

OPTIMASI SINTESIS ALUMINIUM FORMAT-METAL ORGANIC FRAMEWORK MENGGUNAKAN METODE PERMUKAAN RESPON

Faris Achmad Parmadi¹⁾, Nikmah Nurjannah²⁾, Muhammad Ardycha Yudha Ramadhani³⁾, Amalia Wulandari⁴⁾, Anjasmoro⁵⁾, Zainal Arifin⁶⁾

^{1,2,3,4}Prodi D4 Teknologi Kimia Industri, Politeknik Negeri Samarinda

^{5,6}Prodi D3 Petro dan Oleo Kimia, Politeknik Negeri Samarinda

E-mail: zainalarifin@polnes.ac.id

Abstract

This research aims to optimize the synthesis of Aluminium Formate-Metal Organic Framework from beverage can waste as a carbon absorbing material using the response surface methodology. Two-level and two-factor Central Composite Design was used to determine the effect of the Al/HCOOH mole ratio (1:3-1:7) and reaction time (1-3 hours) on the yield value of the ALF-MOF product obtained. With this design, 13 experimental data were obtained. ALF-MOF synthesis was carried out via the solvothermal method. The ALF-MOF synthesis process is carried out by mixing Al(OH)₃ powder obtained from aluminum extraction in beverage can waste and HCOOH in DMF. The mixture was stirred and heated in an autoclave reactor at 100°C with the reaction time according to the experimental design. The solid formed is filtered, washed and dried. The final product obtained was characterized using FTIR. Based on regression analysis, it shows that the experimental data fits the quadratic equation model with a coefficient of determination (R^2) value of 0.7150 and an F model value of 677.68. Optimum conditions were achieved at the Al/HCOOH mole ratio and reaction time of 1:3,729 and 2,874 hours respectively with an ALF-MOF yield value of 87.71%. The percentage error in model verification data is 0.50%, which means that the level of validity of the data obtained reaches 99.50%.

Keywords: *aluminium, MOF, RSM, solvothermal*

PENDAHULUAN

Peningkatan konsumsi minuman kaleng juga diiringi dengan peningkatan volume sampah kaleng yang harus dikelola. Sampah kaleng minuman merupakan salah satu sumber daya yang dapat dimanfaatkan kembali, salah satunya melalui sintesis aluminium format-metal organic framework (ALF-MOF) (Rahmatullah et al., 2021). ALF-MOF merupakan material berpori yang memiliki aplikasi luas, seperti penyimpanan gas, pemisahan, katalisis, dan adsorpsi (Abid et al., 2020). Material ini juga berpotensi sebagai penyerap karbon yang unggul (Feng et al., 2020; Huang et al., 2021). Sintesis ALF-MOF dari sampah kaleng minuman memerlukan optimasi parameter proses untuk menghasilkan material dengan karakteristik yang optimal. Metode permukaan respon (*response surface methodology*, RSM) merupakan teknik statistik dan matematika yang digunakan untuk memodelkan dan menganalisis masalah

di mana variabel respon yang diamati dipengaruhi oleh beberapa variabel input (Samavi et al., 2021). Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasi sintesis ALF-MOF dari sampah kaleng minuman sebagai material penyerap karbon menggunakan metode permukaan respon. Penelitian ini memiliki urgensi yang tinggi karena dapat memberikan solusi inovatif untuk mengatasi permasalahan lingkungan terkait emisi karbon. Selain itu, pemanfaatan sampah kaleng minuman sebagai bahan baku sintesis ALF-MOF dapat mengurangi volume sampah dan meningkatkan nilai ekonomi dari limbah tersebut (Ren et al., 2020; Zhu et al., 2021).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu: kaleng minuman, NaOH, HCl, asam format, akuades, dan DMF. Alat-alat yang digunakan antara lain reaktor autoklaf, alat gelas (beaker glass, gelas ukur, gelas arloji, dan corong pisah), sarung tangan, timbangan digital, hot plate, dan batang pengaduk.

Desain Eksperimen

Pada penelitian ini, variabel berubah yaitu rasio mol Al/HCOOH dan waktu reaksi dengan rentang nilai masing-masing yaitu 1:3; 1:5; 1:7 dan 1, 2, 3 jam. Rancangan eksperimen yang digunakan adalah *central composite design* (CCD) dengan nilai yield produk sebagai variabel respon. Nilai yield dihitung dengan Persamaan 1 berikut:

$$\text{Yield ALF-MOF (\%)} = \frac{\text{massa ALF-MOF (g)}}{\text{massa limbah kaleng (g)}} \times 100\% \quad (1)$$

Sintesis ALF-MOF

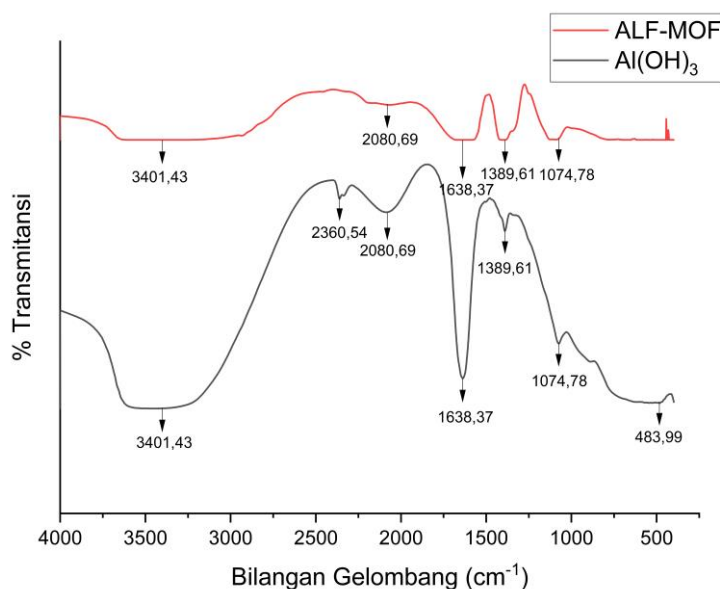
Aluminium dari sampah kaleng minuman didapatkan melalui proses ekstraksi. Kaleng minuman dicampurkan dengan HCl 37% sambil dan diaduk dengan kecepatan konstan selama ± 35 menit pada suhu 60°C . Kemudian disaring dan ditambahkan NaOH 10% tetes demi tetes hingga terbentuk $\text{Al}(\text{OH})_3$. Produk dikeringkan dalam oven. Sintesis ALF-MOF dilakukan melalui metode solvothermal. Proses sintesis ALF-MOF dilakukan dengan mencampurkan serbuk $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan HCOOH dalam DMF. Campuran diaduk dan dipanaskan dalam reaktor autoklaf pada suhu dan waktu reaksi sesuai

dengan desain eksperimen. Padatan yang terbentuk disaring, dicuci, dan dikeringkan. Produk akhir yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik ALF-MOF

Analisis FTIR pada $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan ALF-MOF dilakukan guna untuk memverifikasi keberhasilan sintesis $\text{Al}(\text{OH})_3$ dengan bahan baku aluminium yang didapatkan dari sampah kaleng minuman. Hal ini mengindikasikan bahwa $\text{Al}(\text{OH})_3$ berhasil didapatkan dari bahan baku sampah kaleng minuman yang dilarutkan dengan HCl yang selanjutnya diendapkan dengan NaOH 10% sehingga didapatkan $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Gambar 1. Spektrum FTIR $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan ALF-MOF

Spektrum FTIR yang dihasilkan dapat memberikan gambaran mengenai keberadaan gugus – gugus fungsional dari Aluminium Format, serta membantu dalam verifikasi keberhasilan sintesis dan tingkat kemurnian produk. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1, hasil analisa FTIR membuktikan hipotesis bahwa kedua spektrum tidak hanya membentuk gugus COOH yang terikat dengan aluminium, tetapi juga membentuk spesies aluminium polimer. Puncak lebar di Gambar 1 dalam spektrum $\text{Al}(\text{OH})_3$ pada 3401 cm^{-1} mewakili gugus OH dalam $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan juga memiliki

kesamaan dengan produk ALF-MOF. Setelah sintesis berlangsung, puncak gugus OH melemah dan puncak karakteristik gugus karboksil muncul dalam spektrum FTIR Al(OH)₃ dan ALF-MOF pada 3401, 2361, 1638 dan 1390 cm⁻¹. Puncak yang kuat terlihat pada 1638 dan 1390 cm⁻¹ mungkin menunjukkan gugus yang bergandengan COO, karena delokalisasi elektron pada dua atom oksigen. Selain itu, puncak yang muncul pada 1075 cm⁻¹ menunjukkan adanya kelompok R-O-R. Mempertimbangkan produk reaksi, ada kemungkinan bahwa Al-O-Al terbentuk dalam sistem reaksi ini. Ikatan Al-O-Al memberikan lebih banyak bukti keberadaan spesies aluminium polimer dalam produk reaksi.

Optimasi Proses Menggunakan CCD

Pada penelitian ini, dua parameter penting yaitu rasio mol Al/HCOOH (A) dan waktu reaksi (B) dipilih sebagai variable berubah. Sedangkan nilai yield (Y) dipilih sebagai respon (variabel terikat) dari penelitian ini. Nilai kode dan nilai aktual dari variabel yang digunakan dalam desain CCD diberikan pada Tabel 1.

Tabel 1
Level dan Nilai Level

Tingkat Variabel			Variabel
1	0	-1	Rasio mol Al/HCOOH (mol/mol)
1:7	1:5	1:3	
3	2	1	Waktu reaksi (jam)

Berdasarkan CCD diperoleh nilai yield ALF-MOF signifikan berupa pendekatan persamaan kuadratik sebagai berikut:

$$Yield (\%) = 78,54 - 4,57A + 21,21B - 0,9AB - 7,17A^2 - 12,3B^2 \quad (2)$$

keterangan: A = rasio mol Al/HCOOH; B = waktu reaksi

Nilai koefisien negatif menunjukkan bahwa interaksi individu atau ganda menjadi faktor negatif yang mempengaruhi sintesis ALF-MOF (persentase yield), sedangkan nilai koefisien positif berarti demikian faktor meningkatkan yield ALF-MOF dalam rentang nilai yang diuji. Berdasarkan penelitian yang mengacu pada rancangan CCD, didapatkan sebanyak 13 sampel dengan kombinasi perlakuan optimasi beserta data respon yang dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2
Matriks CCD Dari Dua Variabel Independen Beserta Respon Eksperimen

Run	A	B	Yield (%)
	Rasio Mol Al/HCOOH (mol/mol)	Waktu Sintesis (jam)	
1	1:5	3	78.06
2	1:3	1	41.66
3	1:7	3	81.23
4	1:7	1	37.94
5	1:5	1	40.97
6	1:5	2	68.63
7	1:5	2	71.69
8	1:3	2	72.85
9	1:7	2	56.48
10	1:5	2	87.95
11	1:3	3	88.55
12	1:5	2	86.09
13	1:5	2	91.70

Kemudian Tabel 3 menunjukkan kecukupan model yang dapat dibenarkan dengan hasil statistik ringkasan model (Tabel 4) dengan analisis ANOVA. Analisis ANOVA yield ALF-MOF diberikan pada Tabel 5. Nilai F model sebesar 677,68 menyiratkan bahwa model tersebut signifikan. Nilai F model adalah rasio kuadrat rata-rata untuk suku individual terhadap mean square for residual. Nilai Prob > F adalah probabilitas nilai F-statistik dan digunakan untuk menguji hipotesis nol. Parameter yang memiliki F-statistik nilai probabilitas kurang dari 0,05 dikatakan tidak signifikan.

Tabel 3
Kecukupan Model

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Mean		60313.45	1	60313.45		
Linear	284.65	2	284.65	2.95	0.1177	
2FI	3.24	1	3.24	0.023	0.8817	
<u>Quadratic</u>	2815.86	<u>2</u>	<u>1407.93</u>	<u>11.28</u>	<u>0.0027</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	53.67	2	26.84	0.22	0.8130	Aliased
Residual	621.86	5	124.37			
Total	64377.38	13	4952.11			

Tabel 4
Statistik Ringkasan Model

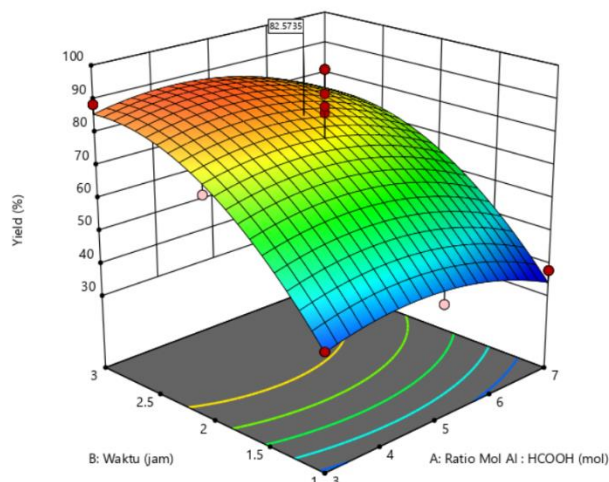
Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	11.17	0.6929	0.6315	0.5466	1842.67	
2FI	11.76	0.6937	0.5916	0.3338	2707.45	
<u>Quadratic</u>	<u>9.82</u>	<u>0.8338</u>	<u>0.7150</u>	<u>0.4373</u>	<u>2286.96</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	11.15	0.8470	0.6328	-3.6122	18743.53	Aliased

Tabel 5
Analisis ANOVA

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	3388.39	5	677.68	7.02	0.0118	significant
A	116.25	1	116.25	1.20	0.3087	
B	2699.61	1	2699.61	27.97	0.0011	
A ²	67.27	1	67.27	0.70	0.4313	
B ²	309.47	1	309.47	3.21	0.1165	
AB	3.24	1	3.24	0.034	0.8598	
Residual	675.54	7	96.51			
Lack of Fit	209.12	3	69.71	0.60	0.6494	not significant
Pure Error	466.42	4	116.61			
Cor Total	4063.93	12				

Nilai Lack of Fit sebesar 0,60 menunjukkan kurangnya kecocokan tidak signifikan dibandingkan dengan kesalahan murni. Ada kemungkinan 64,94% yang menunjukkan bahwa nilai Lack of Fit itu signifikan. Nilai F yang besar ini bisa saja terjadi karena adanya gangguan (noise). Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa rasio mol Al/HCOOH (A) dan waktu reaksi (B) memainkan peran penting dalam sintesis ALF-MOF.

Rentang daerah kondisi optimum sintesis ALF-MOF terlihat pada Gambar 2. Berdasarkan optimasi yang telah dilakukan, terdapat 100 saran optimasi yang diberikan, validasi optimasi dipilih yang memiliki nilai *yield* >80% dengan waktu tercepat, yaitu perbandingan rasio mol Al/HCOOH sebesar 1:3,729 dan waktu sintesis selama 2,874 jam dengan *yield* sebesar 88,149%. Setelah dilakukan verifikasi dengan cara melakukan perhitungan *yield* ALF-MOF sesuai variasi yang disarankan, didapatkan *yield* ALF-MOF yang tidak jauh berbeda. Setelah itu melakukan proses verifikasi sebanyak 3 kali pengulangan, dan didapatkan *yield* ALF-MOF rata rata sebesar 87,71%, dengan tingkat %kesalahan yang didapatkan sebesar 0,50% sehingga didapatkan validitas pada penelitian ini sebesar 99,50%.



Gambar 2. Nilai *yield* optimum

SIMPULAN

Analisis regresi menunjukkan data eksperimen cocok dengan model persamaan kuadratik dengan nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,9978 dan nilai F model sebesar 953,48. Kondisi optimum tercapai pada rasio mol Al/HCOOH dan waktu reaksi masing-masing yaitu 1:3,729 dan 2,874 jam dengan nilai yield ALF-MOF sebesar 87,71%. Persen kesalahan data verifikasi model sebesar 0,50% yang berarti bahwa tingkat validitas data yang didapatkan mencapai 99,50%.

DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H. R., Tian, H., Ang, H. M., Tade, M. O., Buckley, C. E., & Wang, S. (2020). Nanoparticle of metal-organic framework (MOF) for CO₂ capture. *Asian Journal of Chemistry*, 32(1), 107-112.
- Fang, Y., Gu, D., Zou, Y., Wu, F., Li, X., Yan, Y., & Yu, J. (2019). Optimization of porous carbon materials for CO₂ capture using response surface methodology. *Fuel*, 235, 307-316, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.116>.
- Feng, L., Wang, K. Y., Sullivan, J. A., & Zhan, J. (2020). Metal-organic frameworks for energy and environmental applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 412, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213262>.
- Huang, Y., Zheng, X., Feng, X., Guo, B., & Gao, H. (2021). Highly efficient adsorption of carbon dioxide by aluminum-based metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123400>.
- Rahmatullah, R., Wahyuni, E. T., & Kunarti, E. S. (2021). Synthesis and characterization of aluminum-based metal-organic framework (Al-MOF) from aluminum can waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1096(1).

- Ren, J., Dyosiba, X., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., & Liao, S. (2020). Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). *Coordination Chemistry Reviews*, 352, 187-219, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>.
- Samavi, M., Ghorbani, F., Khani, M. H., & Shams, E. (2021). Optimization of the synthesis of aluminum-based metal-organic framework (Al-MOF) using response surface methodology for adsorption of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104686>.
- Zhu, Q., Li, Z., Zheng, J., Li, L., & Li, A. (2021). Aluminum-based metal-organic frameworks for efficient CO₂ capture: A review. *Chemical Engineering Journal*, 404, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126516>.