



SKRIPSI

**SINTESIS KOMPOSIT MCM-41/ZIF-67 SERTA KINERJANYA
SEBAGAI ADSORBEN *METHYL ORANGE* DALAM AIR**

**PRAMITA ELFIANUARI
NRP. 0121144000107**

**Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.
Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.**

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



SCRIPT

**SYNTHESIS OF MCM-41/ZIF-67 COMPOSITES AND ITS
PERFORMANCE AS ADSORBENT OF METHYL ORANGE
IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**PRAMITA ELFIANUARI
NRP. 01211440000107**

**Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.
Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2018**

**SINTESIS KOMPOSIT MCM-41/ZIF-67 SERTA
KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL
ORANGE* DALAM AIR**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh
Gelar Sarjana pada Program Studi S-1 Departemen Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

PRAMITA ELFIANUARI
NRP. 01211440000107

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

LEMBAR PENGESAHAN

**SINTESIS KOMPOSIT MCM-41/ZIF-67 SERTA
KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL
ORANGE* DALAM AIR**

SKRIPSI

Oleh:

PRAMITA ELFIANUARI
NRP. 01211440000107

Surabaya, 24 Januari 2018

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



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

Dosen Pembimbing II



Drs. Muhammad Nadjib M., M.S
NIP. 19560127 198803 1 001



SINTESIS KOMPOSIT MCM-41/ZIF-67 SERTA KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL ORANGE* DALAM AIR

Nama : Pramita Elfianuari
NRP : 01211440000107
Departemen : Kimia
Pembimbing : 1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.
2. Drs. Muhammad Nadjib M., M.S

ABSTRAK

ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dengan variasi penambahan massa MCM-41 terhadap massa ZIF-67 sebesar 2,5; 5 dan 10% berhasil disintesis dengan pelarut air pada suhu ruang. Pola difraktogram ZIF-67 dan komposit hasil sintesis, yang berturut-turut dinotasikan sebagai MC(2,5)/ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67, menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ sekitar 7,32; 10,36; 12,69; 14,66 dan $16,40^\circ$ yang sesuai dengan pola difraktogram ZIF-67 standar. Spektra FTIR padatan hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang yang sama dengan ZIF-67 referensi. Morfologi permukaan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ ZIF-67 hasil sintesis memiliki bentuk kubus, yang karakteristik untuk ZIF-67 standar. Data adsorpsi-desorpsi N_2 menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik ZIF-67 dan MC(5)/ZIF-67 berturut-turut 1079,2 dan 1011,2 m^2/g , lebih kecil dari MC(10)/ZIF-67 (1250,6 m^2/g). Akan tetapi, stabilitas termal MC(10)/ZIF-67 mencapai 357 $^\circ C$, lebih tinggi dari ZIF-67 (325 $^\circ C$). Hasil pengukuran kapasitas adsorpsi komposit terhadap zat warna *methyl orange* (MO) dalam air menunjukkan bahwa MC(5)/ZIF-67 memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi sebesar 167,635 mg/g ,

serta mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotermal adsorpsi Langmuir.

Kata kunci : ZIF-67, MCM-41, Komposit, Adsorpsi, *Methyl Orange*

SYNTHESIS OF MCM-41/ZIF-67 COMPOSITES AND ITS PERFORMANCE AS ADSORBENT OF METHYL ORANGE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Name : Pramita Elfianuari
NRP : 01211440000107
Departement : Chemistry
Advisor : 1. Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D.
2. Drs. Muhammad Nadjib M., M.S

ABSTRACT

ZIF-67 and MCM-41/ ZIF-67 composites have been synthesized using water as solvent at room temperature. The amount of MCM-41 added during the synthesis process was varied at 2.5, 5 and 10% toward the mass of ZIF-67, and the obtained composites were notated as MC(2,5)/ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 and MC(10)/ZIF-67, respectively. Diffractogram patterns of the obtained solids showed characteristic peaks at 2θ of 7.32, 10.36, 12.69, 14.66 and 16,40°, similar to that of reported ZIF-67. Furthermore, FTIR spectra of all solids showed absorption bands at the same wavenumbers as reported for ZIF-67. Images from Scanning Electron Microscope (SEM) showed that surface morphology of ZIF-67 and the composites dominated by cubic shape. The results of adsorption-desorption N_2 showed that specific surface area of ZIF-67 and MC(5)/ZIF-67 were 1079.2 and 1011.2 m^2/g , respectively, lower than that of ZIF-67 (1250.6 m^2/g). The thermal stability of the MC(10)/ZIF-67, however, reached 357 °C, higher than that of ZIF-67 (325 °C). Performance of the composites as adsorbent was studied for the removal of methyl orange (MO) in aqueous solutions. It was found that the MC(5)/ZIF-67 composite had highest adsorption capacity toward MO (167,635 mg/g), as well as followed a kinetic adsorption model of pseudo-second order and a Langmuir isotherm adsorption.

Keyword : ZIF-67, MCM-41, composite, adsorption, methyl orange.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “**Sintesis Komposit MCM-41/ZIF-67 Serta Kinerjanya Sebagai Adsorben Methyl Orange Dalam Air**”. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga skripsi ini dapat diselesaikan dengan baik.
2. Dra. Ratna Ediati, MS, Ph.D. dan Drs. Muhammad Nadjib M., M.S., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyelesaian skripsi ini.
3. Zjhra Vianita Nugraheni, S.Si., M.Si., M.Sc, selaku dosen wali atas semua arahan yang diberikan.
4. Dr. Djoko Hartanto, M.Si., selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi.
5. Mama, Papa, dan kakak yang selalu memberikan motivasi dan doa yang tiada henti.
6. Teman-teman mahasiswa Kimia FIA ITS, khususnya angkatan 2014 yang selalu memberikan semangat selama penyusunan skripsi.
7. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian skripsi yang tidak mungkin saya sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut.

Penulis

*Karya ini kupersembahkan untuk Mama, Papa, dan
kakak-kakakku tercinta
Dosen pembimbing dan penguji
Teman-teman GALAXY
Dosen dan karyawan departemen kimia
serta seluruh sahabat yang selalu memotivasi*

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR TABEL.....	xvi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOF).....	5
2.2 ZIF.....	7
2.3 ZIF-67	10
2.4 MOF Komposit.....	12
2.5 Silika Mesopori.....	13
2.6 <i>Methyl Orange</i>	16
2.7 Karakterisasi	16
2.7.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	16
2.7.2 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	18
2.7.3 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	21
2.7.4 Adsorpsi-Desorpsi Isotermal.....	22
2.7.5 Metode BET.....	24
2.7.6 <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA)	25
2.8 Spektrofotometer UV-Vis.....	27
2.9 Adsorpsi.....	29
2.9.1. Kinetika Adsorpsi	30
2.9.2 Isotermal Adsorpsi.....	32

BAB III METODOLOGI PENELITIAN	35
3.1 Alat dan Bahan.....	35
3.1.1 Alat.....	35
3.1.2 Bahan	35
3.2 Prosedur	35
3.2.1 Sintesis ZIF-67	35
3.2.2 Sintesis Komposit MCM-41/ZIF-67	36
3.2.3 Karakterisasi	37
3.2.3.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	37
3.2.3.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	37
3.2.3.3 <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX).....	38
3.2.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	38
3.2.3.5 <i>Thermal Gravimetry Analysis</i> (TGA)	38
3.2.4 Adsorpsi <i>Methyl Orange</i>	39
3.2.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Pembuatan Kurva Standar	39
3.2.4.2 Uji Adsorpsi <i>Methyl Orange</i> (MO) pada Pengaruh Waktu Kontak	39
3.2.4.3 Uji Adsorpsi <i>Methyl Orange</i> (MO) pada Pengaruh Konsentrasi Larutan.....	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	43
4.1 Sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67.....	43
4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis	48
4.2.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	48
4.2.2 Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	51
4.2.3 <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX).....	55
4.2.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	59
4.2.5 <i>Thermal Gravimetry Analysis</i> (TGA)	63
4.3 Adsorpsi <i>Methyl Orange</i>	65

4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	65
4.3.2 Pembuatan Kurva Kalibrasi	66
4.3.3 Adsorpsi <i>Methyl Orange</i> pada Variasi Waktu Kontak	68
4.3.4 Adsorpsi <i>Methyl Orange</i> pada Variasi Konsentrasi.	71
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	77
5.1 Kesimpulan.....	77
5.2 Saran	77
DAFTAR PUSTAKA	79
LAMPIRAN	91
BIODATA PENULIS	137

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	SBU dan Topologi MOF.....	6
Gambar 2.2	Kemiripan sudut ligan jembatan antara ZIF dan Zeolit	7
Gambar 2.3	Topologi dari ZIF	9
Gambar 2.4	Topologi Sodalit dari ZIF-67.....	11
Gambar 2.5	Ikatan logam dengan ligan dari ZIF-67	11
Gambar 2.6	Beberapa contoh material M41S.....	14
Gambar 2.7	Struktur <i>Methyl Orange</i>	16
Gambar 2.8	Difraksi sinar-X	17
Gambar 2.9	Pola XRD ZIF-67	18
Gambar 2.10	Diagram <i>Scanning Electron Microscope</i>	19
Gambar 2.11	SEM dari ZIF-67.....	20
Gambar 2.12	Klasifikasi isoterm adsorpsi-desorpsi	23
Gambar 2.13	Adsorpsi desorpsi isoterm N ₂ dari ZIF-67	24
Gambar 2.14	Termogram dari ZIF-67	26
Gambar 4.1	Hasil Sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 (a) sebelum sentrifugasi, dan (b) setelah sentrifugasi.....	44
Gambar 4.2	Padatan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67	48
Gambar 4.3	Massa padatan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67	48
Gambar 4.4	Difraktogram ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67	50
Gambar 4.5	Spektra FTIR ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67	53
Gambar 4.6	Ilustrasi ikatan pada ZIF-67	54
Gambar 4.7	Morfologi permukaan ZIF-67	56
Gambar 4.8	Morfologi permukaan MC(5)/ZIF-67	56
Gambar 4.9	Morfologi permukaan MC(10)/ZIF-67	57
Gambar 4.10	Spektrum EDX ZIF-67	57
Gambar 4.11	Spektrum EDX MC(10)/ZIF-67	58

Gambar 4.12 Kurva adsorpsi-desorpsi N ₂ material hasil sintesis.....	59
Gambar 4.13 Distribusi pori dengan metode BJH.....	62
Gambar 4.14 Termogram ZIF-67	63
Gambar 4.15 Termogram MC(10)/ZIF-67	64
Gambar 4.16 Panjang gelombang maksimum <i>Methyl Orange</i>	66
Gambar 4.17 Kurva kalibrasi <i>methyl orange</i>	67
Gambar 4.18 Grafik waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi	68
Gambar 4.19 Grafik kinetika orde satu semu	70
Gambar 4.20 Grafik kinetika orde dua semu	70
Gambar 4.21 Grafik konsentrasi terhadap kapasitas adsorpsi ..	72
Gambar 4.22 Grafik isoterma adsorpsi Langmuir	75
Gambar 4.23 Grafik isoterma adsorpsi Freundlich.....	75

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan antara zeolit dan ZIF	8
Tabel 2.2	Komposisi unit penyusun ZIF.....	10
Tabel 2.3	Gugus kromofor beserta struktur kimianya	15
Tabel 4.1	Notasi material hasil sintesis.....	47
Tabel 4.2	Perbandingan sudut 2θ pada difraktogram XRD ZIF-67 hasil sintesis dan ZIF-67 dari referensi.....	49
Tabel 4.3	Pola difraktogram ZIF-67 dan komposit MCM- 41/ZIF-67	51
Tabel 4.4	Derajat kristalinitas ZIF-67 dan komposit MCM- 41/ZIF-67	51
Tabel 4.5	Perbandingan bilangan gelombang ZIF-67 hasil sintesis dan ZIF-67 referensi.....	54
Tabel 4.6	Komposisi unsur ZIF-67 dan MCM-41/ZIF67 hasil sintesis	58
Tabel 4.7	Luas permukaan material hasil sintesis.....	60
Tabel 4.8	Volume dan diameter pori material hasil sintesis ...	62
Tabel 4.9	Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel..	65
Tabel 4.10	Data absorbansi larutan standar	67
Tabel 4.11	Data hasil adsorpsi pada variasi waktu kontak	69
Tabel 4.12	Perbandingan R^2 dan konstanta dari hasil kinetika adsorpsi	71
Tabel 4.13	Data hasil adsorpsi pada variasi konsentrasi	73
Tabel 4.14	Nilai R^2 dari hasil isothermal adsorpsi	74

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A SKEMA KERJA	91
LAMPIRAN B PERHITUNGAN MASSA REAKTAN.....	98
LAMPIRAN C HASIL DIFRAKSI SINAR X	100
LAMPIRAN D PERHITUNGAN KRISTALINITAS	105
LAMPIRAN E HASIL FTIR.....	106
LAMPIRAN F HASIL ADSORPSI-DESORPSI N ₂	109
LAMPIRAN G ADSORPSI <i>METHYL ORANGE</i>	119
LAMPIRAN H KINETIKA ADSORPSI	124
LAMPIRAN I ISOTERMAL ADSORPSI	130

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zat warna organik adalah polutan yang dapat memberikan efek toksik terhadap populasi mikroba dan dapat menjadi racun ataupun karsinogenik terhadap organisme dan mamalia (Shi dkk., 2015). Zat warna azo merupakan grup zat warna sintesis organik yang paling banyak digunakan di industri-industri tekstil, pembuatan kertas, kosmetik, makanan, serta pangan untuk mewarnai makanan dan minuman (Komala dkk., 2007) sehingga terdapat pada banyak saluran air di limbah industri. Pelepasan air limbah zat warna ke saluran air dapat menyebabkan kerusakan pada lingkungan. Pewarna ini menunjukkan perbedaan besar komposisi kimia dan toksisitas. Selain itu, pewarna juga stabil dan tahan terhadap biodegradasi karena struktur molekul yang kompleks sehingga sangat sulit dikeluarkan dari air limbah secara kimiawi dan biologis dengan metode degradasi (Shi dkk., 2015). Oleh karena itu, perlu dilakukan cara yang efisien untuk menghilangkan zat warna organik ini.

Diantara semua teknologi yang digunakan dalam penghilangan zat warna organik, seperti adsorpsi dengan material, degradasi fisik dan kimia, oksidasi fenton, degradasi elektrokimia, dan ozonisasi (Shi dkk., 2015), adsorpsi dianggap metode yang sederhana dan efektif. Banyak material seperti karbon aktif, limbah pertanian, dan kitosan yang telah digunakan untuk adsorpsi zat warna (Yang dkk., 2016), tetapi kapasitas adsorpsi dari adsorben tersebut tidak tinggi dan selektivitasnya rendah (Zhang dkk., 2016).

Metal Organic Frameworks (MOF) merupakan material yang terbuat dari ion-ion atau kumpulan logam yang saling dihubungkan dengan ligan organik (Khan dkk., 2015)

digambarkan sebagai struktur mikro (pori-pori < 2 nm) dengan ukuran pori yang mudah disesuaikan, luas permukaan yang tinggi (hingga $5900 \text{ m}^2/\text{g}$), dan volume pori hingga $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tan dkk., 2014 ; Cho dkk., 2012). Dengan definisi ini, MOF dianggap sebagai material yang berpotensi dan telah diterapkan di berbagai bidang. MOF banyak diaplikasikan sebagai material penyimpan gas (Furukawa dkk., 2007 ; Llwellyn dkk., 2008). Berbagai aplikasi, termasuk penyimpanan gas, pemisahan, adsorpsi, magnet, dan katalis telah dikembangkan (Cho dkk., 2012). Selain itu, MOF telah banyak digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan logam beracun dan polutan organik dari larutan, karena memiliki luas permukaan spesifik yang besar, stabil secara kimia dan mekanik, struktur berlapis dan berkapasitas tinggi.

Dalam penerapan aplikasinya, ukuran pori dari MOF sangatlah berpengaruh. MOF yang kebanyakan merupakan mikropori dapat menimbulkan masalah difusi karena sering memaksakan batas difusi dalam laju adsorpsi dan reaksi. Oleh karena itu, diperlukan penambahan senyawa lain dengan ukuran pori yang lebih besar daripada MOF yang digunakan. Pengenalan mesopori telah dicoba sebagai alat untuk memecahkan masalah difusi. Silika mesopori seperti MCM-41, MCM-48, dan SBA-15 sering digunakan sebagai pendukung untuk mengurangi masalah difusi yang terjadi dan upaya meningkatkan ukuran pori dari MOF (Kondo dkk., 2012). Silika mesopori memiliki luas permukaan $> 700 \text{ m}^2/\text{g}$ dan volume pori mencapai 70% (Fajrin dan Ediati, 2016). MCM-41 merupakan salah satu silika mesopori yang memiliki susunan pori heksagonal yang teratur serta mengandung silika murni yang mempunyai keasaman yang rendah (Kim dkk., 1995 ; Hui dkk., 2006). Selain itu, MCM-41 memiliki luas permukaan hingga $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Darmansyah dkk., 2016). Silika mesopori digunakan

sebagai pendukung MOF, karena memiliki stabilitas termal yang tinggi, luas permukaan dan porositas yang tinggi (Kondo dkk., 2012 ; Zhao dkk., 1996). Penggunaan material mikropori dan mesopori bersamaan dalam sintesis MOF dapat menghasilkan material baru yang memiliki struktur pori bimodal dengan luas permukaan yang besar, sehingga memperluas aplikasi dari MOF (Kondo dkk., 2012).

Zeolit Imidazolate Frameworks (ZIF) merupakan bagian dari MOF (Park dkk., 2006) yang terdiri dari ion logam tetrahedral misalnya Zn^{2+} atau Co^{2+} yang dijembatani oleh ligan imidazolate (Qian dkk., 2012). ZIF-67 ($Co(Hmim)_2$) yang merupakan isostruktural ZIF-8 dan terbentuk oleh jembatan anion 2-metilimidazol dan kation kobalt yang menghasilkan topologi sodalit (SOD) (Qian dkk., 2012). ZIF telah dievaluasi penerapannya di lingkungan berair dan menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi pada beberapa polutan. ZIF merupakan adsorben baru dengan stabilitas kimia dan termal yang tinggi dan kapasitas adsorpsi yang tinggi, digunakan untuk penghilangan zat warna azo secara adsorptif. Pada penelitian yang dilakukan Zhang dkk. (2016), adsorpsi beberapa zat warna azo pada ZIF-67 dalam sistem zat warna tunggal menunjukkan bahwa efisiensi penghilangannya adalah *congo red* > *methyl orange* > *methyl red* > *methylene blue*.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini dilakukan adsorpsi *methyl orange* yang merupakan salah satu zat warna azo menggunakan adsorben berupa ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67). Sintesis ZIF-67 dilakukan menggunakan modifikasi dari metode pada penelitian Gross dkk. (2012). Sintesis yang dilakukan pada suhu ruang ini menggunakan $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ sebagai sumber logam dan 2-metilimidazol sebagai ligan dalam pelarut air. Pada penelitian ini dilakukan variasi persen massa

MCM-41 sebesar 2, 5, dan 10% pada sintesis komposit MCM-41/ZIF-67 untuk mengetahui pengaruh penambahan MCM-41.

1.2 Perumusan Masalah

Permasalahan dalam penelitian ini adalah :

- a. Bagaimana karakteristik dari komposit MCM-41/ZIF-67?
- b. Bagaimana kinerja komposit MCM-41/ZIF-67 sebagai adsorben *methyl orange* dalam air?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

- a. Untuk menentukan karakteristik dari komposit MCM-41/ZIF-67
- b. Untuk menentukan kinerja komposit MCM-41/ZIF-67 sebagai adsorben *methyl orange* dalam air

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat melakukan sintesis dan karakteristik dari komposit MCM-41/ZIF-67 dan mengetahui kinerjanya sebagai adsorben *methyl orange* dalam air.

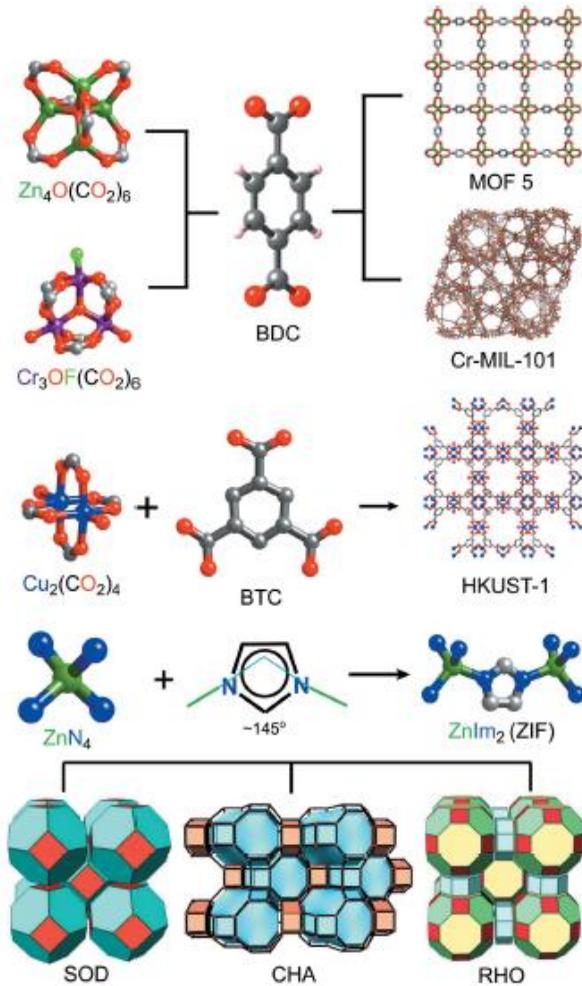
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Metal Organic Frameworks* (MOF)

Metal Organic Frameworks (MOF) merupakan polimer koordinasi berpori yang tersusun atas senyawa penghubung organik berupa ligan bi- dan polidentat yang berikatan dengan unit anorganik berupa klaster logam-oksida maupun kation logam yang berperan sebagai *secondary building unit* (SBU) membentuk struktur/jaringan tak terbatas karena porositas dan luas permukaan yang tinggi, stabilitas termal yang baik, dan adanya situs metal tak jenuh maupun faktor ligan yang menarik interaksi dengan gas (Rahayu dan Lestari, 2016). *Secondary building unit* merupakan entitas molekul yang mana mode koordinasi ligan dan lingkungan koordinasi logam dapat merubah komponen ini menjadi jaringan berpori yang luas digabungkan dengan berbagai jenis ligan (Tranchemontagne dkk., 2009). Gambar 2.1 menunjukkan SBU dari contoh topologi MOF seperti MOF-5, Cr-MIL-101, HKUST-1, dan ZIF.

Metal Organic Frameworks (MOF) adalah material berpori yang dapat terbentuk melalui reaksi solvotermal antara spesies organik dan anorganik yang berkoordinasi menjadi jaringan kristal. MOF memiliki karakteristik yang menarik seperti kristalinitas yang tinggi, volume pori yang besar, dan ukuran pori yang besar (Nordin dkk., 2017). MOF digambarkan sebagai struktur mikro dengan pori-pori < 2 nm, luas permukaan yang tinggi hingga 5900 m²/g, dan volume pori hingga 2 cm³/g (Tan dkk., 2014). Oleh karena itu, MOF merupakan material berpori yang lebih unggul dibandingkan dengan material berpori lainnya seperti zeolit dan karbon aktif. MOF sebagai material fungsional memiliki kemajuan yang luar biasa karena dapat disintesis dalam kondisi ringan dan dapat dengan mudah dirancang berdasarkan modifikasi dari komponen organik dan

berbagai koordinasi geometri pada pusat-pusat logam (MacGillivray, 2010). Material ini telah menjadi subyek penelitian yang intens saat ini karena kepentingan ilmiah dalam penciptaan ruang berukuran nanometer dan potensi besar dalam aplikasi seperti penyimpanan dan pemisahan gas, *photonics*, dan katalis heterogen.

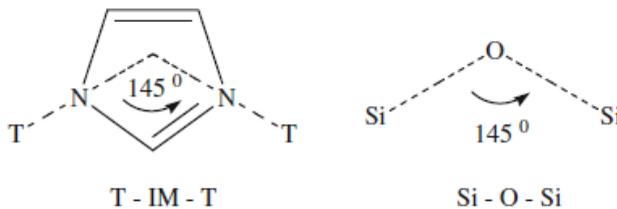


Gambar 2.1 SBU dan Topologi MOF (Dey dkk., 2014)

Upaya peningkatan kemampuan MOF untuk berbagai aplikasinya, penelitian sebelumnya telah melakukan berbagai modifikasi MOF. Beberapa macam modifikasi MOF antara lain pembentukan sisi logam tak jenuh, penambahan ion logam asing (*doping*), penambahan logam nanopartikel ke dalam pori MOF, modifikasi ligan, dan melakukan modifikasi baik pori maupun luas permukaan (Langmi dkk., 2014).

2.2 ZIF

Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) merupakan sub kelas dari *Metal Organic Frameworks* (MOF) yang memiliki porositas yang baik, stabilitas mekanik dan termal yang sangat baik, dan sifat permukaan yang mudah diatur. Selain itu ZIF memiliki stabilitas termal dan kimia yang luar biasa dengan ketahanan yang tinggi terhadap air, larutan alkali, dan pelarut organik karena ikatan kuat antara logam dengan nitrogen misalnya pada ZIF-8 dan ZIF-67 keduanya dapat stabil dalam air panas selama beberapa hari. Kombinasi dari fitur-fitur tersebut membedakan ZIF dengan tipe MOF lainnya (Park dkk., 2016) dan dapat digunakan untuk aplikasi adsorpsi gas, pemisahan gas, dan katalis (Gross dkk., 2012).



Gambar 2.2 Kemiripan sudut ligan jembatan antara ZIF (di kanan) dan Zeolit (di kiri) (Bhattacharjee dkk., 2014)

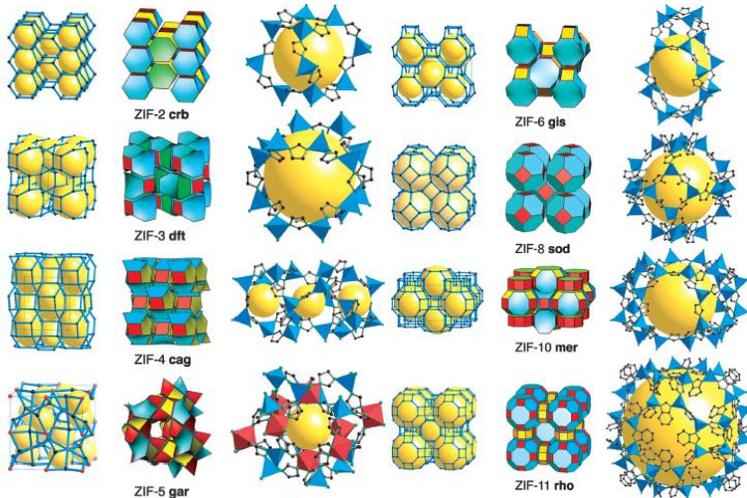
Secara struktural, ZIF dibangun dari tetrahedral $M(\text{Imi})_4$ dengan koordinasi antara kation logam dan anion imidazolat. Seperti pada zeolit, ion logam berperan seperti silikon dan anion

imidazolat berperan seperti oksigen membentuk jembatan untuk menghubungkan pusat logam (Pan dkk., 2011). Sudut ikatan yang dibentuk oleh imidazolat saat menjembatani logam mendekati sudut ikatan Si-O-Si pada zeolit yaitu sebesar 145° seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2.

Tabel 2.1 Perbandingan antara zeolit dan ZIF (Pimentel dkk., 2014)

Komparasi	Zeolit	<i>Zeolitic Imidzolate Frameworks (ZIF)</i>
Tipe Framework	Anorganik	Anorganik-organik
Komposisi	Si, Al, O	Zn, Co, C, N, H dan lainnya
SBU	[SiO ₄] dan [AlO ₄]	M(Im) ₂
Topologi	Sekitar 200	Ditemukan melebihi 100
Stabilitas	Tergantung pada perbandingan Si/Al, stabilitas kimia dan fisika yang pada umumnya tinggi	Stabilitas termal hingga 500 °C dan stabilitas kimia yang tinggi pada media organik dan pelatur akuos
Kompatibilitas	Interaksi yang lemah dengan polimer	Kompabilitas dengan polimer organik yang relatif lebih baik
Fungsionalitas	Rasio Si/Al dapat diatur, pada umumnya sulit dalam fungsionalisasi	Kaya akan fungsi kimia dengan ligan organik
Perkembangan	Lebih dari 50 tahun	Sekitar 10 tahun
Prospek penerapan	Murah, skala besar untuk aplikasi industri	Mahal, berpotensi untuk aplikasi industri

ZIF memiliki karakteristik MOF dan zeolit secara bersamaan dan memiliki karakteristik khusus yang menunjukkan adanya perbedaan dengan zeolit seperti yang ditunjukkan Tabel 2.1 (Pimentel dkk., 2014). Selain itu, material ZIF mempunyai struktur yang analog dengan zeolit dengan topologi seperti sod, rho, gme, lta, dan ana (Bhattacharjee dkk., 2014). Struktur ZIF tersebut tergantung pada kemampuan koordinasi dari logam pusat dan ligan imidazol, dimana memberikan fleksibilitas dan kontrol yang lebih baik dibandingkan dengan zeolit (Kaneti dkk., 2017), sehingga dapat dimodifikasi sifat permukaannya (Hertäg dkk., 2011). Pada penelitian Park dkk. (2006) terdapat 12 tipe ZIF yang telah disintesis menggunakan metode solvotermal. Gambar 2.3 dan Tabel 2.2 Menunjukkan struktur dan topologi dari 12 tipe ZIF yang telah disintesis (ZIF-1, ZIF-2, ZIF-3, ZIF-4, ZIF-5, ZIF-6, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-9, ZIF-10, ZIF-11, dan ZIF-12).



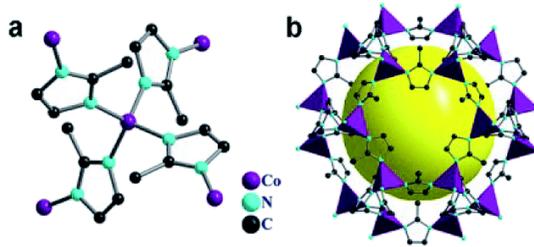
Gambar 2.3 Topologi dari ZIF (Bhattacharjee dkk., 2014)

Tabel 2.2 Komposisi Unit Penyusun ZIF (Park dkk., 2006)

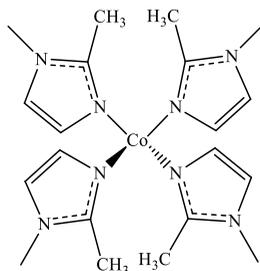
ZIF	Komposisi	Topologi	d (Å)
ZIF-1	Zn(IM) ₂	BCT	6,94
ZIF-2	Zn(IM) ₂	BCT	6,00
ZIF-3	Zn(IM) ₂	DFT	8,02
ZIF-4	Zn(IM) ₂	-	2,04
ZIF-5	In ₂ Zn ₃ (IM) ₁₂	-	3,03
ZIF-6	Zn(IM) ₂	GIS	8,80
ZIF-7	Zn(PhIM) ₂	SOD	4,31
ZIF-8	Zn(MeIM) ₂	SOD	11,60
ZIF-9	Co(PhIM) ₂	SOD	4,31
ZIF-10	Zn(IM) ₂	MER	12,12
ZIF-11	Zn(PhIM) ₂	RHO	14,64
ZIF-12	Co(PhIM) ₂	RHO	14,64

2.3 ZIF-67

Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) merupakan salah satu bagian dari MOF dan sub kelompok dari ZIF. Material dengan rumus molekul (Co(C₄H₅N₂)₂) ini merupakan isostruktural dari ZIF-8 dan dibentuk dari kation Co²⁺ dan ligan anion 2-metilimidazol sebagai penghubung yang menghasilkan topologi sodalit (SOD) yang dapat dilihat pada Gambar 2.4 Topologi SOD ZIF-67 dibentuk oleh cincin segi empat atau enam dari klaster CoN₄ (Gambar 2.5) yang memiliki ukuran pori dengan diameter rongga internal 11,6 Å yang dihubungkan dengan jendela pori kecil 3,4 Å, *space group* kubus (*I*-43m) dengan dimensi unit sel 16,9689 Å (Banerjee dkk., 2016). Selain itu, ZIF-67 memiliki stabilitas kimia yang luar biasa dan stabilitas termal hingga 450 °C. Permukaan aktif dari ZIF-67 dapat diakses pada luas permukaan secara BET 1296 m²/g dan volume mikropori 0,55 cm³/g (Guo dkk., 2016).



Gambar 2.4 Topologi Sodalit dari ZIF-67



Gambar 2.5 Ikatan logam dan ligan dari ZIF-67

ZIF-67 telah menarik perhatian untuk berbagai aplikasi seperti adsorpsi, fotokatalisis, sensor, katalis dalam sintesis etil metil karbonat (Yang dkk., 2015), pada bentuk membran hibrida ZIF-67 untuk menangkap CO_2 yang efisien (Zhang dkk., 2013). ZIF-67 sering digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi beberapa polutan berbahaya seperti pewarna organik anionik dan kationik (Zhang dkk., 2016), fenol (Pan dkk., 2016), antibiotik sulfonamida (Azhar dkk., 2017), dan 1-naftol (Yan dkk., 2017).

Sintesis ZIF-67 pada umumnya dilakukan menggunakan metode solvotermal dan hidrotermal. Sintesis solvotermal dapat diartikan sebagai proses sintesis dalam reaksi bejana tertutup di bawah tekanan tinggi dan di atas titik didih pelarut (Dey dkk., 2014). Sintesis solvotermal dapat meningkatkan kelarutan reaktan, menumbuhkan material-material kristal yang sempurna,

dan membuat fasa-fasa metastabil penting yang sulit dibuat (Feng dkk., 1999). Metode ini hampir sama dengan metode hidrotermal, tetapi pada metode solvotermal menggunakan pelarut selain air (Lee dkk., 2013), yaitu pelarut organik. ZIF-67 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal, yaitu dengan pelarut metanol (MeOH), dimetil sulfoksida (DMSO) (Feng dkk., 2016). Sintesis ZIF-67 dengan menggunakan pelarut air telah dikembangkan untuk mewujudkan *green synthesis*. Guo dkk. (2016) melakukan penelitian sintesis ZIF-67 pada perbedaan sumber kobalt dengan menggunakan air sebagai pelarut. Sintesis yang dilakukan pada suhu ruang dan suhu 120 °C ini menghasilkan luas permukaan paling tinggi (1395 m²/g) yaitu menggunakan Co(OAc)₂ sebagai sumber ligan dan pada suhu ruang.

2.4 MOF Komposit

Sintesis MOF komposit telah dilakukan pada beberapa penelitian sebelumnya. MOF komposit memiliki sifat-sifat tertentu yang lebih baik dibandingkan MOF murni, seperti pada sifat fisik, kimia dan kestabilan. MOF komposit telah menjadi material yang menarik, karena performanya yang luar biasa dalam adsorpsi zat warna (Liu dkk., 2015) dan pemisahan gas (Tari dkk., 2016).

Pada penelitian Tari dkk. (2016), MOF komposit MCM-41/Cu(BDC) disintesis dengan metode *microwave* pada pelarut DMF. MCM-41 yang telah disintesis, ditambahkan ke dalam larutan Cu(BDC) dengan metode *microwave*. Hasil kompositnya berupa permukaan pori MCM-41 berikatan dengan 3-siano tripropil trietoksisilan sebagai penghubung antara MCM-41 dan MOF Cu(BDC). Karakterisasi material MOF komposit dengan FTIR menghasilkan penambahan pita serapan yang spesifik terhadap MCM-41 jika dibandingkan dengan hasil FTIR dari Cu(BDC). Sintesis MOF komposit MOF ini juga menghasilkan material dengan luas permukaan yang tinggi dan selektivitas

yang tinggi terhadap CO₂/CH₄ pada tekanan rendah. Didapatkan hasil karakterisasi adsorpsi-desorpsi N₂ dengan peningkatan luas permukaan spesifik. Luas permukaan spesifik meningkat dari 624 m²/g (Cu(BDC)) menjadi 1048 m²/g (MCM-41/Cu(BDC)).

Liu dkk. (2015) melakukan sintesis H₆P₂W₁₈O₆₂@Cu₃(BTC)₂ yang digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan *methylen blue* dari larutan. Komposit H₆P₂W₁₈O₆₂@Cu₃(BTC)₂ memiliki ukuran dan morfologi permukaan yang hampir sama dengan Cu₃(BTC)₂ murni. Hal tersebut dikarenakan tidak terjadi kerusakan struktur dari Cu₃(BTC)₂ walaupun H₆P₂W₁₈O₆₂ yang masuk ke dalam pori dan menutupi permukaan Cu₃(BTC)₂. Komposit hasil sintesis ini menunjukkan karakteristik luas permukaan BET yang lebih tinggi yaitu sebesar 1511 m²/g dan diiringi dengan peningkatan volume pori total sehingga komposit ini menunjukkan performansi yang lebih baik dibandingkan Cu₃(BTC)₂ murni dalam menghilangkan *methylen blue* dari larutan.

Dalam penelitian Hu dkk. (2015), ZIF-8 disintesis dengan penambahan TEOS sebagai sumber silika dan surfaktan Pluronic P123. Karakterisasi material komposit dengan XRD menghasilkan penurunan intensitas puncak yang muncul dengan bertambahnya rasio molar Si/ZIF-8. Selain itu hasil karakterisasi adsorpsi desorpsi N₂ menunjukkan semakin tingginya rasio molar Si/ZIF-8 akan menurunkan luas permukaan dan volume pori. Luas permukaan BET ZIF-8 berkurang dengan adanya penambahan TEOS hingga 7 mmol. Luas permukaan BET ZIF-8 hasil sintesis adalah 1264 m²/g, sedangkan luas permukaan ZIF-8 dengan penambahan TEOS sebanyak 7 mmol adalah 503 m²/g.

2.5 Silika Mesopori

Material mesopori menjadi salah satu material yang banyak menjadi perhatian dalam riset kimia material, karena

karakteristiknya yang khas. Menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), material mesopori merupakan padatan yang mempunyai pori dengan diameter 2-50 nm (Alothman, 2012). Material mesopori juga memiliki luas permukaan diatas 1600 m²/g dan volume pori yang tinggi sehingga menyediakan kapasitas yang cukup untuk mengadsorpsi suatu molekul. Selain itu, material ini juga memiliki kestabilan termal kimia yang baik (Dahane dkk., 2016).

Salah satu jenis dari material mesopori adalah silika mesopori. Silika mesopori merupakan material yang terbentuk melalui mekanisme templat yang melibatkan pembentukan misel surfaktan dalam campuran yang mengandung sumber silika, asam, basa dan pelarut. Sintesis silika mesopori melibatkan reaksi polimerisasi dan kondensasi dari prekursor silika (Dahane dkk., 2016).



Gambar 2.6 Beberapa contoh material M41S

Gambar 2.6 menunjukkan beberapa contoh material silika mesopori yang merupakan material M41S. Material M41S merupakan material yang telah diteliti pada tahun 1992 oleh Mobil Corporation dan diproduksi oleh laboratorium Mobil Corporation. MCM-41 (*Mobil Crystalline of Matter No.41*) merupakan tipe material zeolit jenis mesopori yang memiliki susunan pori heksagonal yang teratur dan susunan matriks silikanya seperti sarang lebah (Kim dkk., 1995). MCM-41 menunjukkan stabilitas termal, hidrotermal, dan hidrolitik yang sangat luar biasa. Material ini memiliki luas permukaan yang

besar $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ dan volume pori $> 0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. MCM-41 dapat disintesis menggunakan surfaktan kationik, anionik, dan atau netral ataupun non surfaktan sebagai templat (Alothman, 2012). Selain itu, MCM-41 dapat disintesis dengan tetraetilotosilikat (TEOS) atau dengan sumber silika lain seperti sekam padi, abu layang, dan lain-lain (Darmansyah dkk., 2016).

2.5 Zat Warna

Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor dan auksokrom. Gugus kromofor merupakan gugus yang menyebabkan molekul menjadi berwarna. Pada Tabel 2.3 dapat dilihat beberapa gugus kromofor dan struktur kimianya. Sedangkan auksokrom berperan sebagai pengikat warna dengan serat (Manurung dkk., 2004).

Tabel 2.3 Gugus kromofor beserta struktur kimianya

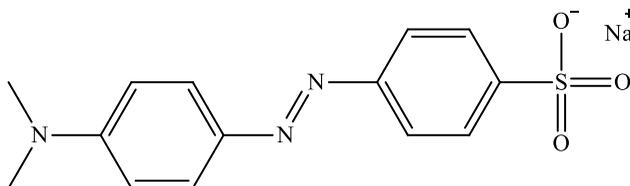
Nama Gugus	Struktur Kimia
Nitroso	NO atau (-N-OH)
Nitro	NO ₂ atau (NN-OOH)
Grup Azo	-N=N-
Grup Etilen	-C=C-
Grup Karbonil	-C=O-
Grup Karbon-Nitrogen	-C=NH ; CH=N-
Grup Karbon Sulfur	-C=S ; C-S-S-C-

Gugus auksokrom merupakan suatu gugus fungsional bersifat jenuh yang jika terikat pada suatu gugus kromofor maka akan menyebabkan timbulnya pergeseran puncak serapan gugus kromofor tersebut ke panjang gelombang yang lebih besar dan juga mempertinggi intensitasnya. Gugus auksokrom yang tidak terikat dengan kromofor tidak dapat memberikan warna. Gugus auksokrom terdiri dari dua golongan (Susanto, 2004) , yaitu :

- Golongan ion positif (kation) : -NH₂, -NHR, -NR₂
- Golongan ion negatif (anion) : -OH, -COOH, -SO₂OH

2.6 Methyl Orange

Methyl orange (MO) merupakan molekul zat warna asam atau bisa disebut anionik dengan rumus molekul $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ dan mempunyai berat molekul 327,33 g/mol. Zat warna yang memiliki ukuran $1,54 \times 0,48 \times 0,28 \text{ nm}^3$ ini memiliki panjang gelombang maksimum sekitar 467 nm (Dukkk., 2016). *Methyl orange* merupakan zat warna dispersi jenis azo yang memiliki kelarutan rendah dalam air dan dapat dihilangkan seperti partikel koloid (Kuo, 1992). *Methyl orange* juga merupakan zat warna azo yang digunakan dalam pewarnaan kain. Zat warna azo mempunyai sistem kromofor dari gugus azo ($-N=N-$) yang berikatan dengan gugus aromatik seperti pada Gambar 2.7. Gugus warna azo yang dimilikinya merupakan zat warna sintetis dan paling reaktif dalam proses pencelupan bahan tekstil (Widjajanti dkk., 2011).



Gambar 2.7 Struktur *Methyl Orange*

2.7 Karakterisasi

2.7.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray Diffraction (XRD) digunakan untuk menentukan kristalinitas dari suatu material dan mengidentifikasi fasa kristalin yang tidak diketahui dari material sampel dengan mencocokkan posisi dan intensitas dari puncak dalam pola difraksi yang diamati dengan pola yang diketahui puncaknya dari sampel standar atau dari perhitungan. Prinsip XRD adalah difraksi gelombang sinar, dimana apabila sinar-X monokromatis mengenai material kristal, maka setiap bidang kristal akan

memantulkan sinar-X yang akan diterima oleh detektor sehingga muncul puncak dalam difraktogram. Panjang gelombang radiasi harus sebanding dengan jarak antara atom-atom (Fultz dan Howe, 2013).

X-rays adalah gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang 0,1 Å sampai 10 Å yang menyerupai jarak atom pada material padat. XRD mengikuti Hukum Bragg dengan persamaan sebagai berikut:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

Keterangan:

n = tingkat difraksi (0, 1, 2, 3,....)

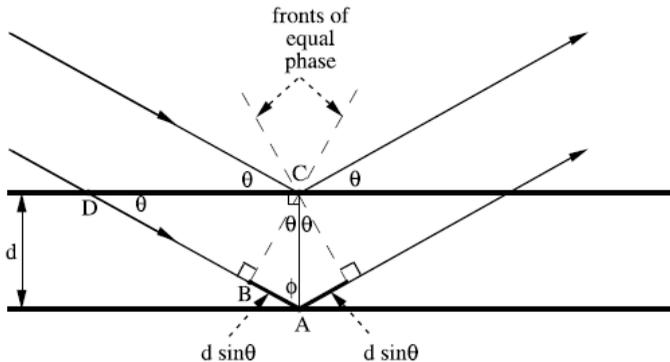
λ = panjang gelombang sinar (nm)

d = jarak antar bidang kisi

θ = sudut difraksi

(Liu, 2014)

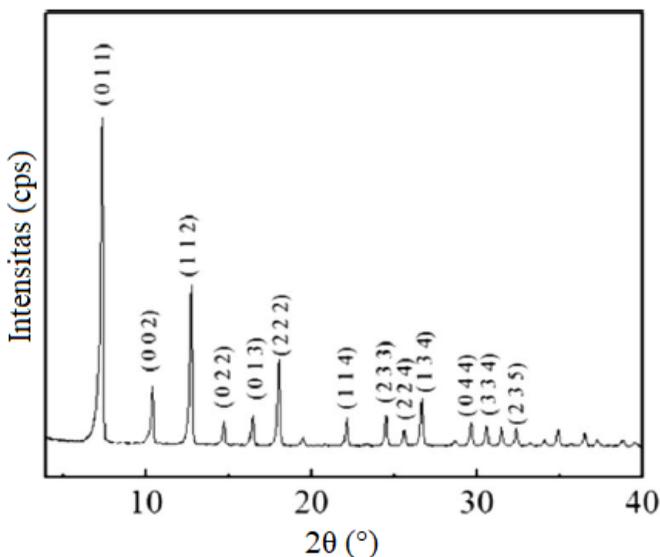
Sedangkan skema proses pemantulan sinarnya ditunjukkan oleh Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Difraksi sinar-X (Fultz dan Howe, 2013)

Pola difraksi sinar-X ZIF-67 yang ditunjukkan pada Gambar 2.9 (Zhang dkk., 2012). Puncak difraksi pada spektra

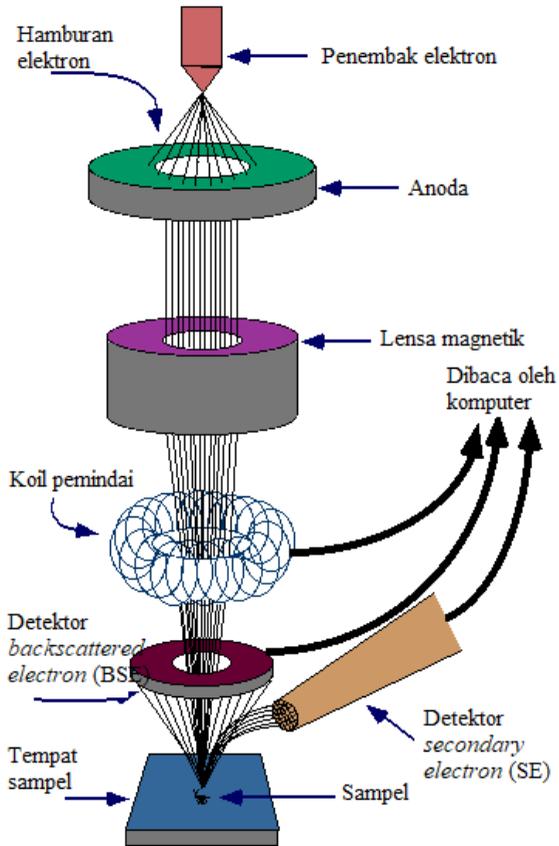
terdapat pada $2\theta = 7,31^\circ$ (011), $10,36^\circ$ (002), $12,72^\circ$ (112), $14,40^\circ$ (022), $16,45^\circ$ (013), $18,04^\circ$ (222) $22,15^\circ$ (114), $24,53^\circ$ (233), $25,62^\circ$ (224), $26,70^\circ$ (134), $29,67^\circ$ (044), $30,62^\circ$ (334), dan $32,43^\circ$ (235).



Gambar 2.9 Pola XRD ZIF-67 (Zhang dkk., 2016)

2.7.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

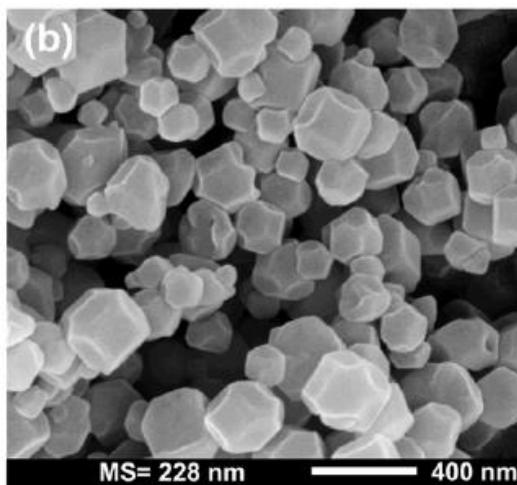
Scanning Electron Microscope (SEM) adalah metode untuk menganalisis topologi suatu material yang meliputi bentuk, tekstur morfologi permukaan, ukuran dan susunan partikel penyusun material. SEM mempunyai rentang pembesaran relatif luas yang memungkinkan peneliti dengan mudah fokus pada daerah yang diinginkan pada spesimen yang awalnya dipindai dengan perbesaran rendah. Selain itu, gambar ditampilkan dalam gambar tiga dimensi mungkin lebih menarik untuk mata manusia daripada gambar dua dimensi yang diperoleh dengan mikroskop optik (Stadtlander, 2007).



Gambar 2.10 Diagram *Scanning Electron Microscope* (Purdue. Edu, 2014)

Gambar 2.10 menunjukkan komponen dari SEM yang memiliki prinsip kerja yaitu sinar elektron sebagai sumber pencitraan, ditembakkan dan kemudian dipantulkan dengan energi tinggi pada permukaan sampel dalam keadaan vakum. Permukaan sampel yang dikenai sinar elektron tersebut akan memantulkan kembali sinar elektron sekunder dari sampel yang kemudian dideteksi oleh detektor. Cara kerja adalah berkas

elektron dihasilkan dari filamen yang dipanaskan pada *electron gun*. Berkas sinar elektron tersebut ditarik menuju anoda karena adanya perbedaan potensial. Kemudian berkas sinar elektron terkondensasi di lensa kondensor dan terfokuskan sebagai titik yang jelas oleh lensa objektif pada lensa magnetik dengan adanya medan listrik. Koil pemindai mengarahkan berkas sinar elektron terfokus pada permukaan sampel. Berkas elektron yang mengenai cuplikan sampel dalam keadaan vakum dan menghasilkan elektron sekunder yang kemudian ditangkap oleh detektor *secondary electron (SE)* atau *backscattered electron (BSE)* dan diperkuat amplitudonya, sehingga dapat terbaca oleh monitor dalam bentuk gradasi hitam putih. Gambar yang dihasilkan terdiri dari ribuan titik berbagai intensitas pada permukaan CRT (*Cathode Ray Tube*) sebagai topografi gambar (Kroschwitz dkk., 1990).



Gambar 2.11 SEM dari ZIF-67 (Qian dkk., 2012)

Hasil mikrograf SEM ZIF-67 yang ditunjukkan pada Gambar 2.11 merupakan hasil sintesis ZIF-67 dengan pelarut air

pada temperatur ruang. Penelitian yang dilakukan Qian dkk. (2012) ini menghasilkan nanokristal berbentuk polihedral dengan ukuran partikel rata-rata adalah 228 nm.

2.7.3 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Spektrofotometri *Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah metode analisis untuk mengidentifikasi material yang ditemukan oleh matematikawan Perancis bernama J.B. Fourier. Instrumen ini didasarkan pada sumber radiasi sinar inframerah yang diserap oleh molekul pada frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Hal ini dapat dimanfaatkan untuk mengidentifikasi gugus fungsi beberapa komponen dari campuran *unknown* dalam sampel padatan, cairan, ataupun gas. Analisa menggunakan FTIR ini dilakukan dengan metode absorbansi pada temperatur 298 K dengan panjang gelombang 4000-400 cm^{-1} dengan resolusi 2 cm^{-1} (Leofanti dkk., 1997).

Proses pada FTIR diawali dengan sinar inframerah pada FTIR yang dilewatkan melalui interferometer Michelson untuk mempertahankan intensitas dari inframerah dan kemudian dilewatkan melalui sampel yang menyebabkan adsorpsi sinar inframerah. Jumlah energi yang diserap pada setiap panjang gelombang dicatat dan diukur semua panjang gelombang dengan menggunakan instrumen FT (*Fourier Transform*). Kemudian absorbansi atau transmisi spektrum diplot yang menunjukkan posisi panjang gelombang dan intensitas dari sampel yang mengabsorb IR dan memungkinkan interpretasi dari ikatan yang ada sehingga dapat diidentifikasi gugus fungsinya. Setiap perbedaan gugus fungsi pada suatu senyawa menyebabkan munculnya bilangan gelombang tertentu.

Analisis FTIR pada sampel padatan umumnya menggunakan KBr dengan perbandingan tertentu. KBr tidak memiliki serapan energi pada bilangan gelombang sinar

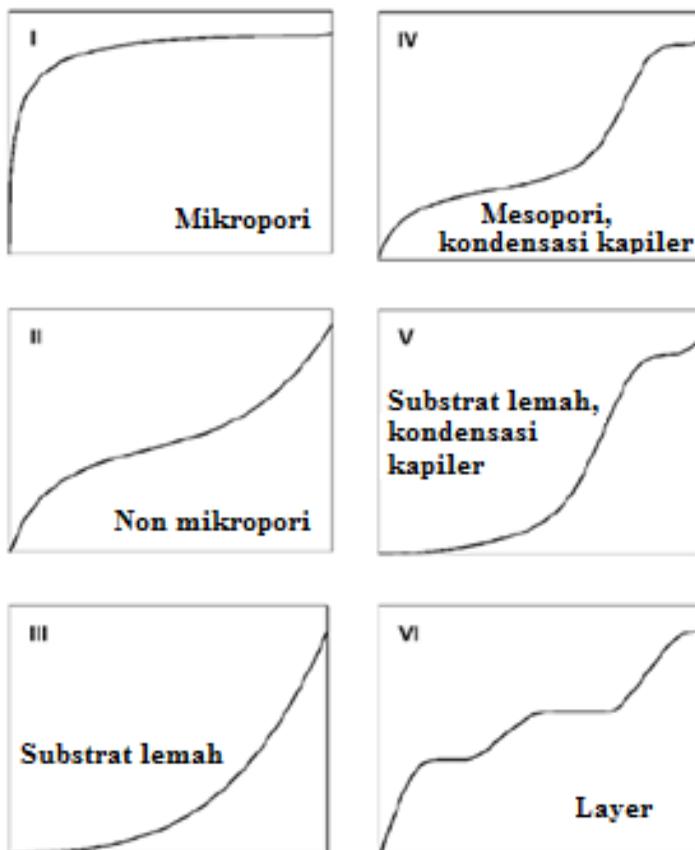
inframerah namun dapat mendispersikan senyawa dalam padatan tanpa merusak strukturnya. Penggunaan KBr pada analisis FTIR berfungsi untuk mengurangi kuat absorbansi senyawa dalam padatan. Hasil akhir FTIR berupa data dengan grafik antara intensitas dan frekuensi. Intensitas menunjukkan tingkatan jumlah senyawa sedangkan frekuensi menunjukkan jenis gugus fungsi yang terdapat pada material.

2.7.4 Adsorpsi-Desorpsi Isotermal

Adsorpsi-desorpsi isotermal merupakan hubungan antara jumlah yang terserap dengan tekanan kesetimbangan (atau tekanan isotermal) pada isotermal tertentu yang digambarkan dalam kurva dari volume gas yang teradsorpsi (V_{ads}) terhadap P atau P/P_0 (P = tekanan kesetimbangan, P_0 = tekanan penguapan). Adsorpsi isotermal menggambarkan secara kuantitatif adsorpsi gas dengan pada material berpori. Jumlah gas yang terserap oleh material pada isotermal tetap sebagai fungsi dari tekanan. Material berpori yang sering dikarakterisasi dalam hal ukuran pori yang berasal dari data penyerapan gas, dan konvensi IUPAC telah mengklasifikasi ukuran pori dan isotermal sorpsi gas yang mencerminkan hubungan antara porositas dan serapan. Gambar 2.12 menunjukkan enam tipe isotermal (klasifikasi IUPAC) yang merupakan karakteristik dari adsorben dengan mikropori (Tipe I), tidak berpori atau makropori (Tipe II, III, VI), atau mesopori (Tipe IV dan V) (Alothman, 2012).

Tipe I khas untuk terjadi fisisorpsi gas pada padatan mikropori gas dan kemisorpsi isoterm. Padatan tidak berpori dapat dilihat pada grafik tipe II. Tipe III dan V merupakan grafik yang khas untuk uap misalnya air pada padatan hidrofobik, namun pada tipe V terlihat adanya loop histerisis yang juga terlihat pada tipe V. Hal tersebut disebabkan oleh kondensasi kapiler pada material mesopori (Prasetyoko dkk., 2016) yang menunjukkan adanya korelasi antara bentuk loop

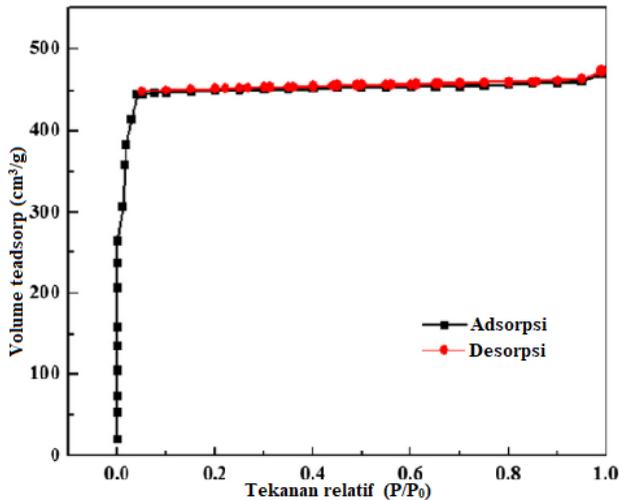
histerisis dan tekstur (seperti distribusi ukuran pori geometri pori, dan konektivitas) dari material berpori (Alothman, 2012). Dan untuk tipe VI dapat terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu (Prasetyoko dkk., 2016).



Gambar 2.12 Klasifikasi isotherm adsorpsi-desorpsi (Králík, 2014)

Pada Gambar 2.13 menunjukkan grafik adsorpsi desorpsi isotherm N_2 dari ZIF-67, hasil penelitian Zhang dkk. (2016). Zhang dkk. (2016) mengungkapkan bahwa karakteristik

mikropori merupakan *reversible* isoterm tipe 1. Penyerapan tiba-tiba pada tekanan relatif tinggi berkaitan dengan sifat fisisorpsi nitrogen cair pada permukaan kristal nanopartikel. Volume mikropori sebesar $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Gambar 2.13 Adsorpsi desorpsi isotherm N_2 dari ZIF-67 (Zhang dkk., 2016)

2.7.5 Metode BET

Teori Brunauer, Emmet, dan Teller (BET) digunakan umumnya untuk memperoleh luas permukaan BET dari material sebagai penentuan adsorpsi isotermal nitrogen pada 77 K (Walton dan Snurr, 2007). Landasan utama teori BET adalah molekul dapat teradsorpsi pada permukaan zat padat hingga beberapa lapis dan tidak ada interaksi antar molekul gas teradsorpsi pada permukaan zat padat selain itu juga dapat diterapkan untuk masing-masing lapis gas (Khairurrijal, 2014). Metode BET dapat digunakan untuk mengukur luas permukaan kristal MOF karena posisi dari atom kerangka MOF dapat diketahui dari kristalografi, luas permukaan dapat dihitung

langsung dari struktur kristal dalam studi geometris dengan mempertimbangkan pusat massa molekul adsorbat yang bergulir sepanjang permukaan MOF. Analisis BET dilakukan dengan memplotting $x/v (1-x)$ (sumbu y) terhadap x (sumbu x). Dimana $x = P/P_0$, v adalah volume nitrogen yang teradsorb per gram MOF pada tekanan standar, v_m adalah kapasitas monolayer, dan c merupakan $e^{E_t-E_L/RT}$ yang berhubungan dengan panas adsorpsi (Walton dkk., 2007). Persamaan umum BET menerangkan keadaan molekul teradsorpsi pada permukaan zat padat.

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.3)$$

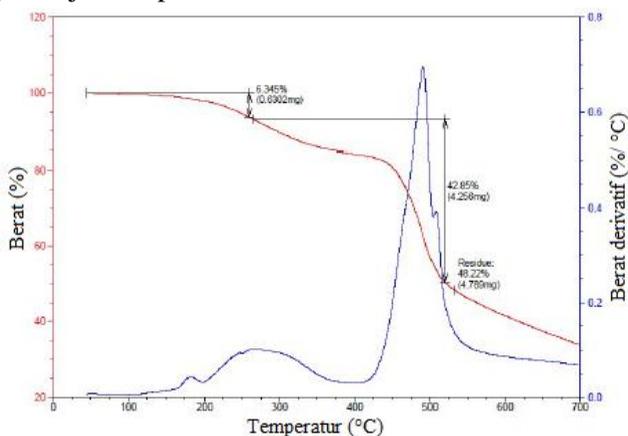
Dimana, P adalah tekanan keseimbangan, tekanan saturasi, v adalah jumlah gas yang teradsorpsi, v_m adalah mlah gas yang teradsorpsi pada satu lapis, dan c adalah konstanta BET (Khairurrijal, 2009).

Setelah dilakukan *plotting* didapat intersep dan *slope* dari garis tersebut. Intersepanya adalah $1/v_{mc}$ dan slope adalah $(c-1)/v_{mc}$. Luas permukaan didapatkan melalui persamaan $A = v_m \sigma_0 N_{av}$, dimana σ_0 adalah luas penampang nitrogen pada densitas cair dan N_{av} adalah bilangan avogrado (Walton dkk., 2007).

2.7.6 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*) merupakan teknik analisis kestabilan termal dan penentuan komponen fraksi volatil berdasarkan perekaman perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan temperatur. Pengukuran TGA dilakukan dengan pemanasan sampel pada atmosfer gas inert seperti gas argon, helium, dan nitrogen, selain itu pada temperatur yang berubah secara linier (Melati, 2008). Komponen TGA terdiri dari *microbalance* yang dikelilingi

dengan *furnace* dilengkapi dengan komputer yang berfungsi memonitoring stabilitas termal dan perubahan massa pada sampel dan pada akhirnya akan mengetahui komposisi awal dan akhir dari suatu senyawa (West, 1989). Prinsip kerja TGA adalah pemanasan sampel pada suhu tinggi kemudian berat sampel yang terdekomposisi diukur dengan seiring meningkatnya suhu (Smallman dan Bishop, 1995). Termogram dari ZIF-67 yang disintesis menggunakan pelarut air pada suhu ruang ditunjukkan pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Termogram dari ZIF-67 (Truong dkk., 2015)

Termogram ZIF-67 dari penelitian yang dilakukan oleh Truong dkk. (2015) menunjukkan bahwa terjadi penurunan berat yang sangat kecil yaitu 6,345% pada suhu sekitar 100-260 °C. Hal tersebut menunjukkan hilangnya metanol dan molekul gas dari permukaan dan pori-pori. Penurunan berat sebesar 42,85% pada suhu sekitar 260-530 °C menunjukkan adanya dekomposisi dari ligan. Penurunan berat yang tersisa adalah sebanyak 48,22 % yang terjadi dari mulai pada suhu 530 °C yang menunjukkan material ZIF-67 mulai mengalami ketidakstabilan atau kerusakan pada suhu 530 °C.

2.8 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri merupakan teknik pengukuran interaksi materi dengan energi atau sinar. Alat yang digunakan untuk analisa spektrofotometri disebut spektrofotometer yang terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrofotometer menghasilkan sinar dan panjang gelombang tertentu dan fotometer tersusun dari sumber spektrum yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk sampel serta blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan antara sampel dengan blanko tersebut (Khopkar, 1985).

Spektrofotometer UV-Vis adalah pengukuran energi cahaya oleh suatu sistem kimia pada panjang gelombang tertentu (Day dan Underwood, 2002). Sinar ultraviolet (UV) memiliki panjang gelombang antara 200-400 nm, dan sinar tampak (*visible*) memiliki panjang gelombang 400-750 nm. Pengukuran spektrofotometri menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Konsentrasi dari analit dalam larutan dan ditentukan dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer (Rohman, 2007).

Prinsip kerja dari spektrofotometer UV-Vis adalah mengukur banyaknya energi yang dihasilkan oleh elektron saat kembali ke keadaan semula setelah tereksitasi. Sumber cahaya memancarkan sinar polikromatik yang merupakan kumpulan dari beberapa spektrum warna dengan panjang gelombang yang berbeda-beda. Kemudian sinar polikromatik diubah menjadi sinar monokromatik oleh monokromator. Warna yang memiliki energi yang setara dengan energi minimum elektron untuk tereksitasi akan diserap oleh sampel. Elektron yang tereksitasi semakin lama semakin kehilangan energi hingga pada akhirnya kembali ke keadaan dasar (*ground state*) yang lebih stabil

daripada keadaan tereksitasi. Energi yang dilepaskan elektron saat tereksitasi memiliki jumlah yang sama dengan energi yang diterimanya. Energi ini selanjutnya diterjemah oleh detektor menjadi panjang gelombang warna komplementernya (Harisman dan Sugiarmo, 2014).

Spektrofotometri UV-Vis mengacu pada hukum Lambert-Beer. Apabila cahaya monokromatik melalui suatu media (larutan), maka sebagian cahaya tersebut akan diserap, sebagian dipantulkan dan sebagian lagi akan dipancarkan. Cahaya yang diserap oleh sampel diukur sebagai absorbansi (A) sedangkan cahaya yang diteruskan diukur sebagai transmittansi (T). Sinar dari sumber cahaya akan dibagi menjadi dua berkas oleh cermin yang berputar pada bagian dalam spektrofotometer. Berkas pertama akan melewati kuvet berisi blanko, sementara berkas kedua akan melewati kuvet berisi sampel. Blanko dan sampel akan diperiksa secara bersamaan. Adanya blanko, berguna untuk menstabilkan absorbansi akibat perubahan voltase dari sumber cahaya.

Berdasarkan hukum Lambert-Beer, rumus yang digunakan untuk menghitung banyaknya cahaya yang diteruskan ditunjukkan pada persamaan sebagai berikut:

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-abc} \quad \text{atau} \quad \%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (2.4)$$

Dimana:

T = transmittansi

I_t = intensitas sinar yang diteruskan

I_0 = intensitas sinar yang datang

a = tetapan absorptivitas (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam mg/L).

b = tebal larutan (tebal kuvet diperhitungkan umumnya 1 cm)

c = konsentrasi larutan yang diukur

Persamaan 2.3 diturunkan menjadi persamaan sebagai berikut:

$$\log T = \log \frac{I_t}{I_0} = -abc \quad (2.5)$$

$$\log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_t} = abc \quad (2.6)$$

$$A = \epsilon bc = abc \quad (2.7)$$

Dimana:

A = absorbansi

ϵ = tetapan absorptivitas molar (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam molar)

Jika nilai absorbansi dialurkan terhadap beberapa nilai konsentrasi larutan yang diukur maka dari persamaan di atas akan diperoleh kurva berbentuk garis linear yang disebut dengan kurva kalibrasi. Kurva ini dapat digunakan untuk menentukan konsentrasianalit yang sama berdasarkan nilai absorbansi analit tersebut pada panjang gelombang sinar yang sama (Khopkar, 1985).

2.9 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses akumulasi adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul atau suatu akibat dari medan gaya pada permukaan padatan (adsorben) yang menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan, sehingga sebagian komponen gas, uap atau cairan (adsorbat) dapat terserap pada permukaan pori padatan, akibatnya akan mengubah komposisi dari adsorbat.

Pada dasarnya adsorpsi dibagi menjadi dua, yaitu adsorpsi fisika (fisisorpsi) dan adsorpsi kimia (kemisorpsi). Adsorpsi fisika adalah proses intertaksi antara adsorben dengan adsorbat yang melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya van der Waals. Adsorpsi ini memiliki sifat reversibel penuh sehingga dan tidak terjadi pada situs yang spesifik dan molekul yang teradsorp menyelimuti permukaan adsorben. Sedangkan adsorpsi kimia terjadi jika interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia. Biasanya molekul yang

teradsorp secara kimia membentuk ikatan kovalen dan ikatan tersebut cukup kuat sehingga tidak terjadi spesiasi, karena zat yang teradsorpsi menyatu dengan membentuk lapisan tunggal dan relatif reversibel. Secara umum, faktor-faktor yang mempengaruhi dari proses adsorpsi adalah karakteristik adsorbat, karakteristik adsorben, pH, waktu kontak, temperature, konsentrasi, dan kecepatan pengadukan.

2.9.1. Kinetika Adsorpsi

Studi kinetika adsorpsi menggambarkan tingkat penyerapan zat terlarut yang menentukan waktu tinggal dari serapan adsorbat pada antarmuka padatan-larutan termasuk proses difusi. Mekanisme adsorpsi tergantung pada sifat fisik dan kimia adsorben serta pada proses transfer massa (Tchobanoglous dkk., 2003). Model kinetika adsorpsi dapat dianalisis menggunakan persamaan kinetika reaksi orde satu semu (Lagergren, 1898) dan orde dua semu (Ho dkk., 2000) berikut :

1. Persamaan kinetika orde satu semu

Persamaan kinetika orde satu semu menggambarkan proses adsorpsi pada sistem padat-cair yang berbasis kapasitas dari padatan (Ho dkk., 2004) (Wong dkk., 2003). Persamaan umum dari kinetika reaksi orde pertama-semu adalah berikut:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_e - Q_t) \quad (2.8)$$

Dimana:

Q_e : Jumlah adsorbat yang teradsorb per unit berat adsorben pada keseimbangan (mg/g)

Q_t : Jumlah adsorbat yang teradsorb per unit berat adsorben pada waktu t (mg/g)

k : Konstanta kecepatan adsorpsi orde satu semu (1/min)

Setelah dilakukan integrasi dengan batas, untuk $t = 0, q = 0$ persamaan tersebut menjadi:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{eq} - kt \quad (2.9)$$

2. Persamaan kinetika orde dua semu

Persamaan kinetika orde dua semu menunjukkan bagaimana laju adsorpsi dari sebuah adsorbat tergantung pada kapasitas penyerapan dari adsorben bukan pada konsentrasi adsorbat (Ho dkk., 2000).

Persamaan orde dua-semu memiliki beberapa keuntungan yaitu memungkinkan evaluasi kapasitas adsorpsi efektif, laju penyerapan awal dan konstanta laju model kinetik orde dua semu tanpa mengetahui parameter apapun terlebih dahulu.

Laju adsorpsi pada permukaan adsorben harus proporsional dengan gaya dorong dikali suatu luasan. Laju reaksi orde dua semu dapat tergantung pada jumlah zat terlarut yang diserap pada permukaan pada adsorben dan jumlah adsorbat yang diserap pada kesetimbangan. (Ho dkk., 2006). Persamaan kinetika laju adsorpsi orde dua semu dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.11)$$

Di mana k adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde dua semu (g/ mg.menit). Pengintegrasian persamaan di atas dengan kondisi batas $t=0, q=0$ didapat persamaan berikut :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (2.12)$$

(Ho dkk., 2006)

Intersep dari linearisasi persamaan kecepatan orde duasemu adalah konstanta kecepatan orde dua, k. Kesesuaian antara data eksperimental dan nilai prediksi model diungkapkan oleh koefisien korelasi (R^2), dimana nilai koefisien korelasi mendekati 1 menunjukkan kecocokan data eksperimental terhadap model kinetika adsorpsi.

2.9.2 Isotermal Adsorpsi

1. Isotermal Adsorpsi Langmuir

Isotermal adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (monolayer), panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan, dan semua situs dan permukaannya bersifat homogen.

Persamaan isotermal adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi. Persamaan Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi terjadi pada permukaan spesifik adsorben yang bersifat homogen (Langmuir I. 1918). Selain itu, pada isotermal adsorpsi Langmuir hanya terbentuk satu lapisan tunggal saat adsorpsi maksimum, tiap atom hanya teradsorpsi pada lokasi tertentu di permukaan adsorben, dan tiap bagian permukaan hanya dapat menampung satu molekul atau atom. Persamaan isotermal adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.13)$$

Dimana Q_e (mg/kg) adalah jumlah adsorbat per satuan massa adsorben, C_e (mg/kg) adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan, Q_m (mg/kg), dan K_L (mg/kg) adalah konstanta Langmuir yang terkait dengan kapasitas adsorpsi dan laju adsorpsi.

Parameter-parameter pada isotermal adsorpsi Langmuir dapat ditentukan dengan mengubah persamaan Langmuir menjadi persamaan linier berikut :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (2.14)$$

Dimana nilai $1/Q_m$ dapat ditentukan dari intersep dari kurva plot $1/Q_e$ dengan $1/C_e$.

2. Isotermal Adsorpsi Freundlich

Persamaan isotermal adsorpsi Freundlich berdasarkan asumsi bahwa adsorben mempunyai permukaan yang heterogen dan tiap molekul mempunyai potensi penjerapan yang berbeda-beda. Persamaan ini merupakan persamaan yang paling banyak digunakan saat ini.

Persamaan Freundlich juga menunjukkan proses adsorpsi yang bersifat *reversible* maupun *irreversible*, dan tetap tidak terlarang untuk membentuk proses adsorpsi yang bersifat monolayer (Tarapitakcheevin, 2013).

Persamaan adsorpsi isoterm Freundlich adalah sebagai berikut (Freundlich, 1906):

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.15)$$

kemudian persamaan tersebut direorganisasi dengan mengubahnya menjadi persamaan logaritma agar didapat persamaan linier sebagai berikut :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} C_e \quad (2.16)$$

Di mana nilai K_f adalah konstanta isoterm Freundlich (mg/g), Q_e = jumlah mg yang teradsorps dalam setiap gram adsorbent atau kapasitas adsorpsi, C_e = konsentrasi sesudah adsorpsi dan n = intensitas adsorpsi (Dada dkk., 2012). Nilai n berkisar dari nol sampai satu yang mencerminkan intensitas adsorpsi atau heterogenitas permukaan.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker, labu ukur, alat pengaduk, oven, alat sentrifugasi, neraca analitik, pipet volume, pipet tetes, spatula, botol duran, botol semprot, botol timbang, kaca arloji, corong, oven, dan pengaduk magnetik. Peralatan untuk karakterisasi hasil sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dengan *X-Ray Diffraction* (XRD, XPert MPD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM, SEM EDAX advanced microanalysis solutions), Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR spectrometer), *Gas Sorption Instrument* (Quantachrome NovaWin *Gas Sorption Instrument*), dan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA, Perkin Elmer Pyris 1 Analyzer) Selain itu digunakan Spektrofotometer UV-Vis (Thermo Scientific GENESIS 10S) untuk analisa pada uji adsorpsi.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah padatan kobalt klorida heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99%), 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, Sigma Aldrich, 99%), aqua DM, trietilamina (TEA), metanol (MeOH, Merck 99,8%), Silika Mesopori (MCM-41), dan *methyl orange* (MO).

3.2 Prosedur

3.2.1 Sintesis ZIF-67

ZIF-67 disintesis dengan rasio logam:ligan yang digunakan adalah 1:11,6 dengan perhitungan pada Lampiran B. Sintesis ZIF-67 diawali dengan menimbang sebanyak 6,0912 g 2-metilimidazol (MeIM) kemudian dilarutkan dalam 13,5 mL

aqua DM. Dilakukan penambahan trietilamina (TEA) sebanyak 0,5 mL dan pengadukan menggunakan pengaduk magnetik selama 30 menit. Kemudian dibuat larutan logam $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan melarutkan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 1,5228 g dalam 10 mL aqua DM. Larutan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dicampur dengan larutan 2-metilimidazol dalam botol “Duran” dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 20 menit hingga larutan homogen. Selanjutnya, campuran yang telah direaksikan dipisahkan menggunakan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm dengan waktu 30 menit. Produk padatan yang dihasilkan didekantasi dan dicuci dengan perendaman dalam 15 mL aqua DM sebanyak tiga kali kemudian dicuci kembali dengan perendaman dalam 15 mL metanol sebanyak tiga kali. Padatan yang sudah dicuci kemudian dikeringkan dengan oven pada temperatur 120 °C selama 16 jam. Padatan yang terbentuk didinginkan dan dibiarkan pada temperatur ruang. Hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, adsorpsi-desorpsi nitrogen, dan TGA.

3.2.2 Sintesis Komposit MCM-41/ZIF-67

Komposit MCM-41/ZIF-67 disintesis dengan rasio logam:ligan yang digunakan adalah 1:11,6 dan penambahan silika mesopori, MCM-41. Silika mesopori yang digunakan telah disintesis pada penelitian Kusumawati dan Ediaty (2010) dengan skema kerja yang ditunjukkan pada Lampiran A.3. dan divariasi dalam beberapa variasi persen massa yaitu 2,5% (0,0351 g), 5 % (0,0701 g), dan 10% (0,1402 g). Sintesis ZIF-67 diawali dengan menimbang sebanyak 6,0912 g 2-metilimidazol (MeIM) kemudian dilarutkan dalam 13,5 mL aqua DM. Dilakukan penambahan trietilamina (TEA) dan penambahan padatan silika mesopori. Larutan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 45 menit. Kemudian dibuat larutan logam $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan melarutkan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak

1,5228 g dalam 10 mL aqua DM. Larutan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dicampur dengan larutan 2-metilimidazol dalam botol “Duran” dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 20 menit hingga larutan homogen. Selanjutnya, campuran yang telah direaksikan dipisahkan menggunakan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm dengan waktu 30 menit. Produk padatan yang dihasilkan didekantasi dan dicuci dengan perendaman dalam 15 mL aqua DM sebanyak tiga kali kemudian dicuci kembali dengan perendaman dalam 15 mL metanol sebanyak tiga kali. Padatan yang sudah dicuci kemudian dikeringkan dengan oven pada temperatur 120°C selama 16 jam. Padatan yang terbentuk didinginkan dan dibiarkan pada temperatur ruang. Hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, adsorpsi-desorpsi nitrogen, dan TGA.

3.2.3 Karakterisasi

3.2.3.1 X-Ray Diffraction

Material ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraksi sinar-x (XRD). Karakterisasi dilakukan dengan sumber radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) radiasi, pemercepat tegangan 40 kV, dan arus 30 mA. Analisis dilakukan pada sudut 2θ diukur dari $3\text{-}50^\circ$. Data yang diperoleh berupa kurva intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ .

3.2.3.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Analisa keberadaan jenis gugus fungsi pada material ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dilakukan dengan instrumen FTIR. Sebelum dikarakterisasi, 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 hidrolis sehingga terbentuk pelet. Pelet

tersebut selanjutnya diletakkan dalam *holder* dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} .

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

Analisis SEM- EDX (*Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray*) digunakan untuk menentukan ukuran partikel dan mengetahui morfologi permukaan dari material yang disintesis. Karakterisasi material ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil dilakukan dengan cara meletakkan sampel pada permukaan sampel holder yang telah berisi *carbon type* kemudian dilakukan *coating* agar permukaan sampel menjadi konduktif. Sampel yang telah *dicoating* kemudian dimasukkan dalam spesimen *chamber* untuk dideteksi oleh SEM-EDX. Hasil analisis dari karakterisasi ini berupa topologi dari material hasil sintesis.

3.2.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori suatu material dilakukan dengan menggunakan *Gas Sorption Instrument*. Pengukuran ini dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi menggunakan gas nitrogen dan sampel didedgasi pada temperatur 150 °C selama 5 jam (3×10^{-3} torr) sebelum dianalisa. Luas spesifik dari permukaan sampel dihitung dengan metode BET.

3.2.3.5 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

Stabilitas termal ZIF-67 dianalisa dengan instrumen *Thermal Gravimetry Analysis (TGA)*. Sampel ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis ditimbang sebanyak ± 10 mg lalu dimasukkan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju 10 °C/menit pada suhu 35-700 °C dengan aliran gas udara.

3.2.4 Adsorpsi *Methyl Orange*

3.2.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Pembuatan Kurva Standar

Pada tahap ini dilakukan penentuan panjang gelombang maksimum dan pembuatan kurva standar dari larutan *methyl orange* (MO). Pertama, dilakukan pembuatan larutan stok MO 1000 mg/L dengan melarutkan 0,5 g padatan MO dengan aqua DM sampai tanda batas labu ukur 500 mL sehingga didapatkan larutan MO dengan konsentrasi 1000 mg/L. Kemudian larutan MO 1000 mg/L diambil sebanyak 10 mL dan diencerkan kembali dengan aqua DM dalam labu ukur 100 mL sehingga didapatkan larutan MO dengan konsentrasi 100 mg/L.

Pada prosedur pembuatan kurva standar ini dibuat larutan MO dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8, dan 10 mg/L. Dari larutan MO 100 mg/L, diambil sebanyak 2, 4, 6, 8, dan 10 mL dan masing-masing diencerkan dengan aqua DM sampai tanda batas sambil dikocok hingga larutan tercampur sempurna dalam labu ukur 100 mL. Diukur absorbansi larutan MO 6 mg/L tersebut menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 350 - 600 nm.

Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) untuk larutan MO ditentukan dari nilai absorbansi tertinggi pada kurva tersebut. Setelah didapatkan λ_{maks} , diukur absorbansi dari masing-masing larutan standar dengan spektrofotometer UV-Vis sehingga didapatkan kurva standar *methyl orange* berdasarkan absorbansi dari larutan standar MO 2-10 mg/L. Dari kurva standar tersebut didapatkan regresi linier dengan persamaan $y = ax + b$. Persamaan kurva standar digunakan selanjutnya pada penentuan nilai konsentrasi larutan *methyl orange* yang diserap oleh adsorben.

3.2.4.2 Uji Adsorpsi *Methyl Orange* (MO) pada Pengaruh Waktu Kontak

Pada uji adsorpsi *methyl orange* (MO) terhadap perbedaan waktu kontak digunakan adsorben ZIF-67 dalam penentuan waktu kontak optimum. Dalam penentuan waktu kontak optimum digunakan variasi waktu kontak 5, 10, 20, 25, 30, dan 40 menit. Adsorben ZIF-67 hasil sintesis tersebut dimasukkan sebanyak 10 mg ke dalam 20 mL larutan MO 100 mg/L yang ditempatkan dalam botol duran 50 mL. Proses adsorpsi dilakukan dalam keadaan tertutup dan dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnetik selama 5 menit. Proses adsorpsi juga dilakukan dengan cara yang sama pada variasi waktu yang telah ditentukan terhadap adsorben MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67. Setelah itu, larutan disentrifugasi, diambil filtratnya dengan cara dekantasi, dan kemudian filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum yang telah diperoleh. Absorbansi yang didapatkan dari hasil pengukuran UV-Vis tersebut dimasukkan ke dalam persamaan linear kurva standar untuk mengetahui konsentrasi akhir MO yang tersisa, sedangkan konsentrasi MO yang teradsorpsi oleh ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 ditentukan berdasarkan perbedaan konsentrasi MO sebelum dan sesudah penyerapan. Kemudian dari data tersebut dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi dan persen adsorpsi. Hasil adsorpsi *methyl orange* pada variasi waktu kontak ini dapat digunakan untuk mengetahui kinetika adsorpsi yang terjadi dari setiap adsorben.

3.2.4.3 Uji Adsorpsi *Methyl Orange* (MO) pada Pengaruh Konsentrasi Larutan

Uji adsorpsi *methyl orange* (MO) pada pengaruh konsentrasi larutan terhadap ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dilakukan pada waktu kontak optimum. Konsentrasi

awal yang digunakan adalah 50-330 mg/L. Adsorben ZIF-67 hasil sintesis tersebut dimasukkan sebanyak 10 mg ke dalam 20 mL larutan MO 50 mg/L yang ditempatkan dalam botol duran 50 mL. Proses adsorpsi dilakukan dalam keadaan botol duran tertutup dan dilakuan pengadukan dengan pengaduk magnetik selama waktu kontak optimum. Proses adsorpsi juga dilakukan dengan cara yang sama pada variasi konsentrasi terhadap adsorben MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67. Setelah proses adsorpsi, larutan disentrifugasi, diambil filtratnya dengan cara dekantasi, dan kemudian filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum yang telah diperoleh. Absorbansi yang didapatkan dari hasil pengukuran UV-Vis tersebut dimasukkan ke dalam persamaan linear kurva standar untuk mengetahui konsentrasi akhir MO yang tersisa, sedangkan konsentrasi MO yang teradsorp oleh ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 ditentukan berdasarkan perbedaan konsentrasi MO sebelum dan sesudah penyerapan. Kemudian dari data tersebut dilakukan perhitungan kapasitas adsorpsi dan persen adsorpsi. Hasil adsorpsi *methyl orange* pada variasi konsentrasi ini dapat digunakan untuk mengetahui kinetika adsorpsi yang terjadi dari setiap adsorben.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis material ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dengan air pada suhu ruang. ZIF-67 disintesis dengan prekursor kobalt klorida heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan 2-metilimidazol (2-MeIM) dalam pelarut air. Selanjutnya, ZIF-67 disintesis dengan penambahan MCM-41 dengan variasi persen massa yaitu 2,5% (0,0351 g), 5% (0,0701 g) dan 10% (0,1402 g). Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRD, FTIR, SEM-EDX, adsorpsi-desorpsi nitrogen. Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui kristalinitas, gugus fungsi, morfologi permukaan, serta luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori dari padatan hasil sintesis. Dalam aplikasinya, material ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 digunakan sebagai adsorben pada adsorpsi zat warna *Methyl Orange* untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben dan kondisi optimum dalam adsorpsi.

4.1 Sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 pada penelitian ini disintesis dengan pelarut air pada kondisi suhu ruang yang didasarkan pada penelitian Gross dkk., (2012). Penggunaan pelarut air merupakan wujud dari kimia ramah lingkungan yang merupakan sebuah konsep efisiensi yang dihubungkan dengan tanggung jawab terhadap lingkungan. Pertimbangan penggunaan pelarut yang tepat merupakan salah satu parameter dalam kimia ramah lingkungan (Trucker, 2006) sehingga menjadi sebuah upaya antisipasi pencemaran lingkungan.

Dalam penelitian ini, sintesis dilakukan dengan menggunakan prekursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber logam, 2-metilimidazol (2-MeIM) sebagai ligan organik, dan MCM-41.

Perbandingan mol kobalt klorida dan ligan yang digunakan adalah 1 : 11,6.

Sintesis ZIF-67 diawali dengan pelarutan prekursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam aqua DM dengan hasil larutan berwarna merah tua, serta 2-MeIM dan TEA dalam aqua DM dengan hasil larutan yang tidak berwarna. Selanjutnya, dilakukan pencampuran kedua larutan tersebut dan pengadukan dengan pengaduk magnetik selama 30 menit sehingga didapatkan campuran seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1 (a). Kemudian padatan dipisahkan dari pelarut aqua DM menggunakan sentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit. Sentrifugasi merupakan salah satu teknik yang dapat dipergunakan untuk memisahkan campuran dengan memberikan gaya sentrifugasi pada partikel-partikelnya. Sentrifugasi memisahkan substansi berdasarkan berat jenis molekul sehingga substansi yang lebih berat akan berada di dasar, sedangkan substansi yang lebih ringan akan berada di atas. Setelah disentrifugasi, tabung dikeluarkan dan hasilnya akan terbentuk 2 fasa, dengan fasa bawah berupa padatan (endapan) yang ungu dan bagian atas berupa cairan bening (filtrat) berwarna ungu tua seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1 (b).

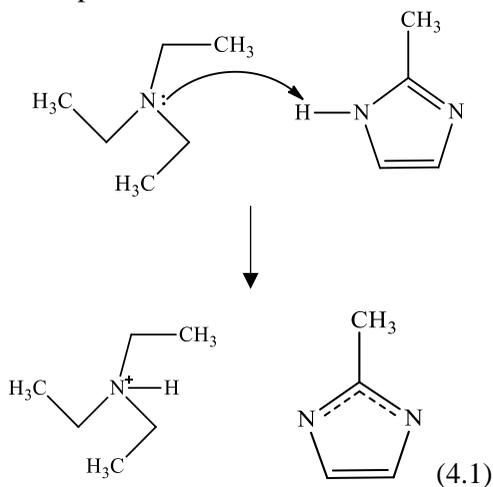


Gambar 4.1 Hasil Sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 (a) sebelum sentrifugasi, dan (b) setelah sentrifugasi

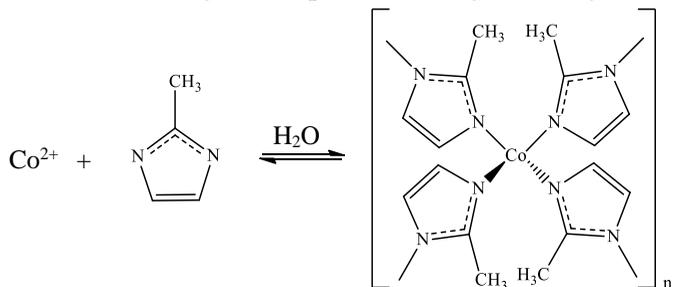
Terbentuknya endapan setelah sentrifugasi juga didukung dengan penambahan TEA yang membantu deprotonasi ligan 2-

MeIM dalam pelarut aqua DM. TEA merupakan senyawa basa sehingga akan mempermudah proses deprotonasi ligan, sehingga inti kristal akan lebih cepat terbentuk (Tian dkk., 2007). TEA memiliki dua pasang elektron bebas pada nitrogen yang mampu menyerang hidrogen pada ligan 2-MeIM (Park dkk., 2006) sehingga dapat terjadi reaksi antara ligan terdeprotonasi dengan ion logam seperti yang ditunjukkan pada reaksi 4.1 dan 4.2.

➤ Reaksi deprotonasi 2-metilimidazol



➤ Interaksi antara ligan terdeprotonasi dengan ion logam



Setelah disentrifugasi, didapatkan hasil seperti pada Gambar 4.1(b) dan kemudian padatan dipisahkan dari filtrat dengan cara dekantasi. Kemudian padatan dicuci dengan 20 mL aqua DM dan didiamkan selama 24 jam. Pencucian dengan aqua DM dilakukan sebanyak tiga kali bertujuan untuk menghilangkan sisa pelarut aqua DM yang terikat pada kerangka kristal ZIF-67. Pencucian selanjutnya dilakukan dengan 20 mL metanol selama 24 jam sebanyak tiga kali untuk menghilangkan sisa pelarut dan pengotor lainnya yang terikat pada kerangka kristal. Pemisahan setelah pencucian dilakukan menggunakan sentrifugasi dan hasil endapan dan filtrat dipisahkan dengan cara dekantasi. Endapan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 120 °C selama 16 jam. Proses pengeringan ini bertujuan menghilangkan sisa pelarut yang masih terjebak dalam kerangka sampel sehingga dapat meningkatkan porositas material (Nordin dkk., 2014). Selain pelarut, sisa-sisa TEA yang terperap dalam sampel juga dapat dihilangkan karena TEA memiliki titik didih 89,5 °C. Setelah pengeringan didapatkan padatan berwarna ungu dengan massa 1,3545 g.

Untuk mengetahui % *yield* hasil sintesis ZIF-67 dapat dilakukan perhitungan dengan membandingkan antara massa hasil sintesis dan massa perhitungan berdasarkan stoikiometri. Berdasarkan reaksi 4.2 diketahui bahwa satu mol Co^{2+} mengikat dua ligan imidazol yang menghasilkan satu mol ZIF-67. Dalam penelitian ini digunakan jumlah mol Co^{2+} sebesar 0,0064 mol, maka ligan imidazol yang diperlukan untuk menghasilkan framework ZIF-67 sebanyak dua kali jumlah mol Co^{2+} yaitu sebesar 0,0128 mol. Jumlah mol padatan yang terbentuk sama dengan mol Co^{2+} yaitu sebesar 0,0064 mol. Oleh karena itu, berdasarkan perhitungan stoikiometri didapatkan massa dari ZIF-67 yang memiliki massa molekul relatif 221,1 g/mol ini

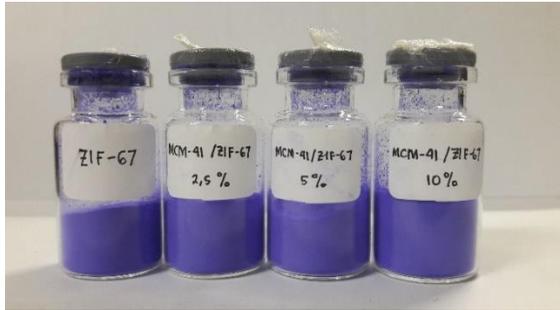
adalah sebesar 1,41504 g. Jika massa padatan hasil sintesis sebesar 1,3545 g, maka dapat diperkirakan % *yield* dari hasil sintesis ZIF-67 adalah sebesar 95,72%.

Pada penelitian ini juga dilakukan variasi penambahan MCM-41. MCM-41 merupakan padatan silika mesopori sebagai padatan pendukung pada sintesis ZIF-67. Penambahan MCM-41 dilakukan dengan variasi persen massa 2,5% (0,351 g), 5% (0,10515 g) dan 10% (0,1402 g). Material ZIF-67 yang disintesis dengan penambahan MCM-41 dinotasikan seperti Tabel 4.1.

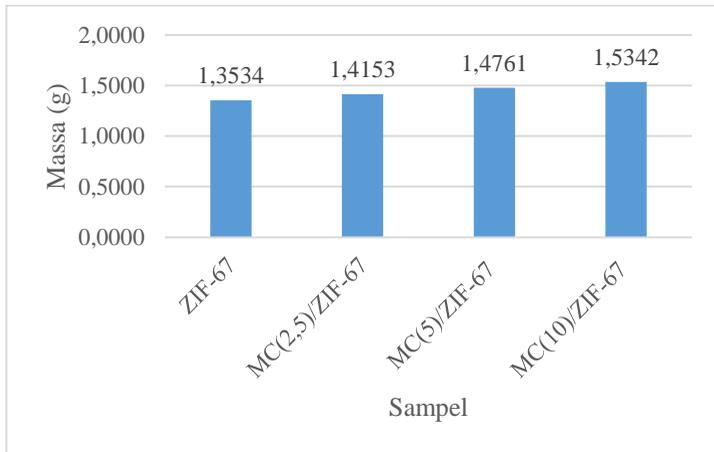
Tabel 4. 1 Notasi material hasil sintesis

Material	Notasi
ZIF-67	ZIF-67
MCM-41/ZIF-67 (0,0351 g)	MC(2,5)/ZIF-67
MCM-41/ZIF-67 (0,0701 g)	MC(5)/ZIF-67
MCM-41/ZIF-67 (0,1402 g)	MC(10)/ZIF-67

Sintesis dilakukan dengan melarutkan prekursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam aqua DM dengan hasil larutan berwarna merah tua, serta 2-MeIM, TEA, dan MCM-41 dalam aqua DM dengan hasil larutan berwarna putih keruh. Selanjutnya, dilakukan pencampuran kedua larutan tersebut dan pengadukan dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Kemudian dilakukan pemisahan, pencucian padatan, dan pengeringan seperti yang dilakukan pada sintesis ZIF-67. Hasil sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 berupa padatan ungu seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2, sedangkan massa padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.3. Massa hasil sintesis yang diperoleh semakin meningkat dengan meningkatnya persen massa silika mesopori yang ditambahkan pada ZIF-67.



Gambar 4.2 Padatan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67



Gambar 4.3 Massa padatan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

4.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)

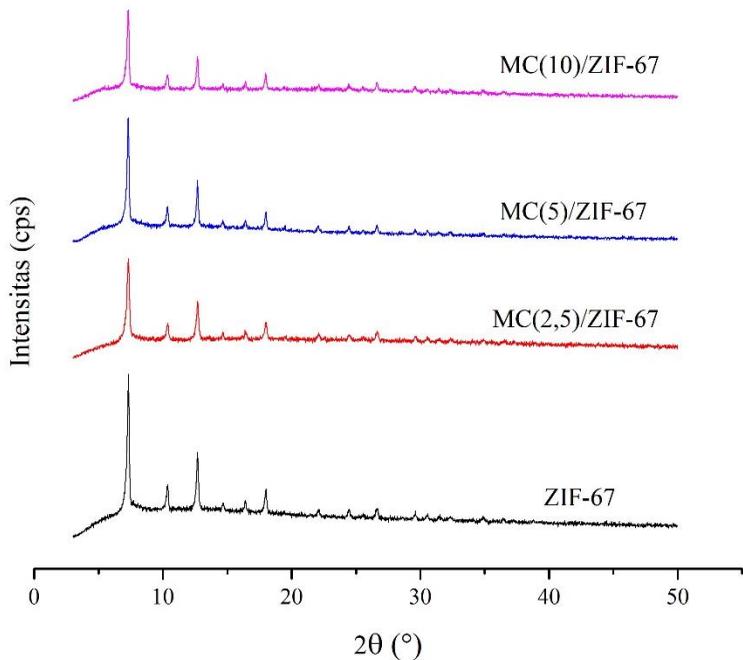
Karakterisasi material ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 menggunakan instrument XRD bertujuan untuk mengetahui struktur dan kristalinitas material tersebut. Pola difraksi di monitor pada rentang $2\theta = 3-50^\circ$ dengan panjang gelombang radiasi Cu K α 1,5406 Å. Pola difraktogram ZIF-67

hasil sintesis memiliki puncak pada $2\theta = 7,3284$ dengan intensitas tertinggi, puncak pada $2\theta = 12,6947$ dengan intensitas sedang, serta puncak lainnya dengan intensitas lemah. Untuk mengetahui kesesuaian struktur kristal dari hasil sintesis, dilakukan pencocokan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut 2θ referensi. Hasil difraktogram dan puncak karakteristik material ZIF-67 pada penelitian ini dicocokkan dengan ZIF-67 hasil penelitian Gross dkk. (2012) yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Difraktogram ZIF-67 hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ yang hampir sama dengan penelitian Gross dkk. (2012). Kesesuaian difraktogram ZIF-67 hasil sintesis dengan referensi ini menunjukkan bahwa ZIF-67 telah berhasil disintesis.

Tabel 4.2 Perbandingan sudut 2θ pada difraktogram XRD ZIF-67 hasil sintesis dan ZIF-67 dari referensi

No	ZIF-67 (Gross dkk., 2012) 2θ ($^{\circ}$)	ZIF-67 (Penelitian ini) 2θ ($^{\circ}$)
1	7,37	7,3284
2	10,43	10,3613
3	12,79	12,6947
4	14,77	14,6681
5	16,53	16,4064
6	18,12	18,0115
7	22,24	22,0852
8	24,62	24,4819
9	25,73	25,5659
10	26,80	26,6313
11	29,80	29,5807
12	30,74	30,5327
13	31,65	31,4543
14	32,55	32,3579

Difraktogram ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.4. Dari difraktogram tersebut didapatkan difraktogram MCM-41/ZIF-67 memiliki pola yang sama dengan ZIF-67, namun terjadi sedikit pergeseran dengan penambahan MCM-41 jika diamati perbandingan puncak karakteristiknya dari nilai sudut 2θ pada Tabel 4.3. Penambahan penambahan MCM-41 pada ZIF-67 ini juga menyebabkan pengurangan kristalinitas material karena silika mesopori memiliki sifat amorf (Chen dkk., 2016).



Gambar 4.4 Difraktogram ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

Tabel 4.3 Pola difraktogram ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

Material	2θ (°)				
	1	2	3	4	5
ZIF-67	7,3284	10,3613	12,69	14,6681	16,4064
MC(2,5)/ZIF-67	7,3248	10,4053	12,6985	14,6652	16,3937
MC(5)/ZIF-67	7,3145	10,3488	12,6843	14,6292	16,4080
MC(10)/ZIF-67	7,3187	10,3702	12,7016	14,6662	16,4168

Tabel 4.4 Derajat kristalinitas ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

Material	Puncak			Kristalinitas
	1	2	3	
ZIF-67	3555,96	650,80	1470,00	100%
MC(2,5)/ZIF-67	2173,89	371,76	1012,63	62,68%
MC(5)/ZIF-67	2967,13	514,29	1245,02	83,26%
MC(10)/ZIF-67	2164,64	351,87	854,25	59,38%

Pola pembentukan kristal hasil sintesis dapat dilakukan dengan menghitung luas daerah di bawah kurva pada masing-masing puncak utama. Persentase kristalinitas relatif bisa didapatkan dengan membagi luas total daerah di bawah kurva dengan total luas sampel yang memiliki daerah di bawah kurva paling besar (Venna dkk., 2010). Sampel yang memiliki luas area total paling besar digunakan sebagai standar dengan asumsi kristalinitas 100%. Puncak yang digunakan adalah tiga puncak karakteristik dari ZIF-67 yang ditabulasikan dalam Tabel 4.4 dengan perhitungan pada Lampiran B.

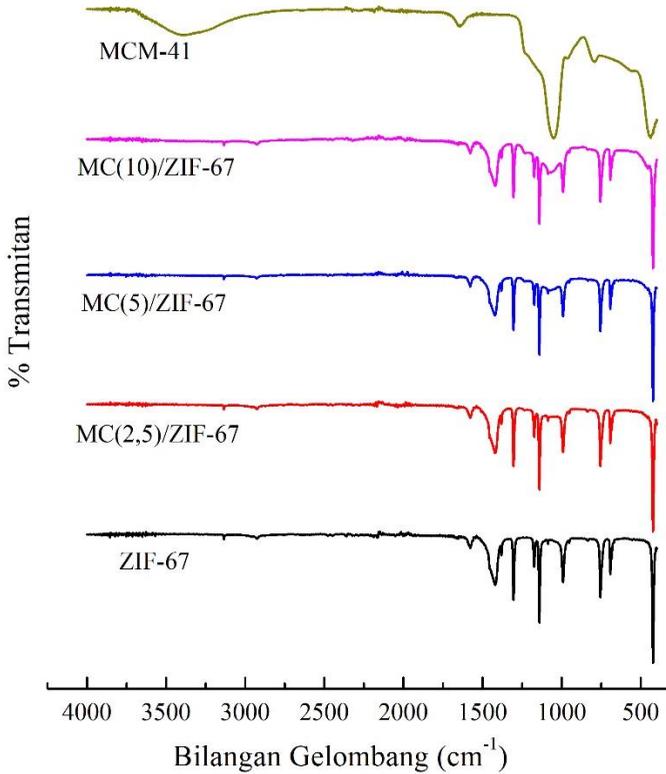
4.2.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR bertujuan untuk identifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam material. Karakterisasi dengan FTIR didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah oleh suatu molekul pada energi (frekuensi) tertentu. Penyerapan energi tersebut menyebabkan molekul-molekul

berikatan dan menghasilkan vibrasi molekul yang berbeda-beda, sehingga terjadi perubahan momen dipol. Panjang gelombang serapan bergantung pada jenis ikatan yang terbentuk, sehingga setiap jenis ikatan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu (Sastrohamidjojo, 1992). Pada penelitian ini, karakterisasi FTIR dilakukan terhadap padatan ZIF-67, komposit MC(2,5)/ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67 pada serapan bilangan gelombang 400 – 4000 cm^{-1} dan diperoleh spektra dari sampel hasil sintesis yang dapat ditunjukkan pada Gambar 4.5.

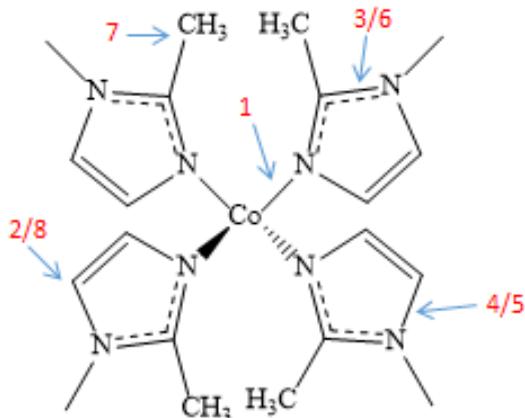
Berdasarkan Gambar 4.5 terlihat adanya pita serapan tajam pada bilangan gelombang 423 cm^{-1} karena adanya vibrasi ulur Co-N yang menunjukkan telah terbentuk ikatan antara Co dengan N pada ligan 2-metilimidazol. Pita serapan tersebut sesuai dengan penelitian Zhou dkk. (2016) yaitu munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 421 cm^{-1} . Pada pita serapan 693 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk ke dalam bidang dari cincin pada 2-metilimidazol (Hartman, 2014). Pita serapan pada bilangan gelombang 755 dan 1577 cm^{-1} memiliki kesesuaian dengan penelitian Zhuang dkk. (2017) yang menunjukkan vibrasi tekuk keluar bidang dan vibrasi ulur C=N pada ligan 2-metilimidazol. Vibrasi tekuk C-N ditunjukkan pada bilangan gelombang 992 cm^{-1} , sedangkan vibrasi ulur dari C-N pada bilangan gelombang 1141 cm^{-1} seperti yang ditunjukkan pada spektra FTIR ZIF-8 dari penelitian Firmani dkk. (2017). Pita serapan pada bilangan gelombang 2926 dan 3134 cm^{-1} muncul akibat vibrasi ulur C-H sp^3 cincin aromatik pada 2-metilimidazol dan vibrasi ulur C-H sp^2 pada rantai alifatik hidrokarbon (Zhang dkk., 2016). Pita serapan pada bilangan gelombang 1083 dan 1380 cm^{-1} menunjukkan adanya cincin aromatik dari benzena. Pita serapan antara 2500-3000 cm^{-1} dan 1853 cm^{-1} yang menunjukkan resonansi antara nitrogen tekuk

keluar bidang (N-H...N) dan vibrasi ulur N-H tidak terdapat pada spektra FTIR hasil sintesis. Hal tersebut mengindikasikan 2-metilimidazol telah terdeprotonasi selama sintesis ZIF-67 (Park dkk., 2016).



Gambar 4.5 Spektra FTIR ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

Gambar 4.7 menunjukkan ilustrasi ikatan yang terjadi pada struktur ZIF-67 yang sesuai dengan puncak serapan pada masing-masing bilangan gelombang (Tabel 4.5).



Gambar 4.6 Ilustrasi ikatan pada ZIF-67

Tabel 4.5 Perbandingan bilangan gelombang ZIF-67 hasil sintesis dan ZIF-67 referensi

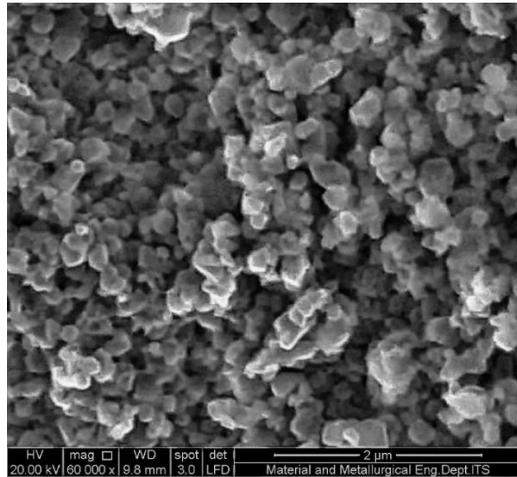
No	Bil. Gelombang (cm ⁻¹)		Indikasi
	Referensi	ZIF-67	
1	421	423	Vibrasi ulur Co-N
2	695	693	Vibrasi tekuk aromatik ke dalam bidang
3	755	755	Vibrasi tekuk keluar bidang C=N
4	995	992	Vibrasi tekuk C-N
5	1145	1141	Vibrasi ulur C-N
6	1584	1577	Vibrasi ulur C=N
7	2929	2926	Vibrasi ulur C-H sp ³ pada 2-MeIM
8	3138	3134	Vibrasi ulur C-H sp ² pada rantai alifatik hidrokarbon

Secara umum berdasarkan hasil FTIR menunjukkan kesesuaian gugus fungsi material hasil sintesis ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dengan ZIF-67 pada penelitian sebelumnya. Hasil FTIR variasi penambahan silika mesopori pada ZIF-67 menunjukkan adanya tumpang tindih pita serapan dari MCM-41 pada spektra FTIR hasil sintesis. Pita serapan tersebut berada pada bilangan gelombang 1050 cm^{-1} , menunjukkan vibrasi asimetris Si-O-Si yang tumpang tindih dengan pita serapan dari ZIF-67 pada bilangan gelombang sekitar $1050\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Tumpang tindih pita serapan mengindikasikan adanya pengaruh penambahan MCM-41 pada ZIF-67 walaupun tidak terdapat pita serapan yang baru. Hal tersebut membuktikan bahwa penambahan silika mesopori tidak menyebabkan adanya ikatan baru dengan ZIF-67.

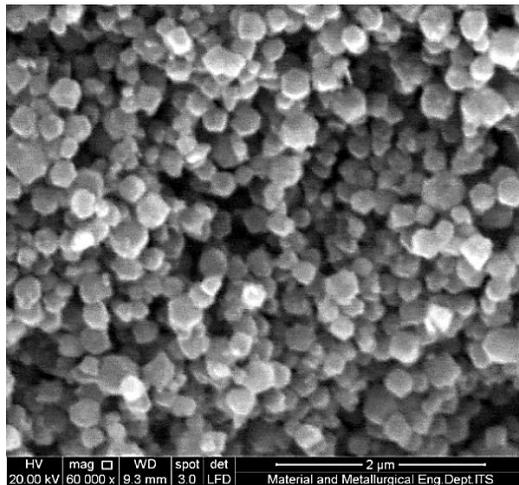
4.2.3 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) bertujuan untuk menentukan morfologi permukaan dan persebaran unsur penyusun ZIF-67. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi SEM pada ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67 untuk mengetahui morfologi permukaan padatan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67. Morfologi permukaan padatan ZIF-67 yang terlihat berupa kubus dari hasil SEM yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Morfologi permukaan yang dihasilkan tersebut sesuai dengan penelitian yang dilaporkan Qian dkk. (2012). Namun padatan ZIF-67 memiliki morfologi permukaan yang kurang seragam dibandingkan dengan komposit MCM-41/ZIF-67 yang ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan 4.9. Dari hasil SEM tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan silika mesopori, partikel tampak berukuran lebih besar dengan bentuk polihedral dan morfologi permukaan tampak lebih seragam. Hal

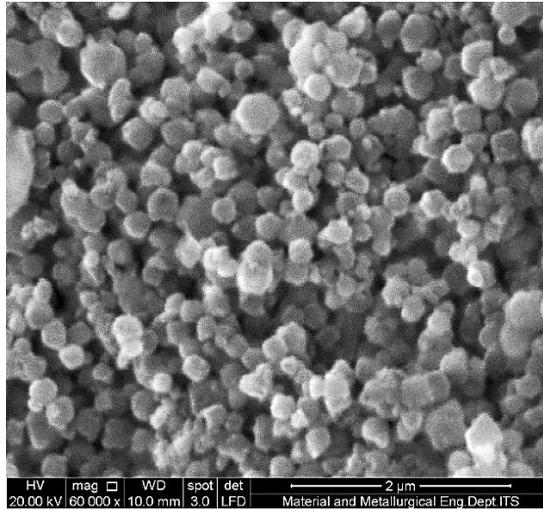
tersebut menunjukkan adanya pertumbuhan sejumlah silika mesopori yang menempel pada permukaan ZIF-67, sehingga hasil SEM dominan terhadap morfologi permukaan ZIF-67 yang berbentuk polihedral.



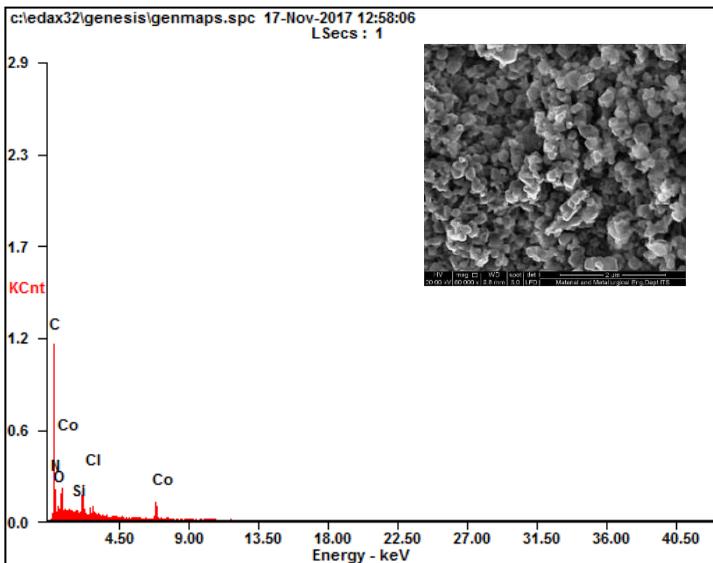
Gambar 4.7 Morfologi permukaan ZIF-67



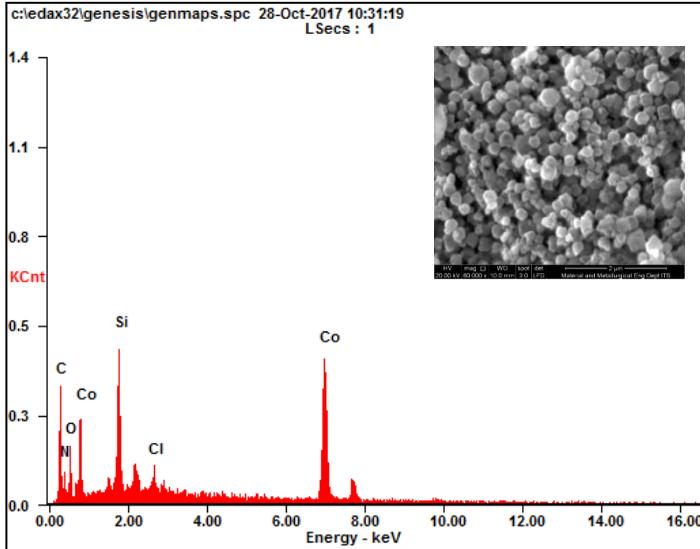
Gambar 4.8 Morfologi permukaan MC(5)/ZIF-67



Gambar 4.9 Morfologi permukaan MC(10)/ZIF-67



Gambar 4.10 Spektrum EDX ZIF-67



Gambar 4.11 Spektrum EDX MC(10)/ZIF-67

Tabel 4.6 Komposisi unsur ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis

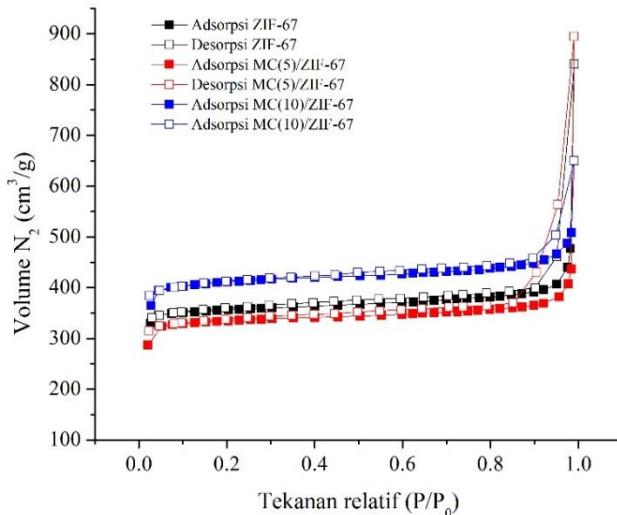
Unsur (% berat)	Komposisi unsur dalam sampel (% berat)	
	ZIF-67	MC(10)/ZIF-67
C	29,62	24,19
N	11,8	10,85
O	4,22	8,28
Cl	1,13	1,6
Co	52,77	46,23
Si	-	8,36

Kadar unsur penyusun dari ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67 ditentukan dengan karakterisasi menggunakan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX). Unsur penyusun terbanyak dari material ZIF-67 meliputi Co, C, dan N. Sedangkan pada ZIF-67 dengan penambahan MCM-41 terdapat kandungan Si dan penambahan unsur O seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Hal tersebut dikarenakan komponen penyusun dari MCM-41 berupa unsur Si dan O. Pada karakterisasi EDX, setiap unsur akan menunjukkan puncak karakteristik pada spektrum EDX seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.10 dan 4.11.

4.2.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Karakterisasi adsorpsi desorpsi nitrogen dilakukan bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, ukuran pori dan volume pori dari sampel. Analisa dilakukan dengan menggunakan gas inert N_2 sebagai adsorbat yang diadsorp pada suhu 77 K. Gas N_2 menempel pada pori material adsorben secara fisisorpsi sehingga N_2 yang teradsorb dapat didesorpsi dan luas permukaan adsorben dapat terukur (Prasetyoko dkk., 2016). Kurva adsorpsi-desorpsi N_2 dari ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Kurva adsorpsi-desorpsi N_2 material hasil sintesis

Berdasarkan Gambar 4.12 dapat dilihat kurva adsorpsi isotermal Tipe I pada ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

hasil sintesis yang menunjukkan adsorpsi terjadi pada material mikropori. Pada $P/P_0 = 0$, volume gas yang teradsorpsi sangat banyak sehingga kurva naik tajam. Hal ini mengindikasikan bahwa ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis memiliki luas permukaan yang tinggi. Pada tekanan relatif lebih tinggi, jumlah gas yang teradsorpsi tidak terlalu banyak. Namun pada $P/P_0 = 0,85-1$ terjadi peningkatan adsorpsi N_2 dan pembentukan loop histerisis vertikal yang sempit karena adanya mesopori interpartikel. Histerisis menunjukkan adanya perbedaan antara volume N_2 yang diadsorpsi dan didesorpsi dengan jumlah volume N_2 yang didesorpsi lebih sedikit dibandingkan yang diadsorpsi (Prasetyoko dkk., 2016). Sehingga pada Gambar 4.12 menunjukkan karakteristik mikro-mesoporositas dari ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 hasil sintesis. Pada adsorpsi-desorpsi N_2 didapatkan luas permukaan berdasarkan metode BET yang ditunjukkan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Luas permukaan material hasil sintesis

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)
ZIF-67	1079,2	895	184,2
MC(5)/ZIF-67	1011,2	731,8	279,4
MC(10)/ZIF-67	1250,6	946,2	304,4
MCM-41	887,5	-	-
ZIF-67 (Guo dkk., 2016)	1278	-	-
ZIF-67 (Gross dkk., 2016)	868	-	-

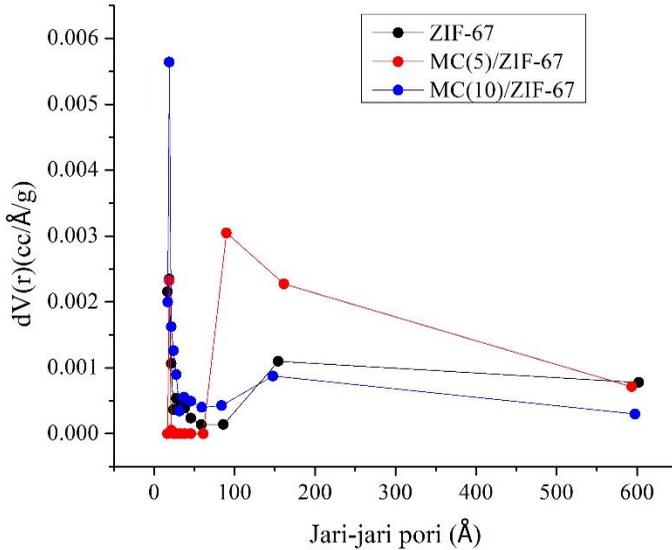
Berdasarkan hasil pada tabel tersebut, ZIF-67 hasil sintesis pada penelitian ini memiliki luas permukaan yang lebih tinggi jika dibandingkan ZIF-67 pada penelitian Gross dkk.

(2016) yang disintesis dengan pelarut air dan penambahan TEA dengan perbandingan logam:ligan:TEA adalah 1:16:16.

Penambahan silika mesopori dapat menaikkan (Firmani dkk., 2017) ataupun menurunkan luas permukaan (Hu dkk., 2015). Berdasarkan Tabel 4.6, MC(10)/ZIF-67 memiliki luas permukaan paling besar yaitu 1250,6 m²/g dibandingkan dengan ZIF-67 dan MC(5)/ZIF-67 yang masing-masing memiliki luas permukaan sebesar 1079,2 dan 1011,2 m²/g. Peningkatan luas permukaan BET pada MOF komposit sesuai dengan penelitian sebelumnya. Chen dkk. (2017) menunjukkan bahwa penambahan SBA-15 memberi pengaruh pada pertumbuhan kristal MOF, sehingga komposit SBA-15@HKUST-1 memiliki luas permukaan yang lebih tinggi daripada HKUST-1. Peningkatan luas permukaan juga terjadi pada MOF komposit MCM-41/Cu(BDC) (Tari dkk., 2016) dan ZIF-8/Al-MCM-41 (Firmani dkk., 2017). Peningkatan luas permukaan tersebut dapat disebabkan karena partikel MOF terbentuk di dalam mesopori MCM-41 sehingga menghasilkan mikropori baru dengan luas permukaan yang tinggi (Tari dkk., 2016). Sedangkan MC(5)/ZIF-67 memiliki luas permukaan yang lebih rendah daripada ZIF-67. Hal tersebut sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu pada sintesis Si/ZIF-8 dengan TEOS sebagai sumber silika (Hu dkk., 2015) dan MCM-41/CuBTC (Furtado dkk., 2011). Furtado dkk. (2011) menyatakan bahwa penambahan MCM-41 pada CuBTC dapat menutup luas permukaan BET dari 1004 m²/g menjadi 836 m²/g.

Pada Gambar 4.13 dapat dilihat kurva distribusi pori dari ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 berdasarkan metode BJH. Dari kurva tersebut didapatkan distribusi mikroporositas dan mesoporositas dari material hasil sintesis. Pada MC(5)/ZIF-67, MCM-41 yang menempel pada ZIF-67 menyumbang sifat mesoporositas pada material komposit hasil sintesis sehingga volume dan diameter mesopori meningkat. Sedangkan pada

MC(10)/ZIF-67 terbentuk mikropori baru pada material sehingga didapatkan volume mesopori dan diameter yang menurun seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.8. Volume mikropori (V_{mikro}) dapat diketahui menggunakan metode t-plot, sedangkan volume mesopori (V_{meso}) didapat dari pengurangan nilai volume total (V_{pori}) dengan V_{mikro} .



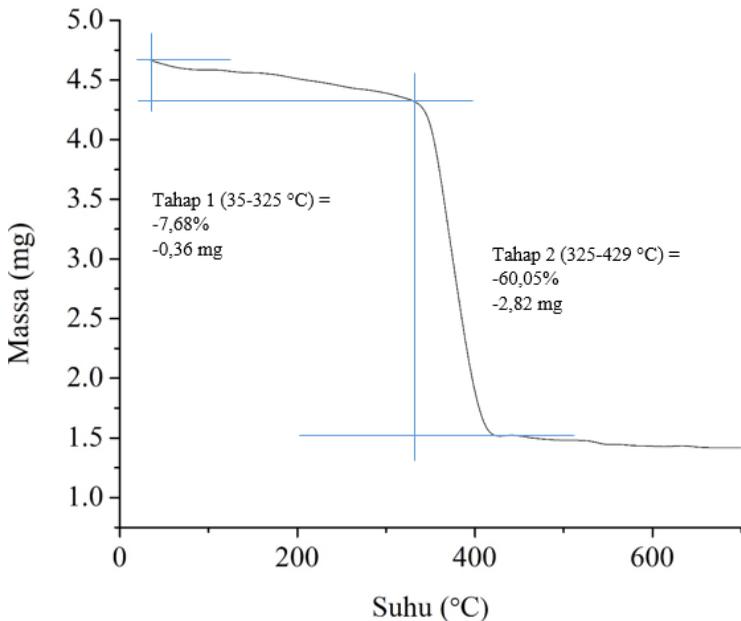
Gambar 4.13 Distribusi pori dengan metode BJH

Tabel 4.8 Volume dan diameter pori material hasil sintesis

Material	ZIF-67	MC(5)/ZIF-67	MC(10)/ZIF-67	MCM-41
V_{pori} (cm^3/g)	1,301	1,385	1,006	0,8458
V_{mikro} (cm^3/g)	0,4704	0,3955	0,5027	
V_{meso} (cm^3/g)	0,8306	0,9895	0,5033	
d_{pori} rata-rata (nm)	4,82262	5,478	3,216	3,811

4.2.5 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

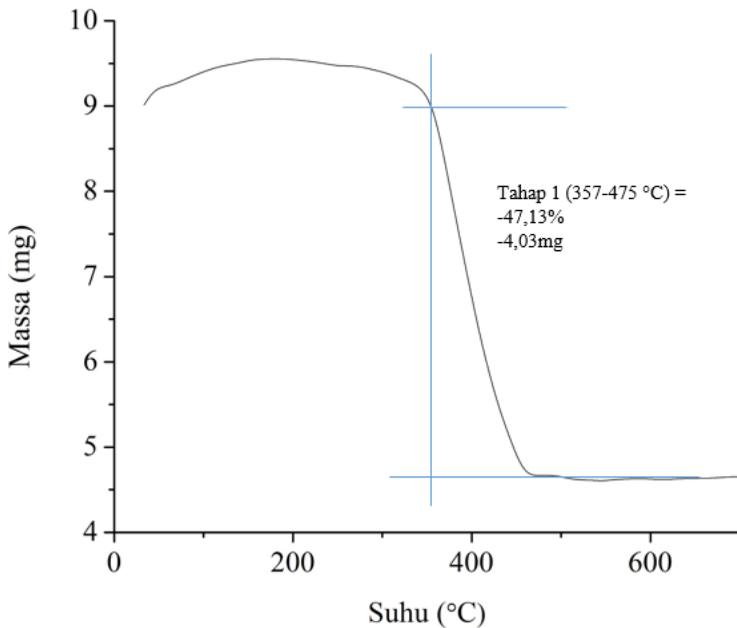
Karakterisasi *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) dilakukan untuk mengetahui kestabilan termal suatu material. Karakterisasi dilakukan pada rentang suhu 30-900 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit dan didapatkan hasil berupa perubahan massa sampel (mg) terhadap kenaikan suhu (°C). Karakterisasi TGA dilakukan pada sampel ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67 dengan hasil yang ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Termogram ZIF-67

Berdasarkan Gambar 4.14, ZIF-67 dengan massa awal 4,7 g mengalami penurunan sebanyak dua tahap. Pada rentang suhu 35–325 °C, terjadi penurunan massa yang sangat kecil yaitu sebesar 7,68 % (0,36 mg) yang menunjukkan hilangnya molekul tamu dan spesi yang tidak bereaksi yang menempati pori-pori

atau permukaan padatan. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Qian dkk. (2012). Selanjutnya pada rentang suhu 325-429 °C terjadi penurunan massa yang tajam sebesar 60,05 % (2,82 mg) yang menunjukkan dekomposisi ligan 2-metilimidazol dan kerusakan struktur ZIF-67. Kestabilan termal ditentukan pada saat material mulai mengalami dekomposisi ligan yang menindikasikan kerusakan struktur karena padatan tidak dapat mempertahankan struktur kerangkanya (Hikmawansyah dan Ediati, 2015) sehingga dapat diketahui bahwa kestabilan termal dari ZIF-67 hasil sintesis mencapai 325 °C.



Gambar 4.15 Termogram MC(10)//ZIF-67

Hasil karakterisasi TGA dari MC(10)/ZIF-67 ditunjukkan pada Gambar 4.15. Berdasarkan Gambar 4.15, MC(10)/ZIF-67 dengan massa awal 8,9 g mengalami penurunan massa dari

massa awal sebanyak satu tahap. Pada rentang suhu 180-357 °C terjadi penurunan massa dari massa maksimum ke massa awal sebanyak 6,71 % karena hilangnya kadar air (kelembaban) yang terjebak pada kerangka MCM-41 (Bhatt dkk., 2006). Pada rentang suhu 357-475 °C terjadi penurunan dari massa awal sebanyak 47,13 % (4,03 mg) yang menunjukkan dekomposisi ligan 2-metilimidazol dan kerusakan struktur MC(10)/ZIF-67 sehingga dapat diketahui bahwa kestabilan termal dari MC(10)/ZIF-67 hasil sintesis mencapai 357 °C. Adapun nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa ditunjukkan pada Tabel 4.9.

Berdasarkan Tabel 4.9 diketahui bahwa MC(10)/ZIF-67 memiliki stabilitas termal yang tinggi dibandingkan dengan ZIF-67. Semakin tinggi stabilitas termal menunjukkan bahwa kekuatan logam untuk mengikat ligan semakin kuat sehingga penambahan MCM-41 dapat mempengaruhi kestabilan termal.

Tabel 4.9 Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel

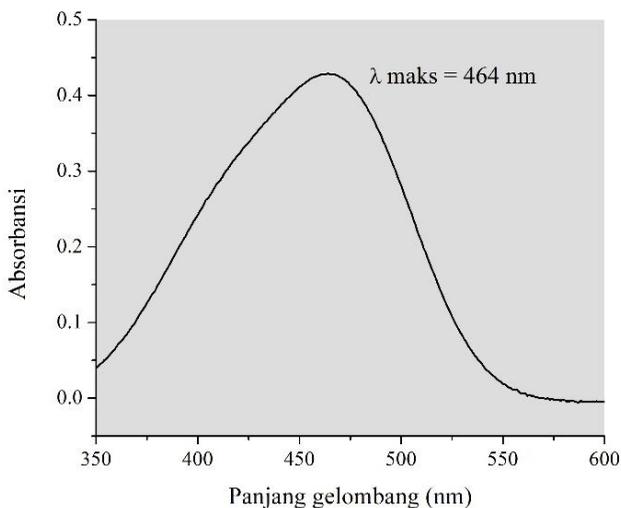
Hasil		ZIF-67	MC(10)/ZIF-67
Tahap I	Pengurangan massa	7,68 %	47,13 %
	Suhu	35 – 325 °C	357 - 475 °C
Tahap II	Pengurangan massa	60,05 %	-
	Suhu	325 - 429 °C	-
Stabilitas termal		325 °C	357 °C

4.3 Adsorpsi *Methyl Orange*

4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) dari larutan *methyl orange* ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan *methyl orange* 6 mg/L menggunakan spektrofotometer

UV-Vis pada panjang gelombang 350-600 nm. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 4.16. Berdasarkan kurva pada Gambar 4.16 dapat dilihat bahwa panjang gelombang maksimum untuk *methyl orange* adalah 464 nm. Hal ini sesuai dengan literatur, dimana warna orange akan terserap sebagai warna biru pada panjang gelombang sekitar 440-470 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran panjang gelombang maksimum diperlukan karena pada λ_{\max} tersebut terjadi perubahan absorbansi paling besar untuk setiap satuan konsentrasi sehingga diperoleh kepekaan analisis yang maksimal. Panjang gelombang maksimum yang diperoleh digunakan sebagai data pengukuran lebih lanjut.



Gambar 4.16 Panjang gelombang maksimum *Methyl Orange*

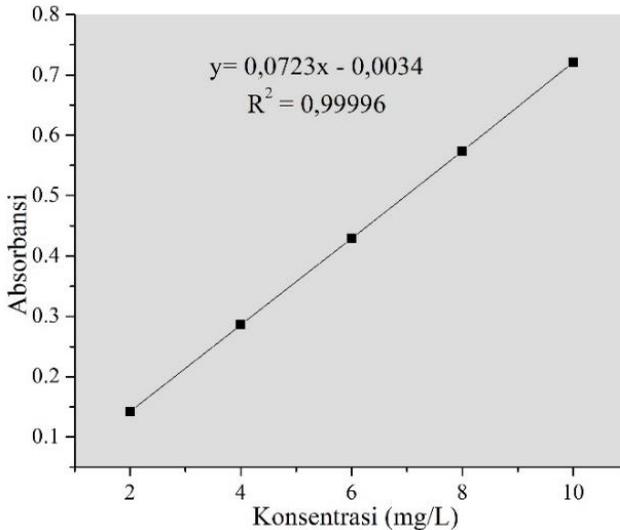
4.3.2 Pembuatan Kurva Kalibrasi

Kurva kalibrasi merupakan garis yang diperoleh dari gabungan beberapa titik yang menyatakan hubungan antara absorbansi terhadap konsentrasi setelah dianalisis regresi linear. Kurva kalibrasi yang baik yaitu kurva kalibrasi yang nilai

linearitasnya mendekati 1. Kurva kalibrasi harus dibuat dalam rentang konsentrasi sampel. Konsentrasi larutan *methyl orange* yang digunakan untuk membuat kurva kalibrasi pada penelitian ini adalah 2, 4, 6, 8, dan 10 mg/L.

Tabel 4.10 Data absorbansi larutan standar

Konsentrasi	Absorbansi (mg/L)
2	0,142
4	0,286
6	0,429
8	0,574
10	0,721



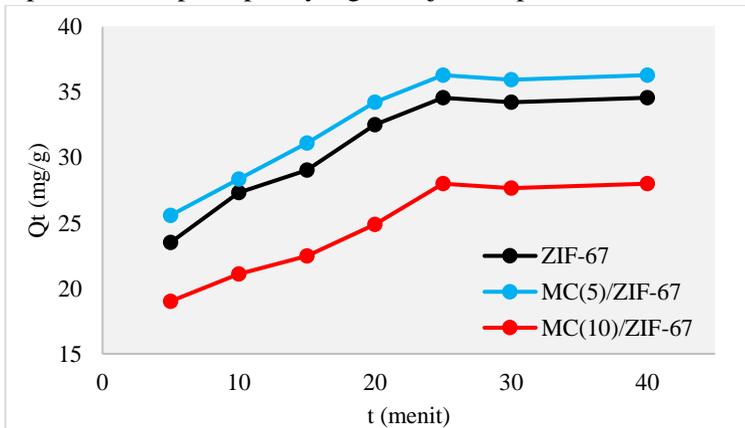
Gambar 4.17 Kurva kalibrasi *methyl orange*

Dari data absorbansi pada Tabel 4.10 didapatkan kurva kalibrasi yang ditunjukkan pada Gambar 4.17 memiliki persamaan garis $y = 0,0723x - 0,0034$, sehingga nilai koefisien korelasi sebesar 0,99996. Koefisien korelasi atau uji kelinearan yang menyatakan ukuran kesempurnaan hubungan antara

konsentrasi dan absorbansi ditentukan untuk mengetahui keabsahan kurva kalibrasi yang didapat. Koefisien korelasi dikatakan sempurna jika nilai mendekati +1, apabila koefisien korelasi bernilai 0 maka tidak ada korelasi antara konsentrasi dan absorbansi (Eckschlager, 1972). Pada Gambar 4.17 menyatakan bahwa nilai koefisien korelasi mendekati +1 sehingga memiliki kemiringan (*slope*) positif dan hubungan antara konsentrasi dan absorbansi.

4.3.3 Adsorpsi *Methyl Orange* pada Variasi Waktu Kontak

Proses adsorpsi dengan variasi waktu kontak dilakukan pada 20 mL larutan *methyl orange* 100 mg/L. Adsorben ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67 sebanyak 10 mg. Variasi waktu kontak pada adsorpsi larutan *methyl orange* adalah 5, 10, 15, 20, 25, 30, dan 40 menit. Perhitungan hasil adsorpsi variasi waktu dapat dilihat pada Lampiran G yang dirangkum pada Tabel 4.11 dan selanjutnya dibuat grafik variasi waktu terhadap kapasitas adsorpsi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.18.



Gambar 4.18 Grafik waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi

Pada Gambar 4.18 ditunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak adsorpsi, maka semakin besar pula persentase

methyl orange yang teradsorp oleh adsorben. Hal tersebut dikarenakan semakin lama waktu kontak maka semakin banyak molekul adsorbat yang berinteraksi dengan adsorben. Masing-masing adsorben menunjukkan kapasitas adsorpsi dan persen adsorpsi paling rendah waktu kontak yang singkat dan terjadi peningkatan hingga 25 menit. Pada waktu kontak 25 menit diperoleh kapasitas adsorpsi yang mulai setimbang pada setiap adsorben sehingga dapat ditentukan waktu kontak optimum pada adsorpsi *methyl orange* ini adalah 25 menit.

Tabel 4.11 Data hasil adsorpsi pada variasi waktu kontak

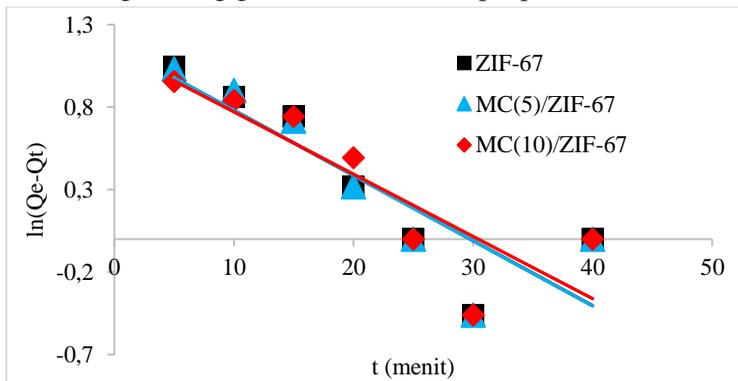
t (menit)	Qt (mg/g)		
	ZIF-67	MC(5)/ZIF-67	MC(10)/ZIF-67
5	23,513	25,5878	19,0180
10	27,317	28,3541	21,0927
15	29,046	31,1203	22,4758
20	32,503	34,2324	24,8963
25	34,578	36,3071	28,0083
30	34,232	35,9613	27,6625
40	34,578	35,9613	28,0083

Dari data variasi waktu kontak adsorpsi dilakukan studi kinetika untuk mengetahui proses penyerapan *methyl orange* oleh adsorben dalam fungsi waktu. Pada penelitian ini dilakukan analisa kinetika adsorpsi menggunakan model kinetika adsorpsi orde satu semu dan orde dua semu. Perhitungan kinetika orde satu semu dan orde dua semu dilakukan menggunakan data variasi waktu kontak yang terdapat pada Lampiran H dengan memasukkannya ke dalam persamaan 4.1 untuk kinetika orde satu semu dan persamaan 4.2 untuk kinetika orde dua semu. Perhitungan kinetika adsorpsi tersebut dapat dilihat pada Lampiran I.

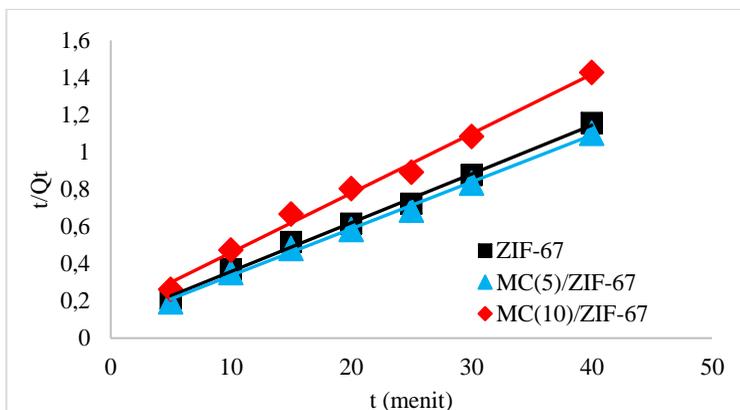
$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - kt \quad (4.1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k^2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4.2)$$

Berdasarkan perhitungan kinetika adsorpsi pada Lampiran H dilakukan plot grafik pada masing-masing model kinetika adsorpsi dan diperoleh grafik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.19 dan 4.20. Model kinetika adsorpsi *methyl orange* menggunakan adsorben ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67 ditentukan dengan membandingkan nilai R^2 dari masing-masing grafik kinetika adsorpsi pada Tabel 4.12.



Gambar 4.19 Grafik kinetika orde satu semu



Gambar 4.20 Grafik kinetika orde dua semu

Tabel 4.12 Perbandingan R^2 dan konstanta dari hasil kinetika adsorpsi

Adsorben	Model Kinetika	R^2	k	Q_e
ZIF-67	Orde 1 semu	0,7534	0,0395	3,2381
	Orde 2 semu	0,9967	0,00737	38,0228
M(5)/ZIF-67	Orde 1 semu	0,7545	0,0395	3,2407
	Orde 2 semu	0,997	0,00752	39,6825
M(10)/ZIF-67	Orde 1 semu	0,7377	0,0377	3,1525
	Orde 2 semu	0,9923	0,00726	31,34796

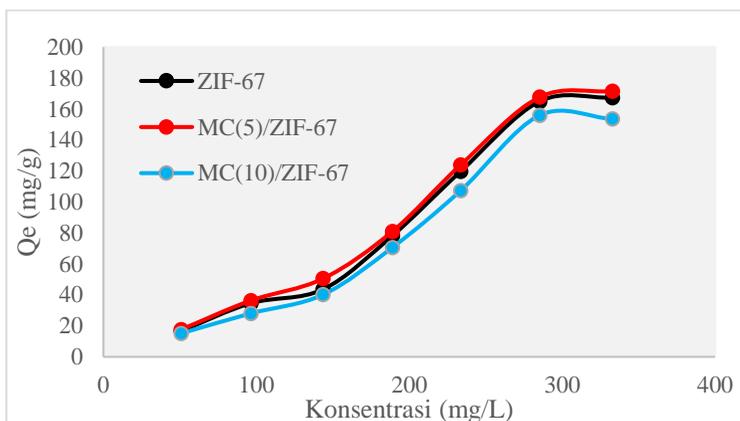
Hasil linearitas dari masing-masing plot grafik dapat menentukan kesesuaian model kinetika adsorpsi dengan identifikasi dari nilai R^2 . Nilai R^2 yang mendekati 1 mengindikasikan bahwa model kinetika tersebut sesuai dengan data eksperimental.

Tabel 4.12 menunjukkan bahwa adsorpsi *methyl orange* oleh masing-masing adsorben mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua semu karena memiliki nilai R^2 yang paling baik yaitu mendekati 1. Hal ini menandakan bahwa terdapat dua variabel yang mempengaruhi proses adsorpsi yaitu adsorben dan adsorbat. Kinetika orde dua semu bergantung pada jumlah zat terlarut yang diserap pada permukaan adsorben dan jumlah adsorbat yang diserap pada kesetimbangan (Ho dkk., 2006). Model kinetika orde dua semu pada adsorpsi *methyl orange* oleh adsorben ZIF-67 telah dibuktikan dalam penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk. (2016).

4.3.4 Adsorpsi *Methyl Orange* pada Variasi Konsentrasi

Proses adsorpsi *methyl orange* pada variasi konsentrasi dilakukan pada waktu kontak optimum yang telah diperoleh yaitu selama 25 menit. Variasi konsentrasi dilakukan pada rentang konsentrasi 50-330 mg/L. Adsorpsi ini dilakukan pada

variasi adsorben dari material hasil sintesis yaitu ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67, untuk mengetahui kapasitas adsorpsi optimum dari masing-masing material hasil sintesis dan untuk mengetahui pengaruh penambahan silika mesopori pada ZIF-67. Perhitungan hasil adsorpsi variasi konsentrasi dan adsorben dapat dilihat pada Lampiran I yang dirangkum pada Tabel 4.13. Kemudian dari hasil tersebut dibuat grafik variasi konsentrasi terhadap kapasitas adsorpsi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.21. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa kapasitas adsorpsi terus meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi awal dan mulai terjadi kesetimbangan kapasitas adsorpsi pada konsentrasi awal 285,201 mg/L. Hal tersebut mengindikasikan bahwa kapasitas adsorpsi optimum (Q_e) hasil percobaan telah didapatkan. Masing-masing adsorben memiliki kapasitas adsorpsi optimum yang berbeda.



Gambar 4.21 Grafik konsentrasi terhadap kapasitas adsorpsi

Adsorpsi *methyl orange* dengan adsorbat ZIF-67 dapat terjadi karena *methyl orange* merupakan zat warna anionik yang dapat berinteraksi secara elektrostatik dengan ZIF-67. Interaksi elektrostatik terjadi karena adanya gugus SO_3^- pada *methyl*

orange yang berinteraksi dengan muatan positif ion kobalt dari ZIF-67 (Zhang dkk., 2016). Selain itu ZIF-67 memiliki dua ikatan rangkap dua yang dapat mengalami interaksi π - π *stacking* dengan cincin benzen dari molekul zat warna (Hasan dan Jhung, 2015). Sedangkan adsorpsi *methyl orange* dengan adsorben komposit MCM-41/ZIF-67 diduga terjadi karena interaksi elektrostatik dan pengaruh ukuran pori dengan adanya penambahan MCM-41 pada ZIF-67 dalam sintesis komposit tersebut. Dari Tabel 4.13 menunjukkan bahwa adsorben MC(5)/ZIF-67 memiliki nilai Q_e paling tinggi (167,635 mg/g) dibandingkan kedua adsorben lainnya. Hasil tersebut dikorelasikan dengan hasil karakterisasi adsorpsi-desorpsi N_2 . Nilai kapasitas adsorpsi semakin tinggi dengan peningkatan ukuran pori. Ukuran pori paling besar pada material MC(5)/ZIF-67 menunjukkan pengaruh penambahan silika mesopori sebanyak 5% pada sintesis ZIF-67 dapat meningkatkan kinerjanya pada adsorpsi *methyl orange*. Diameter pori yang besar memungkinkan *methyl orange* dapat dengan mudah berdifusi ke dalam pori dan berinteraksi secara elektrostatik dengan ion kobalt dari ZIF-67.

Tabel 4.13 Data hasil adsorpsi pada variasi konsentrasi

C_o (mg/L)	Q_e (mg/g)		
	ZIF-67	MC(5)/ZIF-67	MC(10)/ZIF-67
50,816	16,653	17,621	15,131
96,369	34,578	36,307	28,008
143,638	43,568	50,484	40,111
188,935	78,147	80,913	70,539
233,541	119,640	123,790	107,192
285,201	164,869	167,635	155,878
332,918	167,358	171,508	153,527

Dari data variasi konsentrasi dilakukan pemodelan adsorpsi isotermal, yaitu dengan plot isotermal Langmuir dan Freundlich dengan persamaan 4.3 dan 4.4.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L C_e} \quad (4.3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.1)$$

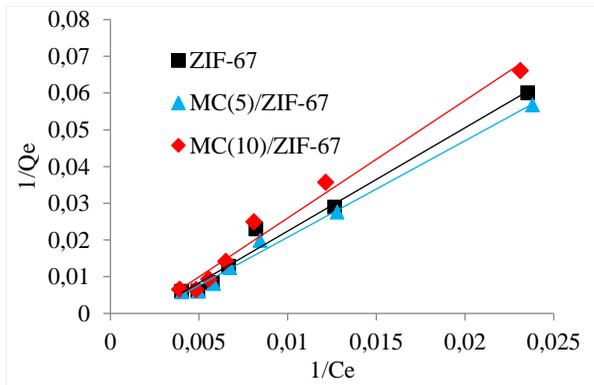
Isotermal adsorpsi Freundlich digunakan untuk adsorpsi isotermal dengan energi permukaan yang heterogen sehingga terjadi adsorpsi multilayer. Sedangkan isotermal adsorpsi Langmuir didasarkan pada asumsi bahwa adsorpsi terjadi di permukaan homogen yang spesifik pada permukaan adsorben memiliki energi yang sama untuk adsorpsi monolayer (Li dkk., 2013).

Tabel 4.14 Nilai R² dari hasil isotermal adsorpsi

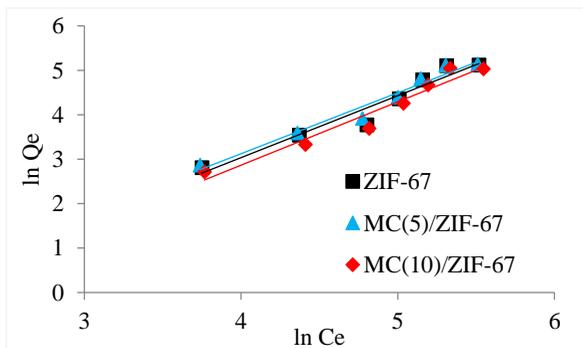
Adsorben	R ²	
	Langmuir	Freundlich
ZIF-67	0,9818	0,9463
MC(5)/ZIF-67	0,992	0,9649
MC(10)/ZIF-67	0,9814	0,9565

Perhitungan adsorpsi isotermal telah dilakukan sebagaimana terdapat pada Lampiran J sehingga dapat dibuat grafik adsorpsi isotermal Lagmuir dan Freundlich seperti pada Gambar 4.22 dan Gambar 4.23. Nilai koefisien relasi dari plot isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich ditunjukkan pada Tabel 4.14. Dari kedua grafik tersebut, menunjukkan nilai koefisien korelasi pada masing-masing adsorben yang digunakan mendekati nilai 1 pada plot adsorpsi isotermal Langmuir. Hal tersebut mengindikasikan bahwa proses adsorpsi

yang terjadi sesuai dengan model adsorpsi isothermal Langmuir. Dari hasil adsorpsi isothermal Langmuir tersebut, dilakukan perhitungan nilai R_L seperti yang ditunjukkan pada Lampiran J. Nilai R_L mengindikasikan kinerja dan kapasitas dari sistem adsorpsi dimana ketika $0 < R_L < 1$ menunjukkan adsorpsi yang baik (Lin dkk., 2014). Didapatkan R_L dari masing-masing adsorben yaitu 0,6337 (ZIF-67), 0,6261 (MC(5)/ZIF-67), dan 0,6516 (MC(10)/ZIF-67). Sehingga dalam proses adsorpsi pada penelitian ini termasuk adsorpsi yang baik.



Gambar 4.22 Grafik isothermal adsorpsi Langmuir



Gambar 4.23 Grafik isothermal adsorpsi Freundlich

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 telah berhasil disintesis pada suhu ruang dengan pelarut air dan penambahan TEA sebagai agen pendeprotonasi. Hasil karakterisasi menunjukkan kesamaan morfologi permukaan padatan antara ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67 dengan bentuk kubus. Selain itu tidak terdapat perbedaan secara signifikan pada hasil karakterisasi dengan XRD ataupun FTIR. Sedangkan hasil adsorpsi-desorpsi N₂ menunjukkan luas permukaan paling tinggi pada MC(10)/ZIF-67 jika dibandingkan dengan ZIF-67 dan MC(5)/ZIF-67. Hasil adsorpsi zat warna *methyl orange* menunjukkan kesesuaian dengan kinetika adsorpsi orde dua semu dan isothermal adsorpsi Langmuir. Kapasitas adsorpsi paling tinggi ditunjukkan pada adsorben MC(5)/ZIF-67 yang mampu menghilangkan *methyl orange* dalam air sebesar 29,39% dengan nilai kapasitas adsorpsi optimum 167,6349 mg/g.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian berikutnya adalah perlu dilakukan karakterisasi lebih lanjut menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) sehingga dapat mengetahui bentuk komposit dari material hasil sintesis. Selain itu diperlukan uji adsorpsi lebih lanjut pada pengaruh pH yang merupakan salah satu aspek yang dapat mempengaruhi kinerja adsorpsi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902.
- Azhar, M. R., Abid, H. R., Periasamy, V., Sun, H., Tade, M. O. dan Wang, S. (2017). Journal of Colloid and Interface Science Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment. *Journal of Colloid And Interface Science*. Elsevier Inc., 500, pp. 88–95.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2008). High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to Carbon Dioxide Capture. *Science*, 939-943.
- Bhatt, A.P., Pathak K., Jasra, R.V, Kureshy, R. I., Khan, N. H. dan Abdi, S. H. R (2006). Chiral lanthanum-lithium binaphthol complex covalently bonded to silica and MCM-41 for enantioselective nitroaldol (Henry) reaction. 244, pp. 110-117.
- Bhattacharjee, S., Jang, M., Kwon, He., Ahn, W. (2014). Zeolitic Imidazolate Framework: Synthesis, Functionalization, dan Catalytic/Adsorption Applications. . *Catal Surv Asia*. 18: 101-127.
- Bird, T., (1993). Kimia Fisika untuk Universitas Alih Bahasa, Kwee Ie Tijien. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta
- Chen, Y., Zhang, X., Dong, M., Wu, Y., Zheng, G., Huang, J., Guan, X. dan Zheng, X. (2016). MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: Structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 61 : 147–155
- Chen, C., Li, B., Zhou, L. dan Xia, Z. (2017). Synthesis of

hierarchically structured hybrid materials by controlled self-assembly of metal-organic framework with mesoporous silica for CO₂ adsorption.

- Cho, H. Y., Yang, D. A., Kim, J., Jeong, S. Y., dan Ahn, W. S. (2012). CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. *Catalysis Today*, 185(1), 35–40.
- Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-romo, F. J., Chae, H. K., Park, K. S., Ni, Z., Co, A. P., Keeffe, M. O. dan Yaghi, O. M. (2006) ‘Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks ^ te’, pp. 8–13.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O., (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J. Appl. Chem.* 3, 38–45.
- Dahane, S., M., Martinez, Galera, M., E., Marchionni, M., M., Socias, Viciana, A., Derdour, M., D., Gil, Garcia. (2016). Mesoporous Silica Based MCM-41 as Solid-phase Extraction Sorbent Combined with Micro-Liquid Chromatography-Quadrupole-Mass Spectrometry for the Analisis of Pharmaceuticals in Water. *Talanta*, 152, 378391.
- Darmansyah, Hens, Saputra, Simparmin, Br, G., Lisa, Ardiana. (2016). Synthesis and Characterization of MCM-41 from Coal Fly Ash for Tapioca Waste Water Treatment. *ARNP Journal of Engineering and Aplied Sciences*, 7, 4772-4777.
- 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(1), 3–10.

- Du, X., Wang, C., Liu, J., Zhao, X., Zhong, J., Li, Y., Li, J. dan Wang, P. (2017). Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism. *Journal of Colloid And Interface Science*. Elsevier Inc., 506, pp. 437–441.
- Fajrin, A. dan Ediati, R. (2016). Sintesis UiO-66 Pada Pendukung Silika Mesopori. *Jurnal Saind dan Seni ITS Vol. 5, No. 1*, 2337-3520.
- Feng, X. dan Carreon, M. A. (2015). Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. *Journal of Crystal Growth*. Elsevier, 418, pp. 158–162.
- Firmani, R., Ediati, R. dan Nadjib, M. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Zeolitic imidazolate Framework-8 Pada Pendukung Silika Mesopori. *Skripsi*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Uber die adsorption in losungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig)* 57A, 385–470.
- Fultz, B. dan Howe, J. M. (2013). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials (Fourth Edition)*. Springer.
- Furukawa, H., Miller, M., dan Yaghi, O. (2007). Independent Verification of the Saturation Hydrogen Uptake in MOF-177 and Establishment of a Benchmark for Hydrogen Adsorption in Metaleorganic Frameworks. *J Mater Chem* 17, 3197-204.
- Furtado, A.M.B., Liu, J., Wang, J., LeVan, M.D. (2011). Mesoporous silica–metal organic composite: synthesis, characterization, and ammonia adsorption. *J. Mater. Chem.* 21 : 6698-6706
- Gross, A. F., Sherman, E. dan Vajo, J. J. (2012). Aqueous room

- temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks, (3), pp. 5458–5460.
- Guo, X., Xing, T. dan Lou, Y. (2015). Controlling ZIF-67 Crystals Formation through Various Cobalt Sources in Aqueous Solution. *Journal of Solid State Chemistry*. Elsevier.
- Hasan, Z. dan Jhung, S. H. (2014). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanism for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V.
- Harisman, F., Sugiarso, D., 2014. Pengaruh Waktu Penggilingan terhadap Kadar Zat Besi dalam Ampas dari Sari Kedelai menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. *Jurnal Sains dan Seni POMITS* 3, 2337-3520.
- Hartman, T., (2014). Zeolitic Imidazolate Framework: Thin Film Synthesis Cation Exchange In Bulk Material and Its Catalytic Application. Thesis. Universiteit Utrech.
- Hertäg, L., Bux, H., Caro, J., Chmelik, C., Remsungnen, T., Knauth, M. dan Fritzsche S. (2011). Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8. *Journal of Membrane Science*, 377, 36– 41.
- Hikmawansyah, Y. dan Ediati, R. (2015) Sintesis Ni-ZIF-8 dengan Pelarut Air pada Suhu Kamar. Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Ho, Y.S., Mckay, G., Wase, D.A.J., Foster, C.F., (2000). Study of the sorption of divalent metal ions onto peat. *Ads. Sci. Technol.* 18(7), 639–650.
- Ho, Y.S., Wang, C.C., (2004). Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process. Biochem.* 39 (6), 759–763.
- Ho, Y.S., (2004). Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant, *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.* 10 (2), 151–158.

- Ho, Y.S., (2006). Review of Second-order Models for Adsorption Systems. *J. Hazard. Mater.*, 36, 681-689.
- Hu, X., Yan, X., Zhou, M. dan Komarneni, S. (2015). One-step synthesis of nanostructured mesoporous ZIF-8/silica composites. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Ltd.
- Hui, K., S., C., Y., H., Chao. (2006). Synthesis of MCM-41 from Coal Fly Ash by a Green Approach: Influence of Synthesis pH. *Journal of Hazardous Material*, 137,1135-1148.
- Jang, S. B. M. (2014). Zeolitic Imidazolate Frameworks : Synthesis , Functionalization , and Catalytic / Adsorption Applications. pp. 101–127.
- Kaneti, Y. V., Dutta, S., Hossain, S. A., Shiddiky, M. J. A., Tung, K., Shieh, F., Tsung, C., Wu, K. C. and Yamauchi, Y. (2017). Strategies for Improving the Functionality of Zeolitic Imidazolate Frameworks : Tailoring Nanoarchitectures for Functional Applications. 1700213, pp. 1–31.
- Khairurrijal, khairurrijal. (2014). Review: Karakterisasi Nanomaterial, (January 2009).
- Khan, N. A., Jung, B. K., Hasan, Z., dan Jhung, S. H. (2015). Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal–organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 194–200.
- Khopkar. (1985). Basic Concept of Analytical Chemistry. *Wiley Eastern Limited*. New York.
- Kim, Man, Ji, Ja, Hun, Kwak, Shinae, Jun, Ryoung, Ryo. (1995). Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41. *Journal Physic ChemistryI*, 99, 16742-16747.

- Komala, Puti dan Wenten, I Gede dan Wisnuprpto. (2007). Bioreaktor Membran untuk Pengolahan Zat Warna Azo dalam Air Limbah Industri Pangan.
- Kondo, A., Takanashi, S., dan Maeda, K. (2012). New Insight Into Mesoporous Silica for Nano Metal–Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science* 384, 110-115.
- Kroschwitz, J. (1990). Polymers : Polymer Characterization and Analysis. John Wiley and Sons. USA. Sibilia, P. 1996. *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, Second Edition*. John Willey-VCH, New York.
- Kuo, W. G. (1992). Decolorising Dye with Fenton’s reagent. *Wat. Res.*, 26 (6), 881-886.
- Kusumawati, E.N. dan Ediati R. (2010) Sintesis MCM-41 Menggunakan Sumber Silika dari Abu Layang Batubara PT.IP MOMI PAITON dengan Variasi Suhu dan Waktu Hidrotermal. *Tugas Akhir*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Lagergren, S., (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. *KungligaSevenska Vetenskapakademiens, Handlingar* 24, 1–39.
- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., dan Bessarabov, D. (2014). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta* 128 , 368-392.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1367.
- Lee, Y. R., Kim, J., dan Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9), 1667–1680.

- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., dan Zecchina, A. (1997). Catalyst characterization : characterization techniques. *Catalysis Today*, 34 chapter, 307–327.
- Li, L., Liu X.L., Geng, H.Y., Hu, B., Song, G.W., Xu, Z.S. (2013). A MOF/Graphite Oxide Hybrid (MOF:HKUST-1) Material for Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Lin, S., Song, Z., Che, G., Ren, A., Li, P., Liu, C. dan Zhang, J. (2014). Microporous and Mesoporous Materials Adsorption behavior of metal – organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 193, pp. 27–34.
- Liu, L. (2014). Inorganic and Metal-Organic Framework Materials.
- Liu, X., Luo, J., Zhu, Y., Yang, Yun., Yang, S. (2015) Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by an Adsorbent Based on Metal Organic Framework and Polyoxometalate. *Journal of Allys and Compunds*. 986-993
- Llewellyn, P., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., dan Hamon, L. (2008). High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101. , 7245-50.
- MacGillivray, L. (2010). Metal-organic frameworks: design and 49 application.
- Manurung, R., Hasibuan, R. dan Irvan. (2004). Adsorpsi Zat Warna Methyl Orange menggunakan Pasir Vulkanik Gunung Merapi. *Jurnal Penelitian*. Universitas Indonesia.
- Nordin, N. A. H. M., Ismail, A. F., Mustafa, A., Goh, P. S., Rana, D., Matsuura, T. (2014). Aqueous Room Temperature Synthesis of Zeolitic of Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) with Various Concentrations of

- Triethylamine. *The Royal Society of Chemistry* 4., 33292-33300.
- Park, K., S., Ni, Z., Cote, A., P., Choi, J., Y., Huang, R., Uribe-Romo, Fernando J., Chae, Hee K., O’Keeffe M., Yaghi, Omar M. (2006). Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 103, 27.
- Park, H., D. Amaranatha Reddy, Y. Kim, R. Ma, J. Choi, T.K. Kim, K.- S. Lee. (2016). Zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) rhombic dodecahedrons as full-spectrum light harvesting photocatalyst for environmental remediation, *Solid State Sciences*
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., dan Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun* 47, 2071-2073.
- Pan, Y., Li, Z., Zhang, Zhe., Tong, Z., Li, H., Jia, C., Liu, B., Sun, C., Yang, L., Chen, G., Ma, D. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution with zeolitic imidazolot framework-67. *Journal of Enviromental Management*. 167-173.
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research* , 58-67.
- Pimentel, B. R., Panulkar, A., Zhou, E.-k., Brunelli, N. A., dan Lively, R. P. (2014). Zeolitic Imidazolate Framework: Next-Generation Materials for Energy-Efficient Gas Separations. 1-40.

- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Ni'mah, Y.L., Fadlan A., (2016). Karakterisasi Struktur Padatan Ed.1. Yogyakarta: Deepublish.
- Qian, J., Sun, F., & Qin, L. (2012). Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) Nanocrystals. *Materials Letters*, 220-223.
- Rahayu, P., & Lestari, W. W. (2016). Study of Synthesis and Characterization of Metal-Organic Frameworks Mof-5 As Hydrogen Storage Material. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 11(2), 14–26.
- Sastrohamidjojo, H., (1992). Spektroskopi Inframerah, Edisi 1. Liberty Yogyakarta.
- Shi Lei, Liping Hu, Jing Zheng, Min Zhang dan Jingli Xu. (2016). Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution using a Ni-Metal Organic Framework Material. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37:8, 1226-1231.
- Sibilia, P. (1996). Guide to Material Characterization and Chemical Analysis Second Edition. *John Willey VCH*, New York.
- Smallman, R. E dan Bishop, R. J. (2000). Metalurgi Fisik dan Rekayasa Material. Erlangga. Jakarta.
- Stadtlander, C. T. K. H. (2007). Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes : Challenges and Opportunities. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 122–131.
- Susanto, H., (2004). Studi Degradasi Zat Warna Tekstil (Alizarin red) Menggunakan Metode Katalitik dengan suspense TiO₂ dan Sinar UV-Visible Matahari. *Skripsi*. Universitas Negeri Semarang. Semarang.
- Tan, K., Zuluaga, S., Gong, Q., Canepa, P., Wang, H., Li, J., Chabal, Y. J., Thonhauser, T. (2014). Water reaction

- mechanism in metal organic frameworks with coordinatively unsaturated metal ions: MOF-74. *Chemistry of Materials*, 26(23), 6886–6895.
- Tarapitakcheevin, P., P. Weerayuttil, dan K. Khuanmar. (2013) Adsorption of Acid Dye on Activated Carbon Prepared from Water Hyacinth by Sodium Chloride Activation. *GMSARN International Journal*, 7: 83 – 90
- Tari. N. E., Tadjarodi, A., Tamnanloo, J. dan fatemi, S. (2016). One pot microwave synthesis of MCM-41/Cu based MOF composite with improved CO₂ adsorption and selectivity. *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Ltd.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th edition. Metcalf & Eddy, McGraw-Hill Companies Inc, New York.
- Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortes, J. L., O'Keeffe, M., dan Yaghi, O. M. (2009). Secondary Building Units, Net and Bonding in The Chemistry of Metal-Organic
- Truong, T., Hoang, T.M., Nguyen, C.K., Huynh Q.T.N, Phan, N.T.S. (2015). Expanding Applications of Zeolite Imidazolate Frameworks in Catalysis: Synthesis of Quinazolines using ZIF-67 as an efficient heterogeneous catalyst. *Royal Society of Chemistry*, 5, 24769.
- Tucker, J.L (2006), Green Chemistry a Pharmaceutical Perspective. *Organic Process Research and Development* 10, 315-319
- Vadia, N., Desai, D., dan Rajput, S. (2013). Hydrothermal Treatment and Mesoporosity of MCM-41 Mesoporous Nanocomposite. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* Vol. 3 (03) , 024029. 3894(15)0046. 5-3.
- Walton, K. S., & Snurr, R. Q. (2007). Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous

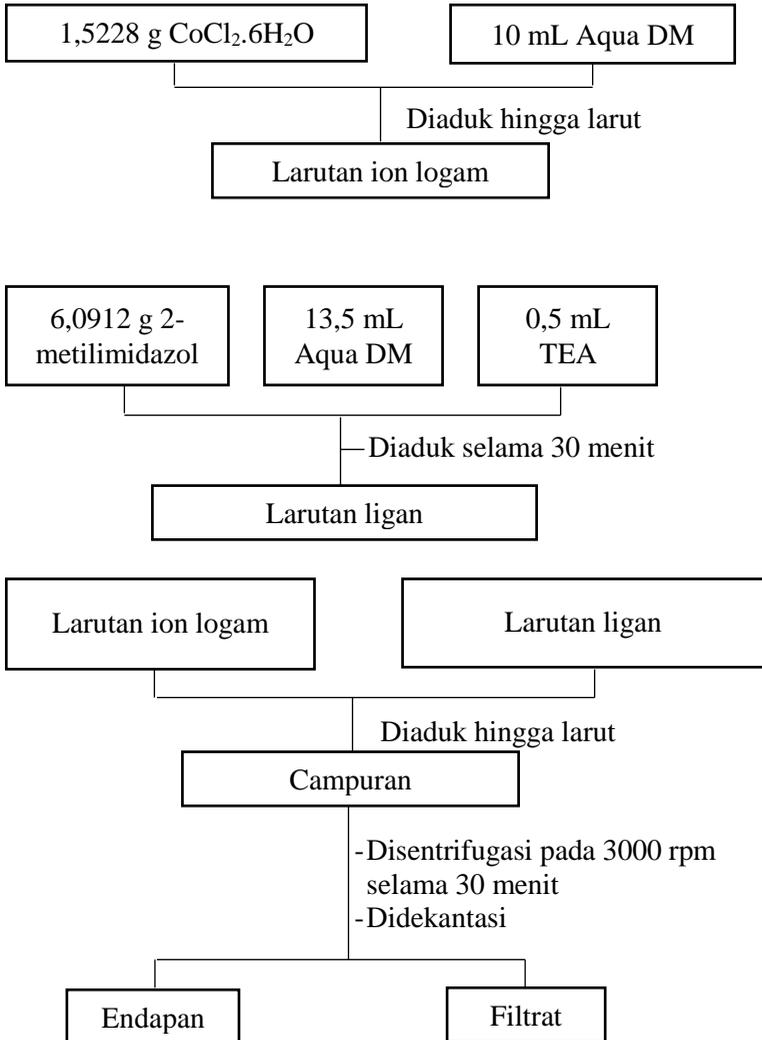
- metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129(27), 8552–8556
- West, A. R., (1989). *Solid State Chemistry and Its Application*. John Willey & Sons, New York.
- Widjajanti, E., Tutik, R., Utomo P. (2011). Pola Adsorpsi Zeolit terhadap Pewarna Azo Metil Merah dan Metil Jingga. *Jurnal Penelitian*. Universitas Negeri Yogyakarta
- Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S. and Haron, M. J. (2003). Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 50, 23-28.
- Yan, X., Hu, X., Chen, T., Zhang, S. and Zhou, M. (2017). Adsorptive removal of 1-naphthol from water with Zeolitic imidazolate. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*. Elsevier Ltd, 107(February), pp. 50–54.
- Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., dan Li, A. (2016). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research*, 95, 59–89.
- Yang, Y., Yan, X., Hu, X., Feng, R. dan Zhou, M. (2017). In-situ growth of ZIF-8 on layered double hydroxide : Effect of Zn / Al molar ratios on their structural , morphological and adsorption properties. *Journal of Colloid And Interface Science*. Elsevier Inc., 505, pp. 206–212.
- Zhao, Xiu S., (Max) Lu G.Q., Millar Graeme J. (1996). Advance in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35. 2075-209.
- Zhao, Z., Cui, X., Ma, J., & Li, R. (2007). Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3), 355–359.
- Zhang, Z., Zhang, J. dan Liu, J. (2016). Selective and Competitive Adsorption of Azo Dyes on the Metal – Organic Framework ZIF-67. *Water, Air, & Soil Pollution*.

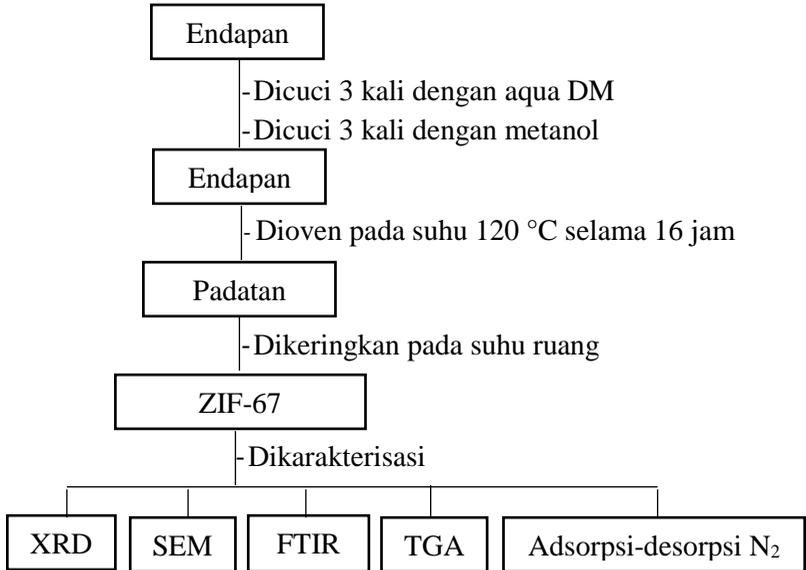
Water, Air, & Soil Pollution.

Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen S.,
Verpoort, F. (2017). Characterization and Properties of
Zn/Co Zeolitic Imidazolate Framework vs. ZIF-8 and ZIF-
67. *Journal of Materials Chemistry A*.5. 952-957.

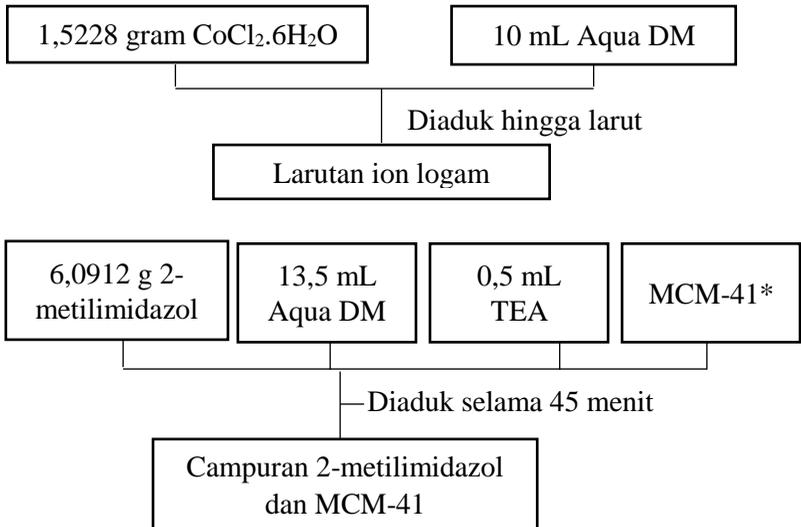
LAMPIRAN A
SKEMA KERJA

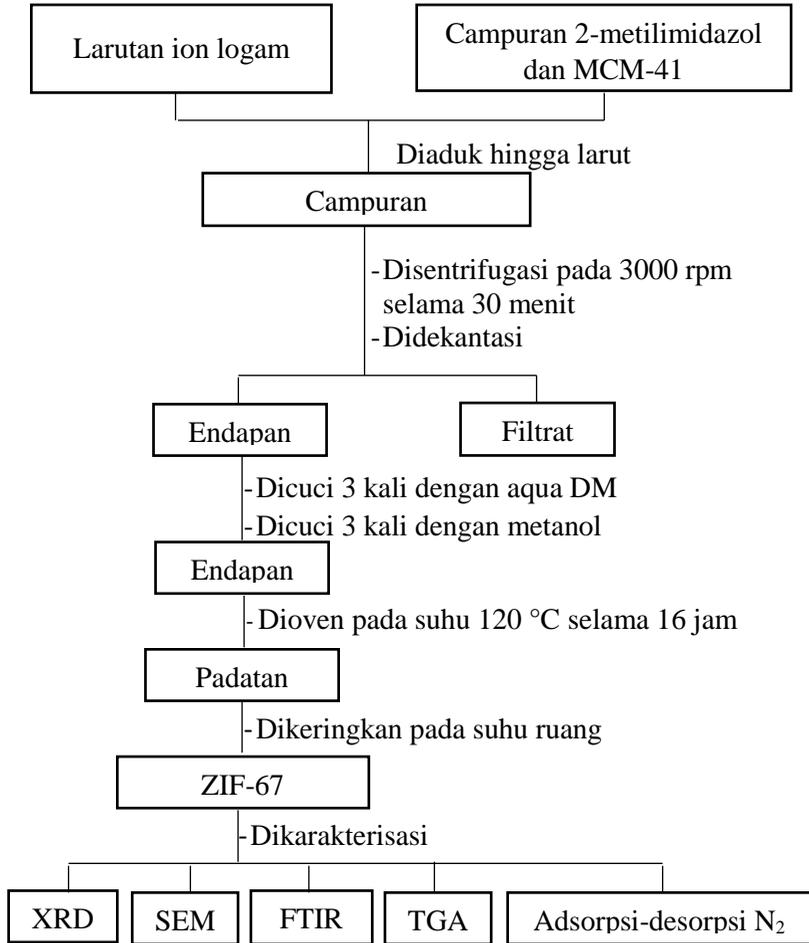
A.1 Sintesis ZIF-67





A.2 Sintesis MCM-41/ZIF-67

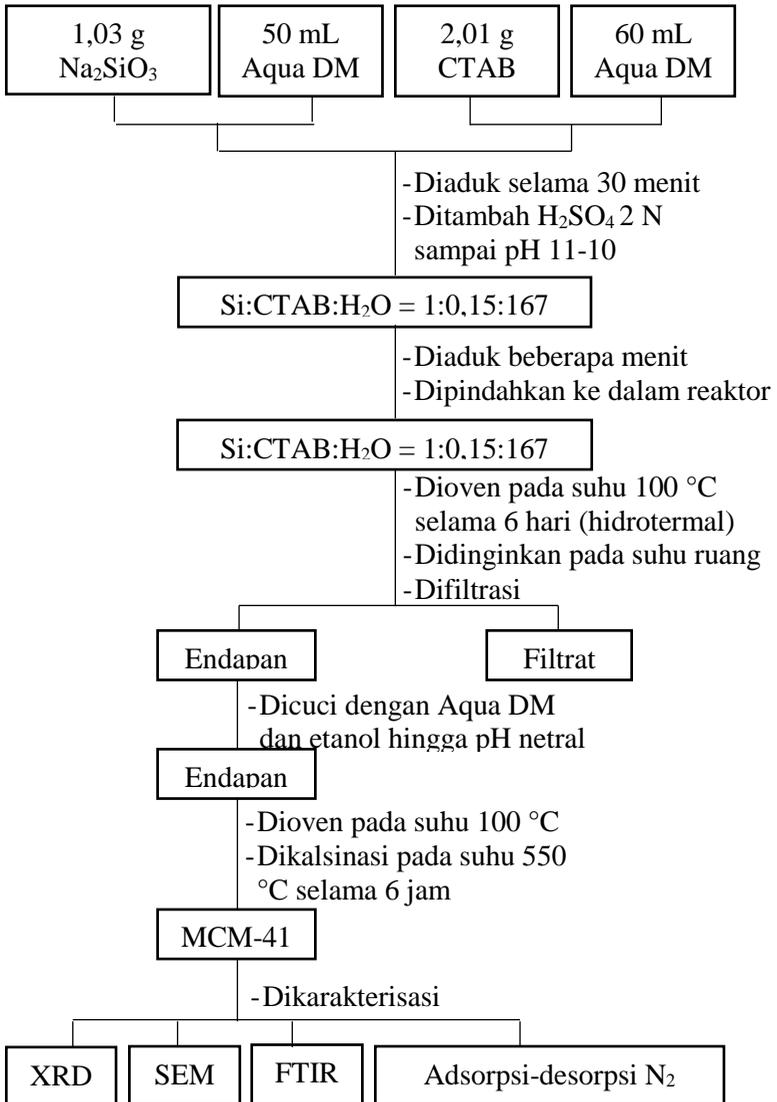




Keterangan:

(*) Pada Penelitian ini dilakukan sintesis MCM-41/ZIF-67 dengan variasi persen massa 2,5% (0,0351 g), 5% (0,0701 g), dan 10% (0,1402 g)

A.3 Sintesis MCM-41



A.4 Adsorpsi *Methyl Orange*

1. Larutan Stok 1000 mg/L dan larutan standar

0,5 g *Methyl Orange* (MO)

-Dilarutkan dengan aqua DM labu ukur
500 mL hingga tanda batas

Larutan MO 1000 mg/L

-Diambil 10 mL
-Dilarutkan dengan Aqua DM labu ukur
100 mL hingga tanda batas

Larutan MO 100 mg/L

-Diambil 2 mL*
-Dilarutkan dengan aqua DM labu ukur
100 mL hingga tanda batas

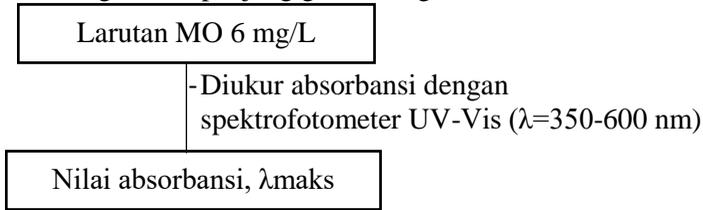
Larutan MO 2 mg/L*

Keterangan:

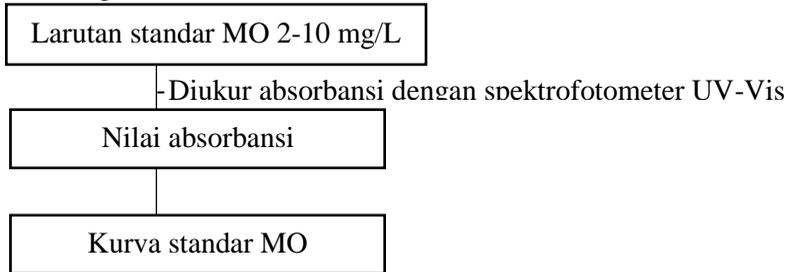
* Pada penelitian ini dibuat larutan standar dengan konsentrasi dan volume yang digunakan seperti yang ditunjukkan pada Tabel A.1 berikut:

Konsentrasi (mg/L)	Volume (mL)
2	2
4	4
6	6
8	8
10	10

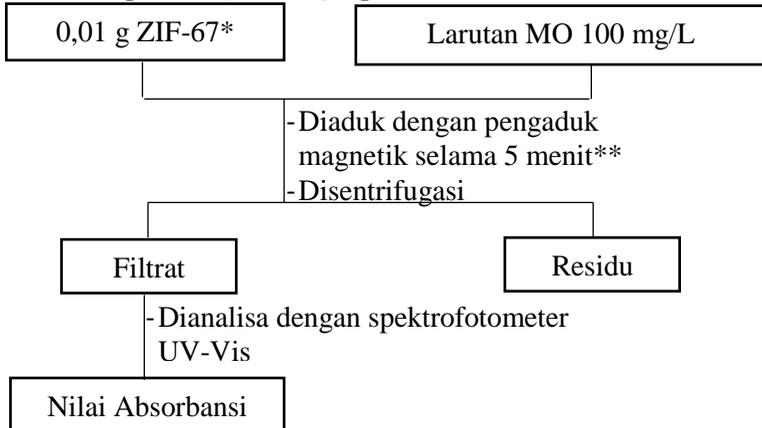
2. Pengukuran panjang gelombang maksimum



3. Pengukuran absorbansi larutan standar



4. Adsorpsi *Methyl Orange* pada variasi waktu

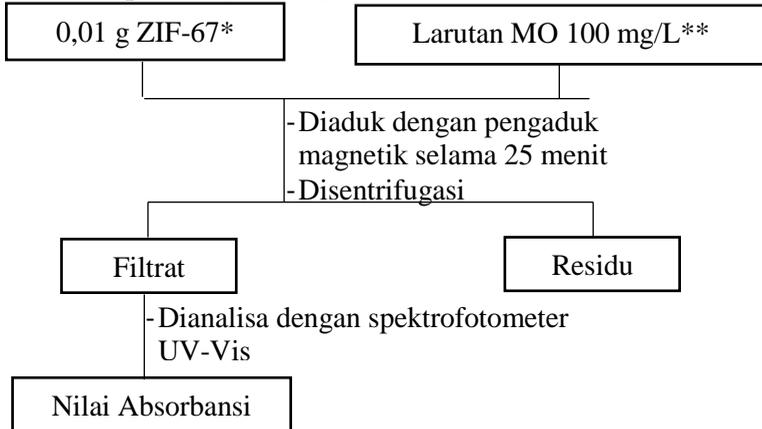


Keterangan:

* Variasi material hasil sintesis yang digunakan pada penelitian ini adalah ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67

**Variasi waktu kontak yang digunakan adalah 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 menit.

5. Adsorpsi *Methyl Orange* variasi konsentrasi



Keterangan:

* Variasi material hasil sintesis yang digunakan pada penelitian ini adalah ZIF-67, MC(5)/ZIF-67 dan MC(10)/ZIF-67

**Variasi konsentrasi awal *methyl orange* 50-330 mg/L

LAMPIRAN B
PERHITUNGAN MASSA REAKTAN

B.1 Komposisi reaktan ZIF-67 dan komposit MCM-41/ZIF-67

$$\text{Mr CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,92 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr 2-metilimidazol} = 82,1038 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr H}_2\text{O} = 18,02 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ H}_2\text{O} = 1 \text{ g/mL}$$

$$\text{Mr TEA} = 101,1 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ TEA} = 0,726 \text{ g/mL}$$

$$\text{Logam : ligan : pelarut : TEA} = 1 : 11,6 : 203,7656 : 0,56102$$

a. Perhitungan massa logam dan ligan

Jika digunakan 0,0064 mol logam $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, maka massa logam Co adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \text{Mr CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0,0064 \text{ mol} \times 237,93 \text{ g/mol} \\ &= 1,5228 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol MeIM} &= 11,6 \times \text{mol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 11,6 \text{ mol} \times 0,0064 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa MeIM} &= \text{mol} \times \text{Mr 2-metilimidazol} \\ &= 0,0742 \text{ mol} \times 82,1038 \text{ g/mol} \\ &= 6,0921 \text{ g} \end{aligned}$$

b. Perhitungan volume pelarut dan TEA

$$\begin{aligned} \text{Mol H}_2\text{O} &= 203,7656 \times \text{mol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 203,7656 \times 0,0064 \text{ mol} \\ &= 1,3041 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa H}_2\text{O} &= \text{mol} \times \text{Mr H}_2\text{O} \\ &= 1,3041 \text{ mol} \times 18,02 \text{ g/mol} \\ &= 23,5 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Volume H}_2\text{O} &= \frac{\text{massa}}{\rho} \\ &= \frac{23,5 \text{ g}}{1 \text{ g/mL}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 23,5 \text{ mL} \\
 \text{Mol TEA} &= 0,56102 \times \text{mol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\
 &= 0,56102 \times 0,0064 \text{ mol} \\
 &= 0,00359 \text{ mol} \\
 \text{Massa TEA} &= \text{mol} \times \text{Mr H}_2\text{O} \\
 &= 0,00359 \text{ mol} \times 101,1 \text{ g/mol} \\
 &= 0,363 \text{ g} \\
 \text{Volume TEA} &= \frac{\text{massa}}{\rho} \\
 &= \frac{0,363 \text{ g}}{0,726 \text{ g/mL}} \\
 &= 0,5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

c. Perhitungan massa MCM-41

Massa MCM-41 dihitung berdasarkan massa ZIF-67 hasil sintesis pada penelitian Sovyanah dkk. (2016).

- MC(2,5)/ZIF-67

$$\text{massa MCM-41} = \frac{2,5 \%}{100 \%} \times 1,402 \text{ g} = 0,0351 \text{ g}$$

- MC(5)/ZIF-67

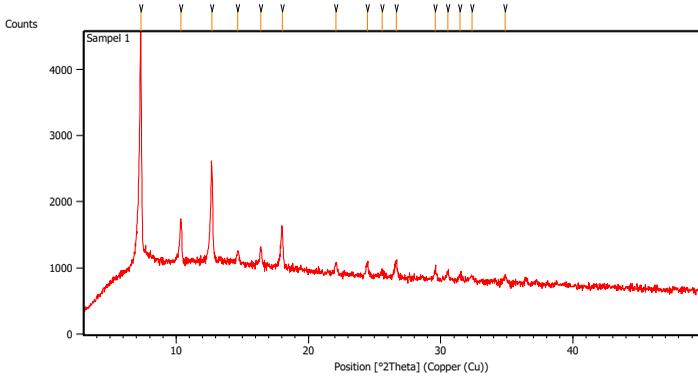
$$\text{massa MCM-41} = \frac{5 \%}{100 \%} \times 1,402 \text{ g} = 0,0701 \text{ g}$$

- MC(10)/ZIF-67

$$\text{massa MCM-41} = \frac{10 \%}{100 \%} \times 1,402 \text{ g} = 0,1402 \text{ g}$$

LAMPIRAN C HASIL DIFRAKSI SINAR X

C.1 ZIF-67

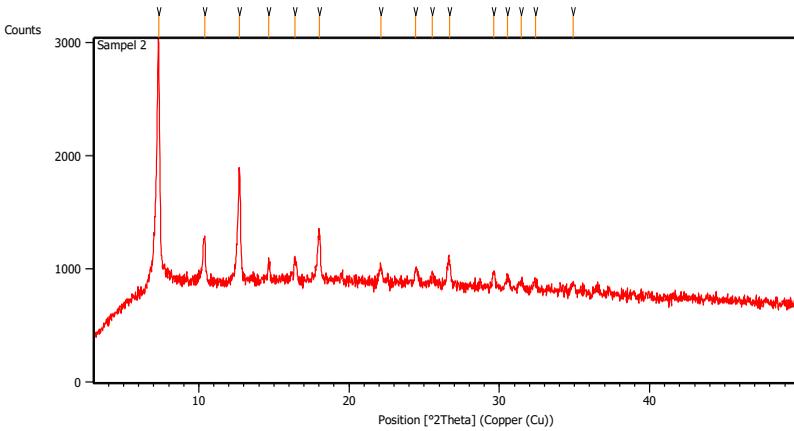


Gambar D.1 Difraktogram dan data XRD ZIF-67

Tabel D.1 Data Hasil Karakterisasi XRD ZIF-67

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3284	3555.96	0.1004	12.06307	100.00
10.3613	650.80	0.1171	8.53785	18.30
12.6947	1470.00	0.1338	6.97327	41.34
14.6681	224.07	0.1338	6.03928	6.30
16.4064	291.13	0.1338	5.40311	8.19
18.0115	612.88	0.1004	4.92506	17.24
22.0852	149.07	0.1338	4.02496	4.19
24.4819	176.23	0.0836	3.63609	4.96
25.5659	63.16	0.4015	3.48433	1.78
26.6313	239.35	0.1673	3.34731	6.73
29.5807	123.72	0.2007	3.01993	3.48
30.5327	116.45	0.1673	2.92791	3.27
31.4543	80.90	0.2007	2.84419	2.28
32.3579	80.37	0.2007	2.76680	2.26
34.8757	108.54	0.2007	2.57261	3.05

C.2 MC(2,5)/ZIF-67

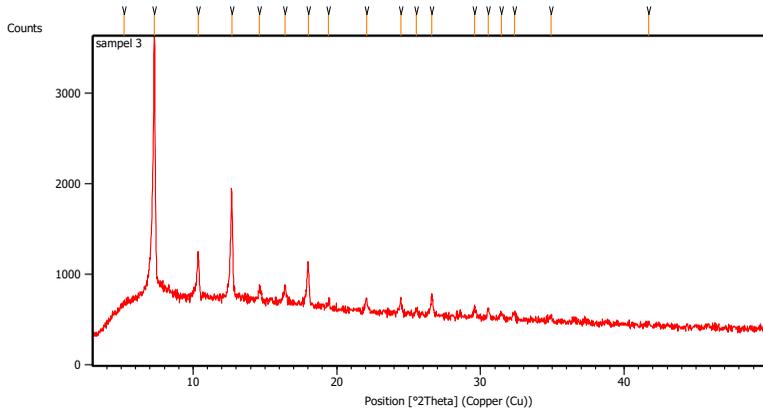


Gambar D.2 Difraktogram dan data XRD MC(2,5)/ZIF-67

Tabel D.2 Data Hasil Karakterisasi XRD MC(2,5)/ZIF-67

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3248	2173.89	0.1673	12.06906	100.00
10.4053	371.76	0.0836	8.50188	17.10
12.6985	1012.63	0.1171	6.97120	46.58
14.6652	158.65	0.1004	6.04047	7.30
16.3937	208.90	0.2007	5.40726	9.61
18.0168	438.30	0.0836	4.92364	20.16
22.1093	143.46	0.1338	4.02063	6.60
24.4383	130.13	0.1673	3.64248	5.99
25.5343	84.04	0.2007	3.48857	3.87
26.6694	226.99	0.2007	3.34261	10.44
29.6479	139.99	0.1673	3.01324	6.44
30.5513	110.39	0.2007	2.92616	5.08
31.4592	70.37	0.2676	2.84376	3.24
32.3973	81.37	0.2676	2.76353	3.74
34.9054	81.45	0.2676	2.57049	3.75

C.3 MC(5)/ZIF-67

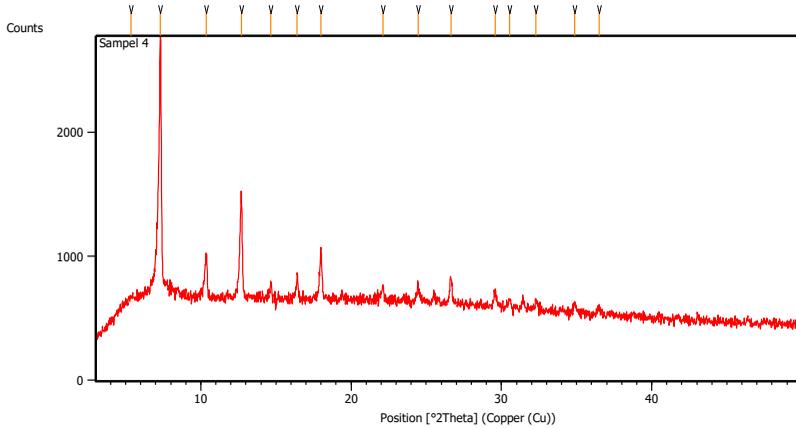


Gambar D.3 Difraktogram dan data XRD MC(5)/ZIF-67

Tabel D.3 Data Hasil Karakterisasi XRD MC(5)/ZIF-67

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.1961	186.07	0.6691	17.00756	6.27
7.3145	2967.13	0.1004	12.08604	100.00
10.3488	514.29	0.1004	8.54819	17.33
12.6843	1245.02	0.0836	6.97897	41.96
14.6292	158.26	0.2007	6.05524	5.33
16.4080	214.20	0.1004	5.40257	7.22
18.0134	481.15	0.1171	4.92455	16.22
19.4181	61.75	0.2007	4.57135	2.08
22.0716	136.32	0.1338	4.02741	4.59
24.4443	155.62	0.1004	3.64160	5.24
25.5383	65.23	0.2007	3.48803	2.20
26.6087	209.34	0.0836	3.35010	7.06
29.5770	112.84	0.1338	3.02030	3.80
30.5346	109.12	0.1338	2.92773	3.68
31.4430	61.75	0.2676	2.84519	2.08
32.3697	73.68	0.2007	2.76582	2.48
34.8936	54.09	0.2007	2.57133	1.82
41.7036	23.22	0.3346	2.16584	0.78

C.4 MC(10)/ZIF-67

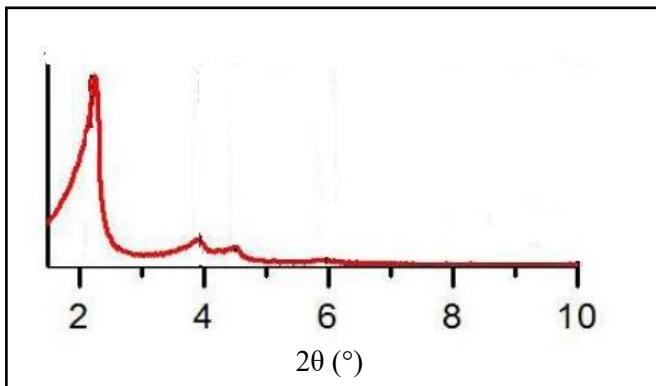


Gambar D.4 Difraktogram dan data XRD MC(10)/ZIF-67

Tabel D.4 Data Hasil Karakterisasi XRD MC(10)/ZIF-67

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.3361	145.84	0.5353	16.56170	6.74
7.3187	2164.64	0.1171	12.07900	100.00
10.3702	351.87	0.1004	8.53052	16.26
12.7016	854.25	0.1171	6.96950	39.46
14.6662	130.49	0.1004	6.04006	6.03
16.4168	193.46	0.0836	5.39969	8.94
17.9967	381.73	0.0836	4.92906	17.63
22.1235	125.95	0.1171	4.01808	5.82
24.4538	155.15	0.1004	3.64020	7.17
26.6418	225.22	0.1338	3.34601	10.40
29.5893	144.55	0.1338	3.01907	6.68
30.5451	83.24	0.2007	2.92675	3.85
32.3069	95.74	0.1338	2.77106	4.42
34.8799	79.54	0.2676	2.57231	3.67
36.4911	63.56	0.2007	2.46235	2.94

C.5 MCM-41



LAMPIRAN D PERHITUNGAN KRISTALINITAS

Nilai derajat kristalinitas dihitung dengan perbandingan persentase total 3 puncak karakteristik suatu material dengan persentase total 3 puncak karakteristik suatu material yang memiliki nilai terbesar dengan asumsi 100%. Adapun contoh perhitungan derajat kristalinitas dari material MC(10)/ZIF-67 adalah sebagai berikut:

Puncak karakteristik ZIF-67, yaitu :

$$\text{Puncak 1} = 3555,96$$

$$\text{Puncak 2} = 650,80$$

$$\text{Puncak 3} = 1470,00$$

$$\text{Total area dibawah kurva} = 5676,76$$

Puncak karakteristik MC(10)/ZIF-67, yaitu :

$$\text{Puncak 1} = 2164,64$$

$$\text{Puncak 2} = 351,87$$

$$\text{Puncak 3} = 854,25$$

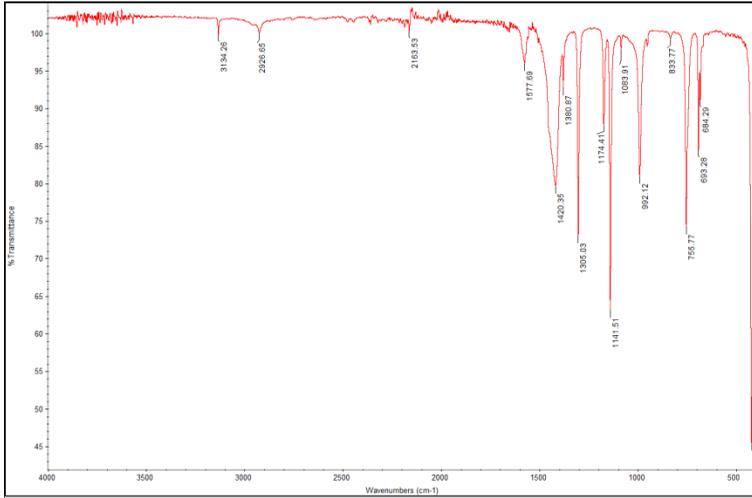
$$\text{Total area dibawah kurva} = 3370,76$$

Kristalinitas MC(10)/ZIF-67

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{Luas area di bawah kurva yang dicari}}{\text{Luas area di bawah kurva terbesar}} \times 100\% \\ &= \frac{3370,76}{5676,76} \times 100\% \\ &= 59,385\% \end{aligned}$$

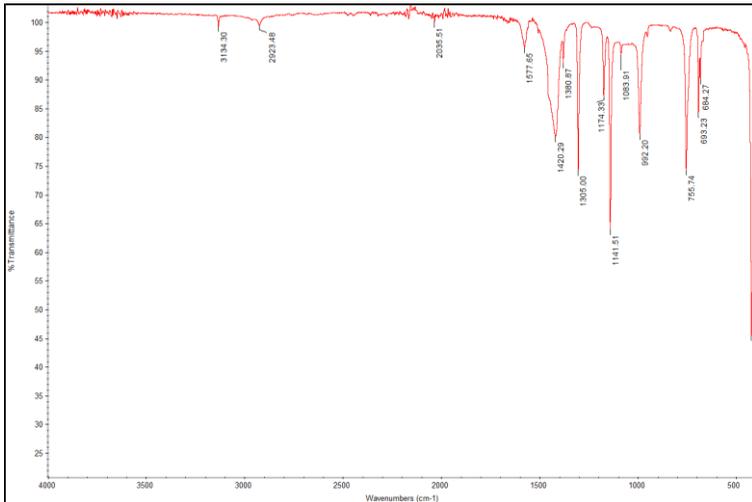
LAMPIRAN E HASIL FTIR

E.1 ZIF-67



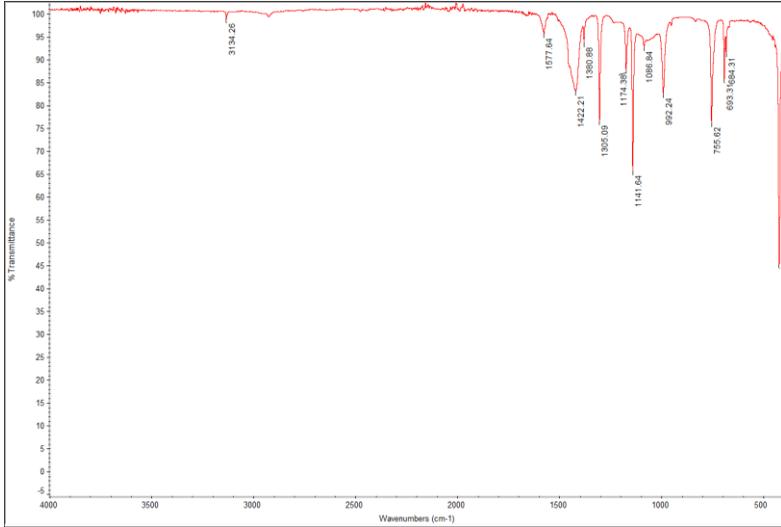
Gambar E.1 Spektrum FTIR ZIF-67

E.2 MC(2,5)/ZIF-67



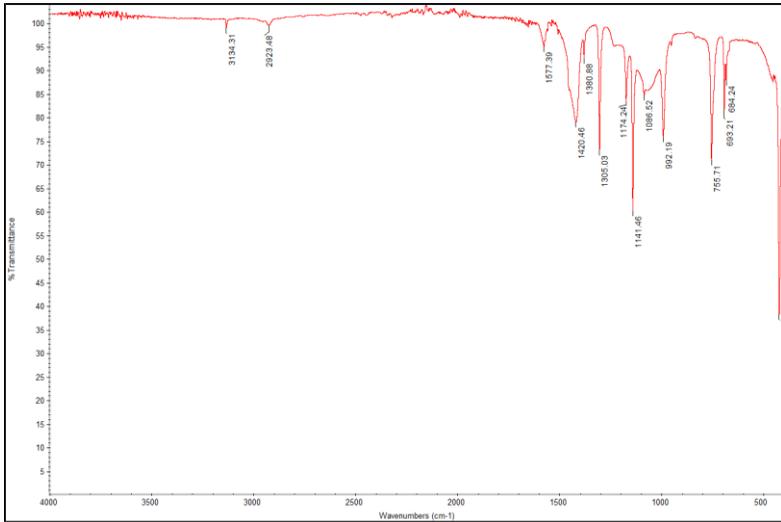
Gambar E.2 Spektrum FTIR MC(2,5)/ZIF-67

E.3 MC(5)/ZIF-67



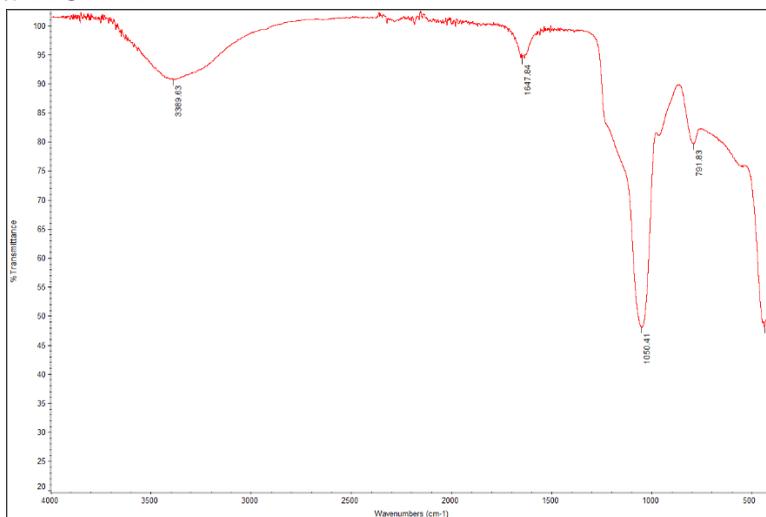
Gambar E.3 Spektrum FTIR MC(5)/ZIF-67

E.4 MC(10)/ZIF-67



Gambar E.4 Spektrum FTIR MC(10)/ZIF-67

E.5 MCM-41



Gambar E.5 Spektrum FTIR MCM-41

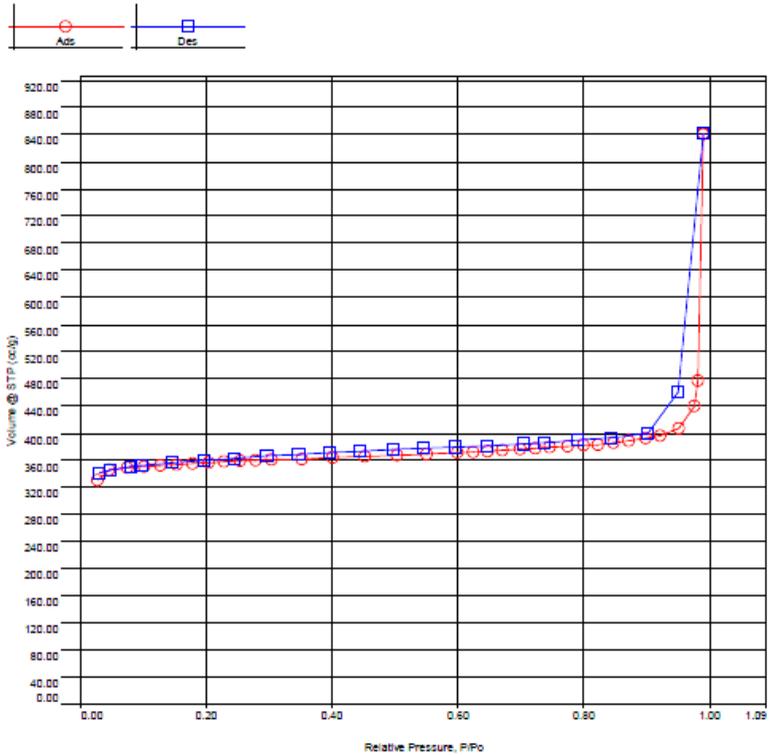
LAMPIRAN F

HASIL ADSORPSI-DESORPSI N₂

F.1 ZIF-67

Analysis Operator: novawin Sample ID: Pramita E Sample Desc: degase 150 Sample weight: 0.0126 g Outgas Time: 3.0 hrs Analysis gas: Nitrogen Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des) Analysis Time: 218.8 min Cell ID: 92	Data: 2017/11/22 File name: C:\QC\data\Physisorb\20172111 MCM 41 ZIF 67.qps Comment: Sample Volume: 0 cc Outgas Temp: 280.0 C Bath Temp: 77.3 K Equil time: 60/60 sec (ads/des) End of run: 2017/11/22 23:12:48	Report Operator: novawin Date: 11/22/2017 Equil timeout: 120/400 sec (ads/des) Instrument: Nova Station A
--	---	--

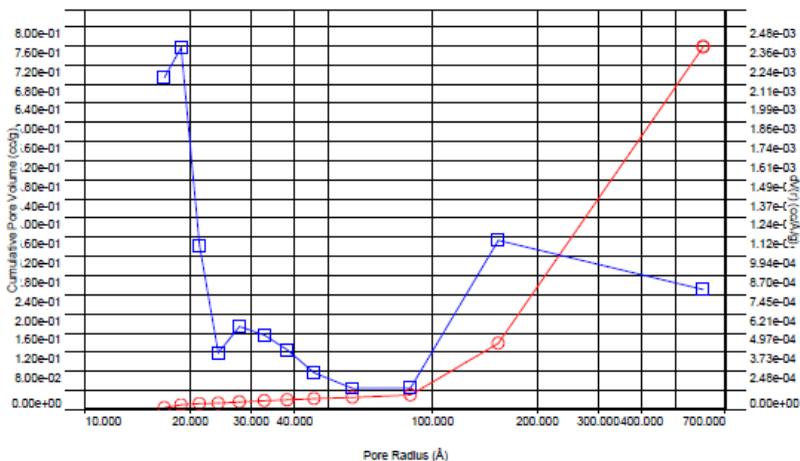
Isotherm * Linear



Gambar F.1 Adsorpsi-desorpsi N₂ ZIF-67

BJH method Desorption $dV(r)$

Data Reduction Parameters			
L-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature: 77.350K	
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension: 8.850 erg/cm ²	
	Contact Angle: 0.0 degrees		



BJH desorption summary	
Surface Area =	55.610 m ² /g
Pore Volume =	0.758 cc/g
Pore Radius $Dv(r)$ =	18.906 Å

Gambar F.2 Distribusi pori ZIF-67

Berikut ini adalah keseluruhan semua data hasil karakterisasi ZIF-67 dengan adsorpsi-desorpsi N₂

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	1.079e+03 m ² /g
Langmuir surface area.....	1.585e+03 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	5.068e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	5.561e+01 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	5.123e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	5.630e+01 m ² /g
t-method external surface area.....	1.842e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	8.950e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	1.580e+03 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1001.11 Å at P/Po = 0.990330.....	1.301e+00 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	7.669e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	7.577e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	7.400e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	7.349e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	4.704e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	5.614e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	5.471e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	5.483e-01 cc/g

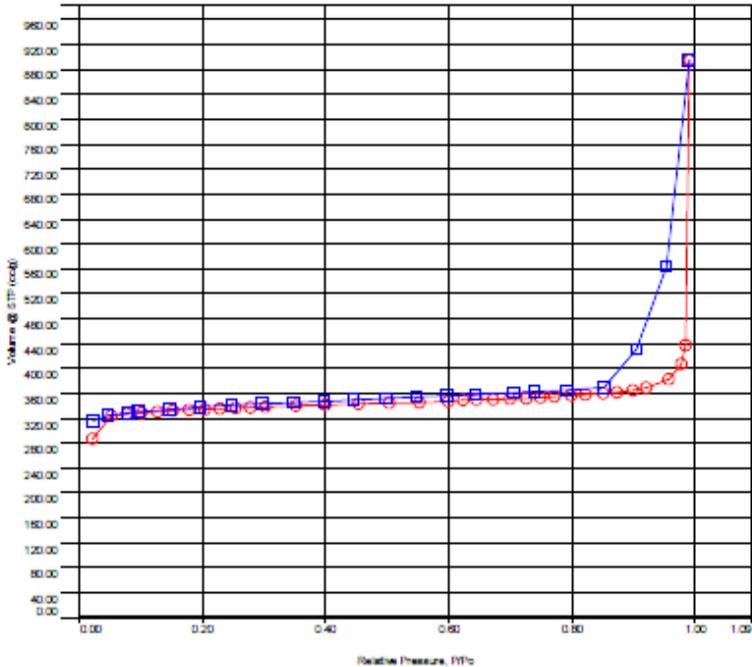
Pore Size Data

Average pore Radius.....	2.411e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.530e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.891e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.530e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.891e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	6.358e+00 Å
DA method pore Radius (Mode).....	8.300e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å

F.2 MC(5)/ZIF-67

Analysis		Date: 2017/11/22		Report	
Operator: noviein		Filename:	C:\QC\data\Physisorb\22112017\MCM 41.ZIF 67.gps	Operator: noviein	Date: 11/22/2017
Sample ID: Prambila E		Comment:			
Sample Desc: degase 150		Sample Volume:	0 cc		
Sample weight: 0.0152 g		Outgas Temp:	280.0 C		
Outgas Time: 3.0 hrs		Bath Temp:	77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen		Equal time:	6060 sec (ads/des)	Equil Timeout:	120/200 sec (ads/des)
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)		End of run:	2017/11/22 16:27:40	Instrument:	Nova Station A
Analysis Time: 256.3 min					
Cell ID: 92					

Isotherm * Linear

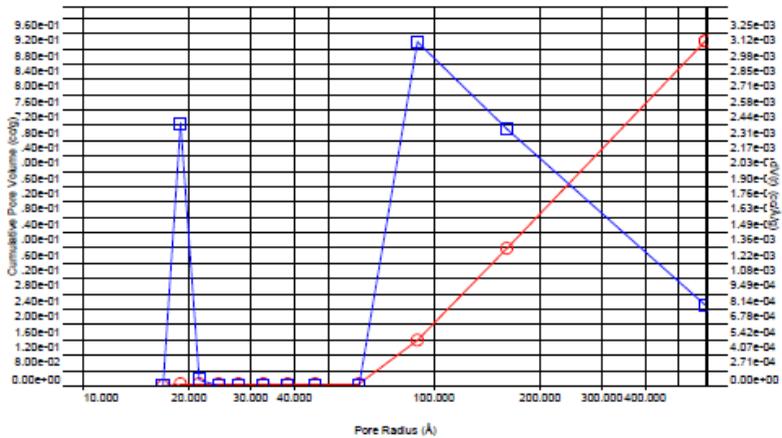
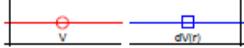


Continuum Sorption - Data Acquisition and Analysis by Nova Instruments - QM1-ZIF-67 - Continuum Sorption under 0.01 Report id: (963842624-20171122 161108366) Page 1 of 1

Gambar F.3 Adsorpsi-desorpsi N₂ MC(5)/ZIF-67

BJH method Desorption $dV(r)$

Data Reduction Parameters			
Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature: 77.350 K	
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension: 8.850 mN/m	
	Contact Angle: 0.0 degrees		



BJH desorption summary	
Surface Area =	79.032 m ² /g
Pore Volume =	0.900 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	89.941 Å

Gambar F.4 Distribusi pori MC(5)/ZIF-67

Berikut ini adalah keseluruhan semua data hasil karakterisasi MC(5)/ZIF-67 dengan adsorpsi-desorpsi N₂

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	1.011e+03 m ² /g
Langmuir surface area.....	1.493e+03 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	4.299e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	7.903e+01 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	4.332e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	8.115e+01 m ² /g
t-method external surface area.....	2.794e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	7.318e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	1.521e+03 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 973.02 Å at P/Po = 0.990047.....	1.385e+00 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	8.803e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	9.003e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	8.488e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	8.767e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	3.955e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	5.406e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	5.135e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	5.148e-01 cc/g

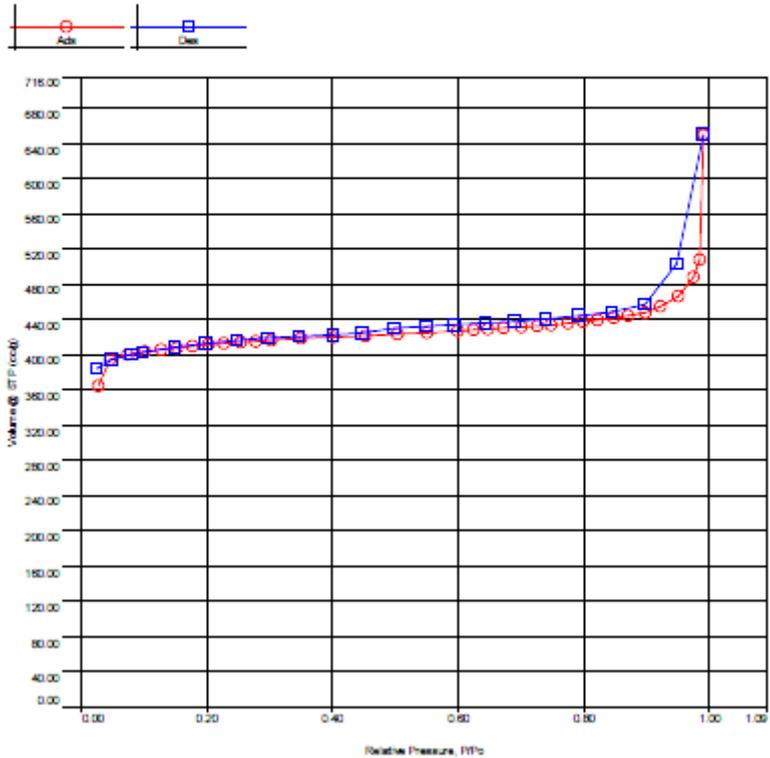
Pore Size Data

Average pore Radius	2.739e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	7.831e+02 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	8.994e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	7.831e+02 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	8.994e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	8.656e+00 Å
DA method pore Radius (Mode).....	8.700e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å

F.3 MC(10)/ZIF-67

Analysis	Date: 2017/11/27	Report	Date: 12/1/2017
Operator: novselin	Filename:	Operator: novselin	C:\QC\data\Physisorb\127112017 3 MCM 41 ZIF 67.gps
Sample ID: Prambis E	Comment:		
Sample Desc: degase 150	Sample Volume: 0 cc		
Sample weight: 0.0147 g	Outgas Temp: 280.0 C		
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 6000 sec (ads/des)	Equil timeout: 120/200 sec (ads/des)	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	End of run: 2017/11/27 16:10:27	Instrument: Nova Station A	
Analysis Time: 100.4 min			
Cell ID: 02			

Isotherm * Linear

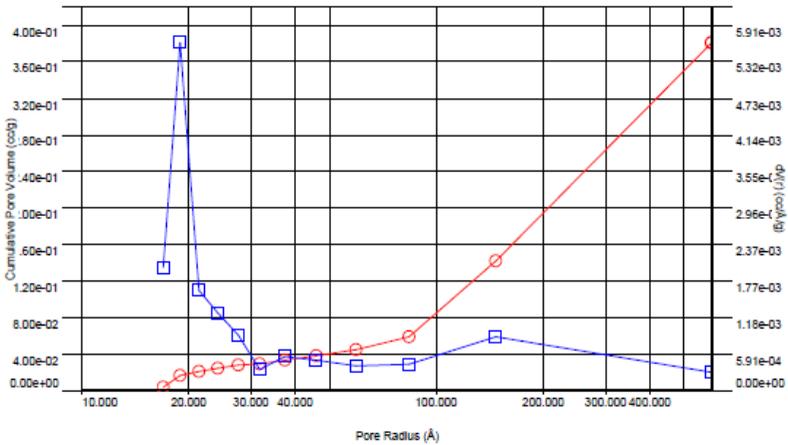
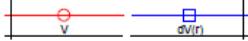


Continuum Shell, Site Analysis and Details for MCM, Isotherm: DSM_200, Continuum Isotherm number: 0.00 Report id(401823421:20171201:143452798) Page 1 of 1

Gambar F.5 Adsorpsi-desorpsi N₂ MC(10)/ZIF-67

BJH method Desorption $dV(r)$

Data Reduction Parameters			
t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature	77.350K
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section:	16.200 Å ²
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension:	8.850 erg/cm ²
	Contact Angle: 0.0 degrees	Liquid Density:	0.808 g/cc



<u>BJH desorption summary</u>	
Surface Area =	57.112 m ² /g
Pore Volume =	0.381 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	18.988 Å

Gambar F.6 Distribusi pori MC(10)/ZIF-67

Berikut ini adalah keseluruhan semua data hasil karakterisasi MC(10)/ZIF-67 dengan adsorpsi-desorpsi N₂

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	1.251e+03 m ² /g
Langmuir surface area.....	1.838e+03 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	4.027e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	5.711e+01 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	4.073e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	5.815e+01 m ² /g
t-method external surface area.....	3.044e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	9.462e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	1.852e+03 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1000.09 Å at P/Po = 0.990320.....	1.006e+00 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.773e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.809e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	3.645e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.707e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	5.027e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	6.583e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	6.309e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	6.328e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	1.608e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.691e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.899e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	2.691e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.899e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	8.075e+00 Å
DA method pore Radius (Mode).....	8.700e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å

F.4 MCM-41

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and
for NOVA Instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1



Outlining your performance

*** This report was generated by an unaudited system ***

Analysis

Operator:Subairi-Lemigas
Sample ID: MEM-11 100
Sample Desc: powder
Sample weight:0.0 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis Time:266.8 min
Bath Temp: 273.0 K

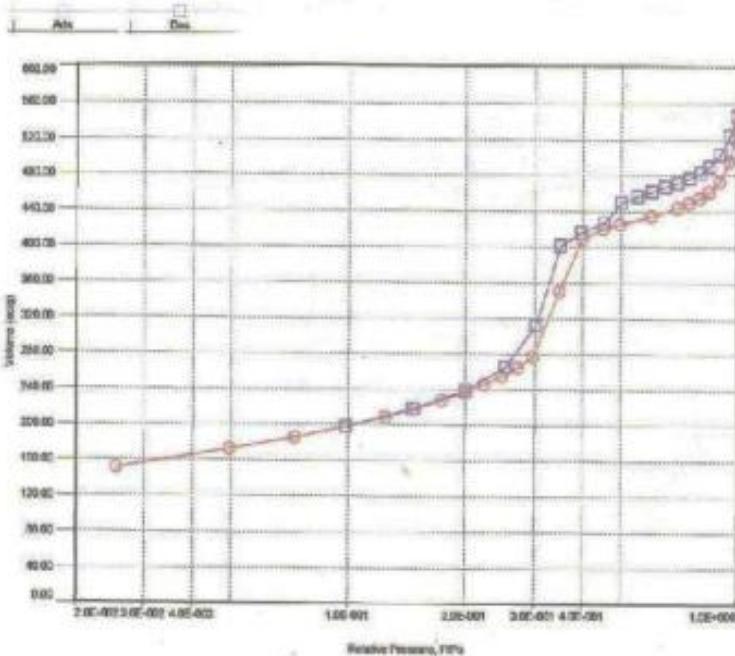
Report

Date:2009/07/17 Operator:Subairi-Lemigas Date:1/6/2003
c:\QCdata\Physicarb\Std-21-1100-6 hr.qps
Comment: 9 min Long Standard sample cell with filler rod.
Sample Volume:0.0 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas: Nitrogen
End of run: 2009/07/17 14:33:48 Instrument: Nova Station A
Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)/Equil time: 90/90 sec (ads/des)

Isotherm Log Scale

Data Reduction Parameters

Thermal Transpiration: on Eff. mol. diameter (D): 3.5400 Eff. cell stem diam. (d): 7.0000



Report id:(270203450.20030108 011424604)Page 1 of 1

LAMPIRAN G ADSORPSI *METHYL ORANGE*

G.1 Perhitungan Konsentrasi Adsorpsi *Methyl Orange* pada Proses Adsorpsi

Perhitungan konsentrasi dilakukan dengan memasukkan nilai absorbansi kedalam persamaan linear $y = 0,0723x - 0,0034$ berdasarkan hasil kurva standar. Pada proses adsorpsi *methyl orange* (MO) pada variasi waktu dengan adsorben ZIF-67 diperoleh data absorbansi sebesar 0,611 untuk waktu kontak 5 menit. Nilai absorbansi ini selanjutnya dimasukkan ke dalam persamaan sebagai berikut:

$$y = 0,0723x - 0,0034$$

$$0,611 = 0,0723x - 0,0034$$

$$x = 8,497925 \text{ mg/L (konsentrasi larutan yg diencerkan)}$$

Nilai x yang diperoleh merupakan konsentrasi terukur dari pengenceran yang dilakukan sehingga untuk mendapatkan konsentrasi larutan hasil adsorpsi, dilakukan perhitungan sebagai berikut:

$$C_t = x \cdot FP = 8,497925 \text{ mg/L} \cdot 5 = 42,48963 \text{ mg/L}$$

Perhitungan tersebut dilakukan pada setiap perhitungan dalam mengetahui konsentrasi larutan hasil adsorpsi. C_t dapat diartikan sebagai konsentrasi larutan hasil adsorpsi pada waktu kontak tertentu. Konsentrasi larutan hasil adsorpsi pada konsentrasi tertentu akan dinotasikan sebagai C_e .

G.2 Perhitungan Kapasitas Adsorpsi dan % Adsorpsi Larutan *Methyl Orange*

Perhitungan kapasitas adsorpsi dan % adsorpsi dilakukan dengan rumus di bawah ini:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times \text{Volume larutan MO}}{\text{Massa adsorben}}$$

$$\% \text{ Adsorpsi} = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\%$$

Pada perhitungan kapasitas adsorpsi digunakan volume larutan MO 0,02 mL dan massa adsorben 0,01 g. Konsentrasi awal yang digunakan pada perhitungan hasil adsorpsi pengaruh waktu kontak adalah 96,36929 mg/L dan pada hasil adsorpsi pengaruh konsentrasi digunakan nilai C_0 seperti yang ditunjukkan pada Tabel G.1. Perhitungan konsentrasi pada waktu dan konsentrasi tertentu (C_t dan C_e), kapasitas adsorpsi (Q_t dan Q_e), dan % adsorpsi untuk seluruh proses adsorpsi dapat dilihat pada Tabel G.2-G.7.

Tabel G.1 Data konsentrasi awal larutan *methyl orange*

Abs	x (mg/L)	FP	C_0 (mg/L)
0,364	5,081604	10	50,81604
0,554	7,709544	12,5	96,36929
0,412	5,745505	25	143,6376
0,543	7,5574	25	188,935
0,672	9,341632	25	233,5408
0,409	5,704011	50	285,2006
0,478	6,658368	50	332,9184
0,536	7,460581	50	373,029

Tabel G.2 Data konsentrasi hasil adsorpsi pengaruh waktu dengan adsorben ZIF-67

t (menit)	Abs	x (mg/L)	FP	C_t (mg/L)	Q_t (mg/g)	% adsorpsi
5	0,486	6,769	12,5	84,6127	23,513	12,1995
10	0,475	6,617	12,5	82,7109	27,317	14,1729
15	0,47	6,548	12,5	81,8465	29,046	15,0700
20	0,46	6,409	12,5	80,1176	32,503	16,8640
25	0,454	6,326	12,5	79,0802	34,578	17,9404
30	0,455	6,340	12,5	79,2531	34,232	17,7610
40	0,454	6,326	12,5	79,0802	34,578	17,9404

Tabel G.3 Data konsentrasi hasil adsorpsi pengaruh waktu dengan adsorben MC(5)/ZIF-67

t (menit)	Abs	x (mg/L)	FP	Ct (mg/L)	Qt (mg/g)	% adsorpsi
5	0,48	6,686	12,5	83,5754	25,5878	13,2759
10	0,472	6,575	12,5	82,1923	28,3541	14,7112
15	0,464	6,465	12,5	80,8091	31,1203	16,1464
20	0,455	6,340	12,5	79,2531	34,2324	17,7610
25	0,449	6,257	12,5	78,2158	36,3071	18,8375
30	0,45	6,271	12,5	78,3887	35,9613	18,6581
40	0,45	6,271	12,5	78,3887	35,9613	18,6581

Tabel G.4 Data konsentrasi hasil adsorpsi pengaruh waktu dengan adsorben MC(10)/ZIF-67

t (menit)	Abs	x (mg/L)	FP	Ct (mg/L)	Qt (mg/g)	% adsorpsi
5	0,499	6,949	12,5	86,8603	19,0180	9,8672
10	0,493	6,866	12,5	85,8230	21,0927	10,9437
15	0,489	6,811	12,5	85,1314	22,4758	11,6613
20	0,482	6,714	12,5	83,9212	24,8963	12,9171
25	0,473	6,589	12,5	82,3651	28,0083	14,5318
30	0,474	6,603	12,5	82,5380	27,6625	14,3524
40	0,473	6,589	12,5	82,3651	28,0083	14,5318

Tabel G.5 Data konsentrasi hasil adsorpsi pengaruh konsentrasi dengan adsorben ZIF-67

C_o (mg/L)	Abs	x (mg/L)	FP	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	% adsorpsi
50,816	0,611	8,4979	5	42,490	16,653	16,385
96,369	0,454	6,3264	12,5	79,080	34,578	17,940
143,638	0,349	4,8741	25	121,853	43,568	15,166
188,935	0,430	5,9945	25	149,862	78,147	20,681
233,541	0,499	6,9488	25	173,721	119,640	25,614
285,201	0,583	8,1107	25	202,766	164,869	28,904
332,918	0,357	4,9848	50	249,239	167,358	25,135

Tabel G.6 Data konsentrasi hasil adsorpsi pengaruh konsentrasi dengan adsorben MC(5)/ZIF-67

C_o (mg/L)	Abs	x (mg/L)	FP	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	% adsorpsi
50,816	0,604	8,4011	5	42,006	17,621	17,338
96,369	0,449	6,2573	12,5	78,216	36,307	18,837
143,638	0,339	4,7358	25	118,396	50,484	17,573
188,935	0,426	5,9391	25	148,479	80,913	21,413
233,541	0,493	6,8658	25	171,646	123,790	26,503
285,201	0,579	8,0553	25	201,383	167,635	29,389
332,918	0,354	4,9433	50	247,165	171,508	25,758

Tabel G.7 Data konsentrasi hasil adsorpsi pengaruh konsentrasi dengan adsorben MC(10)/ZIF-67

C_o (mg/L)	Abs	x (mg/L)	FP	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	% adsorpsi
50,816	0,622	8,6501	5	43,25	15,131	14,888
96,369	0,473	6,5892	12,5	82,37	28,008	14,532
143,638	0,354	4,9433	25	123,58	40,111	13,962
188,935	0,441	6,1466	25	153,67	70,539	18,668
233,541	0,517	7,1978	25	179,94	107,192	22,949
285,201	0,596	8,2905	25	207,26	155,878	27,328
332,918	0,367	5,1231	50	256,15	153,527	23,058

LAMPIRAN H KINETIKA ADSORPSI

Perhitungan orde satu semu menggunakan data hasil adsorpsi pada variasi waktu kontak yang terdapat pada Lampiran G. Pada data tersebut didapatkan waktu kontak saat kesetimbangan (Q_e) yaitu 25 menit pada masing-masing adsorben. Untuk perhitungan orde satu semu, dilakukan perhitungan nilai $(Q_e - Q_t)$ dan $\ln(Q_e - Q_t)$ sehingga didapatkan data perhitungan orde satu semu pada Tabel H.1-H.3. Kemudian diplot waktu kontak sebagai sumbu x dan $\ln(Q_e - Q_t)$ sebagai sumbu y menjadi sebuah grafik pada Gambar H.1-H.3. Dari grafik tersebut didapatkan persamaan linier yang selanjutnya dimasukkan ke persamaan berikut sehingga diperoleh nilai $Q_{e(cal)}$ dan K_1 seperti yang ditunjukkan pada Tabel H.4.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

Perhitungan orde dua semu menggunakan nilai Q_t dari data hasil adsorpsi pada variasi waktu kontak yang terdapat pada Lampiran H dan dilakukan perhitungan nilai t/Q_t dari setiap waktu kontak sehingga diperoleh data yang ditunjukkan pada Tabel H.1-H.3. Kemudian diplot waktu kontak sebagai sumbu x dan t/Q_t sebagai sumbu y menjadi sebuah grafik pada Gambar H.4-H.5. Dari grafik tersebut didapatkan persamaan linier yang selanjutnya dimasukkan ke persamaan berikut sehingga diperoleh nilai $Q_{e(cal)}$ dan K_2 seperti yang ditunjukkan pada Tabel H.4.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k^2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Tabel H.1 Data perhitungan kinetika dengan adsorben ZIF-67

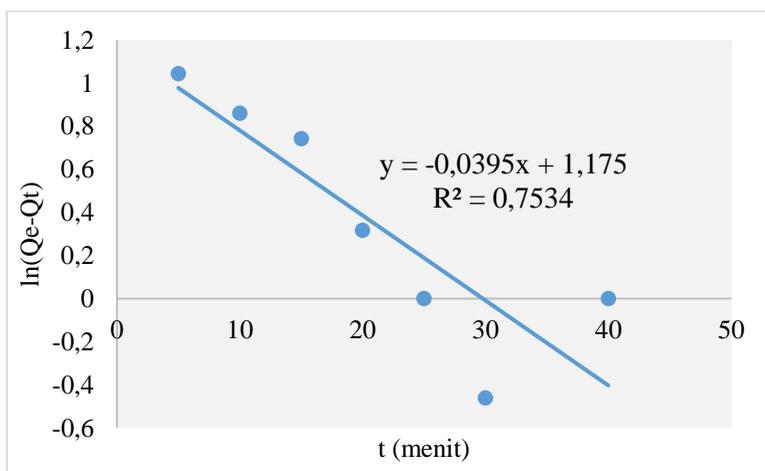
t (menit)	Q _t (mg/g)	Q _e (mg/g)	Orde satu semu		Orde dua semu
			Q _e -Q _t (mg/g)	ln (Q _e -Q _t)	t/Q _t
5	23,513	34,578	11,065	1,044	0,2126
10	27,317	34,578	7,261	0,861	0,3661
15	29,046	34,578	5,533	0,743	0,5164
20	32,503	34,578	2,075	0,317	0,6153
25	34,578	34,578	0,000	#NUM!	0,7230
30	34,232	34,578	0,346	-0,461	0,8764
40	34,578	34,578	0,000	#NUM!	1,1568

Tabel H.2 Data perhitungan kinetika dengan adsorben MC(5)/ZIF-67

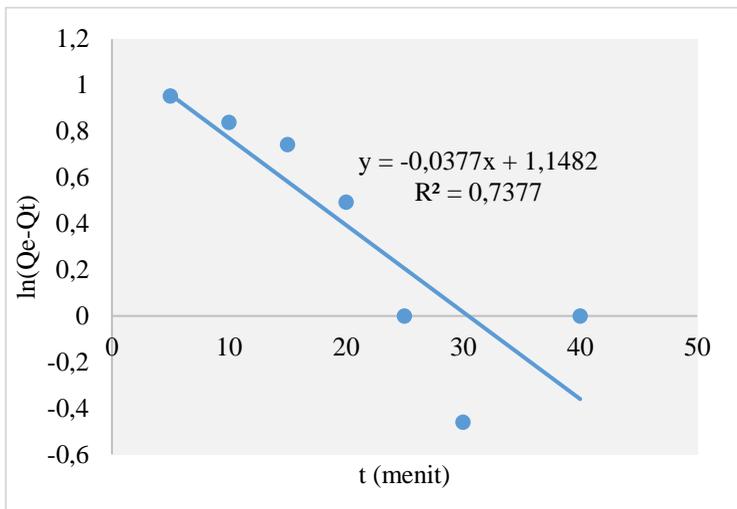
t (menit)	Q _t (mg/g)	Q _e (mg/g)	Orde satu semu		Orde dua semu
			Q _e -Q _t (mg/g)	ln (Q _e -Q _t)	t/Q _t
5	25,588	36,307	10,719	1,030	0,1954
10	28,354	36,307	7,953	0,901	0,3527
15	31,120	36,307	5,187	0,715	0,4820
20	34,232	36,307	2,075	0,317	0,5842
25	36,307	36,307	0,000	#NUM!	0,6886
30	35,961	36,307	0,346	-0,461	0,8342
40	36,307	36,307	0,000	#NUM!	1,1017

Tabel H.3 Data perhitungan kinetika dengan adsorben MC(5)/ZIF-67

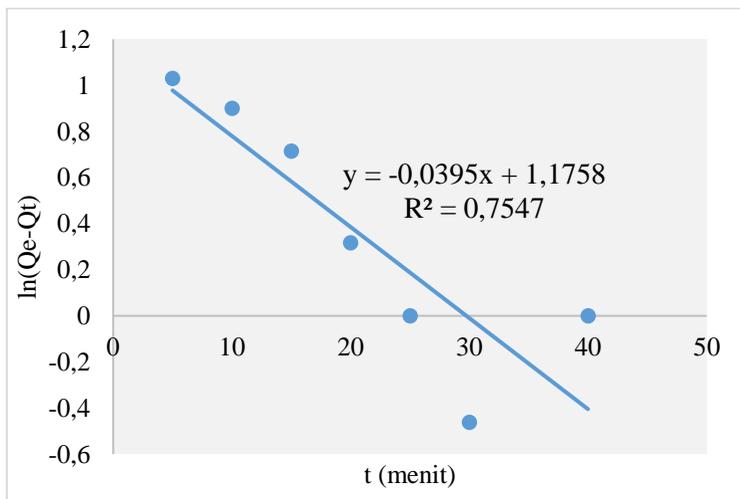
t (menit)	Q _t (mg/g)	Q _e (mg/g)	Orde satu semu		Orde dua semu
			Q _e -Q _t (mg/g)	ln (Q _e -Q _t)	t/Q _t
5	19,018	28,008	8,990	0,954	0,26291
10	21,093	28,008	6,916	0,840	0,47410
15	22,476	28,008	5,533	0,743	0,66738
20	24,896	28,008	3,112	0,493	0,80333
25	28,008	28,008	0,000	#NUM!	0,89259
30	27,663	28,008	0,346	-0,461	1,08450
40	28,008	28,008	0,000	#NUM!	1,42815



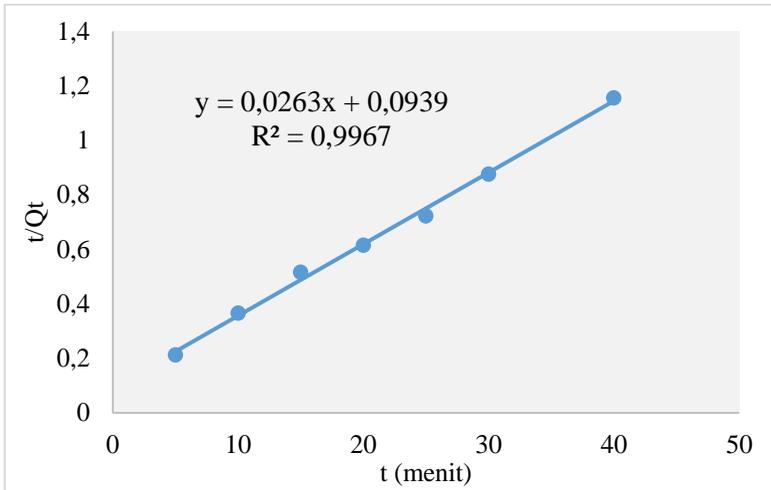
Gambar H.1 Plot kinetika orde satu semu ZIF-67



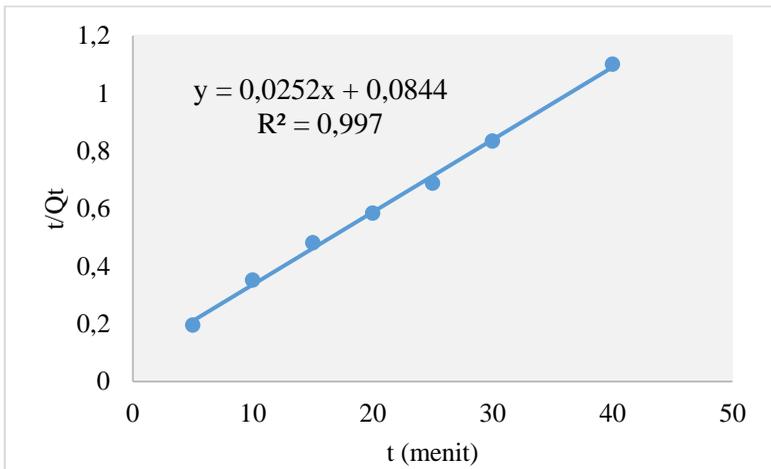
Gambar H.2 Plot kinetika orde satu semu MC(5)/ZIF-67



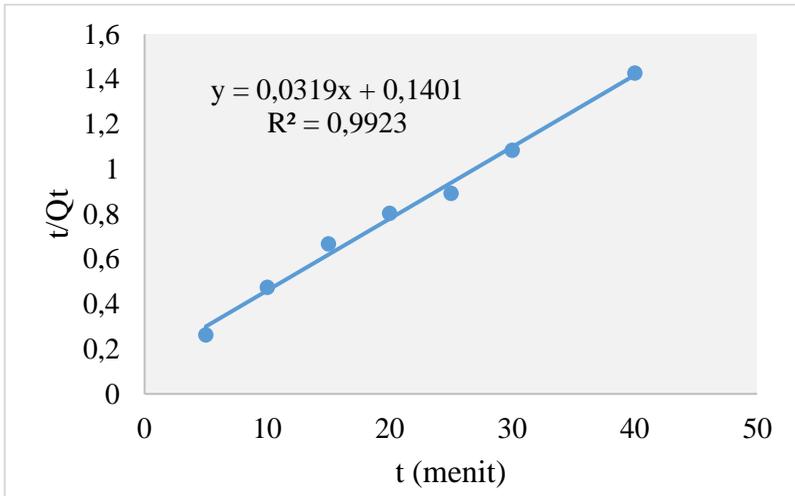
Gambar H.3 Plot kinetika orde satu semu MC(10)/ZIF-67



Gambar H.4 Plot kinetika orde dua semu ZIF-67



Gambar H.5 Plot kinetika orde dua semu MC(5)/ZIF-67



Gambar H.6 Plot kinetika orde dua semu MC(10)/ZIF-67

Tabel H.4 Data hasil plot kinetika adsorpsi

`Adsorben		ZIF-67	MC(5)/ZIF-67)	MC(10)/ZIF-67
$Qe_{(exp)}$		34,57815	36,30705	28,0083
Orde satu semu	$Qe_{(cal)}$	3,238143	3,240734	3,152513
	K_1	0,0395	0,0395	0,0377
	R^2	0,7534	0,7545	0,7377
Orde dua semu	$Qe_{(cal)}$	38,02281	39,68253	31,34796
	K_2	0,007366	0,00752	0,007263
	R^2	0,9967	0,997	0,9923

LAMPIRAN I ISOTERMAL ADSORPSI

Pada perhitungan isotermal adsorpsi digunakan persamaan isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich menggunakan nilai C_e dan Q_e dari data hasil adsorpsi pada Lampiran G. Persamaan isotermal Freundlich dapat dilihat dibawah ini:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Dimana K_f dan $1/n$ menunjukkan konstanta Freundlich yang menunjukkan kapasitas adsorpsi dan intensitas adsorpsi. Plot linear isotermal adsorpsi Freundlich didapatkan dengan plot $\ln Q_e$ sebagai sumbu y dan $\ln C_e$ sebagai sumbu x. Sedangkan pada isotermal Langmuir digunakan persamaan di bawah ini

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L C_e}$$

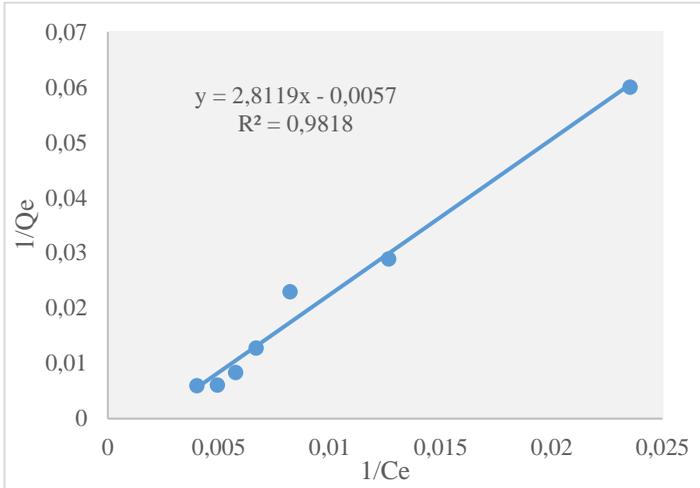
Dimana C_e (mg/L) adalah konsentrasi adsorbat saat kesetimbangan, Q_e (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi saat kesetimbangan, Q_{max} adalah kapasitas adsorpsi optimum maksimal dari adsorbat (mg/g), dan K_L (mg/L) merupakan konstanta Langmuir. Plot isotermal langmuir didapatkan dengan cara plot grafik C_e sebagai sumbu x dan C_e/Q_e sebagai sumbu y. Sehingga Q_{max} didapatkan dari $1/\text{slope}$ dan K_L didapatkan dari $1/(Q_{max} \text{Intersep})$. Nilai R_L didapatkan dari persamaan di bawah ini:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_m K_L}$$

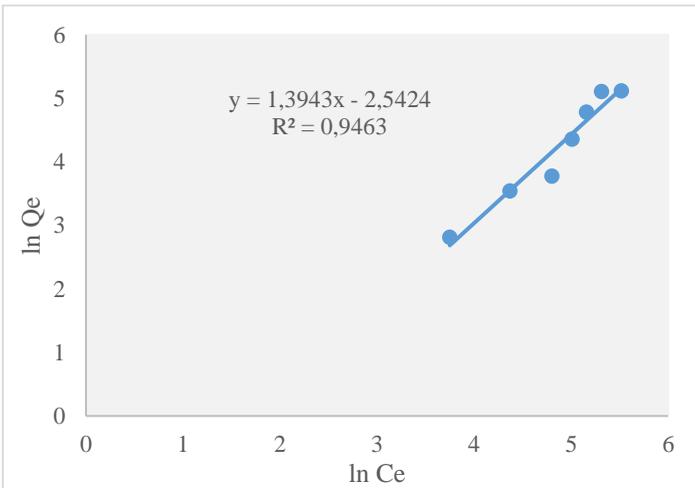
Tabel I.1 – I.3 menunjukkan data hasil perhitungan isotermal adsorpsi Langmuir maupun Freundlich dari masing-masing adsorben yang digunakan. Dan Gambar I.1-I.6 menunjukkan grafik hasil plot isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich.

Tabel I.1 Data hasil perhitungan isotermaal adsorpsi pada adsorben ZIF-67

Langmuir					
$1/C_e$	$1/Q_e$	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
0,0235352	0,0600498	175,439	0,002027	0,63366	0,9818
0,0126454	0,02892				
0,0082066	0,0229524				
0,0066728	0,0127965				
0,0057564	0,0083584				
0,0049318	0,0060654				
0,0040122	0,0059752				
Freundlinch					
$\ln C_e$	$\ln Q_e$	K_F (mg/g)	n	R^2	
3,74926	2,81258	12,70506	0,717206	0,9463	
4,370463	3,543222				
4,802819	3,774334				
5,009713	4,358587				
5,157448	4,78449				
5,312054	5,105149				
5,518413	5,120137				



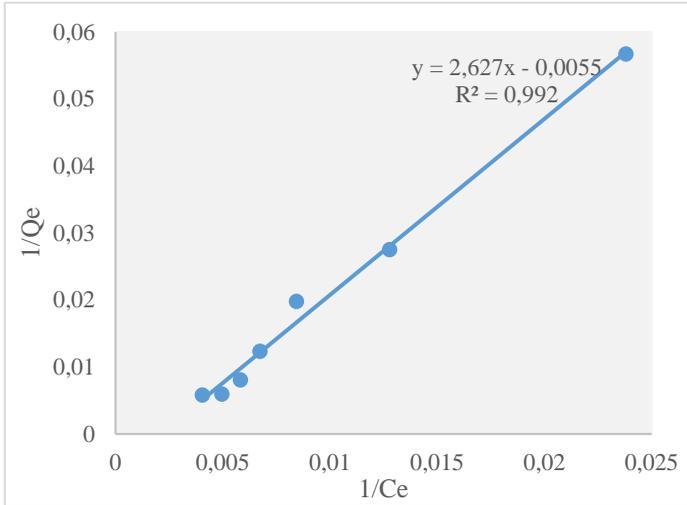
Gambar I.1 Plot isothermal adsorpsi Langmuir pada adsorben ZIF-67



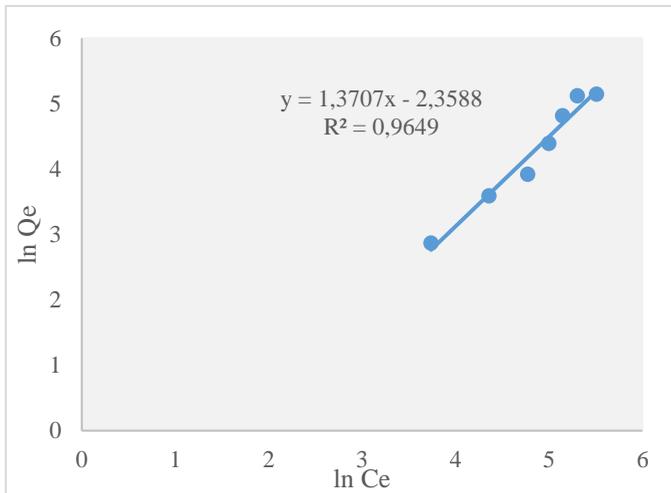
Gambar I.2 Plot isothermal adsorpsi Freundlich pada adsorben ZIF-67

Tabel I.2 Data hasil perhitungan isotermal adsorpsi pada adsorben
MC(5)/ZIF-67

Langmuir					
$1/C_e$	$1/Q_e$	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
0,023806	0,05675	181,8182	0,002094	0,626132	0,992
0,01298	0,027543				
0,008446	0,019808				
0,006735	0,012359				
0,005826	0,008078				
0,004966	0,005965				
0,004046	0,005831				
Freundlinch					
$\ln C_e$	$\ln Q_e$	K_F (mg/g)	n	R^2	
3,737801	2,869093	10,57825	0,729554	0,9649	
4,359471	3,592012				
4,774031	3,921658				
5,000441	4,393373				
5,145434	4,818585				
5,305209	5,121788				
5,510054	5,144628				



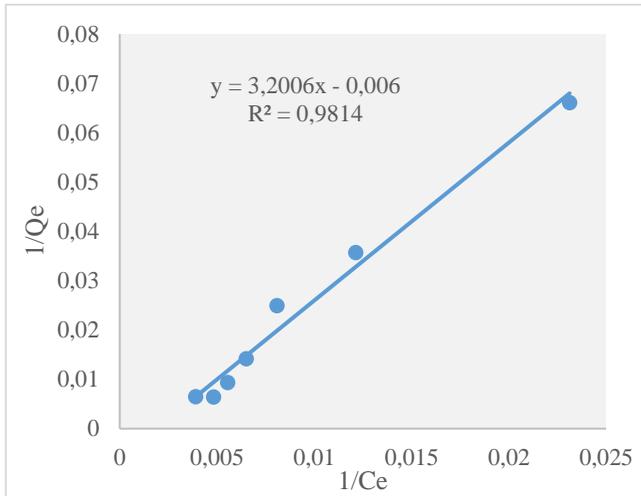
Gambar I.3 Plot isothermal adsorpsi Langmuir pada adsorben MC(5)/ZIF-67



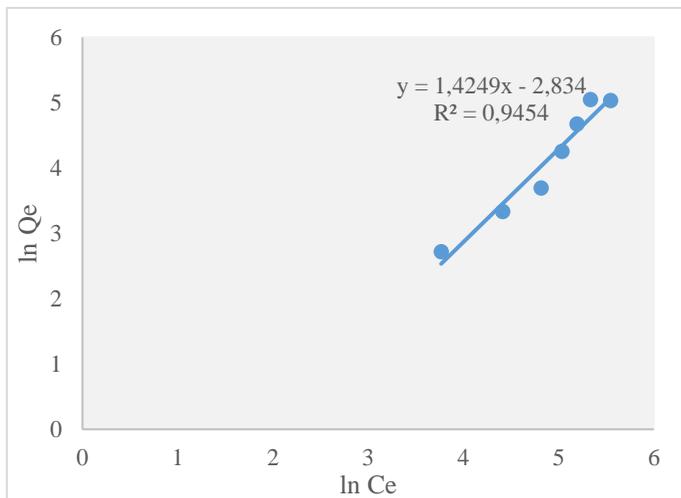
Gambar I.4 Plot isothermal adsorpsi Freundlich pada adsorben MC(5)/ZIF-67

Tabel I.3 Data hasil perhitungan isotermal adsorpsi pada adsorben MC(10)/ZIF-67

Langmuir					
$1/C_e$	$1/Q_e$	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
0,023121	0,066088	166,666 7	0,00187 5	0,65161 4	0,981 4
0,012317	0,035704				
0,008249	0,024931				
0,006609	0,014176				
0,005631	0,009329				
0,004825	0,006415				
0,003904	0,006514				
Freundlinch					
$\ln C_e$	$\ln Q_e$	K_F (mg/g)	n	R^2	
3,7670052	2,716771854	17,01338	0,701804	0,9565	
4,4111624	3,33250085				
4,8169073	3,691641887				
5,0347768	4,25617169				
5,192649442	4,674623993				
5,333980851	5,049075478				
5,545782379	5,033876258				



Gambar I.5 Plot isothermal adsorpsi Langmuir pada adsorben MC(10)/ZIF-67



Gambar I.6 Plot isothermal adsorpsi Freundlich pada adsorben MC(10)/ZIF-67

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Jakarta, 11 Januari 1996 dan merupakan anak bungsu dari lima bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK An-Nur Pekanbaru, SD Negeri Peninggilan 3 Tangerang, SMP Negeri 19 Jakarta, SMA Negeri 70 Jakarta. Penulis diterima di Departemen Kimia FIA Intitut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) pada tahun 2014 dan terdaftar dengan NRP 01211440000107. Selama kuliah, penulis aktif di Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai Wakil Ketua Eksternal (2016-2017). Selain mengikuti kegiatan organisasi, penulis juga aktif mengikuti kepanitian acara berskala nasional yang diselenggarakan di ITS seperti Chemistry Week, ITS Expo, PETROLIDA, dan PETROFEST. Penulis juga aktif mengikuti beberapa pelatihan pengembangan diri dan keprofesian seperti LKMM Pra TD FIA ITS (2014), LKMM TD HIMKA ITS (2015), *Public Relation Training* FIA ITS, dan pelatihan ISO 9001:2015. Di Departemen Kimia ITS, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 di bawah bimbingan Dra. Ratna Ediati MS. Ph.D. dan Drs. Muhammad Nadjib M., M.S. Segala kritik dan saran bagi Penulis dapat dihubungi melalui pramitaelfianuari@gmail.com.