

# Penambahan Urea Pada Sintesis Zr-BDC (UiO-66) melalui Metode Solvothermal

Fitria Wahyu Kurniawati dan Ratna Ediaty

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: ratna.ediaty@gmail.com

**Abstrak**—Zirkonium-benzendikarboksilat (Zr-BDC) dan urea-zirkonium-benzendikarboksilat (U-Zr-BDC) dengan variasi mmol BDC/Urea = 0,75; 1; 1,5; dan 3 berhasil disintesis melalui metode solvothermal. Sampel U-Zr-BDC yang termodifikasi dikarakterisasi dengan XRD, FTIR dan SEM-EDX. Difraktogram pada semua hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada 20 =7,4 dan 8,5 dengan intensitas berbeda. Analisis FTIR menunjukkan adanya bilangan gelombang pada 1100 cm<sup>-1</sup> yang merupakan ikatan C-N. Berdasarkan analisis SEM, penambahan urea mempunyai morfologi yang lebih teratur.

**Kata kunci** -Metal Organic Framework; Sintesis Solvothermal; Urea; Zr-BDC

## I. PENDAHULUAN

Kerangka logam-ligan organik atau yang sering disebut sebagai *Material Organic Framework* (MOF) merupakan salah satu material berpori yang terbentuk oleh ikatan koordinasi [1] logam dan ligan organik multidentat. MOF memiliki jenis yang berbeda didasarkan pada ion logam dan ligan penyusunnya. Oleh karena itu, MOF menghasilkan stuktur, morfologi, dan sifat kimia yang beragam penggunaannya. MOF mempunyai satu kelemahan utama, stabilitas termal yang rendah [2]. Peningkatan bilangan koordinasi merupakan salah satu cara mengubah stabilitas MOF. Unsur logam pada golongan IV dapat berinteraksi kuat dengan oksigen [2]. Dengan pertimbangan tersebut, Zirkonium (Zr) sangat dimungkinkan dipilih sebagai pusat kluster logam. Zr-BDC disusun menggunakan ZrCl<sub>4</sub>, BDC, dan DMF untuk membentuk Zr<sub>24</sub>O<sub>120</sub>C<sub>192</sub>H<sub>96</sub> yang mempunyai 12 koordinat dari atom logam dengan struktur *close packed*.

Aplikasi Zr-BDC telah banyak diteliti sebagai katalis asam [3]. Penambahan logam dalam sintesis dalam sintesis dapat meningkatkan sisi asamnya [4]. Penambahan ligan fungsional dalam Zr-BDC juga dapat meningkatkan aktivitas katalis [5]. Penelitian tentang penambahan gugus fungsional pada sintesis telah banyak dilaporkan. Namun, belum banyak penelitian tentang penambahan senyawa yang memiliki gugus fungsional: alkil, keton, amida dan lain-lain. Urea mengandung gugus amina, urea telah banyak dilaporkan sebagai pendukung sintesis material mesopori [6]. Aditif urea terhadap katalis KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terbukti meningkatkan hasil biodiesel dalam reaksi transesterifikasi [7]. Penambahan urea dalam sintesis Zr-BDC telah dilakukan untuk peningkatan adsorpsi gas NO dan NO<sub>2</sub> pada suhu ruang [8]. Namun, pengujian aktivitas katalitik penambahan urea pada Zr-BDC masih jarang dipublikasikan. Pada penelitian ini dilakukan sintesis Zr-BDC dengan

penambahan urea untuk mengetahui struktur dan karakteristik Zr-BDC yang terbentuk.

## II. URAIAN PENELITIAN

### A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan untuk sintesis Zr-BDC adalah botol "Duran", botol vial, gelas beker, spatula, kaca arloji, neraca analitik, labu ukur, pipet ukur, pipet volum, pipet tetes, oven, *magnetic stirrer*. Sedangkan alat yang digunakan untuk karakterisasi hasil sintesis Zr-BDC adalah Instrumen *X-Ray Diffraction* (XRD) Phillips X'Pert, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Zeiss EVO MA 10. Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi ZrCl<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 99%), asam 1,4-benzendikarboksilat (Sigma Aldrich, 99%), Urea (Merck, 99,5 %) dan N-N'-dimetil formamida (Sigma Aldrich, 98%).

### B. Sintesis ZIF-8

Reaksi langsung pada kondisi solvothermal digunakan untuk mensintesis Zr-BDC dan U-Zr-BDC. Rasio perbandingan ligan:logam yang digunakan 1:1. Variabel penambahan urea ditunjukkan pada Tabel 1 kerangka logam-ligan organik pada dasarnya tersusun atas (ZrCl<sub>4</sub>) 1 mmol (0,349 g), BDC 1mmol (0,2492 g) sebagai ligan organik yang direaksikan bersama menggunakan pelarut DMF 30 mL dengan pengadukan selama 30 menit kemudian dipanaskan dalam 120°C. Reaktor duran berisi campuran ditutup rapat pada suhu kamar dalam kondisi statis selama 24 jam produk dihasilkan padatan berwarna putih, dicuci menggunakan 30 mL DMF selama 24 jam pada suhu kamar. Kemudian, dicuci menggunakan kloroform pada suhu kamar selama 24 jam dilakukan dua kali pengulangan. Setelah pencucian, padatan dikeringkan pada suhu 90°C selama 2 jam.

Tabel 1

Komposisi perbandingan prekursor pada material Zr-BDC dan U-Zr-BDC				
Sampel	Urea (mmol)	ZrCl <sub>4</sub> (mmol)	BDC (mmol)	DMF (mL)
Zr-BDC	-	1,5	1,5	30
BDC/Urea 0,75	2	1,5	1,5	30
BDC/Urea 1	1,5	1,5	1,5	30
BDC/Urea 1,5	1	1,5	1,5	30
BDC/Urea 3	0,5	1,5	1,5	30

## III. HASIL DAN DISKUSI

### A. Sintesis ZIF-8

Metode yang digunakan dalam sintesis material Zr-BDC didasarkan pada penelitian sebelumnya (Cavka dkk., 2008; Abid dkk., 2012) dengan modifikasi perbandingan

logam : ligan : pelarut DMF. Cavka dkk. (2008) melaporkan bahwa sintesis Zr-BDC dengan perbandingan mmol logam:ligan:DMF sebesar 0,227:0,227:334 menghasilkan campuran terlalu encer sehingga diperoleh *yield* yang sedikit. Disisi lain, penelitian Abid dkk. (2012) dengan perbandingan mmol logam:ligan: DMF sebesar 2,27:2,27:405,38 diperoleh campuran yang terlalu jenuh. Hasil optimum sintesis Zr-BDC dilaporkan oleh Diah dkk. (2014) yaitu perbandingan mmol logam:ligan : DMF sebesar 1,5:1,5:389,52 dengan pemanasan selama 6 jam pada suhu 140 °C. Pada penelitian ini material Zr-BDC disintesis dengan perbandingan logam:ligan : DMF sebesar 1,5 : 1,5 : 398, untuk memperoleh hasil yang optimal. Sintesis dimulai dengan pelarutan masing-masing prekursor  $ZrCl_4$  dan ligan BDC dengan pelarut DMF dalam botol “Duran” tertutup dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 30 menit. Campuran dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam, dilanjutkan dengan pendinginan pada suhu ruang. Endapan dipisahkan dari filtratnya kemudian dicuci dengan DMF dan kloroform seperti prosedur pada sintesis Zr-BDC. Hasil pengeringan endapan pada suhu 90°C selama 2 jam. Secara fisik seluruh hasil material berupa serbuk halus berwarna putih.

### B. Hasil Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi menggunakan X-Ray Difraksi (XRD) bertujuan untuk mengetahui kristalinitas Zr-BDC hasil sintesis. Pola difraksi dimonitor pada  $2\theta = 5-50^\circ$  dengan panjang radiasi  $CuK\alpha$  (1,54056 Å). Identifikasi fasa dilakukan melalui perbandingan antara difraktogram material hasil sintesis dengan *database* penelitian sebelumnya. Perbandingan puncak karakteristik Zr-BDC pada penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian [2]. Difraktogram dari figure 1 menunjukkan perbedaan intensitas puncak masing-masing padatan hasil sintesis. Hal ini mungkin diakibatkan oleh pergeseran posisi atom-atom dalam sel satuan, yang mempengaruhi pemantulan difraksi [11]. Penurunan intensitas berkaitan erat dengan kristalinitas material. Semakin rendah intensitas maka material akan semakin amorf. Penambahan urea menurunkan kristalinitas material hasil sintesis [8]. Reaksi penambahan urea di Zr-BDC tanpa merusak kerangka, seperti yang ditunjukkan oleh pola XRD Gambar 1. Namun menurunkan intensitas padatan yang disintesis.

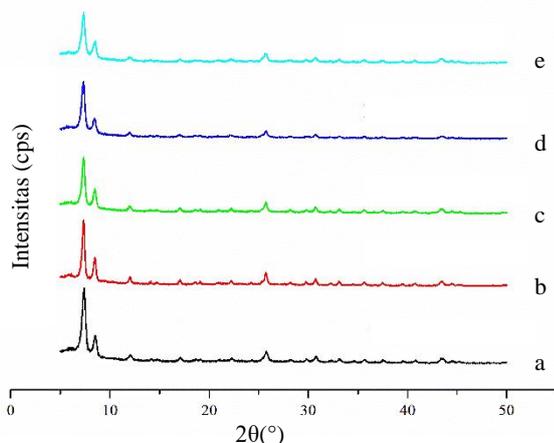


Figure 1. Difraktogram of (a) Zr-BDC, (b) BDC/Urea3, (c) BDC/Urea 1,5, (d) BDC/Urea 1, (e) BDC/Urea 0,75

Urea yang berada dalam gugus karboksilat dari BDC menambah keragaman struktur dalam MOF. Dari hasil XRD

dapat disimpulkan bahwa urea tidak merusak struktur dari Zr-BDC, namun mempengaruhi kristalinitasnya.

### C. Hasil Karakterisasi dengan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Instrumen FTIR digunakan untuk mengetahui jenis gugus fungsi dalam material yang didasarkan pada perubahan momen dipolnya. Setiap ikatan molekul mempunyai gerak vibrasi yang berbeda. Oleh karena itu, karakterisasi menggunakan FTIR dapat mengidentifikasi gugus fungsi senyawa dengan membandingkan antara spektrum material hasil sintesis dengan spektrum material standar [11].

Spektrum FTIR suatu material ditampilkan dalam bentuk kurva dengan sumbu x adalah bilangan gelombang ( $cm^{-1}$ ) dan sumbu y adalah transmittan (%). Karakterisasi ini dilakukan untuk mengetahui munculnya pita serapan ikatan Zr-O sebagai penyusun kerangka Zr-BDC (UiO-66) serta gugus fungsi ( $NH_2$ ) dari urea yang ditambahkan. [2] melaporkan bahwa vibrasi ikatan Zr-O muncul pada bilangan gelombang yang berdekatan dengan vibrasi bending dari C-H maupun O-H pada daerah 746;663;482 dan 397  $cm^{-1}$ . Sementara pada penelitian [8], bilangan gelombang 700-1000  $cm^{-1}$  mewakili adanya ikatan antara C-N (yang mewakili adanya gugus NH), C-H dan C-O dalam senyawa hasil sintesis.

Spektra FTIR semua material ditunjukkan pada figure 2. Seluruh material hasil sintesis menunjukkan adanya pita serapan sekitar 1500  $cm^{-1}$  yang merupakan getaran C dalam cincin aromatik dari senyawa benzen yang tergabung dalam *framework* [8]. Variasi penambahan urea memiliki puncak khas getaran C-N pada bilangan gelombang sekitar 1010  $cm^{-1}$ . Terdapat pula serapan pada bilangan gelombang 1190  $cm^{-1}$  yang merupakan getaran N-H pada gugus  $-NH_2$ . Adanya puncak serapan bilangan gelombang 3247  $cm^{-1}$  memungkinkan terbentuknya gugus  $-OH$  karena pengaruh  $H_2O$  interkristalin yang masuk dalam pori secara fisisorpsi [2]. Ikatan C=O gugus karboksilat mengalami pergeseran pada puncak serapan 1584  $cm^{-1}$ . Hal ini dikarenakan C=O membentuk ikatan koordinasi dengan logam pusat pada  $O^-$  selama proses deprotonasi. *Stretching* ikatan C=O asam karboksilat pada sekitar 1650  $cm^{-1}$ , C=C aromatis pada puncak khas 1502-1584  $cm^{-1}$  dari struktur benzena ligan organik. Bilangan gelombang C-O *stretching* pada gugus karboksilat C-OH di sekitar 1419  $cm^{-1}$  dengan puncak yang tajam. Gugus OH dan CH *bending* tertera pada bilangan gelombang kurang dari 750  $cm^{-1}$  (daerah *fingerprint*) yaitu 663-746  $cm^{-1}$  keseluruhan spektra hasil sintesis (figure 2).

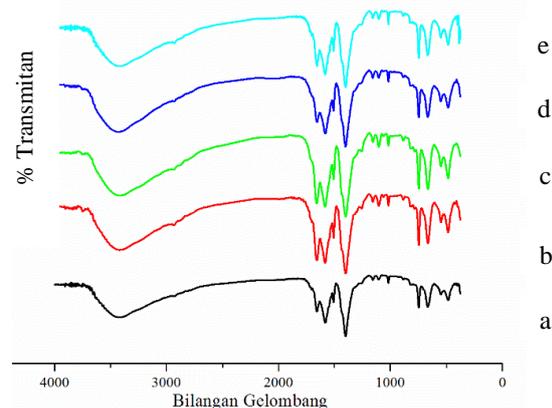


Figure 2. FTIR spectra of material (a) Zr-BDC, (b) BDC/Urea3, (c) BDC/Urea 1,5, (d) BDC/Urea 1, (e) BDC/Urea 0,75

D. Hasil Karakterisasi dengan Scanning Electron Microscope-Energy (SEM)

Karakterisasi menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dari Kristal Zr-BDC hasil sintesis. Morfologi permukaan kristal Zr-BDC dan U-Zr-BDC tertera pada Figure 3. Pengamatan SEM ini mendukung hasil XRD yang menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis merupakan kristal Zr-BDC. Morfologi Zr-BDC adalah berbentuk *irregular* bergerombol. Pada foto SEM padatan hasil sintesis dengan penambahan urea membuat morfologi material semakin teratur. Hasil SEM-EDX menunjukkan bahwa urea yang ditambahkan pada sintesis Zr-BDC telah masuk dalam *framework* sesuai dengan Figure 4.

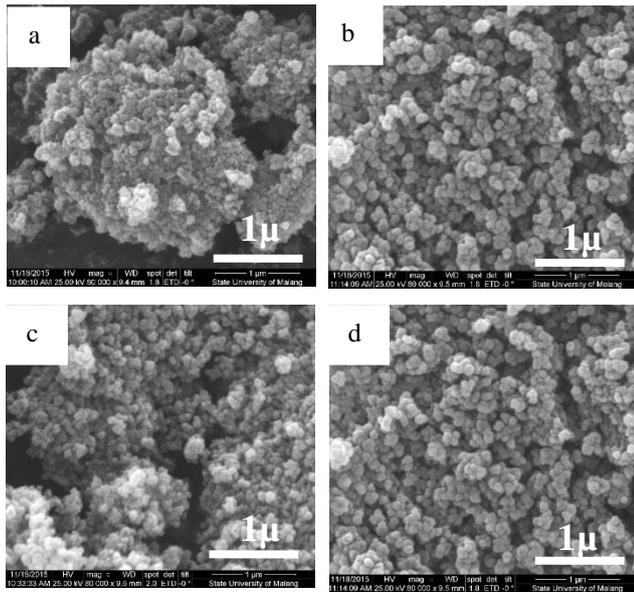


Figure 3. SEM (a) Zr-BDC, (b) BDC/Urea3, (c) BDC/Urea 1, (d) BDC/Urea 0,75

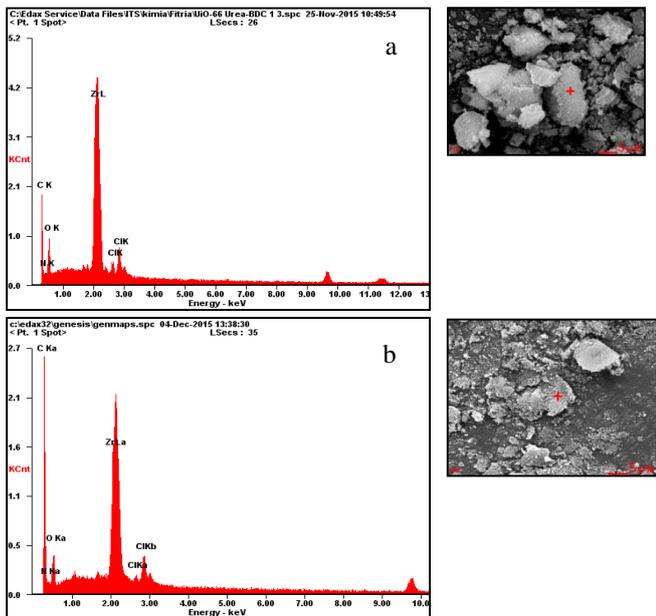


Figure 4. SEM-EDX (a) BDC/Urea 1 and (b) BDC/Urea 0,75

Persentase perbandingan unsur-unsur EDX, nitrogen memiliki jumlah persentase. Hal ini diduga adanya gugus NH<sub>2</sub> pada urea yang masuk bersama dengan ligan BDC. Skema reaksi dalam sintesis ini ditunjukkan pada *figure 5*.

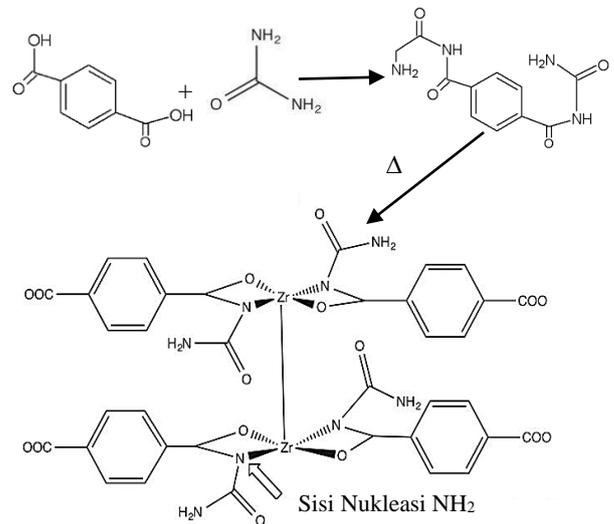


Figure 5. Schematic reaction of Amine groups with carboxylic acid unit in the UiO unit (Amani dkk., 2014)

Persentase unsur Zr yang terdapat dalam material Zr-BDC lebih besar dibandingkan dengan BDC/Urea 0,75. Hal ini karena adanya pengaruh ligan yang bereaksi dengan logam Zr. Gugus NH<sub>2</sub> mengalami nukleasi dan berikatan dengan logam pusat Zr- menjadi ikatan koordinasi N-Zr. Disamping itu, adanya kompetisi pembentukan ligan yang termodifikasi dengan BDC untuk membentuk struktur MOF. Jumlah Oksigen dalam material juga menurun seiring dengan penambahan urea. Hal ini disebabkan oleh, Zr<sup>4+</sup> yang tersisa membentuk Zr-O<sub>2</sub> diluar kerangka serta sisa ligan yang terperangkap dalam kerangka juga mempengaruhi unsur O yang terukur. Unsur C mengalami kenaikan prosentase pada BDC/Urea 0,75. Kenaikan ini karena adanya reaksi asam-basa ligan dengan gugus fungsional NH<sub>2</sub> yang semakin banyak. Komposisi unsur N yang masuk dalam kerangka antara Zr-BDC dan BDC/Urea tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Pada Zr-BDC dihasilkan kerangka MOF yang lebih banyak apabila dibandingkan dengan BDC/Urea 0,75. Hal ini, didukung dengan perolehan massa material BDC/Urea 0,75 paling sedikit dibandingkan dengan yang lainnya.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan data yang diperoleh dari hasil karakterisasi, dapat disimpulkan bahwa sintesis Zr-BDC dengan penambahan Urea menghasilkan padatan dengan pola difraktogram yang sesuai dengan Zr-BDC. Puncak karakteristik XRD dari semua padatan hasil sintesis muncul pada 2θ = 7,34° dan 8,40° yang merupakan puncak karakteristik dari Zr-BDC. Hasil analisis dengan SEM-EDX menunjukkan bahwa U-Zr-BDC memiliki morfologi bentuk tidak beraturan (*irregular*). Pada karakterisasi FTIR, muncul puncak serapan pada 1100 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya ikatan antara karbon dan nitrogen.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan Terima kasih kepada Dra. Ratna Ediati, MS., P.hD selaku dosen pembimbing penulis. Yayasan Karya Salemba Empat, Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA ITS, serta semua pihak yang turut membantu.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Abid, H. R., Pham, G. H., Ang, H.-M., Tade, M. O., and Wang, S. (2012). Adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Zr-metal organic frameworks. *Journal of Colloid and Interface Science* 366, 120–124.
- [2] 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 frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society* 130, 13850–13851.
- [3] Cirujano, F., Corma, A., Xamena, F. (2014). "Zirconium Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acidcatalysts for The Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest." *Catalysis Today*, 1016-1024.
- [4] 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). *J. Am. Chem. Soc.* 135, 11465–11468.
- [5] Yang, Y., Yao, H.-F., Xi, F.-G., Gao, E.-Q., 2014. Amino-functionalized Zr(IV) metal–organic framework as bifunctional acid–base catalyst for Knoevenagel condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 390, 198–205
- [6] Liu, X., Gao, F., Xu, J., Zhou, L., Liu, H., Hu, J., 2016. Zeolite@Mesoporous silica-supported-amine hybrids for the capture of CO<sub>2</sub> in the presence of water. *Microporous and Mesoporous Materials* 222, 113–119.
- [7] Rasyied, Rismawati, Ummu Kalsum, Rahmaniah Malik, Dadi Priyono, Aziz Albar. 2014. Pengaruh Zat Aditif Urea terhadap Kuantitas Biodiesel pada Reaksi Transesterifikasi. *Teknik Kimia, FTI UMI. Makasar.*
- [8] Ebrahim, A.M., Bandoz, T.J., 2014. Effect of amine modification on the properties of zirconium–carboxylic acid based materials and their applications as NO<sub>2</sub> adsorbents at ambient conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 188, 149–162.
- [9] Prihandana, R. Hendroko, R., dan Nuraimin. (2006), "Menghasilkan Biodiesel Murah, Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM", Agromedia, Jakarta.
- [10] Masduki, Sutijan, Arief Budiman. 2013. Kinetika Reaksi Esterifikasi Palm Fatty Acid Distilate PFAD) menjadi Biodiesel dengan Katalis Zeolit-Zirkonia Tersulfatasi : Jurnal rekayasa proses. Yogyakarta : Jl. Grafika no.2 Kampus UGM Yogyakarta
- [11] Prasetyoko, D., 2014. Pentingnya Mengetahui Struktur dan Sifat Bahan. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember