

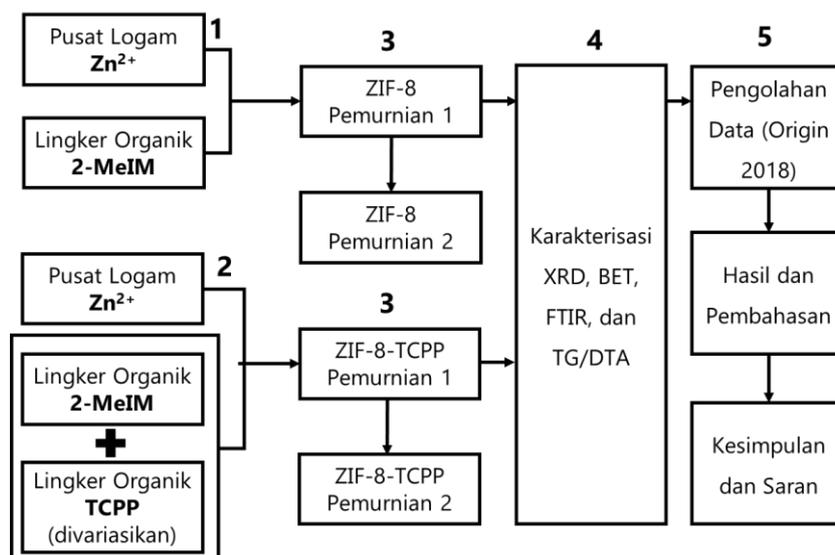
BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi, seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2-metilimidazol (2-MeIM, $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{H}$), *tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin* (TCPP, $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_8$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), metanol (CH_3OH), dan air deionisasi (H_2O). Sedangkan alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi, gelas kimia (50 dan 100 mL), gelas ukur (25 dan 50 mL), neraca analitik, spatula besi, *hot plate*, *Magnetic Stirrer*, tabung sentrifugasi, pipet tetes, cawan penguapan, botol timbang, dan instrumen XRD, BET, FTIR, dan TG/DTA.

3.2 Gambaran Umum Penelitian

Penelitian mencakup lima tahapan, diantaranya sintesis prekursor kristal dari ZIF-8 [1]; modifikasi ligan ZIF-8 dengan TCPP dalam berbagai komposisi [2]; metode pemurnian lanjutan berupa pencucian dan pengeringan [3]; karakterisasi [4] dan pengolahan data [5]. Secara garis besar tahapan-tahapan yang dilakukan divisualisasikan seperti pada **gambar 3.1**.



Gambar 3. 1 Alur penelitian.

Prosedur ZIF-8 disintesis dari logam Zn dan ligan 2-MeIM melalui metode hidrotermal yang diadopsi dari beberapa penelitian (Khajavian *et al.*, 2021; J. Li *et al.*, 2020) dengan perbandingan stoikiometri logam Zn dan ligan 2-MeIM yang digunakan adalah 1:8. Parameter pemurnian lanjutan dilakukan pada tahap pencucian dan pengeringan. Sedangkan metode modifikasinya dilakukan dalam konsep *Direct-Synthesis Modification* (DSM) yang diadopsi dari penelitian (Park *et al.*, 2021). Konsep modifikasi DSM mengacu pada pengenalan ion, molekul, atau polimer ke dalam pori-pori MOF saat proses kristalisasi. Dimana jembatan organik primer dari ZIF-8 yaitu 2-MeIM, ditukar sebagian dengan ligan sekunder atau ligan pengganti yaitu TCPPP dalam berbagai variasi. Rincian metode penelitian terangkum dalam tabel 3.1.

Tabel 3. 1 Notasi, Rasio dan Parameter Sintesis dan Modifikasi ZIF-8.

| Notasi Sampel | Rasio (mmol) | | | Parameter pemurnian | | | |
|-------------------|--------------|--------|-------|---------------------|-------------|-----------|-------------|
| | Zn | 2-MeIM | TCPPP | Pencucian | Pengeringan | | |
| | | | | | Jenis | Suhu (°C) | Waktu (jam) |
| ZIF-8 | 1 | 8 | 0 | Etanol | Biasa | 80 | 12 |
| ZIF-8-TCPPP1,25% | 1 | 7.9 | 0.1 | Etanol | Biasa | 80 | 12 |
| ZIF-8-TCPPP6,25% | 1 | 7.5 | 0.5 | Etanol | Biasa | 80 | 12 |
| ZIF-8-TCPPP12,5% | 1 | 7 | 1 | Etanol | Biasa | 80 | 12 |
| ZIF-8* | 1 | 8 | 0 | Metanol | Vakum | 80 | 3 |
| ZIF-8-TCPPP1,25%* | 1 | 7.9 | 0.1 | Metanol | Vakum | 80 | 3 |

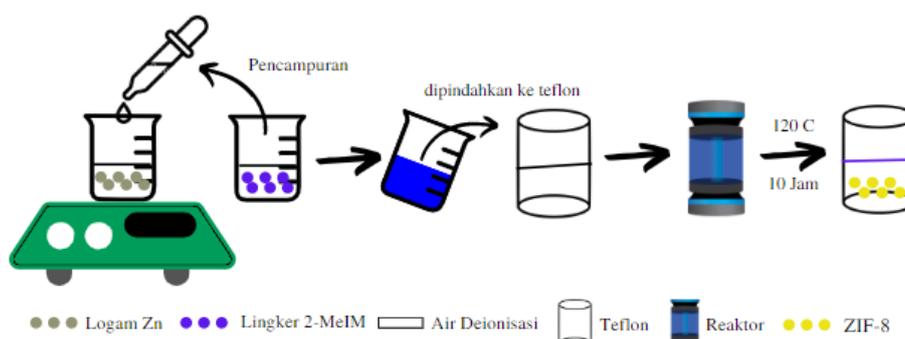
Hasil dari sintesis, modifikasi, dan variasinya dikarakterisasi untuk mengkonfirmasi serta mengamati sifat fisikokimia dari ZIF-8 dan ZIF-8-TCPPP. Karakterisasi meliputi data XRD untuk menentukan jenis dan topologi material yang disintesis. Karakterisasi FTIR juga dilakukan untuk mendukung terbentuknya ZIF-8 dan ZIF-8-TCPPP. Adapun karakterisasi Isotherm dengan nitrogen juga dilakukan untuk menentukan karakter tekstur (Luas permukaan BET, total volume pori) material. Selain

itu, karakterisasi kestabilan termal juga dilakukan menggunakan TG-DTA pada produk yang dihasilkan.

3.3 Prosedur Sintesis

3.3.1 Sintesis ZIF-8

Sejumlah padatan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 2-MeIM ditimbang dan dilarutkan dalam gelas kimia terpisah dengan pelarut air deionisasi. Pengadukan mekanis dari kedua sampel dilakukan selama 10 menit hingga terbentuk larutan bening. Selanjutnya, larutan 2-MeIM diteteskan secara perlahan pada larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hingga tercampur dan kembali diaduk selama 30 menit. Campuran reaksi kemudian dipindahkan ke dalam sistem autoklaf 100 mL berlapis Teflon. Sistem dipanaskan pada suhu 120°C selama 10 jam hingga didapatkan produk padatan ZIF-8 (**Gambar 3.2**).

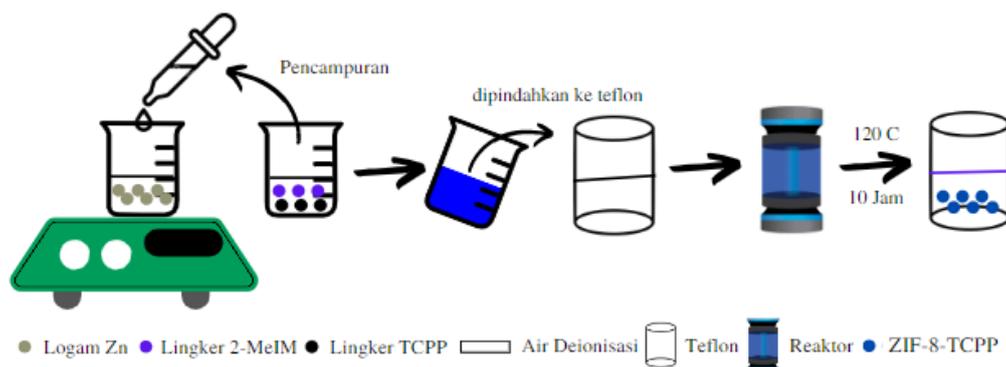


Gambar 3. 2 Skema sintesis ZIF-8 menggunakan metode hidrotermal.

Untuk mendapatkan ZIF-8 yang baik maka dilakukan proses pemurnian yaitu pemisahan, pencucian dan pengeringan. Produk yang dihasilkan dipisahkan dengan cara hasil campuran disentrifugasi pada 5.000 rpm selama 10 menit. Lalu dicuci dan dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam. Produk dari prosedur pertama tersebut diberi nama ZIF-8, di mana mewakili pencucian yang dibilas dengan etanol dan pengeringan dengan oven biasa.

3.3.2 Modifikasi ZIF-8-TCPP

Sejumlah padatan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditimbang dan dilarutkan dalam pelarut air deionisasi pada gelas pertama. Kemudian 2-metilimidazol dan TCPP ditimbang dan dilarutkan secara bersamaan dalam gelas kimia yang lain. Larutan campuran 2-metilimidazol dan TCPP diteteskan perlahan pada larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Lalu campuran yang dihasilkan diaduk pada suhu kamar selama 15 menit. Endapan dikumpulkan dengan sentrifugasi 5000 rpm lalu dicuci dengan etanol tiga kali, dan dikeringkan di bawah vakum pada suhu kamar selama 12 jam untuk menghasilkan ZIF-8-TCPP dilustrasikan pada gambar 3.3 (Park et al., 2021). Pengaruh penambahan TCPP pada sintesis ZIF-8 divariasikan pada 1,25%, 6,25%, dan 12,5 %. Produk tersebut diberi nama ZIF-8-TCPP-X, di mana X mewakili persentase penambahan TCPP pada sistem ZIF-8. Misalnya, ZIF-8-TCPP-1,25% mengacu pada penggantian kadar penambahan TCPP sebanyak 1,25% dari total ligan yang digunakan.



Gambar 3. 3 Skema modifikasi ZIF-8-TCPP menggunakan metode hidrotermal.

3.3.3 Pemurnian Lanjutan

Prosedur pemurnian kedua, ZIF-8 yang dihasilkan sebelumnya ditimbang kembali. Produk dicuci dan dikeringkan pada suhu 80°C selama 3 jam. Perlakuan yang sama dilakukan untuk ZIF-8-TCPP1,25%. Produk yang dihasilkan diberi nama ZIF-8* dan ZIF-8-TCPP1,25%*, di mana simbol (*) mewakili pencucian lanjutan yang dibilas dengan metanol dan pengeringan dengan oven secara vakum.

3.4 Prosedur Karakterisasi

3.4.1 PXRD

Sampel material ditimbang dan dikarakterisasi menggunakan instrumen Bruker D8 Advance. Uji PXRD dilakukan pada suhu kamar dengan difraktometri sinar-X serbuk (PXRD,) dengan anoda tembaga dan monokromator grafit untuk menyeleksi radiasi Cu $K\alpha$ dengan $\lambda = 1,5418$. Data dikumpulkan dalam rentang $2\theta = 3-90^\circ$, kecepatan pemindaian $10^\circ/\text{menit}$, dan *step size* $0,02^\circ$. Data hasil XRD dalam .asc, .ras, .xls, .doc diolah menggunakan software/aplikasi pengolah grafik Origin Pro 2018.

3.4.2 FTIR

Material hasil sintesis dicampur dengan KBr dengan perbandingan 1:99. Campuran sampel dan KBr digerus hingga sampel dan KBr tercampur secara merata. Campuran yang telah digerus diletakkan pada cetakan pelet dan ditekan dengan penekan hidrolik sehingga terbentuk pelet. Pelet tersebut selanjutnya diletakkan dalam holder dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

3.4.3 TG/DTA

Stabilitas termal ZIF-8 dianalisa dengan instrumen (TG/DTA). Sampel hasil sintesis ditimbang sebanyak $\pm 10\text{ mg}$ lalu dimasukkan dalam holder untuk dipanaskan dengan laju $20^\circ\text{C}/\text{menit}$ pada suhu $0 - 800^\circ\text{C}$ dengan aliran gas udara.

3.4.4 BET

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori suatu material dilakukan dengan instrumen Surface Area Analyzer. Pengukuran ini dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi menggunakan gas nitrogen. Suhu digesting yang digunakan adalah 250°C dan akan didapat nilai P/Po dan nilai transformasi BET $[1/W(P/Po)]$ untuk perhitungan luas area.

3.5 Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Penelitian, Prodi Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia, Jalan Dr. Setiabudi No.299, Isola, Kecamatan Sukasari, Bandung, Jawa Barat, 40154. Penelitian dilakukan selama 8 bulan, dimulai dari bulan Februari 2022 hingga Agustus 2022.

Adapun beberapa karakterisasi seperti difraksi sinar-x (XRD) dilakukan di Greenlabs (PT Inovasi Hijau Indonesia). Analisis Fourier-transform Infra Red (FTIR) dan karakterisasi termal menggunakan TG-DTA dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen (LKI) Departemen Pendidikan Kimia, UPI. Analisis Luas Permukaan BET (*Brunauer-Emmet-Teller Surface Area Analysis*) dilakukan di Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN). Adapun untuk pengovenan vakum dilakukan di Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) Lipi Cibinong.