



SKRIPSI

**SINTESIS Al-UiO-66 DENGAN PENAMBAHAN
MODULATOR ASAM ASETAT DAN AKTIVITASNYA
SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT**

**OKTAVIA CLARA WIDIAWATI
NRP. 0121144000011**

**Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si**

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



SCRIPT

**SYNTHESIS OF Al-UiO-66 WITH ACETID ACID
MODULATOR AND THEIR ACTIVITY AS CATALYST
FOR ESTERIFICATION OF OLEIC ACID**

**OKTAVIA CLARA WIDIAWATI
NRP. 0121144000011**

Advisor

Dra. Ratna Ediati, MS., PhD

Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

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

**SINTESIS Al-U₁₀-66 DENGAN PENAMBAHAN
MODULATOR ASAM ASETAT DAN AKTIVITASNYA
SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI
ASAM OLEAT**

SKRIPSI

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

Disusun Oleh:

OKTAVIA CLARA WIDIAWATI
NRP 0121144000011

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

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS Al-UiO-66 DENGAN PENAMBAHAN MODULATOR ASAM ASETAT DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

SKRIPSI

Disusun oleh:

OKTAVIA CLARA WIDIAWATI

NRP. 0121144000011

Surabaya, 25 Mei 2018

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II


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


Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si
NIP 19730112 199802 2 001



Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia FIA

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.
NIP 19740616 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-UiO-66 dengan Penambahan Modulator Asam Asetat Dan Aktivasnya Sebagai Katalis Pada Reaksi Esterifikasi Asam Oleat”** dapat diselesaikan dengan baik. Ucapan terimakasih disampaikan kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. dan Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan dalam proses penyelesaian naskah tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
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. Teman-teman GALAXY yang selalu memberi semangat, doa dan dukungan.
6. Suci, Shinta, Mita, Dety, dan Elfi teman seperjuangan Tugas AKhir yang senantiasa mendukung dan memberi doa serta semangat yang tiada henti.
7. Arum, Mita, Nela, Dewi yang selalu mendukung dan memberi doa serta semangat yang tiada henti.

8. Debynata yang selalu mendampingi serta memberi dukungan, doa dan semangat yang tiada henti
9. Semua pihak yang telah membantu yang tidak belum sempat saya sebutkan satu persatu

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

Surabaya, 25 Mei 2018

Penulis

SINTESIS Al-UiO-66 DENGAN PENAMBAHAN MODULATOR ASAM ASETAT DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI ASAM OLEAT

Nama : Oktavia Clara Widiawati
NRP : 0121144000011
Departemen : Kimia
Dosen pembimbing : Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D.
Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

ABSTRAK

Padatan UiO-66 dan Al-UiO-66 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal dalam pelarut N-N'-dimetilformamida (DMF) pada suhu 120 °C selama 24 jam dengan penambahan modulator asam asetat. Variasi perbandingan mol Al₂O₃ terhadap ZrCl₄ sebesar 0,3 dan 0,5, Padatan yang dihasilkan berturut-turut dinotasikan sebagai UiO-66, UiO-66-Ac, Al(0,5)-UiO-66, Al(0,3)-UiO-66, Al(0,5)-UiO-66-Ac, Al(0,3)-UiO-66-Ac. Pola difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ sebesar 7,4° dan 8,5° yang merupakan puncak karakteristik dari UiO-66 standar. 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 standar. Padatan Al(0,5)-UiO-66 dan Al(0,5)-UiO-66-Ac berturut-turut memiliki stabilitas termal pada suhu mencapai 540 °C dan 545 °C. Hasil pengujian aktivitas Al(0,5)-UiO-66 sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat menunjukkan

konversi sebesar 91,2%, lebih rendah dari Al(0,5)-UiO-66-Ac (94,5%). Nilai konversi tertinggi adalah 97,8% pada penggunaan katalis UiO-66-Ac.

Kata Kunci: UiO-66; Al-UiO-66; Modulator; Asam asetat; Katalis; Esterifikasi; Asam Oleat

**SYNTHESIS OF Al-UiO-66 WITH ACETID ACID
MODULATOR AND THEIR ACTIVITY AS
CATALYST FOR ESTERIFICATION OF OLEIC ACID**

Name : Oktavia Clara Widiawati
Student No : 0121144000011
Department : Kimia
Advisor : Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D.
Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

ABSTRACT

UiO-66, UiO-66-Ac, Al-UiO-66 and Al-UiO-66-Ac have been synthesized by solvothermal method using N-N'-dimethylformamide (DMF) as solvent at 120 ° C for 24 hours. The amount variation of Al₂O₃ to ZrCl₄ was 0,3 and 0,5 mmol, and the acetic acid modulator used was 17,1 mL (1: 100). The resulting solids are respectively denoted as UiO-66, UiO-66-Ac, Al(0,5)-UiO-66, Al(0,3)-UiO-66, Al(0,5)-UiO-66-Ac, Al(0,3)-UiO-66-Ac. The solid synthesis diffractogram pattern shows the characteristic peak at 2θ of 7,3 ° and 8,5 ° which is the characteristic peak of the standard UiO-66. The solid-state synthesis FTIR spectra exhibited absorption bands at wave numbers of about 1550-1630 and 1450-1580 cm⁻¹, as well as a strong absorption band at 1400 cm⁻¹, which is the standard UiO-66 characteristic. Al(0,5)-UiO-66 and Al(0,5)-UiO-66-Ac have successively stable at temperatures reaching 540 ° C and 545 ° C. The results of Al(0,5)-UiO-66 activities as catalyst at esterification of oleic acid showed conversion of 91,2%, lower than Al(0,5)-UiO-66-Ac (94,5%). The highest conversion of 97,8% on the use of UiO-66-Ac catalyst.

Keyword: UiO-66; Al-UiO-66; Modulator; Acetic Acid;
Catalyst; Esterification; Oleic Acid

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN ... Error! Bookmark not defined.	
KATA PENGANTAR	iv
ABSTRAK	vii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	xi
BAB I.....	1
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB II.....	7
TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Metal Organic Frameworks (MOFs).....	7
2.2 UiO-66 (Zr-BDC)	9
2.3 Sintesis Solvotermal.....	11
2.4 Metode Penambahan Logam.....	13
2.5 Metode Penambahan Modulator	14
2.6 Katalis	16
2.7 Reaksi Esterifikasi	17
2.8 Asam Oleat.....	19

2.8 Metode Karakterisasi	20
2.8.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	20
2.8.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	23
2.8.3 Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)	24
2.8.4 <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA)	25
2.8.5 <i>Gas Chromatography</i> (GC)	26
BAB 3	29
METODOLOGI PENELITIAN.....	29
3.1 Alat dan Bahan.....	29
3.1.1 Alat.....	29
3.1.2 Bahan	29
3.2 Prosedur	30
3.2.1 Sintesis Al-UiO-66.....	30
3.2.2 Sintesis Al-UiO-66 dengan Modulator	31
3.3 Karakterisasi Padatan.....	31
3.3.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	31
3.3.2 <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR) 31	
3.3.3 <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive</i> <i>X-Ray</i> (SEM-EDX)	32
3.3.4 <i>Termal Gravimetric Analysis</i> (TGA)	32
3.3.5 Uji Katalisis	32
3.3.7 Perhitungan Hasil Reaksi Esterifikasi	34
BAB IV	37

HASIL DAN PEMBAHASAN.....	37
4.1 Sintesis UiO-66 dan Al-UiO-66.....	37
4.2 Karakterisasi UiO-66	41
4.2.1 Karakterisasi <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	41
4.2.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	45
4.2.3 Karakterisasi dengan Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX).....	48
4.2.4 Hasil Karakterisasi dengan <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA)	53
4.3 Uji Aktivitas Katalisis.....	56
4.3.1 Hasil Esterifikasi Asam Oleat	56
4.3.2 Uji Kromatografi Gas.....	61
KESIMPULAN.....	67
5.1 Kesimpulan	67
5.2 Saran	67
DAFTAR PUSTAKA	68
LAMPIRAN A.....	73
LAMPIRAN B	83
BIODATA PENULIS	97

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur dari MOF (Wang dkk., 2017).....	8
Gambar 2.2 Struktur Kluster UiO-66 dengan zirkonium, oksigen dan hidrogen masing-masing diilustrasikan warna ungu, merah dan abu-abu (Taddei dkk., 2016).....	9
Gambar 2.3 Struktur UiO-66 (a) sangkar tetrahedral (b) sangkar oktahedral (c) prnggabungan dua tipe sangkar (Cavka dkk., 2008).....	10
Gambar 2.4 Metode Sintesis Solvotermal (Lee dkk., 2013) .	11
Gambar 2.5 Proses Sintesis Secara Solvotermal UiO-66 (Taddei, 2016)	12
Gambar 2.6 Reaksi esterifikasi asam lemak bebas (Cirujano dkk., 2015).....	18
Gambar 2.7 Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015).....	19
Gambar 2.8 Struktur Molekul Asam Oleat (Mora, 2013).....	20
Gambar 2.9 Diffraksi sinar-X (Arthur Beiser, 1992).....	21
Gambar 2.10 Difraktogram UiO-66 (Zhou dkk., 2016).....	22
Gambar 2.11 Spektra UiO-66 sebelum dan sesudah aktivasi (Abid dkk., 2012).....	23
Gambar 2.12 Hasil SEM UiO-66 (Zhao dkk., 2013).....	25

Gambar 2. 13 Profil TGA (a) UiO-66 setelah diaktivasi, (b) UiO-66 setelah sintesis (Abid dkk., 2012)	26
Gambar 4. 1 Campuran setelah pengadukan precursor (a) UiO-66-Ac (b) UiO-66 (c) Al(0,5)-UiO-66 (d) Al(0,3)-UiO-66 (e) Al(0,5)-UiO-66-Ac (f) Al(0,3)-UiO-66-Ac	38
Gambar 4. 2 Hasil sintesis UiO-66 pada penambahan ion Al ³⁺ dan modulator asam asetat (a) UiO-66 (b) UiO-66-Ac (c) Al(0,3)-UiO-66-Ac (d) Al(0,5)-UiO-66 (e) Al(0,3)-UiO-66 -Ac (f) Al(0,5)-UiO-66	40
Gambar 4.3 Difraktogram hasil sintesis padatan UiO-66 dengan penambahan ion Al ³⁺ dan modulator asam asetat	42
Gambar 4.4 Spektra FTIR padatan hasil sintesis UiO-66 dengan variasi penambahan Al ₂ O ₃ dan modulator asam asetat.....	46
Gambar 4.5 Hasil SEM Al(0,5)-UiO-66.....	49
Gambar 4.6 Hasil SEM Al(0,5)-UiO-66-Ac	50
Gambar 4.7 Peta persebaran atom hasil SEM EDX Al(0,5)-UiO-66-Ac	51
Gambar 4.8 Kurva hasil analisis termal dari padatan (a) Al(0,5)-UiO-66 (b) Al(0,5)-UiO-66-Ac	54
Gambar 4.9 Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat (a) UiO-66 (b) UiO-66-Ac (c) Al(0,3)-UiO-66 (d) Al(0,5)-	

UiO-66-Ac (e) Al(0,3)-UiO-66-Ac (f) Al(0,5)- UiO-66	57
Gambar 4. 10 Kromatogram hasil esterifikasi tanpa katalis .	63
Gambar 4. 11 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66	64
Gambar 4. 12 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66-Ac	64
Gambar 4. 13 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66	65
Gambar 4. 14 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-Ac	65
Gambar 4. 15 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,3)-UiO-66	66
Gambar 4. 16 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,3)-UiO-66-Ac	66

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Pengaruh penambahan logam lain pada Zr-MOF 14	
Tabel 2. 2 Pengaruh modulator pada pembentukan UiO-66. 15	
Tabel 4. 1 Perbandingan massa UiO-66 dan Al-UiO-66 hasil sintesis (a) UiO-66 (b) UiO-66-Ac (c) Al(0,3)-UiO-66-Ac (d) Al(0,5)-UiO-66-Ac (e) Al(0,3)-UiO-66 (f) Al(0,5)-UiO-66.....	40
Tabel 4. 2 Pola difraktogram padatan hasil sintesis.....	44
Tabel 4. 3 Bilangan Gelombang UiO-66 referensi dan hasil sintesis.....	47
Tabel 4. 4 Komposisi berat Al(0,5)-UiO-66-Ac	52
Tabel 4. 5 Rentang suhu dekomposisi dan presentase pengurangan massa pada masing-masing sampel	55
Tabel 4. 6 Konversi FFA variasi rasio asam oleat : metanol	58
Tabel 4. 7 Konversi FFA variasi waktu	59
Tabel 4. 8 Konversi FFA terhadap masing-masing katalis ...	60
Tabel 4. 9 Massa hasil reaksi esterifikasi.....	60
Tabel 4. 10 Kadar metil oleat hasil reaksi dengan katalis.....	62

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metal Organic Framework (MOF) merupakan kristal berpori yang tersusun atas ligan organik dan logam anorganik, seperti logam transisi, yang dihubungkan dengan ikatan koordinasi (Cavka dkk., 2008). Keunggulan dari MOF terletak pada luas permukaannya yang besar, strukturnya yang kristalin, densitasnya yang kecil serta ukuran porinya yang dapat diatur. Keragaman logam dan ligan organik dapat membentuk ukuran pori yang simetris dan luas permukaan yang besar sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi dan dapat diaplikasikan untuk penyimpanan gas H₂ dan CO₂ (Abid dkk., 2012). Selain memiliki kelebihan, MOF juga memiliki kekurangan yaitu stabilitas termalnya yang rendah, sekitar 350 – 400 °C (Cavka dkk., 2008). Kestabilan MOF bergantung pada atom pusat anorganik dan kekuatan ikatan kimia antara atom pusat anorganik dengan ligan yang terikat (Cavka dkk., 2008). Untuk meningkatkan stabilitas termal pada MOF tersebut dapat dilakukan dengan meningkatkan bilangan koordinasi dari ion logam anorganik (Low dkk., 2009).

Pada sintesis MOF, ion logam dan ligan organik mempunyai peranan penting dalam pembentukan subkelas dari MOF karena apabila ion logam dan ligan organiknya diubah dengan jenis lain maka akan terbentuk subkelas MOF yang baru. Salah satu contoh subkelas MOF yang telah berhasil disintesis yaitu UiO-66. UiO-66 tersusun atas logam anorganik zirkonium (Zr) dengan ligan organik benzendikarboksilat (H₂BDC). Zr-BDC (UiO-66) memiliki struktur 3-D oktahedral

dengan diameter rongga 11 Å serta tetrahedral dengan diameter rongga 8 Å. Penggunaan zirkonium (Zr) sebagai logam anorganik ini karena unsur tersebut termasuk dalam unsur golongan IV yang dapat berinteraksi kuat dengan oksigen yang terdapat pada *linker* sehingga dapat menjadi struktur anorganik yang stabil (Chuah dkk., 2001).

Aplikasi dari UiO-66 yang telah dilaporkan diantaranya adalah sebagai katalis dan penyimpanan gas. 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 NH₂ (Vermoortele dkk., 2011) dan asetilisasi benzaldehid dengan metanol (Timoveeva., 2014). Keunggulan UiO-66 dengan luas permukaannya yang besar telah diaplikasikan sebagai penyimpan gas (H₂, CO₂, CH₄).

Metode sintesis dengan penambahan modulator bertujuan untuk meningkatkan luas permukaan dan sisi aktif (Tsuruoka dkk., 2009). Beberapa modulator telah digunakan, meliputi asam format (Zahn dkk., 2014), asam asetat (Schaate dkk., 2011), trifluoroasetat (Vermoortele dkk., 2013), dan asam benzoate (Schaate dkk., 2011), dilaporkan mempengaruhi morfologi, ukuran, dan keteraturan kristal (Ren dkk., 2014). Diantara beberapa jenis modulator tersebut, penambahan modulator asam asetat dan trifluoroasetat pada sintesis UiO-66 menghasilkan katalis UiO-66 dengan aktivitas yang lebih tinggi daripada UiO-66 hasil sintesis tanpa modulator (Vermoortele dkk., 2013). Selanjutnya, Hapsari (2015) melaporkan sintesis UiO-66 dengan penambahan Al₂O₃ sebesar 30% untuk menghasilkan Al-UiO-66. Al-UiO-66 tersebut digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) dengan metanol yang

memberikan konversi FFA (*Free Fatty Acid*) sebesar 62% dimana nilai tersebut sedikit lebih tinggi dari katalis UiO-66. Pada penelitian lain, penambahan ion logam Zr pada Al-MCM-41 dilaporkan dapat meningkatkan aktivitas katalitik seiring dengan meningkatnya rasio Si/Zr, Karena bertambahnya sisi asam Brønsted akibat adanya logam Zr dan pengaruh sisi asam Lewis dari logam Al (Eswaramoorthi dkk., 2004)

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini disintesis Al-UiO-66 (modulator) dari logam Zr, ligan BDC, dan modulator asam asetat dengan metode solvotermal sebagai katalis reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Rasio ligan BDC terhadap asam asetat sebesar 1:100 sesuai dengan penelitian Shaate dkk., (2011) dan Ren dkk., (2014). Adapun rasio Zr terhadap Al sebanyak 0,3 dan 0,5 sesuai yang telah dilaporkan oleh Rachmawati (2015). Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan modulator dan logam terhadap karakteristik dan aktivitas katalitik dari UiO-66. Material hasil sintesis diaplikasikan pada reaksi esterifikasi antara asam oleat dengan metanol untuk mengetahui aktivitas katalitiknya. Pada reaksi esterifikasi dilakukan dengan variasi rasio minyak terhadap methanol yaitu 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 serta variasi waktu selama 30, 60, 90, 120, dan 150 menit.

Semua padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray diffraction* (XRD), spektrofotometer FTIR, *Scanning Electron Microscope* (SEM), serta *Gas Chromatography* (GC) untuk analisa hasil reaksi esterifikasi.

1.2 Rumusan Masalah

Material UiO-66 merupakan salah satu jenis MOF yang memiliki luas permukaan yang besar dan stabilitas termal yang tinggi yaitu sekitar 540 °C (Cavka dkk., 2008). Sedangkan sisi

keasaman yang dimiliki rendah sehingga menurunkan aktivitas katalisisnya. Selain itu, material UiO-66 memiliki pori berukuran mikro yang dapat menyebabkan molekul reaktan yang berukuran besar sulit mengakses sisi aktif pada permukaan MOF sehingga laju reaksi katalisis rendah (Kondo dkk., 2012). Penambahan ion logam Al(III) mampu meningkatkan sisi aktif dan aktivitas katalis asam. Dari penjelasan tersebut, permasalahan pada penelitian ini adalah bagaimana karakter Al-UiO-66 yang disintesis dengan penambahan modulator asam asetat secara solvotermal dan aktivitasnya sebagai katalis reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan Al-UiO-66 yang disintesis melalui metode solvotermal dengan penambahan modulator asam asetat serta menentukan aktivitas Al-UiO-66 hasil sintesis sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol.

1.4 Batasan Penelitian

Batasan masalah pada penelitian ini yang pertama adalah sintesis Al-UiO-66 menggunakan modulator asam asetat sebagai pengarah pembentukan pori, alumina (Al_2O_3) dan zirconium tetraklorida (ZrCl_4) sebagai sumber logam, 1,4-benzendikarboksilat (BDC) sebagai ligan, dan N,N-dimetilformamida (DMF) sebagai pelarut. Al-UiO-66 disintesis dengan variasi ligan BDC terhadap asam asetat sebanyak 1:100 dan rasio Zr terhadap Al sebanyak 0,3 mmol dan 0,5 mmol pada suhu 120 °C selama 24 jam. Kedua adalah

uji aktivitas katalitik hasil sintesis pada reaksi esterifikasi asam oleat sebagai sumber asam lemak bebas dan metanol sebagai sumber alkohol. Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu 65 °C dengan variasi rasio minyak terhadap metanol sebesar 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 serta waktu reaksi selama 30, 60, 90, 120, dan 150 menit.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

1. Mengetahui pengaruh penambahan ion logam Al^{3+} dan penambahan asam asetat pada sintesis UiO-66 secara solvotermal
2. Mengetahui aktivitas katalitik Al-UiO-66 dengan penambahan asam asetat pada reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB II

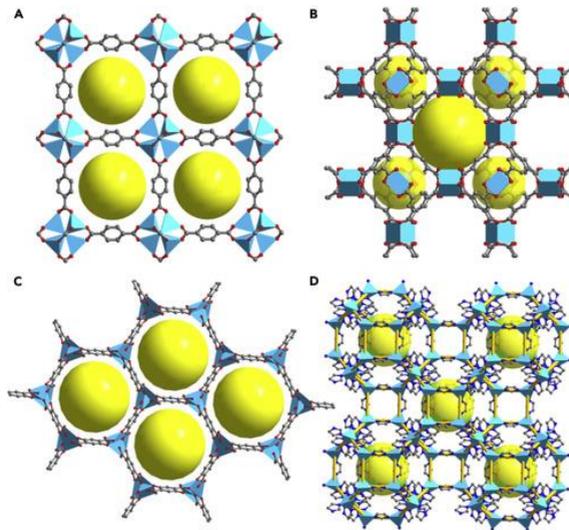
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metal Organic Frameworks (MOFs)

Metal Organic Framework (MOF) merupakan polimer yang terbentuk dari ikatan koordinasi antara ion logam anorganik dengan ligan organik seperti karboksilat atau amina sehingga membentuk suatu kristal berpori yang berbeda dengan material berpori lainnya (Kupler dkk., 2009). Perbedaan tersebut menjadikan MOF sebagai material berpori kelas baru yang dapat diaplikasikan pada bidang industri diantaranya untuk pemisahan dan penyimpanan gas serta katalis (Zhao dkk., 2013). Keunggulan dari MOF terletak pada luas permukaannya yang besar strukturnya yang kristalin, densitasnya yang kecil serta ukuran porinya yang dapat diatur. Keragaman logam dan ligan organik dapat membentuk ukuran pori yang simetris dan luas permukaan yang besar sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi dan dapat diaplikasikan untuk penyimpanan gas H₂ dan CO₂ (Abid dkk., 2012).

Disamping semua keunggulan tersebut, MOF juga memiliki satu kekurangan utama yaitu stabilitas termalnya yang rendah. Kestabilan MOF bergantung pada atom pusat anorganik dan kekuatan ikatan kimia antara atom pusat anorganik dengan ligan yang terikat (Chuah dkk., 2001). Stabilitas termal pada MOF dapat ditingkatkan dengan meningkatkan bilangan koordinasi dari ion logam anorganik (Chuah dkk., 2001). Pada sintesis MOF, ion logam dan ligan organik mempunyai peranan penting dalam pembentukan subkelas dari MOF karena apabila ion logam dan ligan organiknya diubah dengan jenis lain maka akan terbentuk subkelas MOF yang baru. Salah satu contoh subkelas MOF

yang telah berhasil disintesis yaitu UiO-66. UiO-66 tersusun atas logam anorganik zirkonium (Zr) dengan ligan organik benzendikarboksilat (H_2BDC) (Chuah dkk., 2001). 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.



Gambar 2. 1 Struktur dari MOF (Wang dkk., 2017)

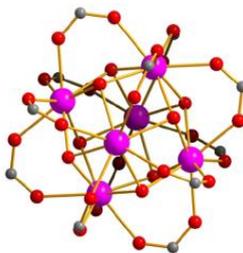
MOF dapat disintesis menggunakan metode penguapan pelarut, hidrotermal, solvotermal, elektrolisis, elektrokimia, mekanokimia, dan ultrasonik. Sintesis MOF dipengaruhi oleh koordinasi logam ligan, molekul template, suhu, pelarut, dan pH (Stock dan Biswas, 2011). MOF juga digunakan sebagai katalis atau sebagai pendukung untuk beberapa reaksi seperti asilasi Friedel-Crafts (Nguyen dkk., 2011), reaksi Knoevenagel

(Tran dkk., 2011), esterifikasi (Hasan., dkk 2015) dan transesterifikasi (Zhou dkk., 2016).

2.2 UiO-66 (Zr-BDC)

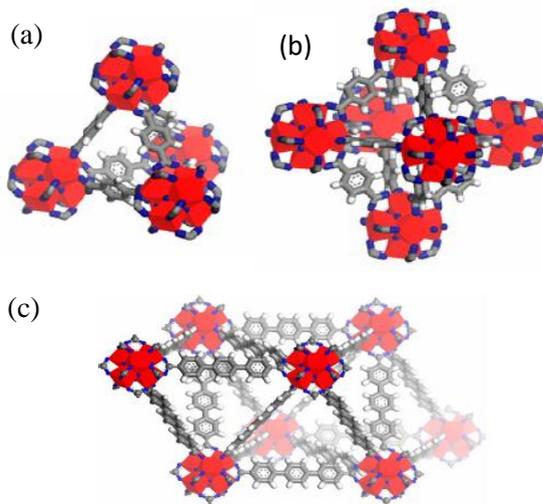
University of Oslo (UiO-66) merupakan sub kelas MOF yang disusun atas logam anorganik zirkonium (Zr) dengan ligan organik asam benzenedikarboksilat (H_2BDC), dan pelarut DMF untuk membentuk $Zr_{24}O_{120}C_{192}H_{96}$ yang mempunyai 12 koordinat dari atom logam dalam struktur logam *closed packed*. Penggunaan zirkonium (Zr) sebagai logam anorganik ini karena unsur tersebut termasuk dalam unsur golongan IV yang dapat berinteraksi kuat dengan oksigen yang terdapat pada *linker* sehingga dapat menjadi struktur anorganik yang stabil (Chuah dkk., 2001).

Zr-BDC memiliki struktur 3-D dengan dua jenis sangkar yaitu oktahedral dengan diameter rongga 11 Å serta tetrahedral dengan diameter rongga 8 Å seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2. Struktur 3D material UiO-66 tersusun atas kubik yang rigid dari kluster Zr_6 polihedral yang membentuk kumpulan rongga oktahedral dan tetrahedral.



Gambar 2.2 Struktur Kluster UiO-66 dengan zirkonium, oksigen dan hidrogen masing-masing diilustrasikan warna ungu, merah dan abu-abu (Taddei dkk., 2016)

Setiap ujung dari Zr polyhedral akan berikatan dengan satu atom oksigen yang berasal dari salah satu cabang karboksilat dari *linker* BDC. Sedangkan antar kluster Zr_6O_6 polihedral dihubungkan oleh *linker* BDC untuk membentuk suatu *framework* UiO-66. UiO-66 terbentuk dari *cluster* Zr yang terhubung dengan 12 *linker* ligan 1,4-benzendikarboksilat (BDC), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3.



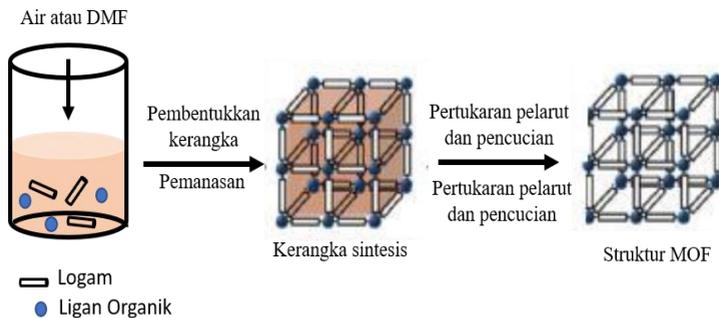
Gambar 2.3 Struktur UiO-66 (a) sangkar tetrahedral (b) sangkar oktahedral (c) prnggabungan dua tipe sangkar (Cavka dkk., 2008)

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Cavka dkk., (2008), UiO-66 memiliki stabilitas kimia dalam beberapa pelarut seperti DMF (*N-N' dimethylformamide*), air, benzene, dan aseton. Aplikasi dari UiO-66 yang telah dilaporkan oleh beberapa peneliti diantaranya sebagai katalis maupun

penyimpan gas (Chuah dkk., 2001). Zhao dkk. (2012) melaporkan bahwa material UiO-66 dapat digunakan untuk penyimpanan gas, baik itu gas hidrogen, karbondioksida dan metana.

2.3 Sintesis Solvotermal

Metode solvotermal dapat didefinisikan sebagai proses dalam reaksi bejana tertutup yang meliputi dekomposisi atau reaksi kimia antara prekursor dalam pelarut pada suhu lebih tinggi dari pada titik didih pelarutnya (Cravillon dkk., 2009). Metode solvotermal merupakan metode sintesis yang dilakukan pada suhu antara 100-1000 °C dan tekanan tinggi dengan melibatkan pelarut organik selain air didalam wadah tertutup pada *hot plate* atau oven dalam kondisi statis (Yan dkk., 2014). Skema sintesis MOF dengan metode solvotermal ditunjukkan oleh Gambar 2.4.

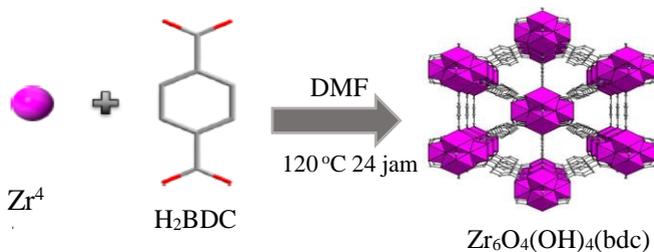


Gambar 2. 4 Metode Sintesis Solvotermal (Lee dkk., 2013)

Proses solvotermal dilakukan pada tabung tertutup pada suhu diatas titik didih pelarut. Banyak prekursor yang berubah diikuti pembentukan morfologi nano yang tidak dapat dicapai oleh metode konvensional. Dalam banyak hal, pelarut organik

dengan titik didih yang tinggi, seperti aseton, etanol, dan metanol telah digunakan. Penggunaan pelarut campuran juga telah dilakukan untuk mengatasi masalah kelarutan dari prekursor yang berbeda (Dey dkk., 2014).

Dalam sintesis solvotermal, pelarut organik tidak hanya menjadi media reaksi tetapi juga melarutkan atau melarutkan sebagian reaktan untuk membentuk kompleks, pelarut dengan reaktan juga akan mempengaruhi laju reaksi kimia. Selain itu, pelarut organik juga dapat mempengaruhi konsentrasi dan keadaan spesies aktif reaktan, yang pada akhirnya dapat mengubah proses reaksi. Pertimbangan dalam memilih molekul organik sebagai pelarut memiliki peran penting dalam sintesis. Proses sintesis secara solvotermal dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Proses Sintesis Secara Solvotermal UiO-66 (Taddei, 2016)

Pada proses solvotermal digunakan pelarut organik dengan tujuan agar dapat mendeptonasi ligan organik agar dapat berikatan dengan logam pusat. Selain itu, penggunaan pelarut berpengaruh terhadap luas permukaan, kristalinitas, dan kestabilan termal material sintesis (Yiamsawas dkk., 2009). Pada penelitian Cavka dkk (2008) telah dilakukan sintesis UiO-

66 dengan menggunakan pelarut DMF pada suhu 120 °C selama 24 jam dan dihasilkan luas permukaan Langmuir dari UiO-66 sebesar 1187 m²/g. Kelemahan dari metode sintesis solvotermal ini yaitu dapat membentuk produk kumpulan nanokristal berukuran mikro (Iflakhah dan Ediati, 2015).

2.4 Metode Penambahan Logam

Aktivitas MOF sebagai katalis memiliki banyak sekali pembaharuan dalam segi efektifitas cara kerjanya, untuk meningkatkan aktivitas MOF sebagai katalis, beberapa peneliti telah mempelajari pengaruh penambahan logam lain ke dalam struktur terhadap aktivitasnya. Liu dkk., (2012) dan Gao dkk., (1998) melaporkan bahwa penambahan Al₂O₃ pada ZrO₂ dapat menstabilkan fasa tetragonal zirkonia, selain itu interaksi antara Al₂O₃ pada ZrO₂ menciptakan interaksi Zr-O-Al yang mampu meningkatkan keasaman oksida logam.

Adapun hal tersebut akibat adanya pembentukan sisi aktif. Sisi aktif yang bersifat asam pada material semakin bertambah seiring dengan meningkatnya jumlah zirkonia tetragonal sehingga aktivitasnya meningkat. Hal tersebut dapat digunakan sebagai dasar analogi penambahan logam Al pada UiO-66 yang tersusun atas kluster logam zirkonia..

Menurut Ebrahim dan Bandoz, (2013) penambahan logam Ce pada Zr-MOF dapat meningkatkan stabilitas struktur *Dopping* tersebut juga membentuk mikropori baru sebagai hasil peningkatan heterogenitas dan ketidaksempurnaan kristal, yang dalam aplikasinya berhasil meningkatkan adsorpsi NO₂. Maza dkk., (2014) telah mempelajari pengaruh *dopping* Ruthenium(II) Tris(2,2'-Bipiridin) pada UiO-67, begitu juga Wang dkk., (2011) yang mempelajari pengaruh penambahan logam lain pada struktur Zr-MOF yang dilaporkan dapat

meningkatkan aktivitas katalitiknya. Penambahan logam lain pada struktur Zr-MOF telah diteliti pengaruhnya sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 2.1

Tabel 2. 1 Pengaruh penambahan logam lain pada Zr-MOF

Logam	Hasil	Referensi
Al	Meningkatkan sisi aktif dan aktivitas katalis asam	Hapsari dkk., (2015); Rachmawati,(2014)
Ce	Meningkatkan kestabilan struktur dan membentuk mikropori baru	Ebrahim & Bandoz, (2013)
Ir, Re, Ru	Meningkatkan luas permukaan dan aktivitas katalitik	Wang dkk., (2011)

2.5 Metode Penambahan Modulator

Metode penambahan modulator merupakan salah satu cara untuk mengontrol hasil sintesis. Modulator memiliki jenis gugus fungsi yang sama dengan ligan organik, tetapi modulator bersifat monofungsional. Pada sintesis dengan modulator, modulator biasanya berupa asam monokarboksilat yang ditambahkan dalam campuran reaksi.

Peran modulator adalah sebagai agen terminasi struktur (Tsuruoka dkk., 2009; Schaate dkk., 2011; Storck dkk., 2012). Penambahan modulator dalam sintesis MOF dapat meningkatkan dan menurunkan kristalinitas hasil sintesis (Tsuruoka dkk., 2009). Modulator yang biasa digunakan yaitu asam karboksilat, namun basa organik dan modulator

anorganik juga memberikan pengaruh yang analog. Pertukaran ligan karboksilat telah diamati dengan MOF mikrokrystalin yang berkaitan dengan stabilitas kimia yang tinggi. UiO-66 dibuat dari $ZrCl_4$ dan asam 1,4-benzena dikarboksilat (BDC), menghasilkan sebuah material dengan sifat inert dan kuat dibawah kondisi kimia (Kandiah dkk., 2008). Pengaruh modulator terhadap pembentukan UiO-66 dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Pengaruh modulator pada pembentukan UiO-66

Modulator	Hasil	Referensi
Asam format	Mempercepat laju reaksi	Zahn dkk., (2014)
Asam asetat	Luas permukaan spesifik meningkat	Schaate dkk., (2011)
Asam benzoat	Luas permukaan spesifik menurun	Schaate dkk., (2011)
TFA	Meningkatkan ukuran pori dan sisi aktif logam	Vermoortele dkk., (2013)
Asam format	Mempercepat laju reaksi dan meningkatkan kristalinitas	Ren dkk., (2014)

Pada mekanisme deprotonasi, modulator meningkatkan deprotonasi molekul *linker* yang membantu pengikatan molekul *linker* ke SBU, sehingga pembentukan MOF terjadi lebih cepat. Pada penggunaan asam asetat sebagai modulator, seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam monokarboksilat, maka kemungkinan asam dikarboksilat untuk terkoordinasi pada *system building unit* akan menurun sehingga inti tumbuh menjadi kristal yang lebih besar.

2.6 Katalis

Katalis merupakan zat yang mampu meningkatkan laju suatu reaksi kimia agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat. Dalam suatu reaksi sebenarnya katalis ikut terlibat, tetapi pada akhir reaksi terbentuk kembali seperti bentuknya semula. Dengan demikian, katalis tidak memberikan tambahan energi pada sistem dan secara termodinamika tidak dapat mempengaruhi kesetimbangan. Katalis mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi. Penurunan energi aktivasi tersebut terjadi sebagai akibat dari interaksi antara katalis dan reaktan. Katalis menyediakan situs-situs aktif yang berperan dalam proses reaksi. Situs-situs aktif ini dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada pengemban atau dapat pula berasal dari pengemban sendiri. Logam-logam tersebut umumnya adalah logam-logam transisi yang menyediakan orbital d kosong atau elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga terbentuk ikatan baru dengan kekuatan ikatan tertentu (Campbell, 1998).

Reaksi katalitik secara umum dikelompokkan menjadi dua kelompok, yaitu reaksi katalitik homogen dan reaksi katalitik heterogen. Pada reaksi katalitik homogen, reaktan dan katalis berada dalam fasa yang sama dan reaksi terjadi di seluruh fasa. Kekurangan dari penggunaan katalis logam homogen adalah pada proses pemisahan dari campuran terkadang juga menghambat penggunaannya dalam industri.

Katalis heterogen menghasilkan kemudahan dalam pemisahan dan penggunaan ulang katalis dari suatu campuran. Penelitian terakhir mengungkapkan bahwa katalis berukuran nanometer merupakan katalis yang efisien dan dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi (Yoon dkk., 2003; Stevens dkk., 2005). Tingginya luas permukaan terhadap

perbandingan volume dari nanopartikel logam oksida memainkan peranan penting dari kemampuan katalis tersebut (Bell, 2003).

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

2.7 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dengan alcohol menghasilkan produk samping berupa air. Ester merupakan suatu senyawa yang memiliki ciri-ciri yaitu mengandung gugus fungsi $-COOR$, di mana R dapat berupa alkil maupun aril. Gambar 2.6 merupakan skema reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alcohol. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang dapat balik (*reversible*) karena ester dapat dihidrolisis oleh air menghasilkan asam karboksilat dan alcohol kembali. Reaksi esterifikasi dapat menggunakan katalis untuk mempercepat reaksi pembentukan produknya. Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen yang digunakan yaitu asam sulfat, asam fosfat, asam klorida, dan asam sulfonat organik.



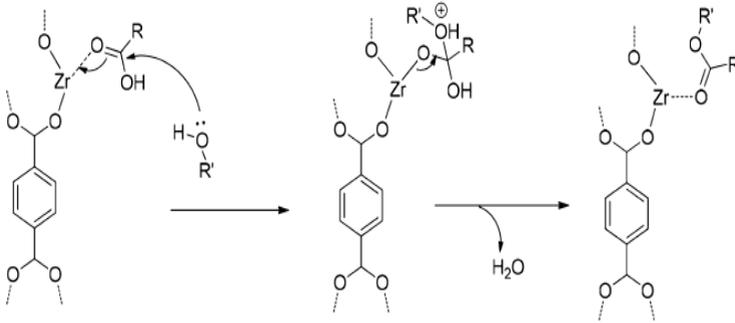
Gambar 2.6 Reaksi esterifikasi asam lemak bebas (Cirujano dkk., 2015)

Salah satu contoh reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam lemak bebas dengan metanol pada sintesis biodiesel. Reaksi esterifikasi mampu mengurangi kadar asam lemak bebas yang akan menyebabkan terbentuknya sabun akibat reaksi samping saponifikasi (Cirujano, 2014). Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi antara lain rasio minyak dengan alkohol, jumlah katalis, suhu dan waktu reaksi. Rasio minyak dengan alkohol berpengaruh ketika alkohol yang digunakan berlebih sehingga akan bereaksi kembali dengan metil ester sehingga reaksi menjadi berbalik (Lokman dkk., 2015).

Telah dilaporkan oleh Doyle dkk. (2016) zeolite Y digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dan diperoleh *yield* sebesar 85% dengan kondisi reaksi rasio molar asam:etanol = 1:6 katalis yang digunakan 5% dan waktu pengadukan selama 60 menit. Cirujano dkk. (2014) menyatakan bahwa katalis Zr-BDC (UiO-66) berhasil digunakan pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas sebagai katalis asam heterogen dengan luas permukaan yang besar, dan kestabilan tinggi terhadap bahan kimia maupun pada suhu tinggi. Mekanisme dari katalis UiO-66 yang digunakan untuk reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.7. Menurut penelitian Akinfalabi dkk. (2017), kinerja katalis dapat

dihitung melalui persen konversi asam lemak bebas sesuai dengan persamaan 2.1.

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



Gambar 2. 7 Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis UiO-66 (Cirujano dkk., 2015)

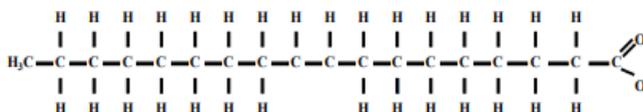
2.8 Asam Oleat

Salah satu jenis asam lemak tak jenuh adalah asam oleat. Asam oleat merupakan asam lemak yang paling banyak ditemukan di hampir seluruh bahan makanan baik hewani maupun nabati. Asam oleat merupakan komponen utama penyusun minyak zaitun. Asam oleat dapat dikategorikan sebagai asam lemak esensial, yang berarti kehadirannya dibutuhkan oleh tubuh namun asam oleat tidak dapat diproduksi di dalam tubuh dan hanya bisa didapat melalui sumber eksternal tubuh (Lu dkk, 2009).

Asam oleat adalah senyawa kimia yang merupakan komponen penyusun lemak pada umumnya, pertama ditemukan oleh Chevreul pada tahun 1815. Kata oleat berasal dari kata “olein” yang berarti berasal dari olive karena minyak

zaitun merupakan sumber utama dari asam oleat. Klasifikasi asam oleat dilakukan berdasarkan sumbernya dan jumlah ikatan rangkap yang dimilikinya. Kandungan asam oleat terdapat dalam bahan makanan secara alami. Oleh karena itu, asam oleat dapat dikategorikan sebagai asam lemak bebas alami, atau asam lemak yang bersumber dari alam.

Asam oleat memiliki rumus molekul $C_{18}H_{34}O_2$, merupakan asam lemak rantai lurus beratom karbon 18 yang memiliki satu buah gugus karboksilat pada salah satu ujungnya. Asam oleat termasuk *monosaturated fatty acid*, merupakan asam lemak tak jenuh yang memiliki satu buah ikatan rangkap yang berada antara atom karbon nomor 9 dan 10. Pada Gambar 2.8 disajikan struktur molekul asam oleat (Mora, 2013).



Gambar 2. 8 Struktur Molekul Asam Oleat (Mora, 2013)

2.8 Metode Karakterisasi

2.8.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Teknik *X-Ray Diffraction* (XRD) berperan penting dalam proses analisis padatan kristalin. XRD adalah metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui ciri utama kristal, seperti parameter kisi dan tipe struktur. Selain itu, juga dimanfaatkan untuk mengetahui rincian lain seperti susunan berbagai jenis atom dalam kristal, kehadiran cacat, orientasi, dan cacat kristal (Smallman, 2000). Karakterisasi dengan XRD menggunakan prinsip pantulan sinar-X. Apabila 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*). Berkas sinar yang dipantulkan oleh dua bidang pemantul ditunjukkan pada Gambar 2.9 dan dapat diintegrasikan melalui Hukum Bragg pada persamaan 2.2.

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

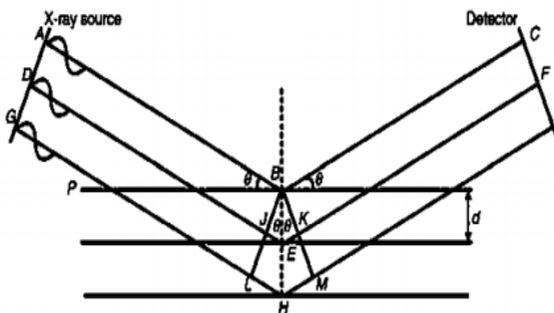
Keterangan:

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

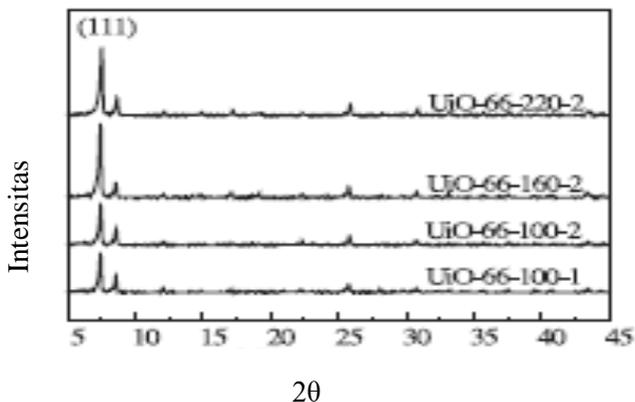


Gambar 2. 9 Difraksi sinar-X (Arthur Beiser, 1992)

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

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

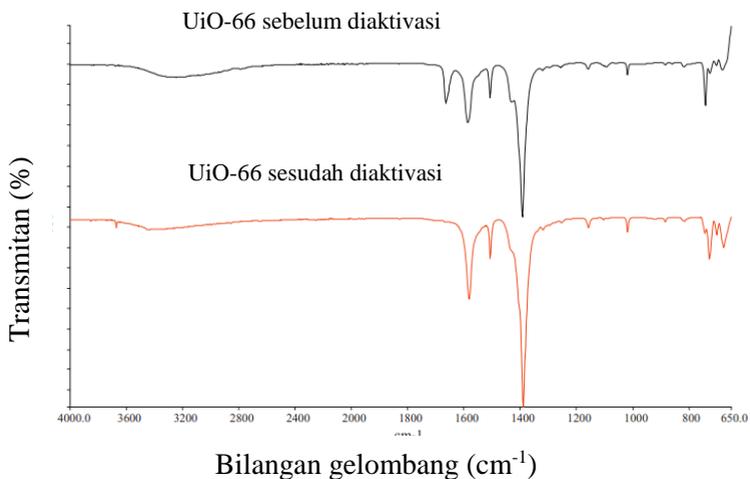
Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD) digunakan untuk mengetahui struktur kristal dan kristalinitas pada material. Seperti yang dilaporkan oleh Zhou dkk (2016) difraktogram UiO-66 dengan metode solvotermal pola hamburan XRD didapatkan dengan difraktometer sinar-X menggunakan radiasi Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), pada tegangan sebesar 40 kV, dan arus sebesar 40 mA. Sudut yang digunakan yaitu 2θ sebesar $5\text{-}50^\circ$ dengan kecepatan $0,04^\circ/\text{s}$ dan interval scan sebesar $0,02^\circ$. Difraktogram UiO-66 menunjukkan 2 puncak utama pada daerah $7,4$ dan $8,5^\circ$ seperti ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2. 10 Difraktogram UiO-66 (Zhou dkk., 2016)

2.8.2 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

FTIR merupakan singkatan dari *Fourier Transform Infrared* yaitu metode yang digunakan untuk mengidentifikasi material dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Sampel yang digunakan biasanya berupa material dalam keadaan padat, cair, atau gas. 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).



Gambar 2. 11 Spektra UiO-66 sebelum dan sesudah aktivasi (Abid dkk., 2012)

Gambar 2.11 merupakan hasil spektra FTIR UiO-66. Puncak pada bilangan gelombang 1550-1630 cm⁻¹

menunjukkan adanya gugus karboksilat C=O. Pada setiap spektra puncak lemah pada daerah 1450-1580 cm^{-1} yang mengacu pada C=C pada senyawa aromatik dari *linker* organik yang terbentuk. Puncak kuat pada daerah 1400 cm^{-1} merupakan ikatan C-O dari gugus C-OH asam karboksilat (Abid dkk., 2012).

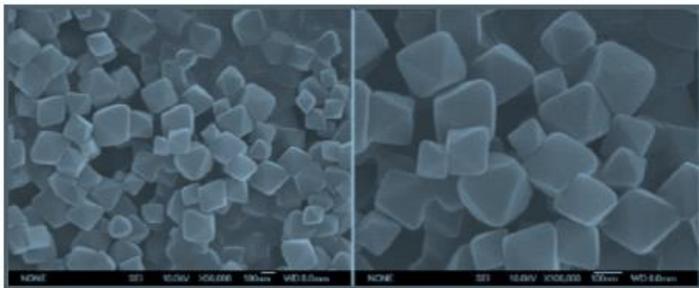
2.8.3 Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah suatu jenis mikroskop elektron yang menciptakan berbagai gambaran dengan memusatkan suatu berkas cahaya energi elektron tinggi ke permukaan suatu sampel dan sinyal pendeteksian dari interaksi elektron dengan permukaan sampel. Jenis sinyal terkumpul dalam suatu SEM bervariasi dan dapat meliputi elektron sekunder, karakteristik sinar-rontgen, dan hamburan balik elektron. Pada penggunaan mikroskop elektron merupakan berkas cahaya elektron yang dipusatkan untuk memperoleh perbesaran jauh lebih tinggi dibanding suatu mikroskop cahaya konvensional (Setyadhani, 2012).

Zhao dkk. (2013) telah melaporkan hasil SEM dari UiO-66 yang dapat dilihat pada Gambar 2.12. UiO-66 memiliki bentuk oktahedral dengan kristal berukuran nano, sekitar 150-200 nm.

SEM dapat mengamati struktur maupun bentuk permukaan yang berskala lebih halus, dilengkapi dengan EDX (Electron Dispersive X-ray) dan dapat mendeteksi unsur-unsur dalam sampel dan juga permukaan yang diamati melalui penghantar elektron. Dalam pengukuran SEM-EDX, untuk setiap sampel dianalisis dengan menggunakan analisis area. Sinar elektron yang dihasilkan area *gun* dialihkan hingga

mengenai sampel. Aliran sinar elektron ini selanjutnya difokuskan menggunakan elektron optik columb sebelum sinar elektron tersebut membentuk atau mengenai sampel. Setelah sinar elektron mengenai sampel, akan terjadi beberapa interaksiinteraksi pada sampel yang disinari. Interaksi – interaksi yang terjadi tersebut selanjutnya akan terdeteksi dan diubah kedalam sebuah gambar oleh analisis SEM dan dalam bentuk grafik oleh analisis EDX (Prasetyo dkk, 2011).



Gambar 2. 12 Hasil SEM UiO-66 (Zhao dkk., 2013)

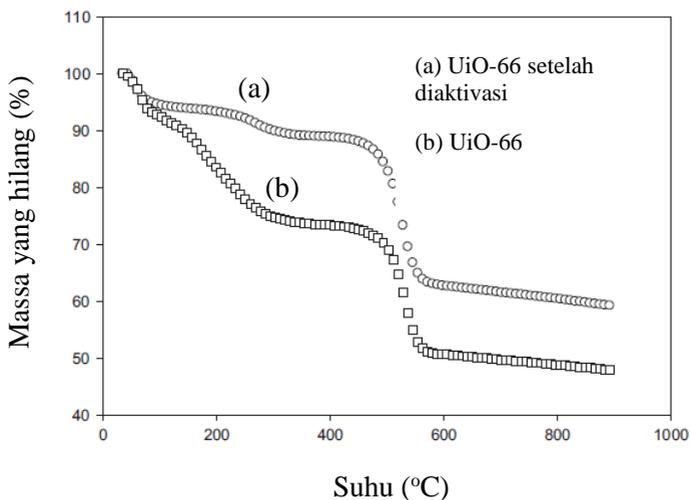
2.8.4 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Analisis termogravimetri (TGA), didasari pada perubahan berat akibat pemanasan (Klancnik dkk., 2010). TGA merupakan teknik pengukuran variasi massa (pengurangan massa, emisi uap, dan penambahan massa atau fraksi gas) sampel yang mengalami perubahan suhu dalam lingkungan yang terkontrol.

Teknik analisis ini dapat digunakan untuk menentukan kemurnian sampel, gejala dekomposisi, dan kinetik kimia (Suherman, 2009). Cara kerja dari alat ini adalah tempat sampel diletakkan pada pemanas elektrik dengan *thermocouple* untuk

mengukur suhu. Instrumen akan dikontrol melalui komputer yang telah terprogram. Analisis dilakukan dengan meningkatkan suhu secara bertahap (Prasetyoko dkk., 2016)

Analisa TGA menunjukkan kestabilan termal sampel, TGA didasarkan pada pengurangan berat terhadap peningkatan suhu sebagai fungsi dari waktu. Termogram UiO-66 yang telah disintesis oleh Abid dkk, (2012) ditampilkan pada Gambar 2.13. pada penelitian oleh Abis dkk, (2012) dihasilkan stabilitas termal sampai dengan 480°C akibat proses aktivasi atau pencucian menggunakan kloroform.



Gambar 2. 13 Profil TGA (a) UiO-66 setelah diaktivasi, (b) UiO-66 setelah sintesis (Abid dkk., 2012)

2.8.5 Gas Chromatography (GC)

Gas Chromatography merupakan teknik pemisahan dimana zat terlarut yang mudah menguap (dan stabil terhadap panas) berpindah melalui kolom yang mengandung fase diam dengan suatu kecepatan tertentu. Pada umumnya zat terlarut akan

terelusi berdasarkan pada peningkatan titik didihnya, kecuali jika ada interaksi khusus antara zat terlarut dengan fase diam. Pemisahan pada GC didasarkan pada titik didih suatu senyawa dikurangi dengan semua interaksi yang mungkin terjadi antara solute dari ujung kolom lalu menghantarkannya ke detektor. Penggunaan suhu yang meningkat (biasanya pada kisaran 5—350 °C) bertujuan untuk menjamin bahwa zat terlarut menguap sehingga akan cepat terelusi. Komponen-komponen instrumen pada kromatografi gas yaitu gas pengangkut (fase gerak), pengatur aliran dan pengatur tekanan, tempat injeksi, kolom, dan detektor gas (Gandjar dkk., 2007)

Analisis GC dapat digunakan sebagai uji kualitatif dan kuantitatif. Uji kualitatif untuk mengidentifikasi kromatogram dapat dilakukan dengan membandingkan waktu retensi analit dengan standar. Waktu retensi adalah waktu yang dibutuhkan sampel untuk mencapai detektor. Uji kualitatif kromatogram dilakukan dengan membandingkan puncak analit dengan standar. Data diperoleh dari membandingkan tinggi puncak, luas area, kurva kalibrasi standar eksternal dan standar internal (Skoog dkk., 2007).

Berdasarkan kromatogram produk esterifikasi PFAD dengan metanol yang dilaporkan oleh Lokman dkk pada tahun 2015, terdapat lima komponen FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) telah teridentifikasi. Komponen yang teridentifikasi tersebut adalah metil palmitat sebesar 4,1%, metil oleat 40,3%, metil linoleate sebesar 8,3%, metil stearate 4,2%, dan metil miristat 2,1%.

Halaman sengaja dikosongkan

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk sintesis dalam penelitian ini antara lain gelas kimia, gelas ukur, labu ukur, kaca arloji, botol pereaksi (Duran), pengaduk kaca, pengaduk magnetic, termometer, pipet tetes, pipet volume, corong pisah, buret, oven, dan neraca analitik. Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi hasil sintesis meliputi *X-ray Diffractometer* (XRD) (Philips X'Pert PN-1830), spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) (Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S), *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) (Zeiss EVO MA 10) dan *Thermal Gravimetric Analysis* (Perkin Elmer Pyris 1 Analyzer). Hasil reaksi esterifikasi dianalisis dengan *Gas Chromatography* (GC) (HP INNOWAX),.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis dalam penelitian ini adalah zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$) (Sigma-Aldrich, 99%), alumina (Al_2O_3) (Merck, 99%), 1,4-benzendikarboksilat (BDC) (Sigma-Aldrich, 99%), N,N-dimetilformamida (DMF) (Sigma-Aldrich, 99%), asam asetat (CH_3COOH) (Sigma-Aldrich, 95%), aseton ($(CH_3)_2CO$) (Sigma-Aldrich, 99%), kloroform ($CHCl_3$) (Merck, 99%), sedangkan bahan untuk uji katalitik meliputi asam oleat, natrium hidroksida (Sigma-Aldrich, 97%), asam oksalat ($H_2C_2O_4$) (Sigma-Aldrich, 99%), indikator fenoltalein (PP), n-

heksana (C₆H₁₄) (Merck 97%), dan isopropanol (C₃H₇OH) (Merck 99%).

3.2 Prosedur

3.2.1 Sintesis Al-UiO-66

Sintesis Al-UiO-66 dilakukan dengan variasi rasio ZrCl₄ terhadap Al₂O₃ 0,3 dan 0,5 mmol sesuai penelitian yang dilakukan oleh Rachmawati (2014). Pertama dilakukan sintesis untuk rasio Zr/Al 0,5 dengan melakukan pelarutan 0,6117 g Al₂O₃ dalam 40 mL DMF. Selanjutnya sebanyak 0,546 g BDC ditambahkan kedalam larutan Al₂O₃. Sementara itu, ditempat terpisah dilarutkan 0,699 g ZrCl₄ dalam 20 mL DMF. Larutan ZrCl₄ kemudian ditambahkan ke dalam campuran Al₂O₃ dan BDC. Setelah itu campuran diaduk dengan pengaduk magnetic selama 30 menit. Campuran yang terbentuk dalam botol *Duran* kemudian ditutup dan dimasukkan dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam (Cavka dkk, 2008). Setelah 24 jam bereaksi, campuran kemudian didinginkan dan endapan yang terbentuk dipisahkan menggunakan kertas saring. Lalu endapan direndam dalam 20 mL DMF selama 24 jam, kemudian disaring kembali untuk mendapatkan padatan dan dilanjutkan pencucian dengan 20 mL kloroform selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform dilakukan sebanyak dua kali. Setelah dilakukan pencucian, padatan yang terbentuk dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 90 °C selama 4 jam, dan padatan yang dihasilkan dinotasikan sebagai Al-UiO-66 0,5. Endapan yang diperoleh dikarakterisasi dengan *X-ray Diffracton* (XRD Philips X'Pert), spektrofotometer FTIR Shimadzu 8400S, *Scanning Electron Microscope* (SEM Zeiss EVO MA 10), dan *Thermal Gravimetric Analysis* (Perkin

Elmer Pyris 1 Analyzer). Selanjutnya dilakukan sintesis Al-UiO-66 dengan rasio Zr/Al 0,3 dengan prosedur yang sama, namun jumlah Al₂O₃ yang ditambahkan sebanyak 1,0196 g.

3.2.2 Sintesis Al-UiO-66 dengan Modulator

Sintesis Al-UiO-66 dengan modulator dilakukan dengan prosedur yang sama dengan sintesis Al-UiO-66, akan tetapi setelah proses penambahan ZrCl₄ ke dalam campuran Al₂O₃ dan BDC, ditambahkan asam asetat kedalam campuran dan diikuti pengadukan dengan pengaduk magnetik. Variasi rasio BDC terhadap CH₃COOH adalah 1:100 yaitu berturut-turut dengan penambahan asam asetat sebanyak 17,1 mL (Schaate dkk., 2011; Ren dkk., 2014),

3.3 Karakterisasi Padatan

3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Identifikasi sampel Al-UiO-66 hasil sintesis dilakukan dengan difraktometer X-ray. Pola hamburan difraksi sinar-X diperoleh dari radiasi Cu K_α pada panjang gelombang 1,54056 Å dengan voltase 40 kV dan arus 30 mA. Analisa dilakukan pada rentang sudut 2θ sebesar 5-50° dengan interval 0,020°. Data yang diperoleh berupa difraktogram antara intensitas dan sudut 2θ yang kemudian dibandingkan dengan standar.

3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Analisa spektrofotometer inframerah dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada padatan. Sampel Al-UiO-66 ditambah dengan senyawa KBr dengan perbandingan senyawa dan KBr yaitu 1:99. Campuran tersebut kemudian digerus secara bersamaan pada cawan sampai tercampur sempurna. Hasil pencampuran dimasukkan dalam *press holder*, kemudian ditekan sampai terbentuk pelet. Pelet

tersebut ditempatkan dalam *sample holder* dan direkam spektranya pada daerah bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} dengan resolusi 4 cm^{-1} . Spektra yang muncul yaitu berupa kurva antara bilangan gelombang sebagai sumbu x dengan % transmitan sebagai sumbu y. Setiap bilangan gelombang menunjukkan adanya gugus fungsi yang berbeda-beda.

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

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur morfologi kristal, ukuran partikel dan persebaran unsurnya dengan instrument SEM-EDX. Sampel Al-UiO-66 yang akan dianalisis dengan SEM *dicoating* terlebih dahulu. Sampel diletakkan di permukaan *sample holder* yang telah berisi *carbon tipe*, kemudian dilakukan *coating* pada sampel (dilapisi dengan emas tipis). Setelah itu sampel dimasukkan dalam ruang sampel pada instrumen SEM dan dilakukan pengamatan morfologi partikel, distribusi dan presentasi kandungan unsur material sintesis.

3.3.4 Termal Gravimetric Analysis (TGA)

Instrumen *Termal Gravimetric Analysis* digunakan untuk mengetahui stabilitas termal. Al-UiO-66 hasil sintesis ditimbang sebanyak 6 mg lalu dimasukkan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju 20 $^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ pada suhu 30 - 900 $^{\circ}\text{C}$ dengan aliran gas udara.

3.3.5 Uji Katalisis

Uji aktivitas katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat dilakukan dalam beberapa tahap yaitu reaksi esterifikasi dan %

konversi. Uji aktivitas katalisis digunakan untuk mengetahui kemampuan katalis yang digunakan.

3.3.6.1 Standarisasi NaOH

Asam oksalat sebanyak 0,6343 g dilarutkan dalam labu ukur 100 mL aquades hingga tanda batas. Sebanyak 5 mL larutan asam oksalat dimasukkan kedalam erlenmeyer dan ditambahkan 2 tetes indikator PP. Larutan asam oksalat dititrasi dengan NaOH hingga berubah dari tidak berwarna menjadi merah muda. Normalitas NaOH dihitung dengan persamaan 3.1.

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

3.3.6.2 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat

Sintesis metil ester dilakukan melalui reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis Al-UiO-66. Reaksi esterifikasi dilakukan dengan metode refluks pada suhu 65°C, rasio molar asam oleat dengan metanol adalah 1:30 (7,08 mmol asam oleat dengan 212,4 mmol metanol) dan katalis 5% berat terhadap asam oleat yaitu 2 g. Pertama-tama, asam oleat dimasukkan ke dalam labu leher dua. Kedua, ditambahkan katalis ke dalam labu leher dua. Selanjutnya, ditambahkan metanol dan diaduk dengan kecepatan 600 rpm selama 1,5 jam.

Hasil esterifikasi meliputi campuran antara metil ester, air, sisa reaktan, dan katalis. Hasil reaksi esterifikasi yang telah dipisahkan dari katalis kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan *n*-heksana hingga membentuk 2 fasa. Fasa atas merupakan larutan yang mengandung metil ester dan fase bawah adalah air dan sisa reaktan.

3.3.6.3 Uji *Gas Chromatography* (GC)

Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dikarakterisasi dengan *Gas Chromatography* (GC) untuk menentukan konsentrasi metil ester yang terbentuk melalui luas puncaknya sehingga dapat diperoleh *yield*. Spesifikasi GC yang digunakan adalah jenis detektor *flame ionization* dengan ukuran kolom 30 m x 20 mm x 0,25 µm. Suhu awal GC diatur sebesar 100 °C selama 2 menit kemudian dinaikkan dengan laju 10 °C/menit hingga mencapai suhu 150 °C selama 2 menit selanjutnya dinaikkan dengan laju 10 °C/menit hingga mencapai suhu 220 °C selama 2 menit kemudian dinaikkan kembali laju 5°C/menit hingga mencapai suhu 250°C. Hasil esterifikasi asam oleat dilarutkan dalam *n*-heksana lalu disuntikkan pada GC menggunakan *microller syringe*. Berdasarkan hasil kromatogram yang didapatkan kemudian dihitung *yield* metil ester dengan persamaan 3.2

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{massa metil oleat}}{\text{massa asam oleat}} \times 100\% \dots \dots \dots (3.2)$$

3.3.7 Perhitungan Hasil Reaksi Esterifikasi

Persentasii aktivitas berupa konversi FFA dapat dilakukan melalui perhitungan kadar FFA.

3.3.7.1 Penentuan Kadar FFA Awal

Sebanyak 0,5 gram asam oleat dilarutkan dalam 2,5 mL isopropil alkohol kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N yang telah distandarisasi. Titrasi dihentikan jika warna larutan berubah dari kuning menjadi merah muda. Kadar FFA awal dihitung dengan persamaan 3.3.

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times Mr \text{ asam oleat}}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\% \dots \dots \dots (3.3)$$

3.3.7.2 Perhitungan Konversi FFA (Kadar FFA Akhir)

Larutan hasil reaksi dititrasi dengan NaOH untuk menentukan kadar FFA akhir. Konversi FFA kemudian dapat dihitung dengan persamaan 3.4

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

Halaman Sengaja Dikosongkan

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis UiO-66 dan Al-UiO-66 melalui metode solvotermal dalam pelarut DMF, dengan prekursor zirkonium tetraklorida ($ZrCl_4$), alumina (Al_2O_3), asam 1,4-benzendikarboksilat (H_2BDC). Selanjutnya UiO-66 disintesis dengan pendukung Al_2O_3 dengan variasi mol $ZrCl_4$ terhadap Al_2O_3 sebesar 0,3 dan 0,5. Pada sintesis UiO-66 dan Al-UiO-66 juga ditambahkan modulator sebanyak 17,1 mL. Sintesis dilakukan secara solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. UiO-66 hasil sintesis digunakan untuk katalis pada esterifikasi asam oleat. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA serta diuji aktivitasnya pada reaksi esterifikasi asam oleat.

4.1 Sintesis UiO-66 dan Al-UiO-66

Sintesis UiO-66 dan Al-UiO-66 menggunakan prosedur dari penelitian Abid dkk. (2012) dan Rachmawati (2015) yang dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Metode solvotermal dipilih karena memiliki kemampuan untuk meningkatkan kelarutan reaktan, material kristal sempurna dan membuat fase-fase metastabil (Feng & Guanghua, 2011). Sintesis UiO-66 dilakukan dalam pelarut DMF yang bertujuan agar terjadi deprotonasi ligan organik sehingga dapat berikatan dengan logam pusat. Prekursor yang digunakan $ZrCl_4$ sebagai sumber logam, H_2BDC sebagai ligan organik dan ion Al^{3+} sebagai ion logam pendukung.

Sintesis UiO-66 diawali dengan pelarutan $ZrCl_4$ dalam 40 mL DMF, H_2BDC dilarutkan dalam 20 mL DMF. Masing-masing larutan diaduk selama 30 menit agar tercampur

sempurna. Larutan $ZrCl_4$ kemudian dicampur dengan larutan H_2BDC di dalam botol pereaksi tertutup rapat dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit agar homogen. Campuran homogen yang didapatkan berwarna putih keruh seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Campuran setelah pengadukan precursor (a) UiO-66-Ac (b) UiO-66 (c) Al(0,5)-UiO-66 (d) Al(0,3)-UiO-66 (e) Al(0,5)-UiO-66-Ac (f) Al(0,3)-UiO-66-Ac

Pada saat proses solvotermal botol reaksi harus tertutup dengan rapat bertujuan untuk mencegah hilangnya pelarut saat dipanaskan, pemanasan dilakukan pada suhu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ karena pada suhu tersebut mendekati titik didih dari DMF dan dapat menghasilkan kristalinitas yang tinggi (Phan dkk., 2009). Hasil pemanasan terbentuk endapan berbentuk gel berwarna putih dan pelarut, kemudian diperam selama 24 jam. Endapan diperam dalam suhu ruangan selama 24 jam. Endapan dipisahkan dengan cara penyaringan menggunakan kertas saring Whattman nomor 42. Setelah itu, padatan dicuci dengan 20 mL DMF sebanyak dua kali dan masing-masing didiamkan selama 24 jam. Pencucian dengan DMF bertujuan untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi. Kemudian dilanjutkan pencucian dengan kloroform dan didiamkan selama 24 jam

untuk melarutkan DMF dan BDC yang masih terjebak dalam kerangka UiO-66. Perlakuan tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Abid dkk (2012). Selanjutnya dilakukan pengeringan padatan pada suhu 90 °C selama 3 jam untuk menghilangkan semua pelarut, dan padatan putih yang telah kering ditimbang dan diperoleh 0,7869 gram. Padatan hasil sintesis dinotasikan sebagai UiO-66. Untuk sintesis UiO-66 dilakukan variasi penambahan modulator asam asetat dengan rasio mol ekuivalen 1:100 antara BDC:CH₃COOH dan didapatkan volume asam asetat sebanyak 17,1 mL, penambahan modulator berfungsi untuk meningkatkan luas permukaan dan sisi aktif (Tsuruoka dkk., 2009). Sintesis UiO-66 dengan penambahan modulator memiliki tahapan yang sama dengan sintesis UiO-66 sebelumnya, penambahan modulator dilakukan setelah pencampuran antara ZrCl₄ dengan H₂BDC yang telah diaduk selama 30 menit. Setelah dilakukan pengeringan, didapatkan padatan UiO-66 modulator sebanyak 0,6758 gram.

Pada sintesis Al-UiO-66 digunakan jumlah mol ZrCl₄ dan H₂BDC yang sama dengan sintesis UiO-66, tetapi dilakukan penambahan Al₂O₃ dengan perbandingan mol Zr/Al 0,3/0,5 dan didapatkan massa berturut-turut sebanyak 0,6117 dan 1,0196 gram. Proses penambahan ion logam Al³⁺ dilakukan pada larutan H₂BDC untuk menghasilkan adanya interaksi anatara ligan dan pendukung, dan selanjutnya campuran tersebut dimasukkan kedalam larutan ZrCl₄ yang telah dilarutkan dalam DMF dan diaduk kembali selama 30 menit. Ketika proses pengadukan, Al₂O₃ terlihat mengendap pada dasar botol duran, yang menunjukkan bahwa Al₂O₃ tidak larut dalam DMF pada suhu ruang. Proses selanjutnya sama dengan

sintesis UiO-66. Hasil sintesis Al(0,3)-UiO-66 dan Al(0,5)-



Gambar 4. 2 Hasil sintesis UiO-66 pada penambahan ion Al^{3+} dan modulator asam asetat (a) UiO-66 (b) UiO-66-Ac (c) Al(0,3)-UiO-66-Ac (d) Al(0,5)-UiO-66 (e) Al(0,3)-UiO-66 -Ac (f) Al(0,5)-UiO-66

Sintesis Al-UiO-66 dilakukan variasi dengan penambahan modulator asam asetat, penambahan modulator memiliki perbandingan yang sama pada sintesis UiO-66 yaitu sebesar 17,1 mL. Penambahan modulator dilakukan pada saat setelah penambahan ion logam Al^{3+} dan diaduk kembali selama 30 menit. Selanjutnya memiliki proses yang sama dengan sintesis Al-UiO-66.

Tabel 4. 1 Perbandingan massa UiO-66 dan Al-UiO-66 hasil sintesis (a) UiO-66 (b) UiO-66-Ac (c) Al(0,3)-UiO-66-Ac (d) Al(0,5)-UiO-66-Ac (e) Al(0,3)-UiO-66 (f) Al(0,5)-UiO-66

Notasi	Al_2O_3 (g)	Massa (g)	Selisih
UiO-66	-	0,9471	-
UiO-66-Ac	-	0,9553	-
Al(0,5)-UiO-66	0,6117	1,4631	0,8514
Al(0,3)-UiO-66	1,0196	1,6973	0,6777
Al(0,5)-UiO-66-Ac	0,6117	1,4987	0,8870
Al(0,3)-UiO-66-Ac	1,0196	1,5128	0,4932

Selanjutnya, padatan hasil sintesis ditimbang dengan neraca analitik dan ditunjukkan pada Tabel 4.1. Padatan Al-UiO-66 memiliki massa yang lebih besar dikarenakan adanya interaksi ion Al^{3+} sebagai logam pendukungnya

4.2 Karakterisasi UiO-66

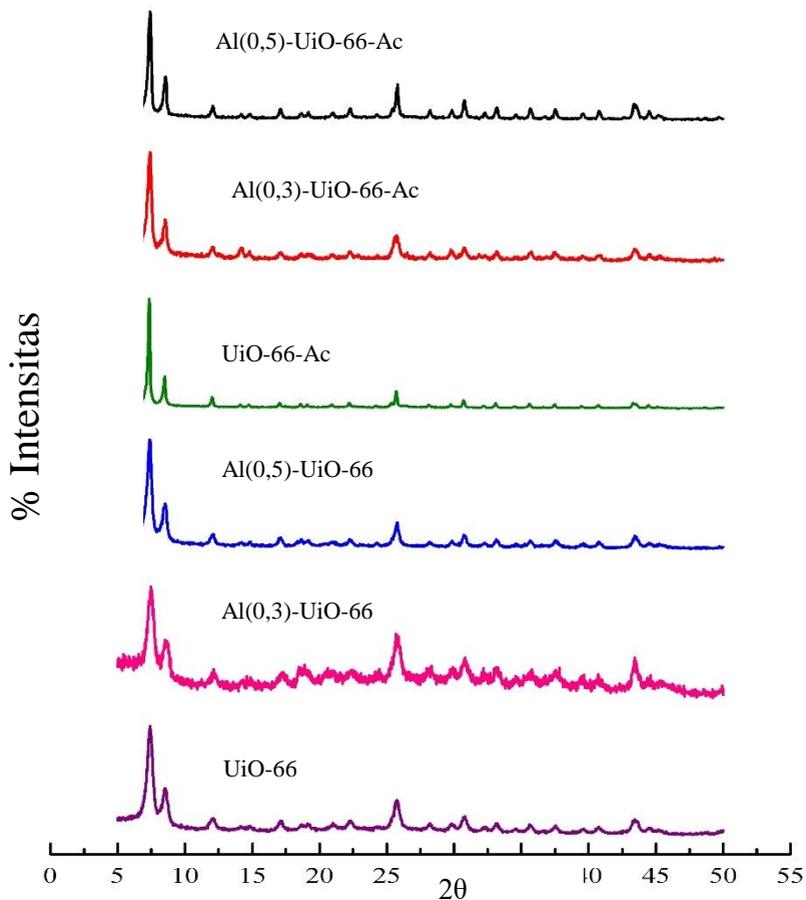
Pada penelitian ini, padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui tingkat kristalinitas, spektrofotometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis, *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) untuk mengetahui morfologi permukaan dan ukuran kristal, *Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) untuk mengetahui kestabilan termal material hasil sintesis dan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.

4.2.1 Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk mengetahui tingkat kristalinitas, struktur dan kemurnian dari padatan hasil sintesis. Sumber yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dengan percepatan arus berturut-turut 40 kV dan 30 mA. Analisa dilakukan pada sudut 2θ dari $3-50^\circ$ dengan interval scan $0,02^\circ$. Hasil karakterisasi ini berupa puncak-puncak karakteristik utama dari UiO-66 dengan intensitas yang bervariasi, dimana hasil tersebut kemudian dibandingkan dengan difraktogram UiO-66 standar.

Berdasarkan pola difraktogram UiO-66 hasil sintesis, terdapat 2 puncak spesifik dari UiO-66. Berdasarkan penelitian oleh Zhao dkk. (2013) puncak pertama dimulai pada $2\theta = 7,4^\circ$ dengan intensitas tertinggi yang disebut puncak utama. Puncak kedua dimulai pada $2\theta = 8,4^\circ$ dengan intensitas yang lebih rendah yang disebut puncak karakteristik. Sedangkan

tinggi puncak menjelaskan derajat kristalisasinya (Demasky dkk., 2015). Difraktogram padatan hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4. 3 Difraktogram hasil sintesis padatan UiO-66 dengan penambahan ion Al³⁺ dan modulator asam asetat

Seperti pada Gambar 4.3 difraktogram padatan hasil sintesis menunjukkan puncak-puncak karakteristik padatan UiO-66 sesuai dengan difraktogram UiO-66 standar. Puncak karakteristik UiO-66 hasil sintesis tersebut sesuai dengan pola difraktogram UiO-66 yang disintesis oleh Zhao dkk. (2013), yaitu puncak pada sudut 2θ sekitar $7,3^\circ$ dengan intensitas tertinggi kemudian diikuti dengan $8,5^\circ$ dengan intensitas lebih rendah. Pada difraktogram Al-UiO-66 terlihat adanya pergeseran nilai 2θ pada $7,4$ dan $7,5^\circ$ hal ini dimungkinkan karena adanya ion logam Al yang telah terdoping pada UiO-66.

Penambahan modulator pada sintesis UiO-66 juga mempengaruhi tingkat intensitas, hal dikarenakan penambahan modulator dapat meningkatkan kristalinitas hasil sintesis (Tsuruoka dkk., 2009). Berdasarkan difraktogram, dapat ditarik kesimpulan sementara bahwa UiO-66 telah terbentuk pada semua padatan hasil sintesis.

Penambahan ion Al^{3+} dan modulator pada UiO-66 mempengaruhi nilai derajat kristalinitas material hasil sintesis UiO-66 pada setiap variasi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Pola pembentukan kristal UiO-66 hasil sintesis dapat dilakukan dengan perhitungan terhadap luasan daerah di bawah kurva pada masing-masing puncak utama. Sesuai dengan penelitian Venna dkk. (2010), derajat kristalinitas dapat diperoleh dengan membandingkan antara total luas dibawah puncak dengan total luas sampel yang memiliki daerah dibawah kurva paling besar. Sampel yang memiliki luas area total paling besar digunakan sebagai standar dengan asumsi kristalinitas 100%. Puncak yang digunakan adalah dua puncak karakteristik dari UiO-66 yang ditabulasikan dalam Tabel 4.2.

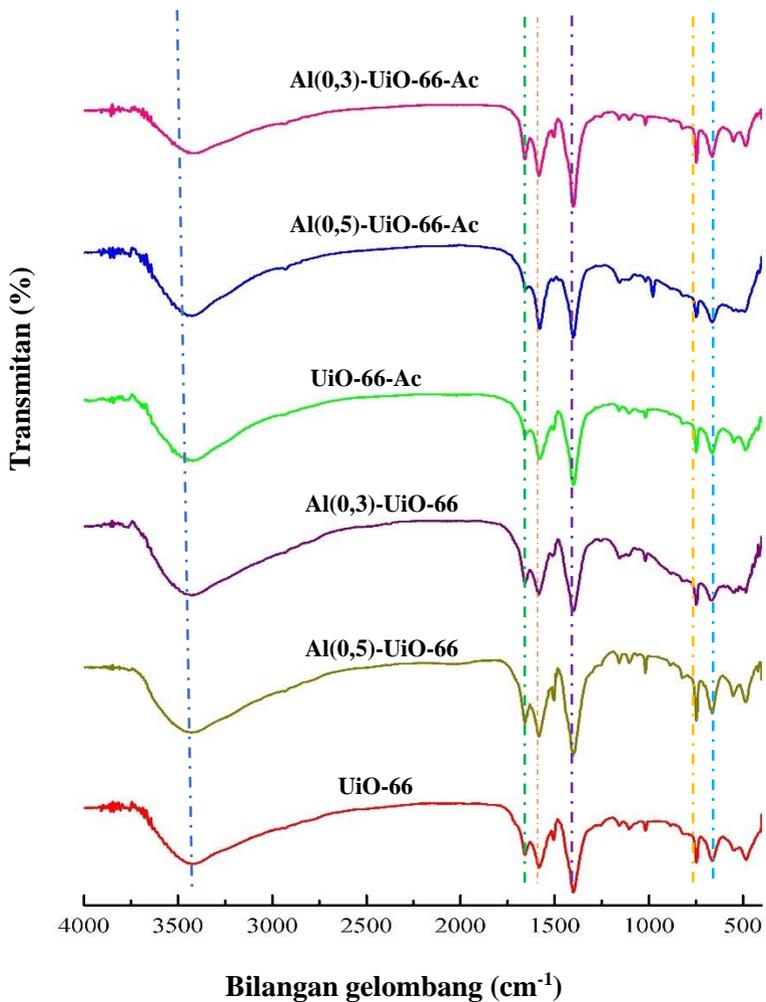
Tabel 4. 2 Pola difraktogram padatan hasil sintesis

Material	Puncak Khas 1		Puncak Khas 2		Kristalinitas
	2 θ ($^{\circ}$)	Intensitas(cps)	2 θ ($^{\circ}$)	Intensitas (cps)	
UiO-66	7,39	1862	8,58	680,06	34%
UiO-66 -Ac	7,37	5777	8,50	1690,5	100%
Al(0,5)-UiO-66	7,40	1904	8,61	606,52	34%
Al(0,5)-UiO-66-Ac	7,46	2329	8,56	940,77	44%
Al(0,3)-UiO-66	7,50	584	8,73	237,39	11%
Al(0,3)-UiO-66-Ac	7,45	1331	8,57	397,83	23%

Berdasarkan Tabel 4.2 dapat dilihat adanya penurunan kristalinitas UiO-66 dengan bertambahnya massa Al₂O₃. Hal tersebut dikarenakan material ion Al³⁺ yang ditambahkan bersifat *amorf* (Zhao dkk., 1996), sehingga penambahan Al₂O₃ pada UiO-66 menyebabkan kristalinitas dari UiO-66 menurun. Disisi lain, penambahan modulator asam asetat meningkatkan kristalinitas jika dibandingkan dengan tanpa penambahan modulator. Hal ini diasumsikan modulator dapat meningkatkan deprotonasi molekul *linker*, maka kemungkinan asam dikarboksilat untuk terkoordinasi pada SBU akan menurun sehingga inti tumbuh menjadi kristal yang lebih besar.

4.2.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR berfungsi untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada material hasil sintesis. Spektra inframerah material UiO-66 dan Al-UiO-66 dengan dan tanpa penambahan modulator asam asetat muncul pada bilangan gelombang 500-2500 cm^{-1} yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Spektra masing-masing padatan hasil sintesis muncul beberapa pita serapan pada daerah *finger print* dengan bilangan gelombang $< 1400 \text{ cm}^{-1}$ dan empat puncak serapan lainnya pada daerah bilangan gelombang $> 1400 \text{ cm}^{-1}$. Pada bilangan gelombang 746,4 cm^{-1} menunjukkan ikatan Zr-O dari material UiO-66. Hal ini sesuai dengan laporan Abid dkk. (2012) yang menunjukkan Zr-O muncul pada bilangan gelombang 600-700 cm^{-1} berdekatan dengan vibrasi bending dari C-H maupun O-H. Selain itu, masing-masing spektra muncul puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1400 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-O dari gugus C-OH karboksilat. Padatan hasil sintesis untuk ikatan C=C gugus aromatik berasal dari ligan organik muncul pada bilangan gelombang 1500–1580 cm^{-1} . Puncak serapan ikatan C=O gugus karboksilat muncul pada bilangan gelombang 1650-1658 cm^{-1} . Pergeseran terjadi pada ikatan C=O gugus karboksilat yang seharusnya muncul pada bilangan gelombang 1700–1730 cm^{-1} (Lampman dkk., 2009). Hal tersebut mengindikasikan adanya koordinasi dengan logam pusat melalui ion O^- membentuk struktur selama proses deprotonasi (Abid dkk., 2009). Pada Tabel 4.3 diketahui bahwa spektra FTIR dari Al-UiO-66 hasil sintesis memiliki pola yang hampir sama dengan spektra UiO-66.



Gambar 4. 4 Spektra FTIR padatan hasil sintesis UiO-66 dengan variasi penambahan Al₂O₃ dan modulator asam asetat

Tabel 4. 3 Bilangan Gelombang UiO-66 referensi dan hasil sintesis

No	Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)						Referensi (Abid dkk., 2012)
		UiO-66	UiO-66 Modulator	Al-UiO- 66 0,5	Al-UiO- 66 0,5 Modulator	Al-UiO- 66 0,3	Al-UiO- 66 0,3 Modulator	
1.	Vibrasi O-H	3410,26	3423,76	3421,83	3406,4	3423,76	3448,84	3413
2.	Vibrasi C=O	1658,84	1658,68	1658,84	1656,91	1656,91	1653,05	1550-1630
3.	Vibrasi C=C aromatis	1581,68	1581,68	1581,68	1581,68	1583,61	1579,75	1450-1580
4.	Vibrasi ulur C- O	1400,37	1400,37	1402,3	1400,37	1400,37	1402,3	1390-1400
5.	Vibrasi Zr-O	661,61	663,53	663,53	663,53	665,46	663,53	600-700
6.	Vibrasi O-H dan C-H <i>bending</i>	746,48	748,41	746,48	746,48	746,48	746,48	746

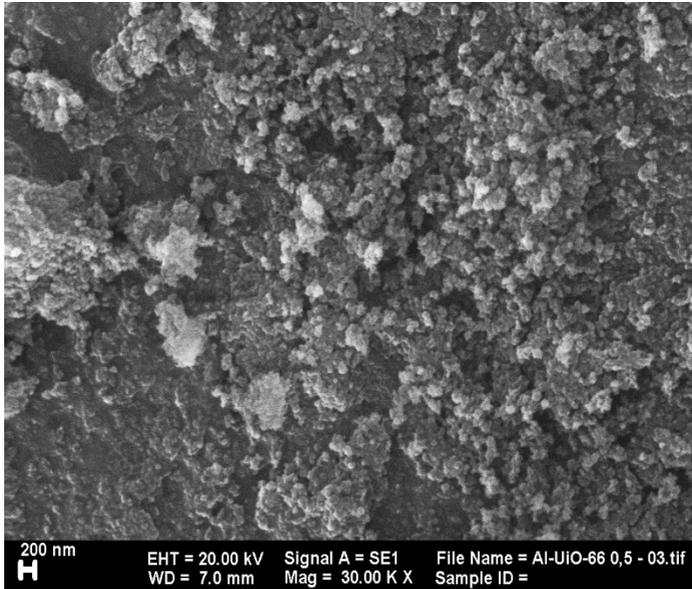
Pengaruh doping ion Al^{3+} dan penambahan modulator asam asetat ditunjukkan pada bilangan gelombang kisaran 1500 cm^{-1} , dimana puncak semakin menyempit ketika dilakukan doping Al^{3+} dan penambahan modulator asam asetat.

Kesimpulan dari hasil analisis FT-IR ini yaitu seluruh padatan hasil sintesis memiliki pita serapan karakteristik yang dimiliki UiO-66 dan terjadi sedikit pergeseran maupun penyempitan puncak diakibatkan oleh doping ion Al^{3+} dan penambahan modulator asam asetat saat disintesis. Namun penambahan tersebut tidak mempengaruhi munculnya pita serapan baru atau gugus fungsi baru dari hasil padatan yang telah disintesis.

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

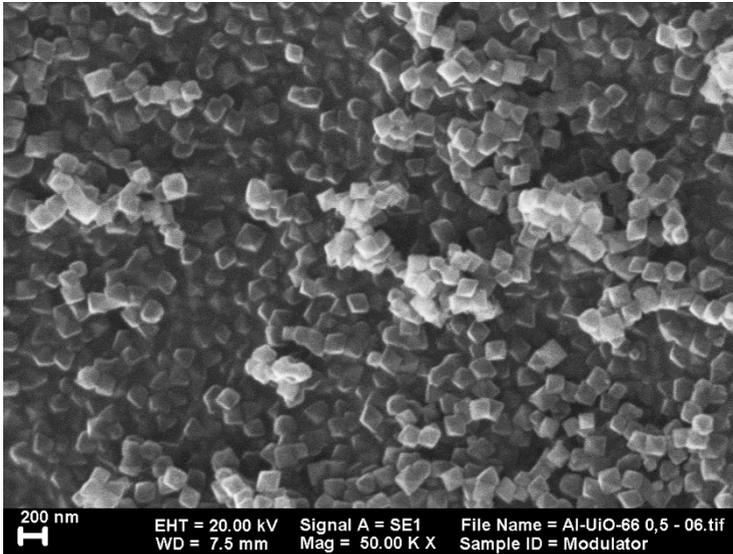
Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) bertujuan untuk menentukan morfologi permukaan dan persebaran unsur penyusun UiO-66. Pada penelitian ini, karakterisasi SEM hanya dilakukan pada Al-UiO-66 0,5 dan Al-UiO-66 0,5 modulator untuk mengetahui morfologi padatan kristal Al-UiO-66 dan morfologi kristal Al-UiO-66 dengan penambahan modulator.

Morfologi permukaan kristal Al-UiO-66 0,5 dan Al-UiO-66 0,5 modulator dapat dilihat pada Gambar 4.5 dan 4.6, dimana morfologi permukaan berupa kristal kecil bergerombol yang tidak beraturan. Pada Gambar 4.5 menunjukkan morfologi kristal Al-UiO-66 memiliki morfologi permukaan yang sama dengan padatan Al-UiO-66 modulator pada Gambar 4.5.



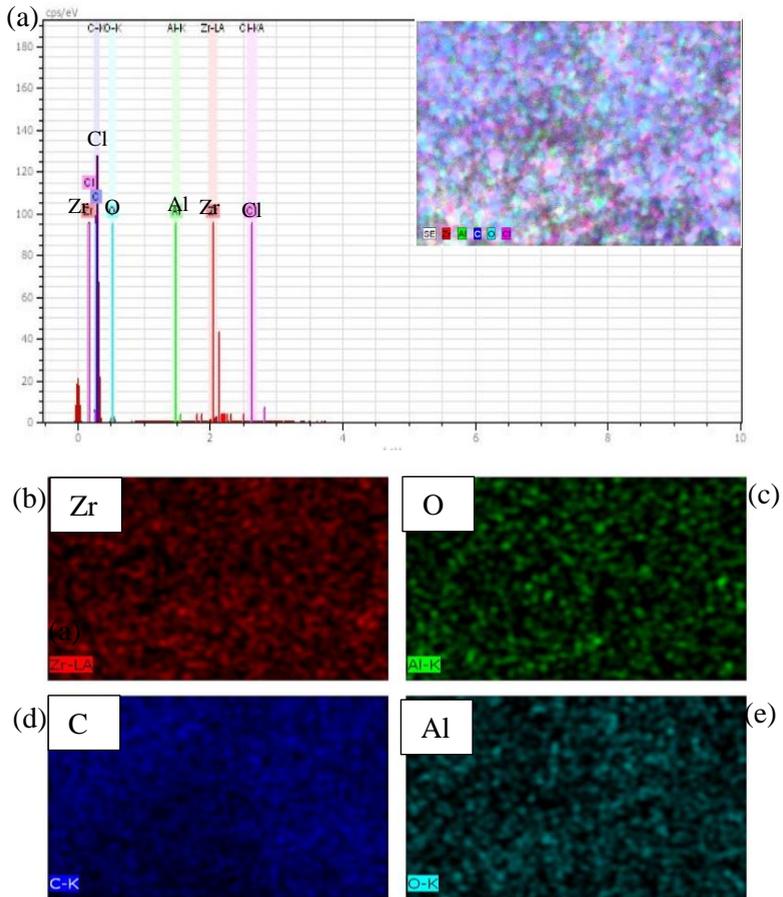
Gambar 4. 5 Hasil SEM Al(0,5)-UiO-66

Akan tetapi pada Al-UiO-66 modulator terlihat semakin banyak kristal yang terbentuk dan juga memiliki ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan dengan Al-UiO-66 0,5. Perbedaan tersebut menunjukkan bahwa penambahan modulator asam asetat dapat merubah morfologi Al-UiO-66 0,5 menjadi kristal yang lebih teratur dan seragam. Pengamatan SEM ini mendukung difraktogram XRD UiO-66 hasil sintesis (Gambar 4.3), yang menunjukkan bahwa semakin tinggi intensitas puncak pada hasil XRD, maka kristal yang terbentuk semakin kristalin atau teratur. Selain itu ukuran partikel kristal ditunjukkan pada lebar puncak difraksi. Semakin kecil lebar puncak difraksi, maka ukuran partikelnya akan semakin besar (Prasetyoko, 2014).



Gambar 4. 6 Hasil SEM Al(0,5)-UiO-66-Ac

Penentuan kadar unsur penyusun Al(0,5)-UiO-66-Ac dilakukan dengan karakterisasi *Energy Dispersive X-Ray* (EDX). Secara umum unsur penyusun dari material UiO-66 meliputi Zr, O, dan C. Pada penelitian ini digunakan padatan Al₂O₃ sebagai padatan pendukung pembentukan kristal UiO-66. UiO-66 pada pendukung Al₂O₃ dapat dimungkinkan terdapat kandungan Al. Pada karakterisasi EDX, setiap unsur akan menunjukkan puncak karakteristik pada spektra EDX. Hasil SEM-EDX Al(0,5)-UiO-66-Ac hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.7 Hasil spektrum EDX menunjukkan bahwa sampel Al(0,5)-UiO-66 terdiri atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursornya yaitu zirkonium (Zr), karbon (C), oksigen (O), dan aluminium (Al).



Gambar 4. 7 Peta persebaran atom hasil SEM EDX Al(0,5)-Ui0-66-Ac (a) spectra persebaran atom pada padatan Al(0,5)-Ui0-66-Ac (b) peta persebaran atom Zr (c) peta persebaran atom Al (d) peta persebaran atom C (e) peta persebaran atom O

Unsur Al dalam spekturm EDX mnunjukkan terdapatkan Al₂O₃ dalam Al(0,5)-UiO-66. Pengaruh doping Al dan pengaruh penambahan modulator asam asetat dapat diketahui berdasarkan hasil unsur penyusun padatan. Apabila terdapat keberadaan Al³⁺ dan dalam satuan % berat dan terdapat penamabhan jumlah unsur C dan O maka dapat diasumsikan bahwa Al³⁺ dan mosulator asam asetat telah terdoping didalam kerangka UiO-66 membentuk Al(0,5)-UiO-66-Ac. Peta sebaran EDX Al(0,5)-UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.7. Komposisi sebaran atom didominasi oleh karbon (C), oksigen (O), kemudian diikuti atom zirkonium (Zr), dan aluminium (Al). hasil analisis EDX untuk Al(0,5)-UiO-66-Ac ditabulasikan dalam Tabel 4.4.

Tabel 4. 4 Komposisi berat Al(0,5)-UiO-66-Ac

Sampel	Komposisi Berat (%)			
	C	O	Zr	Al
Al(0,5)- UiO-66-Ac	74,47	22,13	3,37	0,03
UiO-66 (Rahmawati dkk., 2014)	35,38	22,12	5,30	-

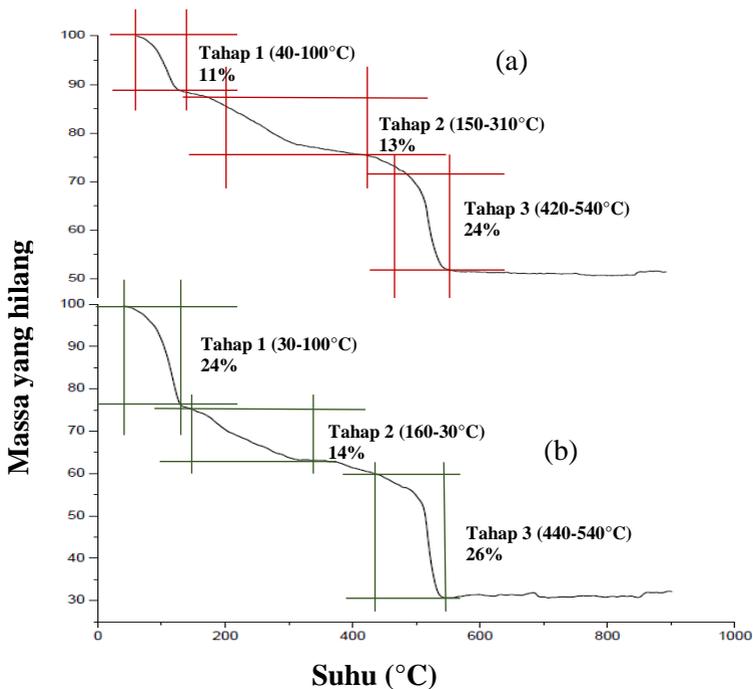
Dari Tabel 4.4 Diketahui kandungan Al dalam jumlah sedikit pada Al(0,5)-UiO-66-Ac. Hal ini menunjukkan bahwa material Al(0,5)-UiO-66-Ac telah berhasil disintesis dengan campuran Al₂O₃. Selain itu terlihat pada material Al(0,5)-UiO-66-Ac terjadi presentase unsur C dan O yang besar, hal ini mengkonfirmasi bahwa penambahan modulator asam asetat (CH₃COOH) berada pada kerangka padatan UiO-66.

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

Karakterisasi menggunakan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) berguna untuk mengetahui stabilitas termal dan % pengurangan berat akibat terdekomposisinya senyawa dalam padatan hasil sintesis pada rentang suhu tertentu. Karakterisasi dilakukan pada rentang suhu 30 – 900 °C dengan laju pemanasan 20 °C/menit. Hasil analisis dengan TGA ditampilkan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu (°C). kurva hasil analisis termal dari padatan Al(0,5)-UiO-66 dan Al(0,5)-UiO-66-Ac yang disintesis pada suhu 120 °C selama 24 jam ditunjukkan pada Gambar 4.8 Berdasarkan Gambar 4.8 , kurva seluruh sampel menunjukkan tiga tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu selama proses pemanasan berlangsung. Berdasarkan tahapan pengurangan berat yang ditunjukkan pada termogram (Gambar 4.8) dan data massa padatan yang hilang pada rentang suhu tertentu (Tabel 4.5), maka dapat diperkirakan jenis senyawa apa yang hilang dari padatan hasil sintesis. Dengan demikian stabilitas termal hasil padatan dapat diketahui.

Pada tahap pertama, terdapat pengurangan berat di rentang suhu < 100 °C. Pengurangan berat tersebut menunjukkan terjadinya penguapan pelarut kloroform yang tersisa dalam kerangka UiO-66. Selanjutnya tahap penurunan kedua terletak pada suhu antara 100-300 °C yang merupakan pengurangan berat dari material organik yaitu tahap evaporasi dari pelarut DMF yang terperangkap dalam kerangka padatan Al-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). Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Abid dkk. (2012) dan Zhao dkk. (2013). Pengurangan berat yang signifikan dari masing-masing padatan hasil sintesis terjadi pada kisaran suhu 434-550 °C dimana terjadi dekomposisi ligan organik (BDC) yang merupakan indikasi dari runtuhnya struktur Al-UiO-66 berubah menjadi ZrO₂.



Gambar 4. 8 Kurva hasil analisis termal dari padatan (a) Al(0,5)-UiO-66 (b) Al(0,5)-UiO-66-Ac

Kurva pengurangan berat hampir linier pada kisaran suhu 350-500 °C, keterangan tersebut mengindikasikan bahwa pada suhu tersebut stabilitas termal hasil padatan sintesis berada. Ketika padatan tidak mampu lagi mempertahankan kerangkanya, maka disaat itulah titik stabilitas termal dari padatan hasil sintesis dicapai. Stabilitas termal dari masing-masing padatan hasil sintesis (Tabel 4.5) menunjukkan nilai yang berbeda-beda namun masih dalam rentang 350-500 °C.

Tabel 4. 5 Rentang suhu dekomposisi dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel

Sampel	Massa Padatan yang Hilang pada Rentang Suhu Tertentu		
	Tahap I	Tahap II	Tahap III
Al(0,5)-UiO-66	40-100 °C (11%)	150-310 °C (13%)	420-540 °C (24%)
Al(0,5)-UiO-66-Ac	30-100 °C (24%)	160-300 °C (14%)	440-540 °C (26%)

Stabilitas termal padatan ditentukan saat padatan mulai mengalami dekomposisi ligan organik yang berarti padatan tidak lagi mampu mempertahankan struktur kerangkanya (Biemi dkk., 2009; Chowdhury dkk., 2009). Pengamatan lebih detail terhadap persentasi sampel yang tersisa setelah seluruh ligan terdekomposisi dapat digunakan untuk menjelaskan keberadaan Al dan modulator asam asetat dalam material hasil sintesis. Dekomposisi ligan organik pada UiO-66 mulai terjadi pada suhu sekitar 490 °C (Abid dkk., 2012), sedangkan Al(0,5)-UiO-66 dan Al(0,5)-UiO-66-Ac-100 mulai mengalami dekomposisi ligan pada suhu yang lebih rendah sekitar 420 °C

dan 460 °C. Berdasarkan analisis tersebut, dapat disimpulkan bahwa UiO-66 memiliki kestabilan termal yang lebih tinggi dariada Al(0,5)-UiO-66 dan Al(0,5)-UiO-66-Ac.

4.3 Uji Aktivitas Katalisis

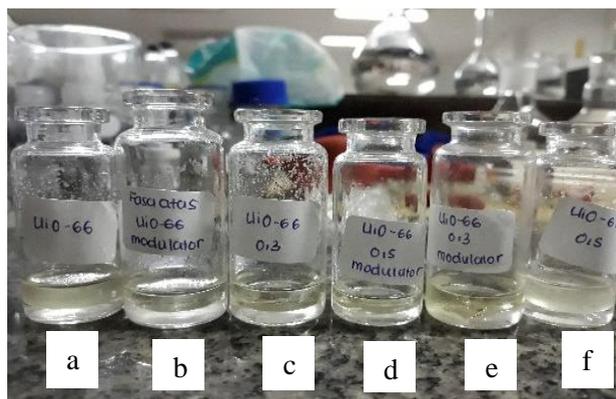
Aktivitas katalitik dari material hasil sintesis dapat diuji untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol, dengan rasio massa asam oleat : metanol sebesar 1 : 30. Rasio massa katalis yang digunakan sebesar 0,1 gram (5% dari massa asam oleat yang digunakan dalam reaksi). Proses esterifikasi dilakukan dengan refluks selama 1,5 jam pada suhu 65 °C. Hasil dari proses esterifikasi diuji kadar FFA dan analisa kromatografi.

4.3.1 Hasil Esterifikasi Asam Oleat

UiO-66 dengan variasi ion logam Al(III) dan penambahan modulator yang telah disintesis dilakukan pengujian aktivitas katalitiknya dengan pengaplikasian sebagai katalis, pada aplikasi ini UiO-66 sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol. Selain untuk mengatahui aktivitas katalitiknya, proses ini juga bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion Al³⁺ dan penambahan modulator terhadap kinerja katalis dalam mengkonversi FFA menjadi metil oleat dalam reaksi esterifikasi.

Reaksi esterifikasi pada penelitian ini menggunakan perbandingan asam oleat dengan metanol sebesar 1:10; 1:20; 1:25 dan 1:30. Sebelum melakukan reaksi esterifikasi, dilakukan optimasi waktu dan optimasi rasio. Variasi waktu yang digunakan yaitu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit. Didapatkan data waktu dan rasio mol optimum, dan data

tersebut akan digunakan untuk reaksi esterifikasi asam oleat dengan masing-masing katalis UiO-66 dan Al-UiO-66 hasil sintesis. Reaktan direfluks selama 1,5 jam dengan suhu 65 °C menggunakan labu leher satu yang dilengkapi dengan kondensor dalam penangas minyak. Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dapat dilihat pada Gambar 4.9



Gambar 4. 9 Fasa atas hasil esterifikasi asam oleat (a) UiO-66 (b) UiO-66-Ac (c) Al(0,3)-UiO-66 (d) Al(0,5)-UiO-66-Ac (e) Al(0,3)-UiO-66-Ac (f) Al(0,5)-UiO-66

Selanjutnya dilakukan titrasi terhadap fasa atas dan dihitung kadar FFA masing-masing hasil esterifikasinya. FFA (*free fatty acid*) akan terkonversi menjadi metil oleat atau asam lemak bebas yang terdapat didalam asam oleat. Data FFA dan hasil konversi dalam optimasi rasio dapat dilihat pada Tabel 4.6

Tabel 4. 6 Konversi FFA variasi rasio asam oleat : metanol

Konversi FFA (%)			
Variasi rasio	FFA Awal	FFA Akhir	% Konversi
1:30	99	2,73	97,2
1:25	99	6,5	93,4
1:20	99	3,8	96,1
1:15	99	9,8	90,1

Pada Tabel 4.6 menunjukkan nilai persen konversi dari masing-masing variasi rasio, dapat dilihat bahwa nilai persen konversi terbesar adalah perbandingan asam oleat : metanol = 1 : 30. Sehingga diasumsikan rasio optimum pada perbandingan 1 : 30. Selanjutnya dilakukan optimasi waktu reaksi esterifikasi asam oleat dengan menggunakan perbandingan rasio asam oleat : metanol = 1 : 30, direfluks dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120, 150 dan 180 menit dengan suhu 65 °C disertai dengan pengadukan. Untuk meningkatkan hasil esterifikasi, pada penelitian ini digunakan penangas minyak supaya panas yang terjadi dapat meningkatkan hasil yang diperoleh. Setelah dilakukan esterifikasi, hasil yang diperoleh dipisahkan dengan cara dekantasi karena katalis yang digunakan merupakan katalis heterogen, sehingga dapat dengan mudah untuk dipisahkan.

Perhitungan konversi dari FFA hasil esterifikasi, FFA awal dihitung melalui titrasi dengan NaOH 0,097 N. Untuk kadar FFA awal didapatkan kadar FFA sebesar 99 %. Kemudian hasil reaksi esterifikasi ditirasi untuk menghitung kadar FFA akhir dan konversi FFA, dimana hasil konversi FFA ditunjukkan pada Tabel 4.7

Nilai persen konversi optimasi waktu dapat dilihat pada Tabel 4.7. Pada Tabel 4.7 Dapat dilihat bahwa nilai persen konversi terbesar pada variasi waktu 60 dan 90 menit, tetapi pada saat hasil esterifikasi ditimbang massanya, pada waktu 90 menit memiliki massa yang lebih besar dibandingkan massa hasil esterifikasi dengan waktu 60 menit, sehingga dapat diambil kesimpulan waktu optimum yang didapat adalah pada waktu 90 menit.

Tabel 4. 7 Konversi FFA variasi waktu

Konversi FFA (%)			
Variasi waktu (menit)	FFA Awal	FFA Akhir	% Konversi
30	99	10,8	89
60	99	4,3	95,5
90	99	4,3	95,5
120	99	5,4	94,4
150	99	6,0	93,9

Berdasarkan optimasi rasio asam oleat : metanol dan optimasi waktu pada reaksi esterifikasi, maka dilakukan reaksi esterifikasi kembali dengan menggunakan waktu dan rasio yang telah ditentukan, yaitu pada rasio asam oleat : metanol = 1 : 30 dengan waktu refluks selama 90 menit pada suhu 65 °C disertai dengan pengadukan. Pada reaksi esterifikasi ini, digunakan material UiO-66 hasil sintesis dengan penambahan ion Al³⁺ dan penambahan modulator. Setelah reaksi selesai, hasil yang didapat dimasukkan kedalam corong pisah agar lebih mudah pemisahannya, pemisahan dilakukan untuk

mendapatkan fasa atas dari hasil tersebut, karena terdapat tiga fasa yaitu fasa metil oleat, fasa sisa reaksi, dan fasa katalis. Pada fasa atas dapat diindikasikan bahwa fasa tersebut merupakan fasa dari metil oleat. Selanjutnya fasa atas dilakukan uji FFA untuk mengetahui nilai persen konversi asam oleat pada masing-masing katalis, sehingga dapat diketahui aktivitas katalitiknya.

Tabel 4. 8 Konversi FFA terhadap masing-masing katalis

Konversi FFA (%)			
Sampel	FFA Awal	FFA Akhir	% Konversi
Tanpa Katalis	99	10,9	88,9
UiO-66	99	9,3	90,6
UiO-66-Ac	99	2,2	97,8
Al(0,5)-UiO-66	99	7,1	92,8
Al(0,5)-UiO-66-Ac	99	8,7	91,2
Al(0,3)-UiO-66	99	6,5	93,4
Al(0,3)-UiO-66-Ac	99	5,4	94,5

Persentase FFA menunjukkan adanya kandungan asam lemak bebas, semakin besar % FFA maka semakin banyak kandungan asam lemak bebas. Sedangkan % konversi menunjukkan banyaknya reaktan yang berubah menjadi produk, semakin besar % konversi maka semakin banyak produk yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi. Hasil esterifikasi asam oleat tanpa katalis diperoleh konversi FFA sebesar 88,9%. Pada penambahan katalis UiO-66 didapatkan konversi FFA sebesar 90,6%. Apabila dilakukan perbandingan antara sampel katalis yang ditambahkan modulator dengan yang tidak ditambahkan modulator, maka hasil konversi FFA dengan penggunaan

katalis yang ditambahkan modulator memiliki konversi FFA lebih besar jika dibandingkan dengan hasil konversi yang menggunakan katalis tanpa modulator.

Massa hasil reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Tabel 4.9 Massa hasil reaksi esterifikasi dengan katalis Al-UiO-66 lebih besar dibandingkan hasil reaksi dengan katalis UiO-66. Massa hasil reaksi dengan katalis Al(0,3)-UiO-66-Ac merupakan hasil terbesar yaitu 5,2883 gram.

Tabel 4. 9 Massa hasil reaksi esterifikasi

Katalis	Massa Hasil Reaksi (g)
Tanpa katalis	2,1640
UiO-66	5,0981
UiO-66-Ac	5,1579
Al(0,5)-UiO-66	3,6868
Al(0,5)-UiO-66-Ac	4,6837
Al(0,3)-UiO-66	4,5063
Al(0,3)-UiO-66-Ac	5,2883

4.3.2 Uji Kromatografi Gas

Analisis dengan GC bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion Al^{3+} dan modulator asam asetat terhadap *yield* biodiesel yang terbentuk. Kromatogram hasil reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.10. Setelah diketahui kromatogram hasil reaksi, dapat dilakukan perhitungan dan diperoleh bahwa penambahan pendukung ion Al^{3+} dapat meningkatkan *yield* biodiesel yang terbentuk. Pada waktu retensi sekitar 19 menit, metil oleat muncul sebagai puncak. Jumlah metil oleat yang terkandung pada hasil reaksi ditunjukkan pada Tabel 4.10

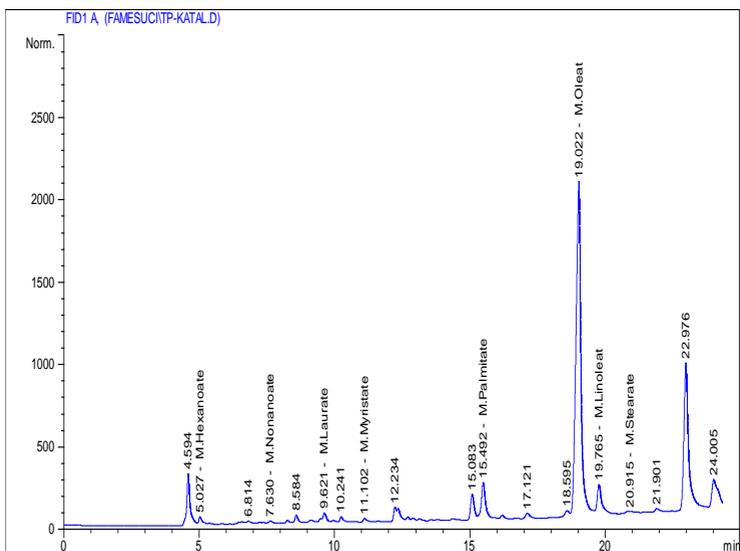
Berdasarkan Tabel 4.10, terlihat bahwa katalis dengan penambahan modulator asam asetat memiliki konsentrasi metil oleat lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi metil oleat hasil esterifikasi dengan katalis tanpa menggunakan modulator. Pada hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,3)-UiO-66 mempunyai konsentrasi metil oleat lebih besar dibandingkan Al(0,5)-UiO-66, UiO-66 dan tanpa katalis. Berdasarkan konsentrasi metil oleat yang didapatkan maka dilakukan perhitungan % *yield* metil oleat (Lampiran B.4.10). Hasil esterifikasi asam oleat menunjukkan bahwa katalis Al(0,3)-UiO-66 lebih aktif dibandingkan Al(0,5)-UiO-66, UiO-66 dan tanpa katalis.

Tabel 4. 10 Kadar metil oleat hasil reaksi dengan katalis

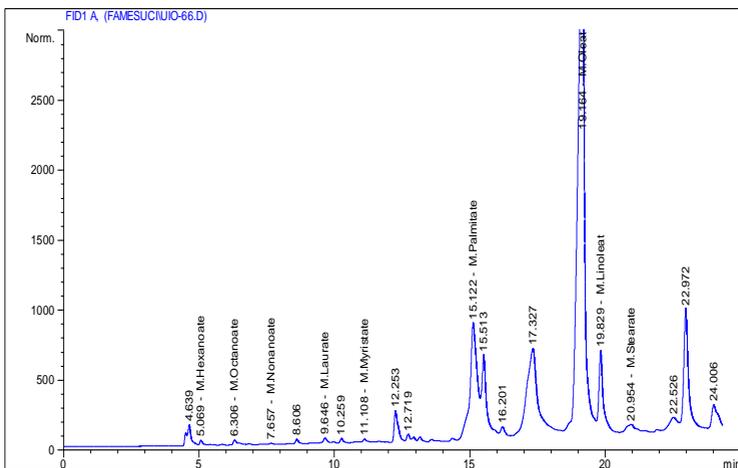
Katalis	Waktu Retensi	Konsentrasi metil oleat (mmol)	<i>Yield</i> (%)
Tanpa Katalis	19,02	6,274	88,61
UiO-66	19,16	6,347	89,64
UiO-66-Ac	19,51	6,809	96,17
Al(0,5)-UiO-66	19,32	6,362	89,86
Al(0,5)-UiO-66-Ac	19,23	6,607	91,31
Al(0,3)-UiO-66	19,41	6,470	91,38
Al(0,3)-UiO-66-Ac	19,27	6,458	91,21

Penambahan ion Al³⁺ dan modulator telah dapat meningkatkan *yield* biodiesel yang terbentuk secara signifikan. Secara teori, adanya penambahan ion Al³⁺ dapat terjadi interaksi Al-O-Zr yang dapat meningkatkan sisi aktif katalis sehingga aktivitasnya meningkat (Gao dkk., 1998; Sun dkk.,

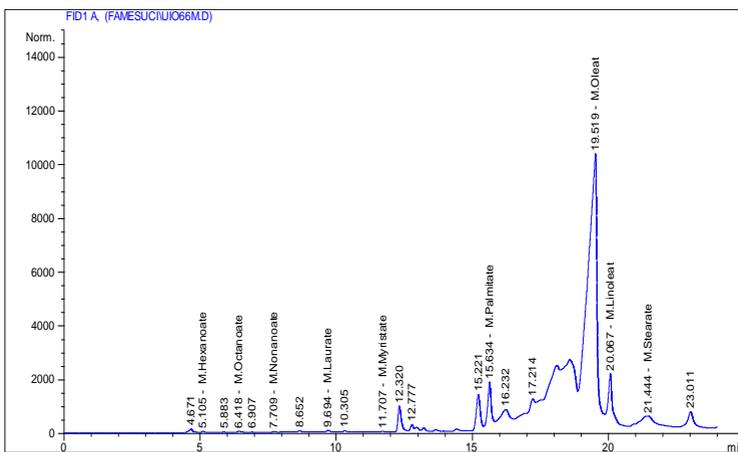
2005; Reddy dkk., 2009). Sifat asam Lewis juga dapat meningkat dengan adanya penambahan ion Al^{3+} (Moran-Pineda dkk., 1999). Chongkong dkk (2007) dan Cirujano dkk. (2012) melaporkan bahwa reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dengan metanol dipengaruhi oleh keasaman katalis. Seiring dengan peningkatan sifat asam Lewis maka kinerja katalis meningkat (Timofeeva dkk., 2014; Wan dkk., 2014). Spektra metil oleat pada Analisa GC dapat dilihat pada Gambar 4.104.16 dimana metil oleat muncul pada waktu retensi sekitar 19.



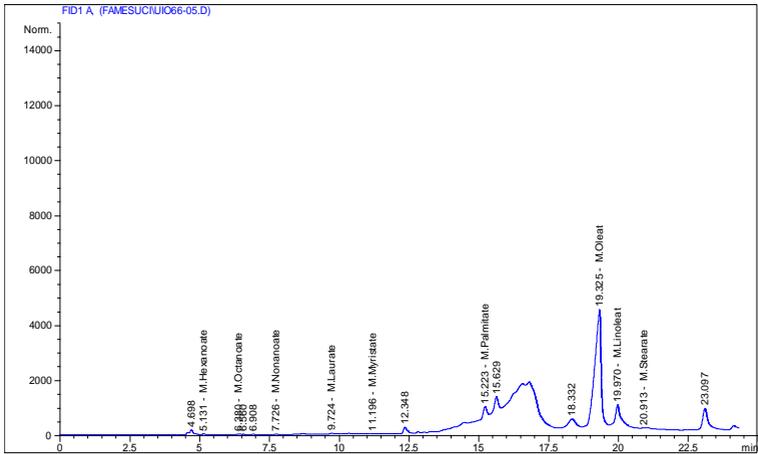
Gambar 4. 10 Kromatogram hasil esterifikasi tanpa katalis



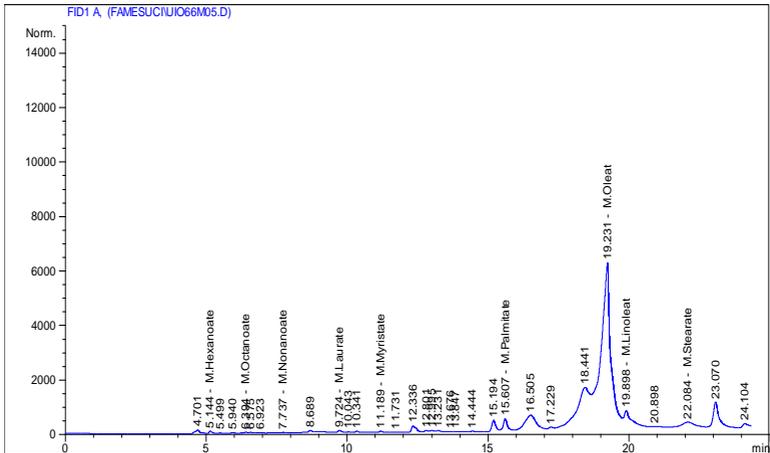
Gambar 4. 11 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66



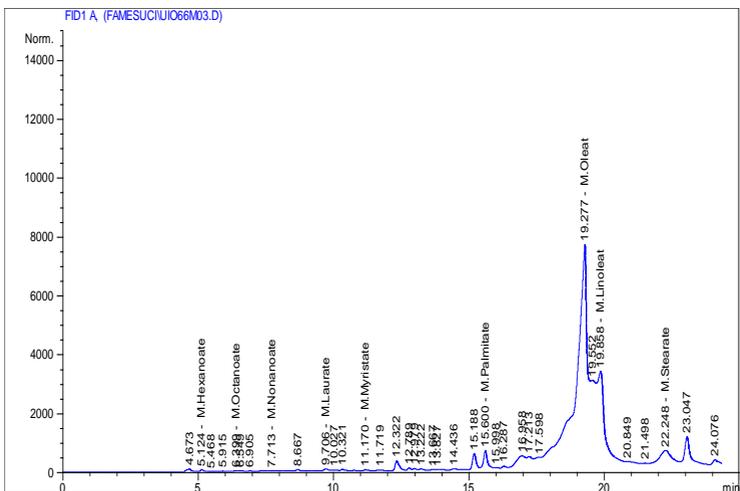
Gambar 4. 12 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis UiO-66-Ac



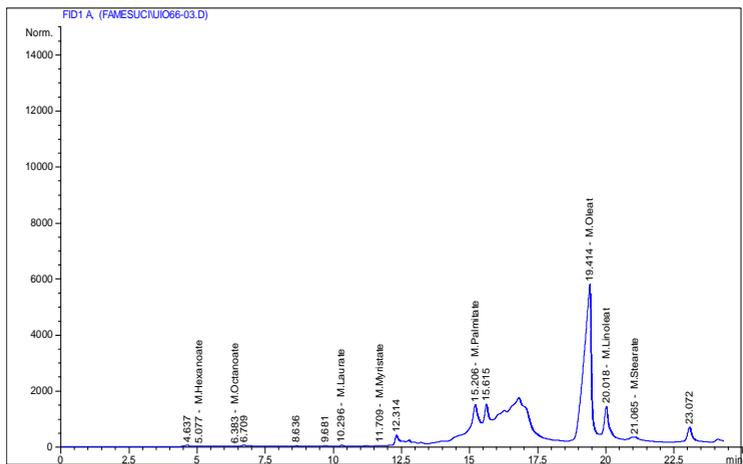
Gambar 4. 13 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis $Al(0,5)-UiO-66$



Gambar 4. 14 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis $Al(0,5)-UiO-66-Ac$



Gambar 4. 15 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,3)-UiO-66



Gambar 4. 16 Kromatogram hasil esterifikasi dengan katalis Al(0,3)-UiO-66-Ac

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa UiO-66 dengan variasi penambahan ion Al^{3+} dan modulator asam asetat telah berhasil disintesis secara solvothermal pada suhu $120\text{ }^{\circ}C$ selama 24 jam. Hasil XRD memperlihatkan bahwa Al-UiO-66 dengan penambahan modulator memiliki kristalinitas yang lebih tinggi. Spektrum FTIR UiO-66 dengan penambahan Al^{3+} dan asam asetat memiliki kemiripan spektrum dengan UiO-66. Keberadaan ion Al^{3+} ditunjukkan oleh hasil SEM-EDX. Berdasarkan hasil *thermal gravimetri analysis* didapatkan stabilitas termal Al(0,5)-UiO-66 sebesar $540\text{ }^{\circ}C$. Hasil reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol pada rasio minyak:alkohol 1:30 dalam waktu 90 menit memberikan konversi FFA sebesar 94,5% dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-Ac. Pada kondisi yang sama, konversi FFA mencapai 97,8% pada reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-Ac. Sedangkan pada penggunaan katalis Al(0,3)-UiO-66-Ac didapatkan konversi FFA sebesar 93,4%.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan uji keasaman material hasil sintesis untuk mengetahui tingkat keasaman Lewis dari material hasil sintesis.

DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H.R., Tian, H., Ang, H-M., Tade, M.O., Buckley, C.E., Wang, S. (2012). Nanozise Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage. *Chemical Engineering Journal*, 187: 415-420.
- Akinfalabi, S.-I., Rashid, U., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y.H., 2017. *Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst*. *Renewable Energy*, 111: 611–619.
- 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.
- Chuah G. K., Liu S. H., Jaenicke S., Harrison L. J. (2001) Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids. *Journal of Catalysis*, 200: 352-359.
- Cirujano, F.G., Corma, A., Llabrés i Xamena, F.X., 2015. *Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs*. *Chemical Engineering Science*, 124: 52–60.
- Cravillon, J., Nayuk, R., Springer, S., Feldhoff, A., Huber, K., Wiebcke, M. (2011). Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved in Situ Static Light Scattering. *ACS Publications*, 23: 2130–2141.
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A., Banerjee, R., 2014. *Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function*. *Acta*

- Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 70: 3–10.
- Feng, Q., I., Yanagisawa, K., & Yamasaki, N. (1998). Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *Journal of Porous Materials*, 5: 153-162.
- Hapsari, Tia D.. (2015). Sintesis UiO-66 dengan penambahan Al_2O_3 . Skripsi. Kimia ITS.
- Hasan, Z., Jun, J.W., Jhung, S.H., 2015. *Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol*. Chemical Engineering Journal, 278: 265–271.
- Iflakhah, Dini. (2015). Sintesis Ni-UiO-66 Dengan Penambahan Modulator dan Aktivitasnya Sebagai Katalis. Thesis. Kimia ITS.
- 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.
- Kuppler R. J., Timmons, Daren J., Fang Q. -R., Li J. -R., Makal T. A., Young M. D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Zhou H. -C. (2009). Review: Potential application of metal organic framework. *Coordination Chemistry Reviews*, 253: 3042-3066.
- Liu, X., Gao, F., Xu, J., Zhou, L., Liu, H., Hu, J., 2016. Zeolite Mesoporous silica-supported-amine hybrids for the capture of CO₂ in the presence of water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 222: 113–119.
- Lee, Y.-R., Kim, J., Ahn, W.-S., 2013. *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. Korean

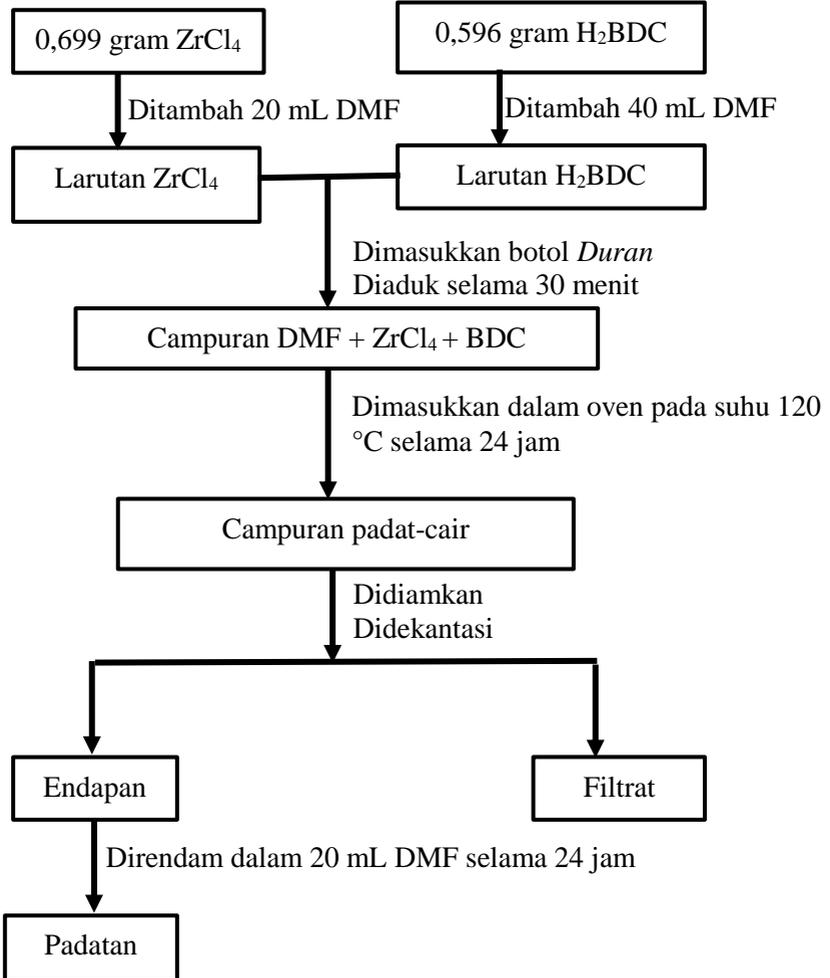
- Journal of Chemical Engineering, 30: 1667–1680.
<https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>
- Low, J.J., Benin, A.I., Jakubczak, P., Abrahamian, J.F., Faheem, S.A., Willis, R.R. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131: 15834–15842.
- Mansir, N., Taufiq-Yap, Y.H., Rashid, U., Lokman, I.M., 2017. *Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review*. *Energy Conversion and Management*, 141: 171–182.
- Nguyen, L., T., L., Le, K., K., A., dan Phan, N., T., S. (2012). A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalysis*, 33: 688–696.
- Phan, A., Doonan, C., J., Uribe-Romo, Fernando J., Knobler, C.B., O’Keeffe, M., Yaghi, O., M. (2010). Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43: 58–67.
- Prasetyoko, D., Hamzah, F., Ni’mah Y, L., dan Fadlan A., 2016. *Karakterisasi Struktur Padatan*. Yogyakarta: Deepublish
- Rahmawati, I., Rosyidah, A., Ediati, R., 2015. *Sintesis Ni-UiO-66 Secara Solvothermal*. *Jurnal Sains dan Seni ITS* vol 4..
- Ren, J., Langmi, H.W., North, B.C., Mathe, M., Bessarabov, D., (2014). —Modulated Synthesis of Zirconium-Metal Organic Framework (Zr-MOF) for Hydrogen Storage Applications|. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 890-895.
- Sibilia, P. (1996). *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*, Second Edition. John Willey-VCH, New York.

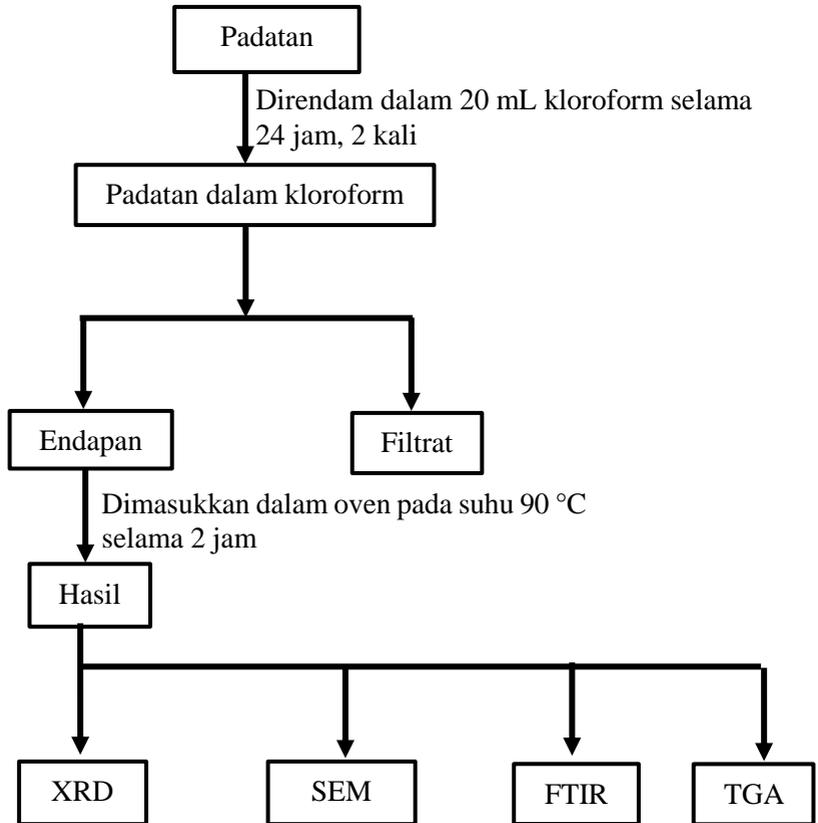
- M. N. Timofeeva, V. N. Panchenko, J. W. Jun, Z. Hasan, M. M. Matrosova and S. H. Jung, *Appl. Catal., A*, 2014, 471: 91–97.
- Venna, S. R., Jasinski, J. B. dan Carreon, M. A., (2010). Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of American Chemical Society*, 132: 18030–18033.
- Vermoortele, F., Bueken, B., Le Bars, G., Van de Voorde, B., Vandichel, M., Houthoofd, K., Vimont, A., Daturi, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., Kirschhock, C., De Vos, D.E., 2013. *Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr)*. *Journal of the American Chemical Society*, 135: 11465–11468.
- 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.
- Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., Kangwansupamonkon, W. (2009). *Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method. Journal of Microscopy Society of Thailand*, 75-78.
- Zhao Q., Yuan W., Liang J. and Li J. (2013) Synthesis and hydrogen storage studies of metal–organic framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-6.
- 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.

Halaman Sengaja Dikosongkan

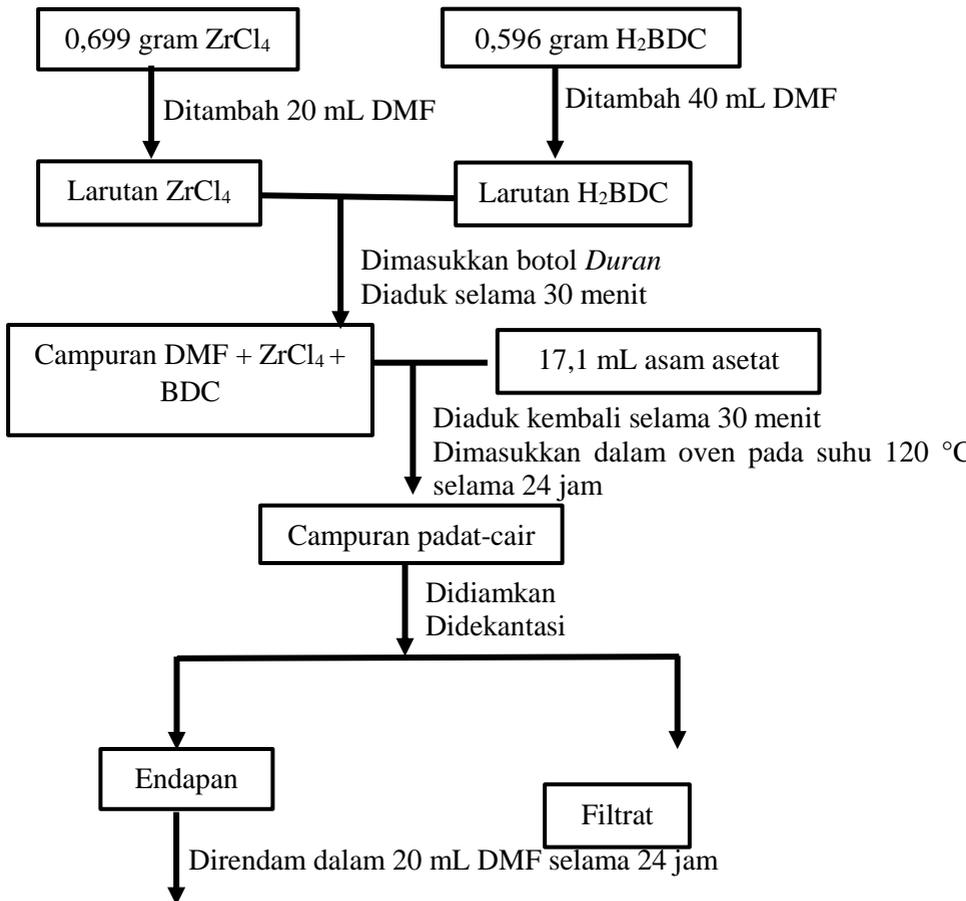
LAMPIRAN A
SKEMA KERJA

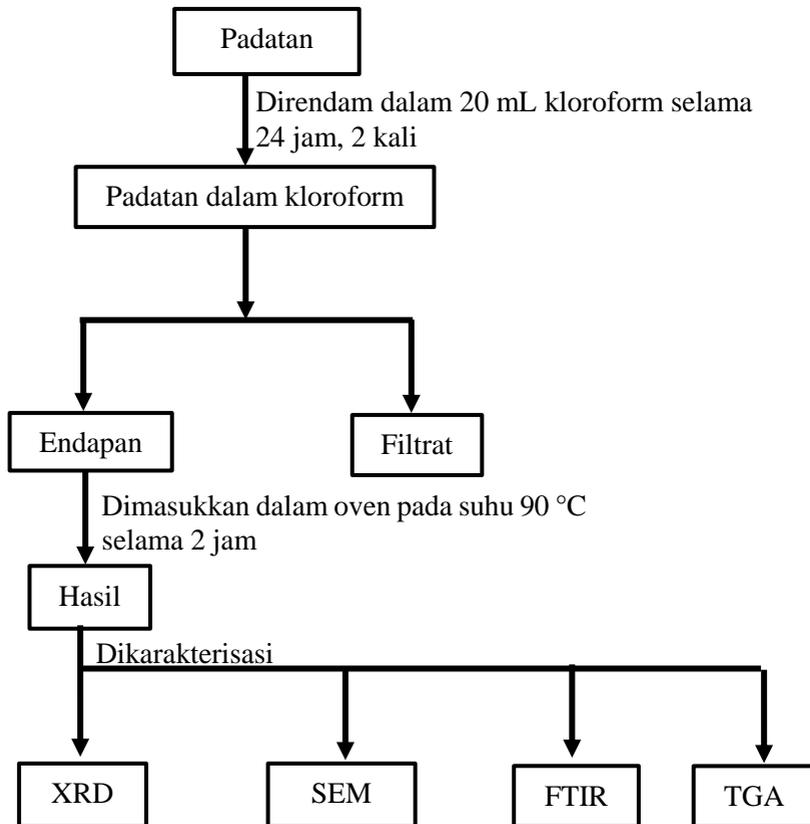
A.1 Sintesis UiO-66



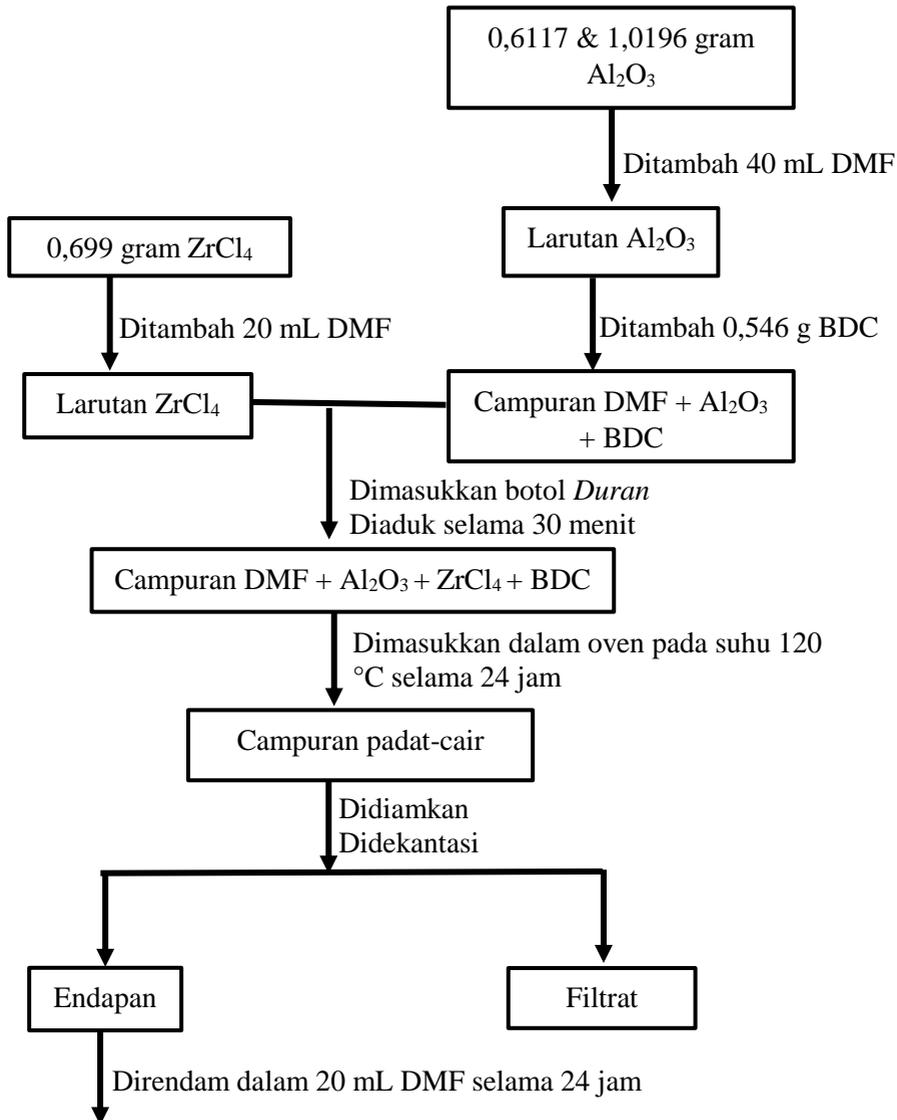


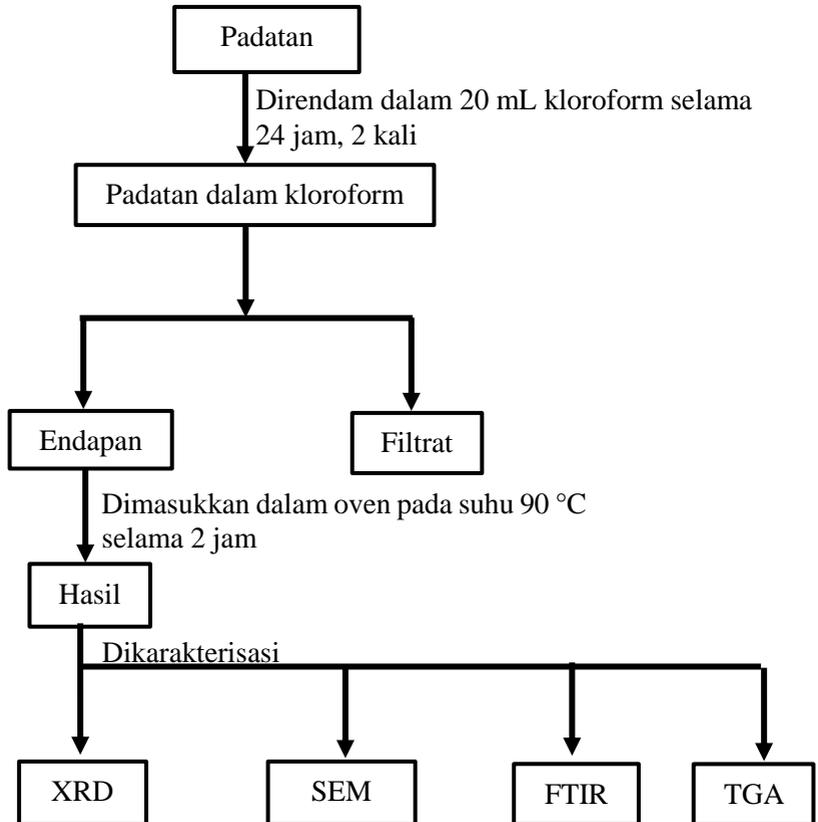
A. 2 Sintesis Uio-66 Modulator



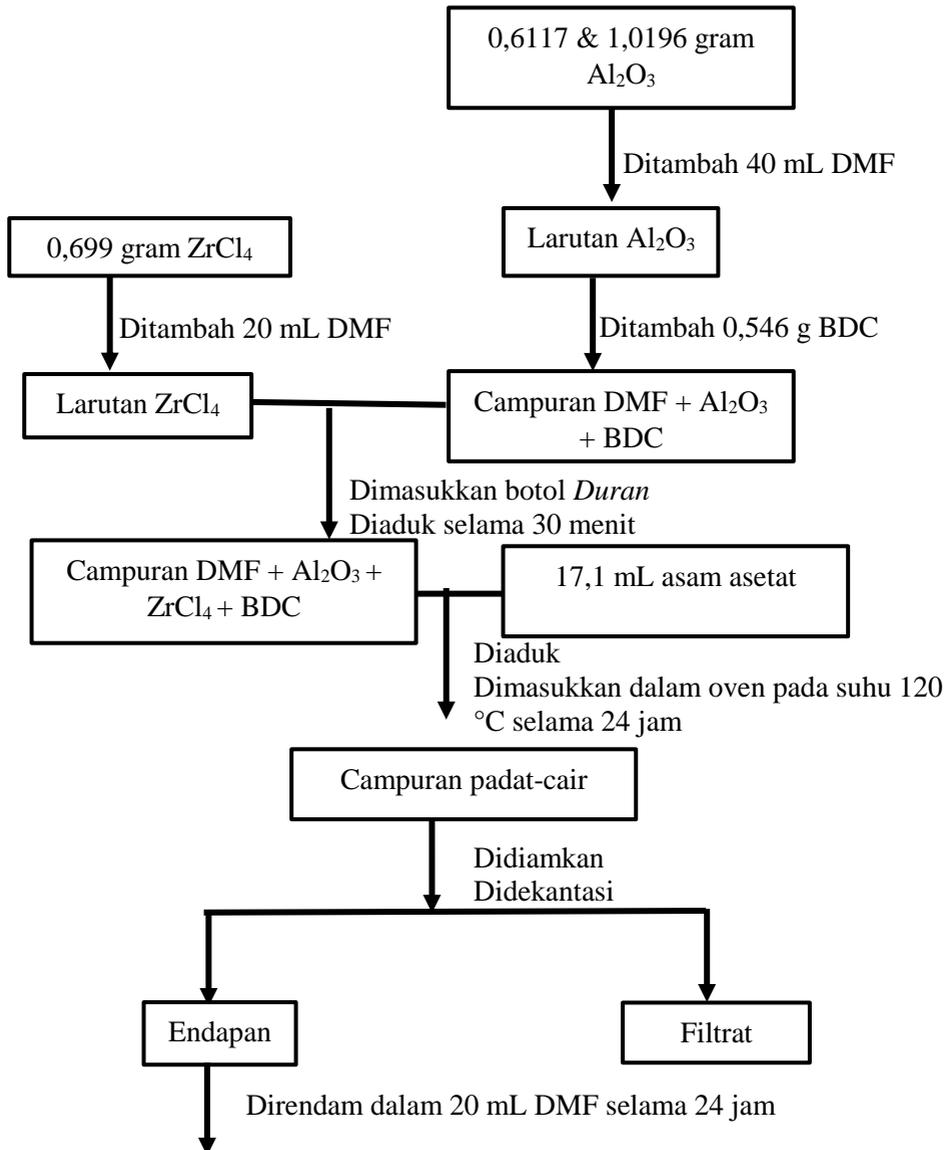


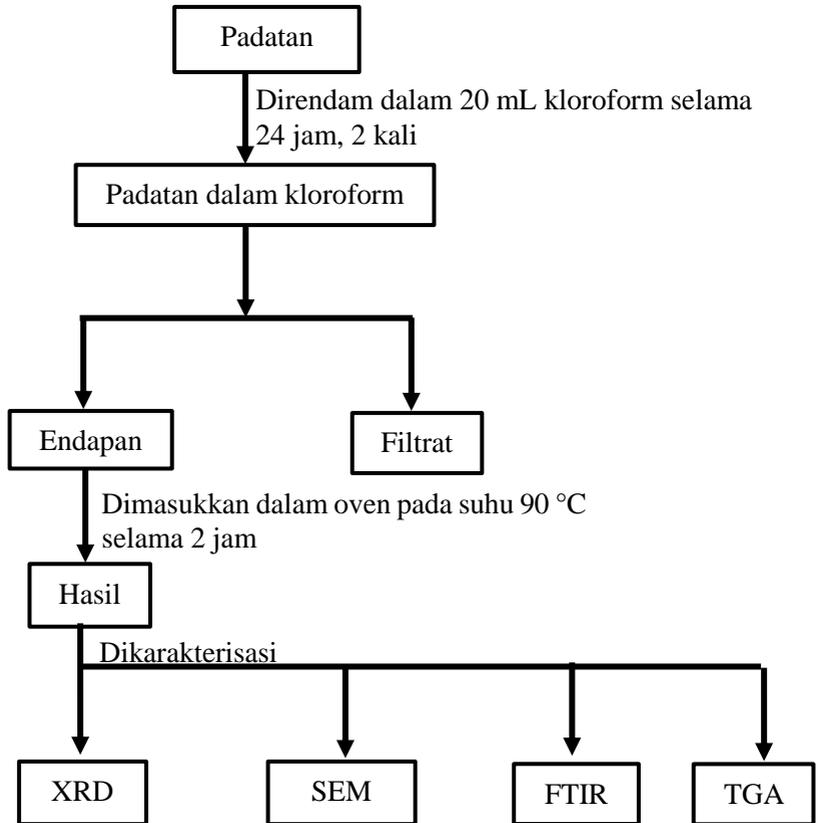
A.3 Sintesis Al-UiO-66



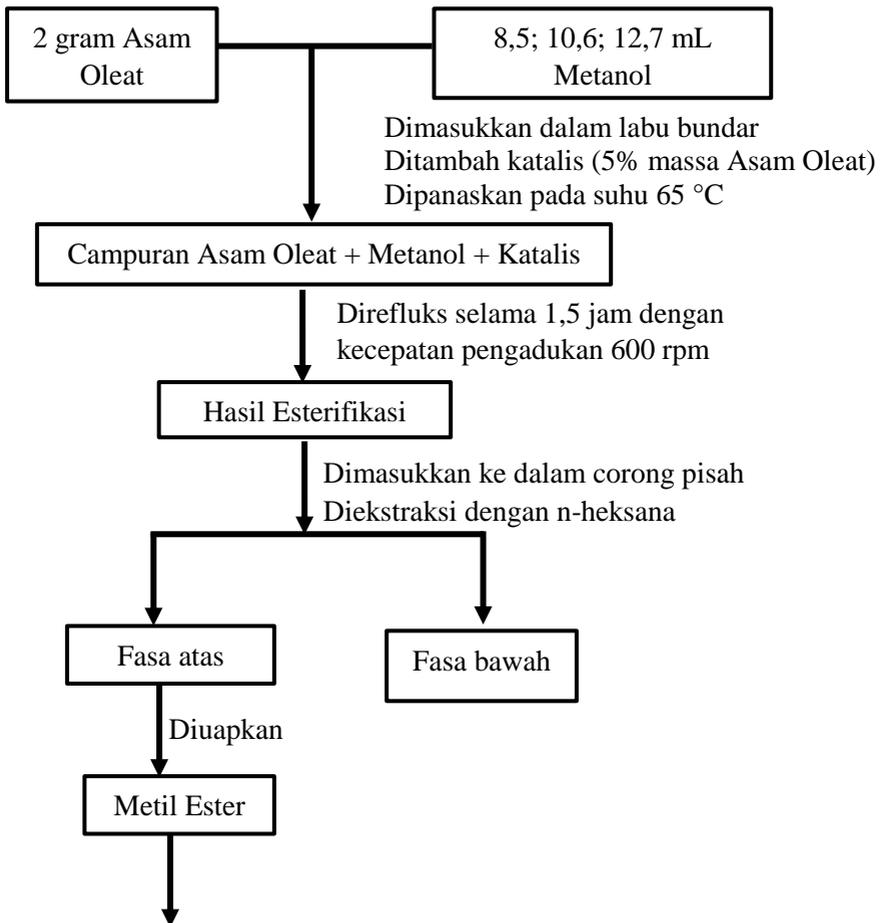


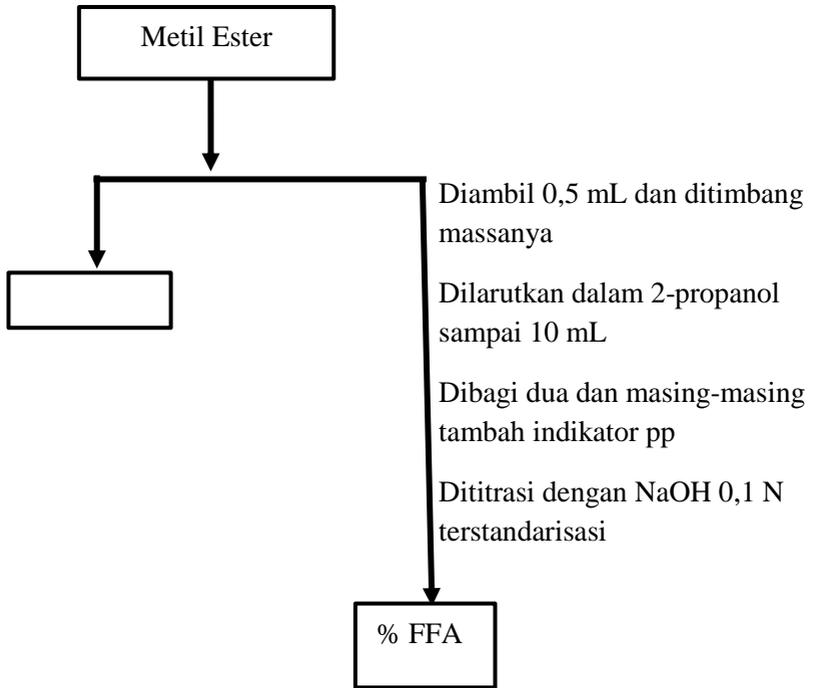
A.3 Sintesis Al-UiO-66





A.5 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat





LAMPIRAN B

PERHITUNGAN

B.1 Perhitungan Massa Prekursor

Rasio mol ZrCl_4 : BDC : DMF = 3 : 3 : 778

Mol Zr adalah 3 mol

$$\begin{aligned}\text{Massa ZrCl}_4 &= \text{mol Zr} \times \text{Mr ZrCl}_4 \\ &= 0,003 \text{ mol} \times 233,03 \text{ g/mol} \\ &= 0,699 \text{ gram}\end{aligned}$$

Mol BDC adalah 3 mmol

$$\begin{aligned}\text{Massa BDC} &= \text{mol BDC} \times \text{Mr BDC} \\ &= 0,003 \text{ mol} \times 182,153 \text{ g/mol} \\ &= 0,546 \text{ gram}\end{aligned}$$

Mol DMF adalah 778 mmol

$$\begin{aligned}\text{Volume DMF} &= \frac{\text{mol DMF} \times \text{Mr DMF}}{\rho \text{ DMF}} \\ &= \frac{0,778 \text{ mol} \times 73,09 \text{ g/mol}}{0,948 \text{ g/mol}} \\ &= 60 \text{ mL}\end{aligned}$$

Variasi rasio mol Zr : Al adalah 0,3 dan 0,5

Untuk rasio ZrCl_4 terhadap Al_2O_3 = 0,3

$$0,003 \text{ mol} : \text{mol Al}_2\text{O}_3 = 3 : 10$$

$$\text{Mol Al}_2\text{O}_3 = \frac{10}{3} \times 0,003 \text{ mol}$$

$$= 0,01 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa Al}_2\text{O}_3 &= \text{Mol Al}_2\text{O}_3 \times \text{Mr Al}_2\text{O}_3 \\ &= 0,01 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol} = 1,0196 \text{ gram}\end{aligned}$$

Tabel komposisi reaktan pada sintesis Al-UiO-66

Sampel	ZrCl ₄ (gram)	BDC (gram)	DMF (mL)	Al ₂ O ₃ (gram)
Al(0,5)- UiO-66	0,669	0,546	60	0,6117
Al(0,3)- UiO-66	0,669	0,546	60	1,0196

B.2 Perhitungan Massa Prekursor Al-UiO-66 dengan Modulator

Variasi rasio mol ekuivalen BDC : CH₃COOH adalah 1:100.

Mol BDC adalah 0,003 mol

100 mol ekuivalen

Massa CH₃COOH = mol ekuivalen CH₃COOH x Mr
CH₃COOH

$$= 0,3 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 18 \text{ gram}$$

$$\text{Volume CH}_3\text{COOH} = \frac{\text{massa CH}_3\text{COOH}}{\rho \text{ CH}_3\text{COOH}}$$

$$= \frac{18 \text{ gram}}{1,05 \text{ g/mL}}$$

$$= 17,1 \text{ mL}$$

Tabel komposisi reaktan pada sintesis Al-UiO-66 dengan modulator

Sampel	ZrCl ₄ (gram)	BDC (gram)	DMF (mL)	Al ₂ O ₃ (gram)	CH ₃ COOH (mL)
Al(0,5)- UiO-66 1:100	0,669	0,546	60	0,6117	17,1
Al(0,3)- UiO-66 1:100	0,669	0,546	60	0,6117	17,1

B.3 Reaksi Esterifikasi Asam Oleat dengan Metanol

Variasi rasio mol asam oleat : CH₃OH adalah 1:15, 1:20, 1:25, dan 1:30

Massa asam oleat adalah 2 gram

Asam oleat : CH₃OH = 1:20

$$\begin{aligned}
 \text{Mol asam oleat} &= \frac{\text{massa Asam Oleat}}{\text{Mr Asam Oleat}} \\
 &= \frac{2000 \text{ mg}}{282 \text{ mg/mmol}} \\
 &= 7,09 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Mol metanol} &= \frac{20}{1} \times 7,09 \text{ mmol} \\
 &= 141,8 \text{ mmol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Massa metanol} &= \text{mol CH}_3\text{OH} \times \text{Mr CH}_3\text{OH} \\
 &= 141,8 \text{ mmol} \times 32 \text{ mg/mmol} \\
 &= 4537,6 \text{ mg} = 4,537 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume metanol} &= \frac{\text{massa CH}_3\text{OH}}{\rho \text{ CH}_3\text{OH}} \\
 &= \frac{4,537 \text{ gram}}{0,792 \text{ g/mL}} \\
 &= 5,728 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Tabel komposisi reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol

Rasio	Asam Oleat (gram)	CH ₃ OH (mL)
1:15	2	4,3
1:20	2	5,7
1:25	2	7,1
1:30	2	8,5

B.4 REAKSI ESTERIFIKASI

B.4.1 Perhitungan Pembuatan Metil Oleat

Perhitungan massa NaOH 0,1 N

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

$$N = \frac{\text{massa NaOH}}{40 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000 \text{ (mL)}}{250 \text{ mL}}$$

Massa NaOH = 1 gram

B.4.2 Perhitungan Massa H₂C₂O₄·2H₂O 0,1N

$$N = \frac{\text{massa H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Mr H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1000 \text{ (mL)}}{\text{Volume Larutan}} \times \text{ar valensi}$$

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

massa H₂C₂O₄·2H₂O = 0,63 gram

B.4.3 Perhitungan perbandingan mol asam oleat dan Metanol

Perbandingan mol asam oleat dan metanol (1:30)

Massa asam oleat = 2 gram

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

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

mol

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

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

$$\text{Volume metanol} = m / \rho = 6,81 \text{ gram} / 0,7915 \text{ gram} / \text{cm}^3 = 8,5 \text{ mL}$$

Variasi mol asam oleat : metanol	Mol Asam Oleat (mol)	Volume Asam Oleat (mL)	Mol metanol (mol)	Volume metanol (mL)
1 : 30	0,00708	2,23	0,212	8,5
1 : 25	0,00708	2,23	0,177	7,,1
1 : 20	0,00708	2,23	0,142	5,7
1 : 15	0,00708	2,23	0,106	4,3

B.4.5 Perhitungan Massa Katalis

Massa katalis UiO-66 5% dari massa asam oleat

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

B.4.6 Perhitungan Standarisasi Normalitas NaOH

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

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

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

B.4.7 Perhitungan Kadar FFA dan Konversi

Perhitungan FFA pada asam oleat

$$\% \text{ FFA} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times Mr_{\text{Asam Oleat}}}{0,5034 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 18,1 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5034 \text{ g}} \times 100\% = 99\%$$

B.4.8 Esterifikasi asam oleat dengan katalis UiO-66 pada waktu 60 menit rasio mol asam oleat:metanol (1:30)

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 5 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 2,73\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 2,73\%}{99\%} = 97,2 \%$$

B.4.9 Data Konversi Variasi Molar

Variasi Molar	%FFA	% konversi
1: 30	2,73 %	97,2%
1: 25	6,5%	93,4%
1: 20	3,8%	96,1%
1: 15	9,8 %	90,1%

Data Konversi Variasi Waktu

Variasi waktu (menit)	%FFA	% konversi
30	10,88%	89%
60	4,38%	95,5%
90	4,38%	95,5%
120	5,47%	94,4%
180	6,02%	93,9%

B.4.9 Data Konversi Masing-masing Katalis

a. UiO-66

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 1,7 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 9,3\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 9,3\%}{99\%} = 90,6 \%$$

b. UiO-Ac

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 0,8 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 2,2\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 2,2\%}{99\%} = 97,8 \%$$

c. Al(0,3)-UiO-66

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 1,3 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 7,1\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 7,1\%}{99\%} = 92,8 \%$$

d. Al(0,5)-UiO-66

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 1,6 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 8,7\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 8,7\%}{99\%} = 91,2 \%$$

e. Al(0,3)-UiO-66-Ac

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 1,2 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 6,5\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 6,5\%}{99\%} = 93,4 \%$$

f. Al(0,5)-UiO-66-Ac

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 1 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 5,4\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 5,4\%}{99\%} = 94,5 \%$$

g. Tanpa Katalis

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

$$\% \text{ FFA} = \frac{0,097 \text{ N} \times 2 \text{ mL} \times 282,47 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ g}} \times 100\% = 10,95\%$$

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

$$\% \text{ Konversi} = \frac{99\% - 9,3\%}{99\%} = 88,9 \%$$

Tabel Data Konversi Masing-masing Katalis

B.4.10 Perhitungan Yield

a. Tanpa Katalis

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

Konsentrasi metil oleat = 6,27434 mmol – 0,02 mmol

Konsentrasi metil oleat = 6,2743 mmol

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

Jenis	V(mL)	%FFA	%Konversi
UiO-66	1,7	9,3 %	90,6 %
UiO-66-Ac	0,8	2,2 %	97,8 %
Al(0,3)-UiO-66	1,3	7,1 %	92,8 %
Al(0,5)-UiO-66	1,6	8,7 %	91,2 %
Al(0,3)-UiO-66-Ac	1,2	6,5 %	93,4 %
Al(0,5)-UiO-66-Ac	1	5,4 %	94,5 %
Tanpa katalis	2	10,9 %	88,9 %

Yield metil oleat = $\frac{6,5144 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$

Yield metil oleat = 88,61 %

b. UiO-66

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

Konsentrasi metil oleat = 6,414 mmol – 0,067 mmol

Konsentrasi metil oleat = 6,347 mmol

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

$$\text{Yield metil oleat} = \frac{6,414 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil oleat} = 89,6 \%$$

c. UiO-66-Ac

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 6,92 \text{ mmol} - 0,11 \text{ mmol}$$

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 6,809 \text{ mmol}$$

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

$$\text{Yield metil oleat} = \frac{6,92 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil oleat} = 96,17 \%$$

d. Al(0,3)-UiO-66

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 6,5705 \text{ mmol} - 0,1001 \text{ mmol}$$

$$\text{Konsentrasi metil oleat} = 6,47 \text{ mmol}$$

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

$$\text{Yield metil oleat} = \frac{6,47 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil oleat} = 91,38 \%$$

e. Al(0,5)-UiO-66

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

Konsentrasi metil oleat = 6,457 mmol – 0,02944 mmol

Konsentrasi metil oleat = 6,362 mmol

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

Yield metil oleat = $\frac{6,362 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$

Yield metil oleat = 89,86 %

e. Al(0,5)-UiO-66-Ac

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

Konsentrasi metil oleat = 6,69 mmol – 0,0828 mmol

Konsentrasi metil oleat = 6,607 mmol

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

Yield metil oleat = $\frac{6,607 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$

Yield metil oleat = 91,31 %

e. Al(0,3)-UiO-66-Ac

Konsentrasi metil oleat = konsentrasi hasil reaksi - konsentrasi asam oleat

Konsentrasi metil oleat = 6,613 mmol – 0,1544 mmol

Konsentrasi metil oleat = 6,458 mmol

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

$$\text{Yield metil oleat} = \frac{6,458 \text{ mmol}}{7,0803 \text{ mmol}} \times 100\%$$

$$\text{Yield metil oleat} = 91,21 \%$$

Halaman Sengaja Dikosongkan

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Oktavia Clara Widiawati, lahir di Kediri, 3 Oktober 1996. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal yaitu SDN Pare 3 (2002-2008), SMPN 2 Pare (2008-2011) dan SMAN 2 Pare (2011-2014). Penulis

diterima di Departemen Kimia FIA ITS melalui jalur SNMPTN Undangan dan terdaftar dengan NRP 0121144000011. Selama kuliah, penulis aktif di beberapa organisasi kemahasiswaan, yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia FIA ITS sebagai staff departemen Perekonomian (2015-2016). Selain itu penulis merupakan peserta aktif LKMM Pra TD (2014) dan LKMM TD (2015). Penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik di PT. Pertokimia Gresik. Di Departemen Kimia ITS, penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Ediati MS, Ph.D. segala kirik dan saran bagi penulis dapat dikirimkan melalui e-mail oktaviaclara11@gmail.com