Liu, C. (2015). Recent Progresses in The Size and Structure Control of MOF Supported Noble Metal Catalyst. *Catalysis Today*, 263 (10): 61-68.
- Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., Li, J. (2013). Synthesis and Hydrogen Storage Studies of Metal Organic Framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 13104 -13109.
- Zhou, L., Zhang, X., Chen, Y. (2016). Modulated Synthesis of Zirconium Metal Organic Framework UiO-66 with Enhanced Dichloromethane Adsorption Capacity. *Materials Letter*. 110: 145-156.
- Zhou, L., Zhang, X., Chen, Y. (2017). Modulated Synthesis of Zirconium Metal Organic Framework UiO-66 with Enhanced Dichloromethane Adsorption Capacity. *Materials Letter*. 110: 145-156.
- Zhu, X., Gu, J., Wang, Y., Li, B., Li, Y., Zhao, W., Shi, J. (2014). Inherent Anchorages in UiO-66 Nanoparticle for Efficient Capture of Alendronate and its Mediated Release. *Chem. Commun.* 50:8779-8782.

LAMPIRAN A SKEMA KERJA

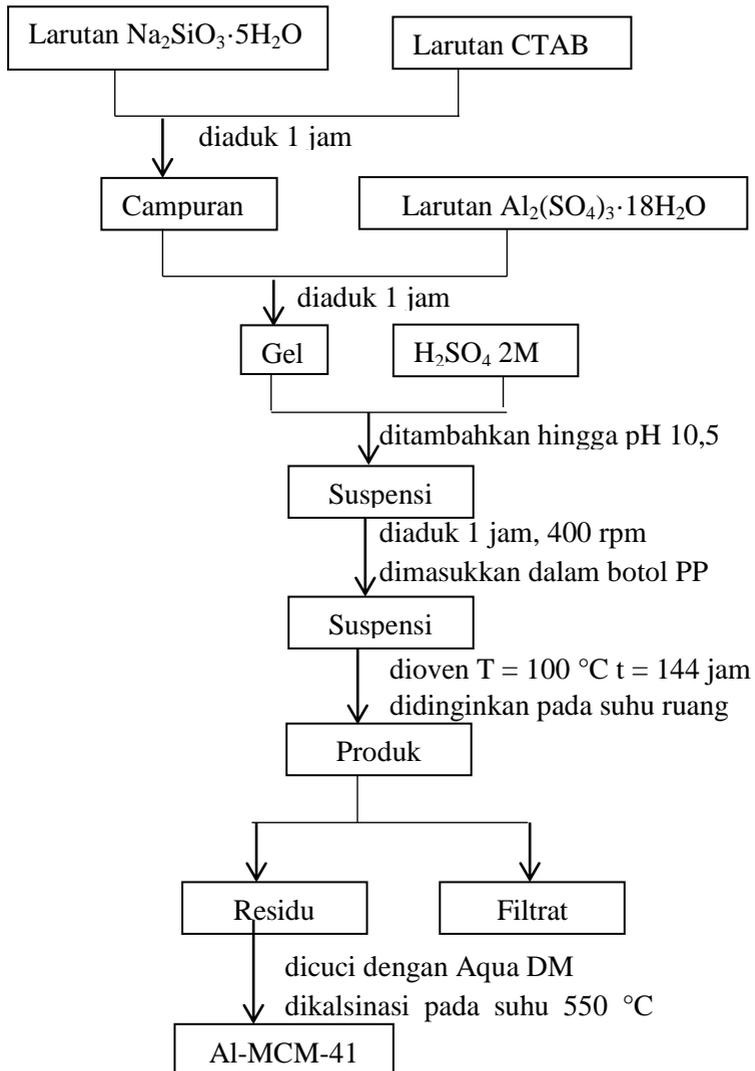
A.1 Sintesis UiO-66



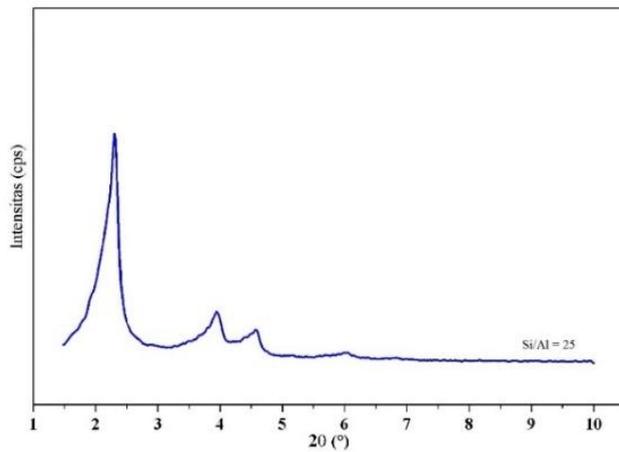
A.2 Sintesis Zn-UiO-66



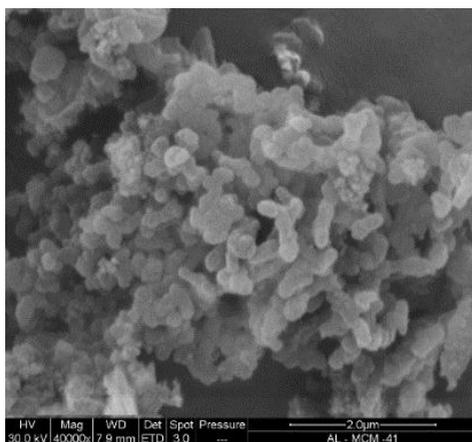
A.3 Sintesis Al-MCM-41



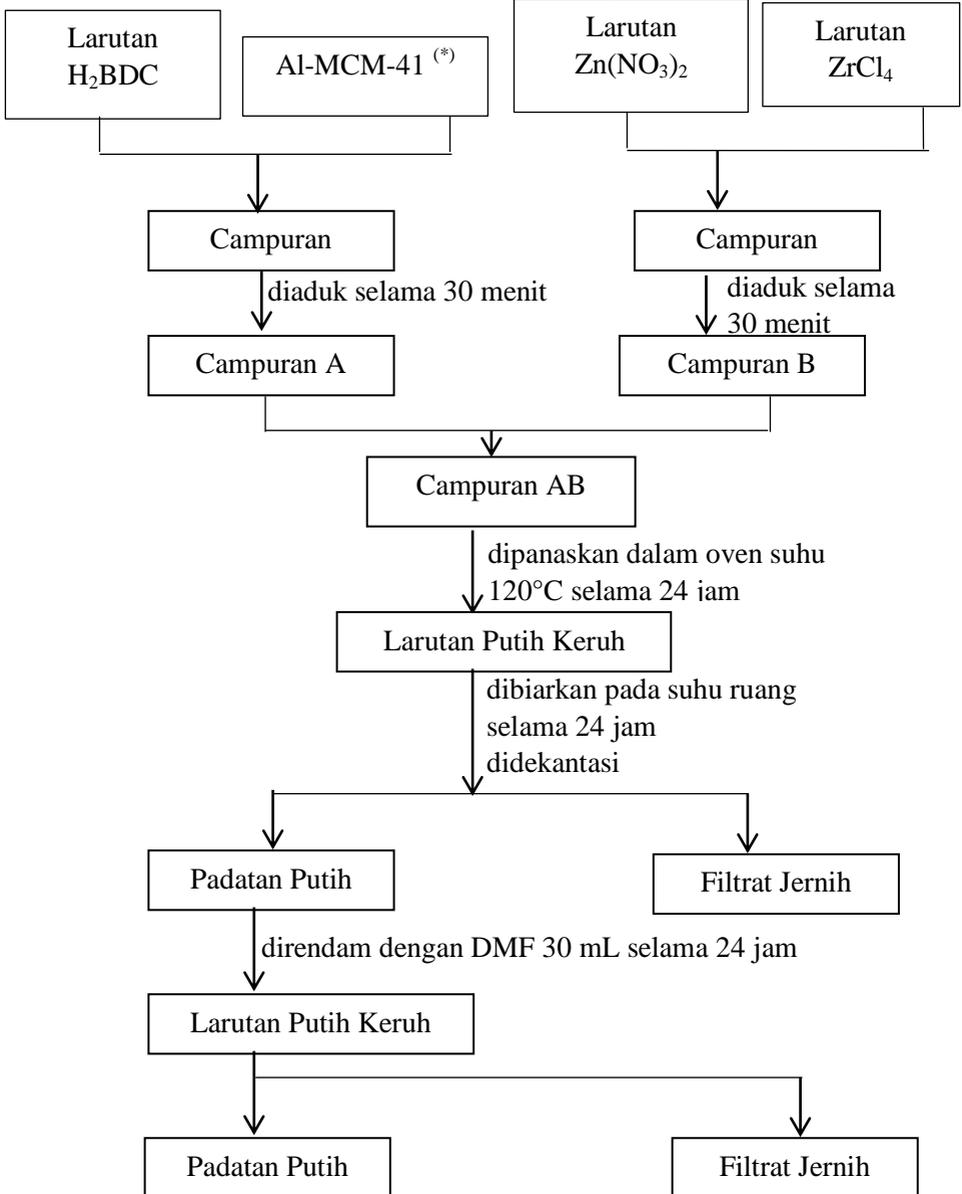
A.3.1 Difraktogram Al-MCM-41

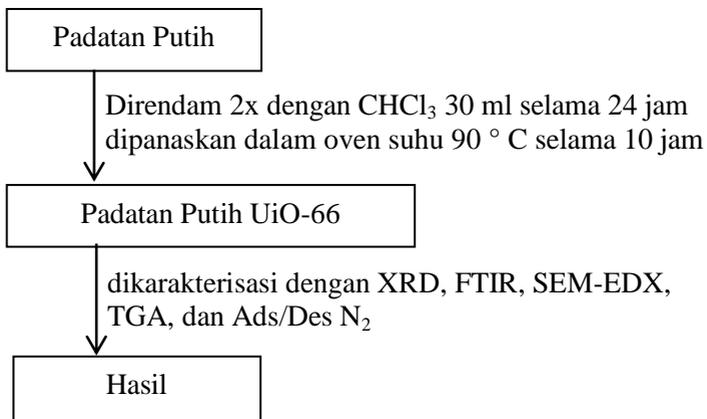


A.3.2 SEM Al-MCM-41



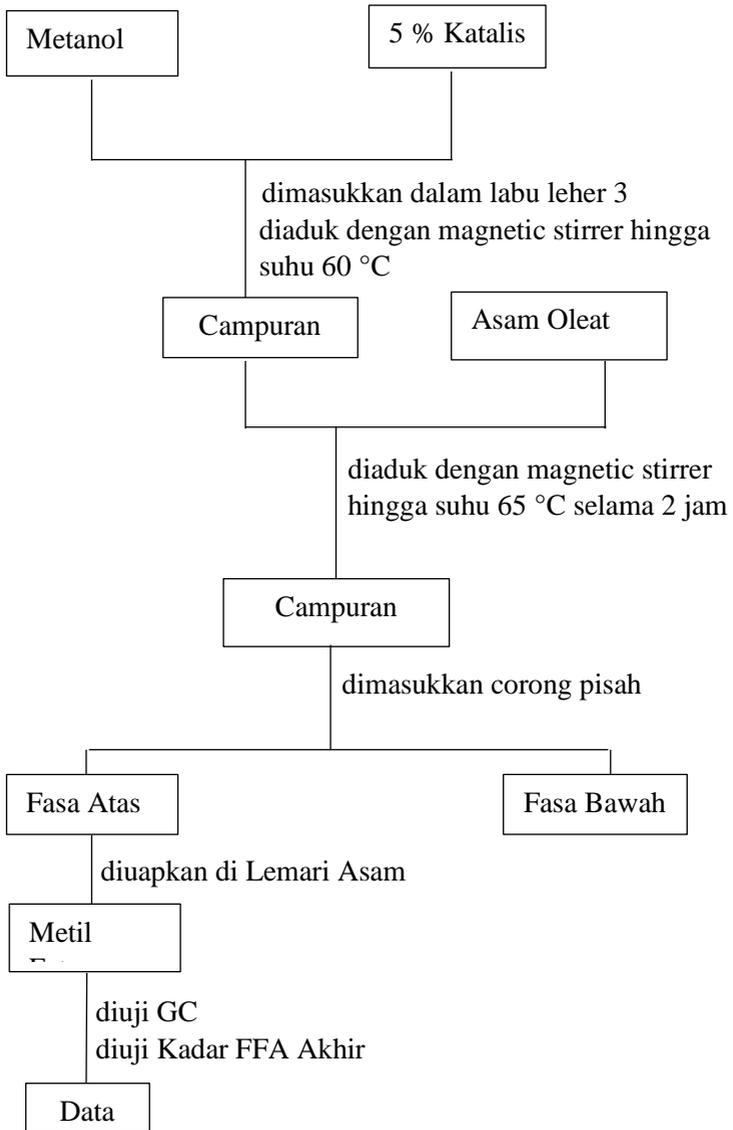
A.4 Sintesis Zn-UiO-66 Pada Pendukung Al-MCM-41





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

A.5 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat



“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN B
PERHITUNGAN APLIKASI ESTERIFIKASI ASAM
OLEAT

B.1 Perhitungan Massa Prekursor

- a. Massa $ZrCl_4$ = mol x Mr
= 1,5 mmol x 232,67 g/mol
= 0,3490 gram
- b. Massa H_2BDC = mol x Mr
= 1,5 mmol x 166 g/mol
= 0,2490 gram
- c. Massa $Zn(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ = mol x Mr
= 5% x 0,0015 mol
= 0,000075 mol
- Massa $Zn(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ = mol Zn x Mr
= 0,000075 mol x 297,47
g/mol
= 0,0223 gram

B.2 Perhitungan Standarisasi NaOH

B.2.1 Perhitungan Massa NaOH 0,1 N

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

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

$$\text{Massa NaOH} = 1 \text{ gram}$$

B.2.2 Perhitungan Massa $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,1N

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

$$0,1 \text{ N} = \frac{\text{massa } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{126 \text{ g/mol}} \times \frac{1000 \text{ (mL)}}{100 \text{ mL}} \times 2$$

$$\text{Massa } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,63 \text{ gram}$$

Volume NaOH yang dibutuhkan rata-rata 5,1 mL

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

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

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

B.3 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Diketahui : Perbandingan asam oleat dan metanol (1:30)

Massa asam oleat = 2 gram

Katalis = 5% massa asam oleat

Ditanya : Massa katalis yang digunakan dan volume metanol yang dibutuhkan

Dijawab :

$$\text{Massa katalis yang digunakan} = \frac{5}{100} \times 2 \text{ gram} = 0,1 \text{ gram}$$

$$\text{Mol Asam Oleat} = \frac{\text{massa}}{\text{Mr}} = \frac{2 \text{ gram}}{282,4614 \text{ g/mol}} = 0,00708 \text{ mol}$$

$$\text{Mol Metanol} = \text{mol asam oleat} \times 30$$

$$= 0,00708 \times 30$$

$$= 0,212 \text{ mol}$$

$$\text{Massa Metanol} = \text{mol} \times \text{Mr Metanol}$$

$$= 0,212 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol}$$

$$= 6,797 \text{ gram}$$

$$\text{Volume Metanol} = \frac{\text{massa}}{\rho} = \frac{6,797 \text{ gram}}{0,79 \text{ g/mL}} = 8,6 \text{ mL}$$

B.4 Perhitungan Konversi FFA

B.4.1 FFA Awal

$$\% \text{FFA} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 18 \times 282,47}{0,5018 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 99,29 \%$$

$$\% \text{FFA} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 17,8 \times 282,47}{0,5005 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 98,450 \%$$

FFA Awal					
Percobaan	N_{NaOH} (N)	V_{NaOH} (mL)	Mr Asam Oleat (g/mol)	Massa Sampel (g)	% FFA
1	0,098	18	282,46	0,5018	99,298
2	0,098	17,8	282,46	0,5005	98,450
Rata-Rata					98,874

B.4.2 FFA Akhir

B.4.2.1 Variasi Rasio

a. 1:30

$$\% \text{FFA} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times \text{Mr Asam Oleat}}{\text{Massa Sampel} \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 4,9 \times 282,47}{0,5003 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 27,11 \%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87-27,11}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 72,58 \%$$

b. 1:20

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 8,8 \times 282,47}{0,5004 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 48,68 \%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87-48,68}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 50,76 \%$$

c. 1:10

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 13,2 \times 282,47}{0,5012 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 72,91 \%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87-72,91}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 26,26 \%$$

B.4.2.2 FFA Akhir Rasio 1:30 waktu 2 jam suhu 65 °C

a. Tanpa Katalis

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 11,2 \times 282,47}{0,5001 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 62,00 \%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87 - 62,00}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 37,29 \%$$

b. UiO-66

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 6 \times 282,47}{0,5003 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 33,20 \%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87 - 33,20}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 66,42 \%$$

c Zn-UiO-66

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 10,9 \times 282,47}{0,5002 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 60,32 \%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87 - 60,32}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 38,99 \%$$

d. AIM(10)-Zn-UiO-66

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 8 \times 282,47}{0,5002 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{FFA} = 44,27 \%$$

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

$$\% \text{Konversi FFA} = \frac{98,87 - 44,27}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{Konversi FFA} = 55,22 \%$$

e. AIM(20)-Zn-UiO-66

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 6,3 \times 282,47}{0,5001 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{FFA} = 34,87 \%$$

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

$$\% \text{Konversi FFA} = \frac{98,87 - 34,87}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{Konversi FFA} = 64,73 \%$$

f. AIM(45)-Zn-UiO-66

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

$$\% \text{FFA} = \frac{0,098 \times 7 \times 282,47}{0,5003 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 38,73\%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87 - 38,73}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 60,83 \%$$

g. AIM(90)-Zn-UiO-66

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,098 \times 5,2 \times 282,47}{0,5009 \times 1000} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = 28,74\%$$

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

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{98,87 - 28,74}{98,87} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi FFA} = 70,93 \%$$

B.5 Perhitungan Yield

a. Tanpa Katalis

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi -
konsentrasi asam oleat

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 2,640 \text{ mmol} - 0,20600 \text{ mmol}$$

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 2,434 \text{ mmol}$$

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

$$\text{Yield Metil Oleat} = \frac{2,434 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$$

$$\text{Yield Metil Oleat} = 34,37 \%$$

b. UiO-66

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi -
konsentrasi asam oleat

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 4,7027 \text{ mmol} - 0,245 \text{ mmol}$$

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 4,4577 \text{ mmol}$$

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

$$\text{Yield metil oleat} = \frac{4,4577 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield metil oleat} = 62,95 \%$$

b. AlM(45)-Zn-UiO-66

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi -
konsentrasi asam oleat

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 4,275 \text{ mmol} - 0,1610 \text{ mmol}$$

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 4,114 \text{ mmol}$$

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

$$\text{Yield metil oleat} = \frac{4,114 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100 \%$$

$$\text{Yield metil oleat} = 58,10 \%$$

b. AlM(90)-Zn-UiO-66

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi -
konsentrasi asam oleat

Konsentrasi metil oleat = 5,022 mmol – 0,19 mmol

Konsentrasi metil oleat = 4,832 mmol

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

Yield metil oleat = $\frac{4,832 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100 \%$

Yield metil oleat = 68,24%

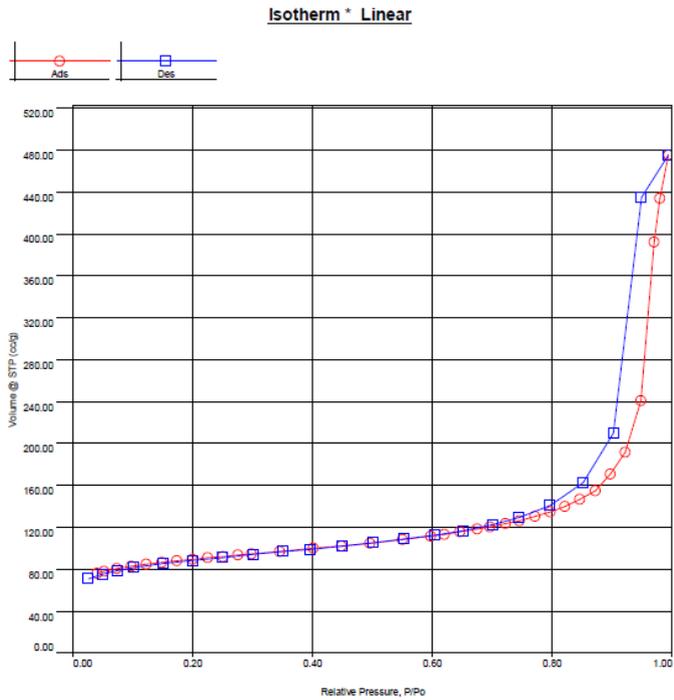
“ Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN C

KARAKTERISASI PADATAN HASIL SINTESIS

C.1 Karakterisasi dan Analisis Hasil Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

1. Isotherm Adsorpsi-Desorpsi Zn-UiO-66



Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

RelativePressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	RelativePressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.28240e-02	78.2812	5.7002e-01	1.99243e-01	89.7780	2.2175e+00
7.33810e-02	80.8188	7.8401e-01	2.25132e-01	91.1625	2.5500e+00
9.79670e-02	83.1389	1.0451e+00	2.50186e-01	92.4538	2.8873e+00
1.22743e-01	85.0451	1.3165e+00	2.75052e-01	93.7008	3.2369e+00
1.49457e-01	86.7553	1.6079e+00	2.98778e-01	94.9553	3.5602e+00
1.73836e-01	88.3327	1.9059e+00			

BET summary

Slope =	12.202
Intercept =	-1.531e-01
Correlation coefficient, r =	0.998451
C constant =	-78.696
Surface Area =	289.031 m ² /g

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	2.890e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	4.369e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	8.606e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	1.111e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	8.678e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	1.123e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	1.548e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	1.344e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	4.060e+02 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1792.40 Å at P/Po = 0.094832.....	7.348e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	6.267e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	6.418e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	6.071e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	6.271e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	7.108e-02 cc/g
DR method micropore volume.....	1.443e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	1.348e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	1.360e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	5.084e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.665e+02 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.541e+02 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.665e+02 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.541e+02 Å
DR method micropore Half pore width.....	1.128e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	7.000e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.839e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å

Total Pore Volume

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature: 77.350K Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
------------------	----------------------------------	--	----------------------------

Total Pore Volume summary Total Pore Volume

Total pore volume = 7.348e-01 cc/g for
pores smaller than 1732.4 Å (Radius)
at P/Po = 0.99463

Average Pore Size

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature: 77.350K Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
------------------	----------------------------------	--	----------------------------

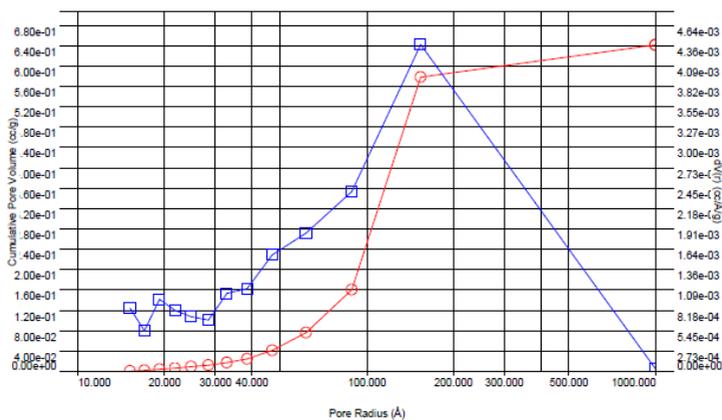
Average Pore Size summary

Average pore Radius = 5.08425e+01 Å

BJH method Desorption dV(r)

Data Reduction Parameters

t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature: 77.350K	
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension: 8.850 erg/cm ²	
	Contact Angle: 0.0 degrees		



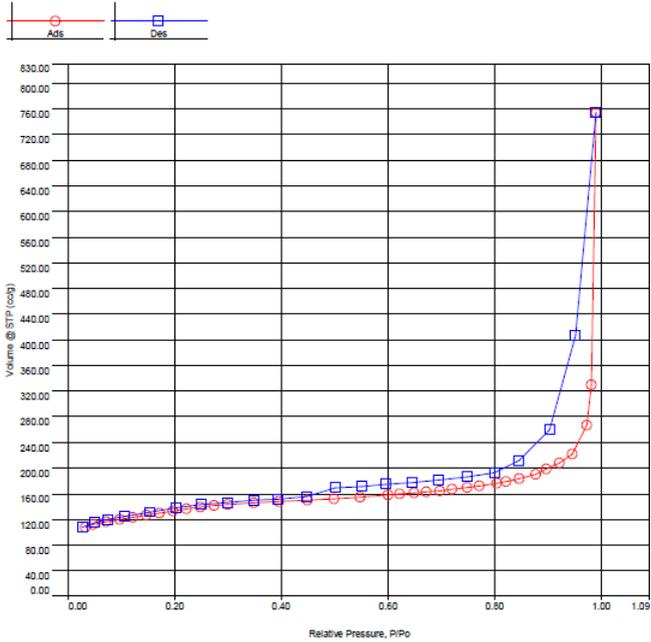
BJH desorption summary

Surface Area = 111.061 m²/g
Pore Volume = 0.642 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 154.107 Å

Radius (nm)	dV (r) (cc/nm/g)
1.52027	8.45E-05
1.69942	5.49E-05
1.91743	9.68E-05
2.17	8.17E-05
2.47267	7.36E-05
2.83762	6.87E-05
3.29513	1.05E-04
3.8654	1.11E-04
4.71175	1.56E-04
6.1846	1.86E-04
8.88405	2.41E-04
15.4107	4.38E-04
99.70847	4.02E-06

2. Isotherm Adsorpsi-Desorpsi AlM(45)-Zn-UiO-66

Isotherm * Linear



Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.79020e-02	112.2054	3.5876e-01	1.96235e-01	133.4944	1.4633e+00
7.10650e-02	118.4778	5.2551e-01	2.21407e-01	136.7696	1.6636e+00
9.59720e-02	120.1764	7.0680e-01	2.47458e-01	139.3420	1.8882e+00
1.21549e-01	123.4786	8.9659e-01	2.74256e-01	141.3202	2.1395e+00
1.46986e-01	126.6650	1.0885e+00	2.99630e-01	143.0286	2.3932e+00
1.72116e-01	130.0346	1.2792e+00			

BET summary

Slope = 7.962
Intercept = -6.191e-02
Correlation coefficient, r = 0.998684
C constant = -127.611
Surface Area = 440.835 m²/g

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature Cross Section: 77.350K 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc
------------------	----------------------------------	--	----------------------------

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	4.408e+02 m²/g
Langmuir surface area.....	6.833e+02 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	6.025e+01 m²/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	1.315e+02 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	6.087e+01 m²/g
DH method cumulative desorption surface area.....	1.336e+02 m²/g
t-method external surface area.....	2.904e+02 m²/g
t-method micropore surface area.....	1.505e+02 m²/g
DR method micropore area.....	5.944e+02 m²/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 987.61 Å at P/Po = 0.990196.....	1.166e+00 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	9.747e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	1.001e+00 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	9.409e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	9.739e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	7.961e-02 cc/g
DR method micropore volume.....	2.112e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	1.971e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	2.001e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	5.290e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.694e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.909e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.694e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.909e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	1.154e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	7.300e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å

Average Pore Size

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature Cross Section: 77.350K 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc
------------------	----------------------------------	--	----------------------------

Average Pore Size summary

Average pore Radius = 5.29027e+01 Å

Total Pore Volume

Data Reduction Parameters Data

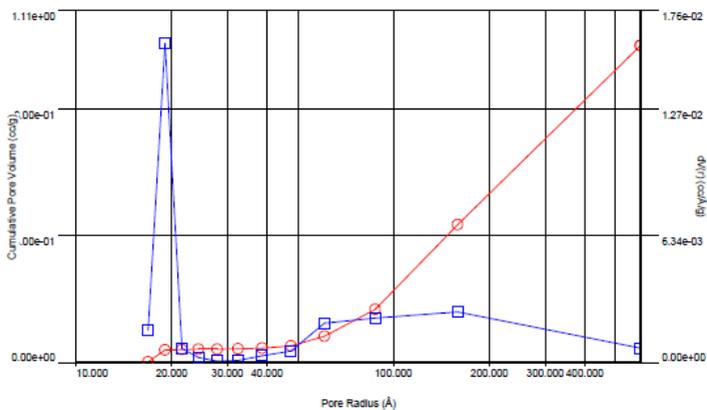
Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature Cross Section: 77.350K 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc
------------------	----------------------------------	--	----------------------------

Total Pore Volume summary Total Pore Volume

Total pore volume = 1.166e+00 cc/g for
pores smaller than 987.6 Å (Radius)
at P/Po = 0.99020

BJH method Desorption $dV(r)$

Data Reduction Parameters			
t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature	77.350K
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section:	16.200 Å ²
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension:	8.850 erg/cm ²
	Contact Angle: 0.0 degree	Liquid Density:	0.808 g/cc

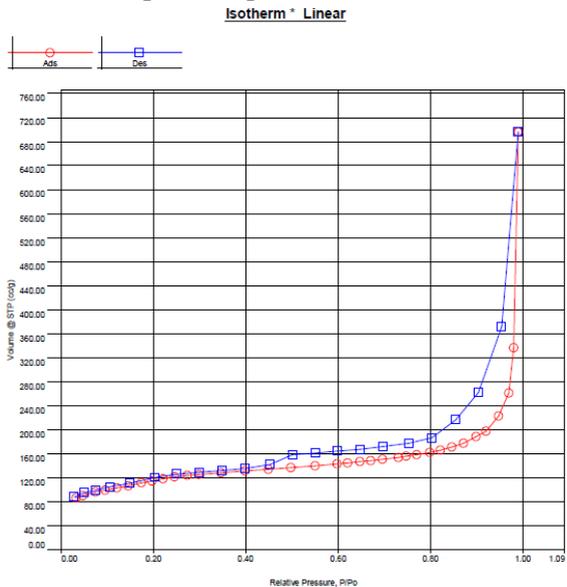


BJH desorption summary

Surface Area = 131.462 m²/g
Pore Volume = 1.001 cc/g
Pore Radius $Dv(r)$ = 18.088 Å

Radius (nm)	dV (r) (cc/nm/g)
1.69197	1.63E-04
1.90858	1.60E-03
2.15612	7.18E-05
2.43576	2.53E-05
2.78025	8.05E-06
3.23502	1.14E-05
3.85973	3.49E-05
4.75489	5.66E-05
6.06821	1.98E-04
8.75156	2.23E-04
15.90742	2.53E-04
59.96267	7.29E-05

3. Isoterm Adsorpsi-Deorpsi AlM(90)-Zn-UiO-66



Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.78260e-02	91.1243	4.4103e-01	1.96372e-01	115.4704	1.6932e+00
7.48620e-02	96.5801	6.7037e-01	2.20456e-01	119.0665	1.9004e+00
9.57280e-02	99.8935	8.4792e-01	2.46280e-01	122.0752	2.1414e+00
1.20340e-01	103.4676	1.0579e+00	2.73282e-01	124.3887	2.4189e+00
1.45044e-01	107.0147	1.2684e+00	2.98020e-01	126.1478	2.6927e+00
1.74295e-01	111.9201	1.5090e+00			

BET summary

Slope =	8.825
Intercept =	-5.5208e-03
Correlation coefficient, r =	0.999089
C constant =	-1597.763
Surface Area =	394.848 m²/g

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	3.048e+02 m²/g
Langmuir surface area.....	6.009e+02 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	7.057e+01 m²/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	1.543e+02 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	7.730e+01 m²/g
DH method cumulative desorption surface area.....	1.571e+02 m²/g
t-method external surface area.....	3.287e+02 m²/g
t-method micropore surface area.....	6.620e+01 m²/g
DR method micropore area.....	5.152e+02 m²/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 973.60 Å at P/Po = 0.990053.....	1.077e+00 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	9.130e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	9.472e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	8.820e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	9.219e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	3.461e-02 cc/g
DR method micropore volume.....	1.831e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	1.674e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	1.712e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	5.455e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.700e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.820e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.700e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.820e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	1.320e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	8.000e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å

Average Pore Size

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Average Pore Size summary

Average pore Radius = 5.45473e+01 Å

Total Pore Volume

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Total Pore Volume summary

Total Pore Volume

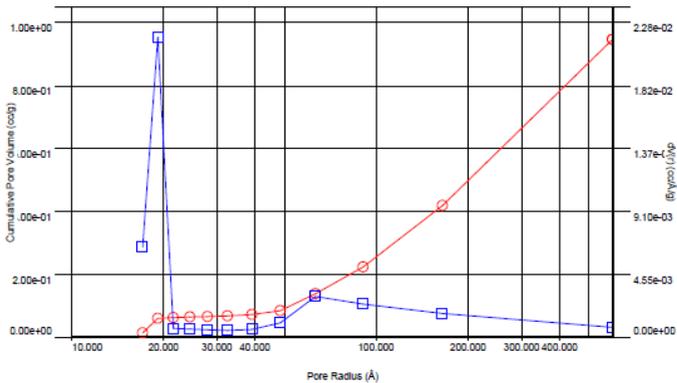
Total pore volume = 1.077e+00 cc/g for pores smaller than 973.6 Å (Radius) at P/Po = 0.99005

BJH method Desorption dV(r)

Data Reduction Parameters

t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po			
BJH method	Moving pt. avg.: off				
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		
	Contact Angle: 0.0 degrees	Surf. Tension:	8.850 erg/cm ²		

V — dV(r)

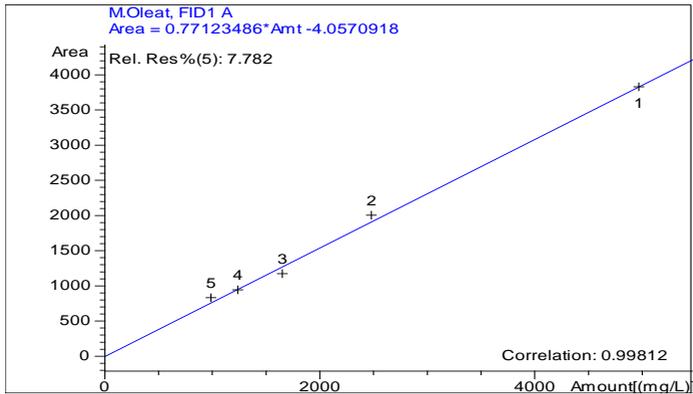


BJH desorption summary

Surface Area = 154.309 m²/g
 Pore Volume = 0.947 cc/g
 Pore Radius Dv(r) = 19.202 Å

Radius (nm)	dV(r) (cc/nm/g)
1.71161	6.52E-04
1.92022	2.17E-03
2.16228	6.34E-05
2.44694	5.75E-05
2.79367	5.31E-05
3.24945	4.63E-05
3.90416	5.73E-05
4.83977	1.04E-04
6.31483	2.92E-04
9.04095	2.37E-04
16.53111	1.72E-04
59.79516	7.04E-05

C.2. Analisis Gas Cromatography



Sampel	Ret Time [min]	Area	Amount	Name
0% Katalis	18,86	1,14176 x 10 ⁵	2,434	M. Oleat
UiO-66	18,80	7993,41602	4,4577	M. Oleat
AlM(45) - Zn-UiO-66	18,78	6925,42188	4,114	M. Oleat
AlM(90) - Zn-UiO-66	18,85	6138,13281	4,832	M. Oleat

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Suci Kurnia Ilahi, dilahirkan di Sidoarjo, 13 Mei 1996 yang merupakan anak pertama dari ketiga bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal yaitu di SD Ma'arif YPM Wonocolo (2002-2008),

SMP Negeri 1 Taman (2008-2011) dan SMA Negeri 1 Taman (2011-2014). Penulis diterima di Departemen Kimia FMIPA ITS melalui jalur SNMPTN dengan NRP 01211440000054. Selama kuliah penulis aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai staff departemen Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa (2015-2016) serta Bendahara Umum (2016-2017). Selain itu penulis merupakan peserta aktif LKMM Pra TD (2014) dan LKMM TD (2015) di ITS. Penulis juga aktif sebagai *volunteer* dalam beberapa kegiatan BEM ITS terutama di bidang sosial. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik dibawah bimbingan Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi. Penulis pernah melakukan kerja praktik di PT Petrokimia. Penulis dapat dihubungi melalui email sucikurniailahi.chemistry.its@gmail.com .