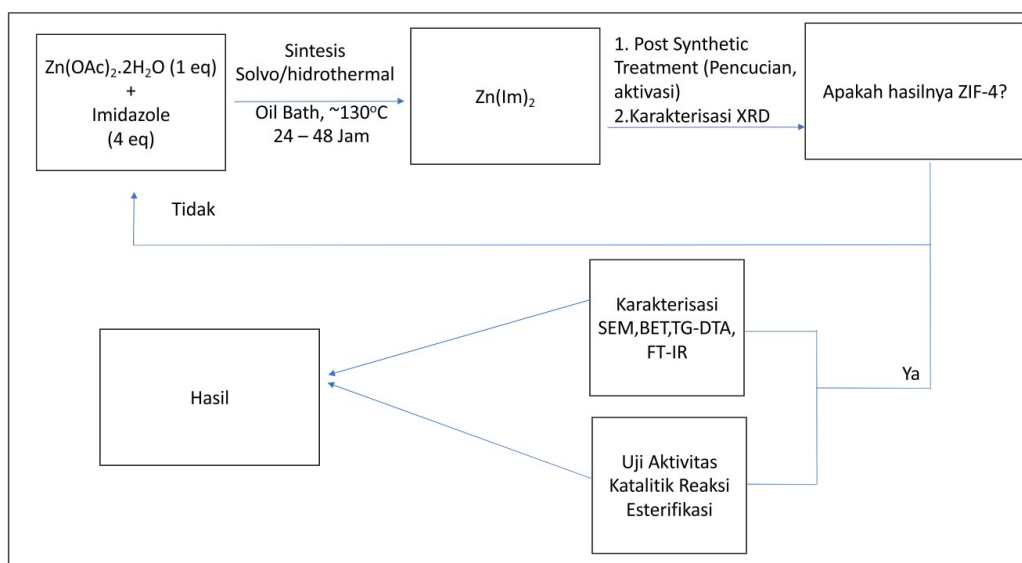


BAB III Metodologi Penelitian

3.1 Gambaran Umum Penelitian

Penelitian yang dilakukan mencakup tiga tahapan utama, yaitu sintesis MOF menggunakan garam Zn dan Imidazole (Im), karakterisasi MOF hasil sintesis, dan uji aktivasi MOF pada reaksi esterifikasi. Secara garis besar tahapan yang dilakukan diperlihatkan pada Gambar 3.1



Gambar 3.1 Tahapan dan Alur Penelitian

ZIF-4 disintesis dengan mengadopsi metode yang digunakan Park et al., (2006) dan C. Zhou, (2018) dengan beberapa modifikasi parameter sintesis dan parameter post-sintesis. Sintesis dilakukan dengan menggunakan perbandingan Zinc Asetat dihidrat terhadap Im sebesar 1: 4. Parameter post-sintesis yang digunakan meliputi, proses pencucian, aktivasi dengan pemanasan, dan waktu aktivasi. Modifikasi yang dilakukan terangkum dalam Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Parameter sintesis percobaan ZIF-4

Metode dasar	Reaktor	Suhu Reaksi (°C)	Nama	Parameter post-sintesis		
				Pencucian	Suhu Aktiva si (°C)	Waktu Aktivasi (Jam)
Solvotherma l (DMF)	Erlenmeyer	130	ZIF 1:4 DMF I	Metanol	80	2
	Autoklaf		ZIF 1:4 DMF III	Metanol, Akuades	-	-
			ZIF 1:4 DMF III Ac		80	2
	Botol Schott		ZIF 1:4 DMF IV	DMF	-	-
			ZIF 1:4 DMF IV Ac		80	2
			ZIF 1:4 DMF V		-	-
			ZIF 1:4 DMF V Ac		80	2
Hidrotherma l (H ₂ O)	Autoklaf	ZIF 1:4 H ₂ O II	H ₂ O	~130 – ~140	~25	
	Botol Schott			ZIF 1:4 H ₂ O III	-	-

Hasil sintesis Zn(Im)₂ dilakukan karakterisasi untuk mengkonfirmasi terbentuknya ZIF-4. Karakterisasi meliputi XRD untuk menentukan jenis dan topologi ZIF yang disintesis. Karakterisasi FT-IR juga dilakukan untuk mendukung terbentuknya ZIF. Selain itu, Karakterisasi menggunakan SEM juga dilakukan untuk mengkonfirmasi morfologi padatan. Adapun karakterisasi Isotherm dengan Nitrogen juga dilakukan untuk menentukan karakter tekstur (Luas permukaan BET, total volume pori, radius pori rata-rata) ZIF-4. Selain itu, karakterisasi kestabilan thermal juga dilakukan menggunakan TG-DTA pada ZIF-4.

Ahmad Chandra Maulana, 2020

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-4 (ZIF-4) SERTA

APLIKASINYA SEBAGAI KATALIS REAKSI ESTERIFIKASI

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

Hasil sintesis ZIF-4 diuji potensi aplikasinya sebagai katalis pada reaksi esterifikasi FAME. Katalisis dilakukan pada suhu 130°C dengan variasi waktu. Jumlah katalis yang digunakan sebesar 5 – 10% massa asam lemak.

3.2 Alat dan Bahan

Pada proses sintesis MOF Zn(Im)₂ digunakan Zinc asetat dihidrat (Merck), Imidazole (Merck), Akuades dan DMF (Merck), Metanol. Pada proses uji katalitik reaksi transesterifikasi digunakan ZIF Hasil sintesis, Asam Oleat, Metanol, KOH, etanol, dan Indikator Phenolphthalein.

Alat yang diperlukan untuk sintesis MOF antara lain: Hot plate, Oil Bath (Dengan pemrogram suhu RKC REX-C100FK02-V*AN dengan input termokopel tipe K), thermometer (thermometer biasa dan Alla France 5950.001-qp ASTM 1C), Labu dasar bulat, set refluks, gelas kimia 250ml, kondensor, gelas kimia 500ml, labu *evaporator*, *rotary evaporator*, corong buchner, labu erlenmeyer, labu erlenmeyer buchner, reaktor hidrothermal/solvothermal (autoklaf dan botol Schott).

Alat yang diperlukan untuk uji katalitik reaksi esterifikasi antara lain: Botol Schott, labu dasar bulat, gelas kimia 250ml, gelas kimia 500ml, buret, labu ukur 100ml, labu ukur 250ml, dan GC-MS(Shimadzu). Adapun alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi ZIF hasil sintesis berupa FT-IR (Shimadzu), XRD (PanAnalytical X'Pert Pro seri PW3040/X0), TG-DTA (HITACHI STA7300), SEM (Hitachi SU 3500) dan analisis Luas permukaan (Quantachrome Quadrasorb SI).

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Percobaan Sintesis ZIF-4

Kondisi dan parameter sintesis untuk mensintesis ZIF-4 dirangkum pada Tabel 3.2

Ahmad Chandra Maulana, 2020
**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-4 (ZIF-4) SERTA
APLIKASINYA SEBAGAI KATALIS REAKSI ESTERIFIKASI**

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

Tabel 3.2 kondisi dan parameter sintesis

Nama	rasio Zn: Im (mmol)	Parameter Sintesis	Parameter Paska-sintesis		Suhu (C)	Waktu
ZIF 1:4 DMF I	2:8	Solvothermal, Labu Erlenmeyer	Pencucian dengan metanol	Aktivasi Vakuum 80°C 2 Jam	130	3 x 8 Jam
ZIF 1:4 DMF III	5:20	Solvothermal, autoklaf.	Pencucian dengan akuades, metanol	–	130	24 Jam
ZIF 1:4 DMF III Ac	5:20	Solvothermal, autoklaf.	Pencucian dengan metanol	Aktivasi Vakuum 80°C 2 Jam	130	24 Jam
ZIF 1:4 DMF IV	5:20	Sovothermal, Botol Schott	Pencucian dengan DMF	–	130	48 jam
ZIF 1:4 DMF IV Ac	5:20	Sovothermal, Botol Schott	Pencucian dengan DMF	Aktivasi Vakuum 80°C 2 Jam	130	48 Jam
ZIF 1:4 DMF V	5:20	Solvothermal, botol schott	Pencucian dengan DMF	–	130	24 Jam
ZIF 1:4 DMF V Ac	5:20	Sovothermal, Botol Schott	Pencucian dengan DMF	Aktivasi Vakuum 80°C 2 Jam	130	24 Jam
ZIF 1:4 H ₂ O II	3:12	Hidrothermal, autoklaf	Pencucian dengan akuades	aktivasi 130 – 140°C ~25 jam	130	24 jam
ZIF 1:4	5:20	Hidrothermal,	Pencucian	–	130	48 Jam

H ₂ O III		Botol Schott	dengan Akuades			
----------------------	--	--------------	-------------------	--	--	--

3.3.1.1 Percobaan Sintesis dengan waktu 3 x 8 jam (ZIF 1:4 DMF I)

Zn(Im)₂ disintesis dengan melarutkan Zinc asetat dihidrat (~2 mmol) dan imidazol (~8mmol) dengan DMF masing-masing sebanyak 10ml. Masing-masing larutan lalu dicampurkan pada Labu erlenmeyer. Labu erlenmeyer ditutup dan dipanaskan di atas penangas minyak dengan mempertahankan suhu ±130°C selama 24 jam (3 x 8 jam). Labu erlenmeyer didinginkan dan padatan disaring dan dicuci dengan metanol. ZIF-4 diaktivasi menggunakan *rotary evaporator* selama 2 jam pada suhu 80°C

3.3.1.2 Percobaan Sintesis ZIF-4 Pada autoklaf (ZIF 1:4 DMF III)

Zn(Im)₂ disintesis dengan melarutkan Zinc asetat dihidrat (~5 mmol) dan imidazol (~20 mmol) dengan DMF masing-masing sebanyak 25 ml. Masing-masing larutan lalu dicampurkan pada PTFE chamber. Reaktor hidrothermal ditutup dan dan dirapatkan, lalu dipanaskan di dalam penangas minyak dengan mempertahankan suhu ±130°C selama 24 jam. Reaktor didinginkan dan padatan disaring, dicuci dengan metanol dan akuades lalu disentrifugasi dan dicuci menggunakan akuades.

Sebagian hasil sintesis ZIF diaktivasi menggunakan *rotary evaporator* selama 2 jam pada suhu 80°C

3.3.1.3 Percobaan Sintesis ZIF-4 dengan Dalam Botol Schott(ZIF 1:4 DMF IV, ZIF 1:4 DMF V)

Zn(Im)₂ disintesis dengan melarutkan Zinc asetat dihidrat (~5 mmol) dan imidazol (~20mmol) dengan DMF masing-masing sebanyak 25 ml. Masing-masing larutan lalu dicampurkan pada Botol schott 50ml. Botol schott dipanaskan di dalam penangas minyak dengan mempertahankan suhu ±130°C selama 24 dan 48 jam.

Reaktor didinginkan dan padatan disaring dan dicuci dengan DMF 10ml lalu dikeringkan.

Sebagian dari hasil sintesis diberi perlakuan pemanasan 80°C selama 2 jam dalam vakum menggunakan rotary evaporator untuk mengetahui adanya perubahan fisik pada padatan. (ZIF 1:4 DMF IV Ac dan ZIF 1:4 DMF V Ac)

3.3.1.4 Sintesis Zn(Im)₂ Hidrothermal dengan pemanasan (ZIF 1:4 H₂O II)

Zn(Im)₂ disintesis dengan melarutkan Zinc asetat dihidrat (~3 mmol) dan imidazol (~12 mmol) dengan akuades masing-masing 10ml. Masing-masing larutan lalu dicampurkan pada *reaction chamber* PTFE. Reaktor dirapatkan dan dipanaskan dalam penangas minyak dengan mempertahankan suhu ±130°C selama 24 jam. Reaktor didinginkan dan padatan disaring dan dicuci dengan akuades, padatan dikeringkan dan dipanaskan pada suhu 130 – 140°C selama ~25 jam.

3.3.1. 5 Sintesis Zn(Im)₂ H₂O (ZIF 1:4 H₂O III)

Zn(Im)₂ disintesis dengan melarutkan Zinc asetat dihidrat (~5 mmol) dan imidazol (~20mmol) dengan akuades masing-masing sebanyak 25 ml. Masing-masing larutan lalu dicampurkan pada Botol schott 50ml. Botol schott dipanaskan di dalam penangas minyak dengan mempertahankan suhu ±130°C selama 48 jam. Untuk alasan keamanan, reaktor bagian atas (tutup botol schott) didinginkan dengan menempelkan botol berisi air ketika proses sintesis. Setelah reaksi selesai, Reaktor didinginkan dan padatan disaring dan dicuci dengan akuades 10ml lalu dikeringkan.

3.3.2 Karakterisasi ZIF Zn

3.3.2.1 Karakterisasi PXRD

Padatan hasil sintesis dimasukkan ke sample holder dan diletakkan pada alat XRD (PanAnalytical X'Pert Pro seri PW3040/X0) menggunakan metode *bulk*, lalu diiradisikan menggunakan sumber $\text{CuK}\alpha$ 30mA 40 KV dengan rentang 2θ $3^\circ - 90^\circ$ dan step size 0.0170° . Hasil PXRD dilakukan Pattern simulation menggunakan software VESTA (Momma & Izumi, 2011) dengan referensi senyawa didapat dari Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) yang beberapa kode CCDC didapatkan dari referensi (Phan et al., 2010).

3.3.2.2 Karakterisasi TG-DTA

Kurang lebih 10mg hasil sintesis dimasukkan ke dalam crucible. Crucible dimasukkan pada TG-DTA (HITACHI STA7300). Analisis thermal dilakukan dengan mengamati perubahan massa terhadap temperatur dari suhu ruang hingga 600°C dengan aliran Nitrogen dengan laju pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Penurunan massa akibat pelarut, pengotor dan degradasi framework akan teramati seiring naiknya temperatur.

3.3.2.4 Karakterisasi SEM

Padatan ZIF-4 (~10 mg) diletakkan di atas sampel holder yang telah dilekatkan dengan *tape* hingga padatan menempel di *tape*. Sampel holder dimasukkan ke dalam mesin *ion sputtering* untuk proses coating pada sampel agar terhindar *surface charging* dari bagian organik. Padatan di sputtering dengan emas (Au).

Sample holder yang telah selesai *sputtering* dimasukkan ke dalam tempat sampel SEM. Pengamatan SEM dilakukan dengan kondisi vakum dengan tegangan 3 – 10 KV dengan variasi perbesaran. Morfologi ZIF diamati dan didapatkan ukurannya.

3.3.2.4 Karakterisasi Luas Permukaan

Padatan ZIF-4 pertama-tama dilakukan degassing pada suhu 100°C dalam vakum. Padatan Hasil degassing dimasukkan ke Surface Area Analyzer (SAA) di mana isotherm adsorpsi padatan terhadap N₂ pada 77K akan diukur sehingga karakteristik tekstur (Luas permukaan BET, radius pori, total volume pori) akan didapatkan.

3.3.3 Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi ZIF-4

0.5 gram Asam oleat dan 5 ml metanol direaksikan pada variasi waktu (0 – 6 jam) pada suhu 80 – 130°C dengan penambahan katalis (0 – 50 mg). Setelah dipanaskan, Campuran disaring (jika ada padatan) lalu residu diinjeksikan ke dalam GC-MS.

3.4 Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian dilakukan selama 9 Bulan dari bulan April 2019 hingga Desember 2019. Penelitian dilakukan di Laboratorium Riset Kimia, Departemen Pendidikan Kimia, FPMIPA UPI. Adapun beberapa karakterisasi seperti difraksi sinar-x (XRD) dilakukan di laboratorium Pusat Survei Geologi (PSG) Pusat Penelitian Pengembangan Geologi dan Kelautan (P3GL). Analisis Fourier-transform Infra Red (FTIR) dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung (ITB) dan Laboratorium Kimia Instrumen (LKI) Departemen Pendidikan Kimia, UPI.

Adapun karakterisasi thermal menggunakan TG-DTA dilakukan di Pusat Penelitian Nanoteknologi dan Nanosains (PPNN) ITB. Analisis *Luas Permukaan BET (Brunauer-Emmet-Teller Surface Area Analysis)* dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknik Mineral dan Batu Bara (TekMIRA).

Ahmad Chandra Maulana, 2020

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-4 (ZIF-4) SERTA

APLIKASINYA SEBAGAI KATALIS REAKSI ESTERIFIKASI

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

Karakterisasi mikrograf dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan di PPNN ITB.