



---

**SKRIPSI**

**ADSORPSI KROMIUM DALAM AIR OLEH HKUST-1  
HASIL SINTESIS METODE SOLVOTERMAL DENGAN  
PELARUT BARU DAN BEKAS**

**MITA ARIS SETIYANI  
NRP. 0121441000029**

**Dosen Pembimbing  
Dra. Ratna Ediati, MS, Ph.D.  
Drs. Eko Santoso, M.Si.**

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



## **SCRIPT**

### **ADSORPTION CHROMIUM IN WATER BY HKUST-1 RESULTS SYNTHESIS SOLVOTHERMAL METHOD WITH FRESH AND USED SOLVENTS**

**MITA ARIS SETIYANI  
NRP. 0121144000029**

**Advisor Lecturer  
Dra. Ratna Edianti, MS, Ph.D.  
Drs. Eko Santoso, M.Si.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF SCIENCES  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**

**ADSORPSI KROMIUM DALAM AIR OLEH HKUST-1  
HASIL SINTESIS METODE SOLVOTERMAL DENGAN  
PELARUT BARU DAN BEKAS**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan program S-1  
Departemen Kimia  
Fakultas Ilmu Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

**Disusun oleh :**

**MITA ARIS SETIYANI**  
**NRP.0121144000029**

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

**LEMBAR PENGESAHAN**

**ADSORPSI KROMIUM DALAM AIR OLEH HKUST-1  
HASIL SINTESIS METODE SOLVOTERMAL DENGAN  
PELARUT BARU DAN BEKAS**

**SKRIPSI**

Oleh :

**MITA ARIS SETIYANI**  
**NRP.0121144000029**

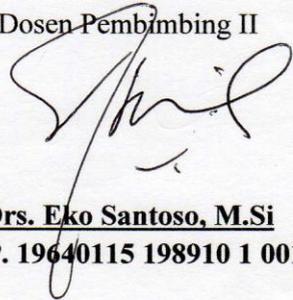
Surabaya, 25 Mei 2018  
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



**Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D**  
**NIP. 19600622 198603 2 002**

Dosen Pembimbing II



**Drs. Eko Santoso, M.Si**  
**NIP. 19640115 198910 1 001**

Mengetahui,  
Kepala Departemen Kimia



**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.**  
**NIP. 19710616 199703 1 002**

# **ADSORPSI KROMIUM DALAM AIR OLEH HKUST-1 HASIL SINTESIS METODE SOLVOTERMAL DENGAN PELARUT BARU DAN BEKAS**

**Nama** : Mita Aris Setiyani  
**NRP** : 0121144000029  
**Departemen** : Kimia FIA-ITS  
**Pembimbing** : 1. Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D  
2. Drs. Eko Santoso, M.Si

## **ABSTRAK**

Material tembaga-benzotrikarboksilat (Cu-BTC) telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam dalam campuran pelarut air, etanol dan DMF dengan perbandingan 1:1:1 serta penambahan CTABr, dinotasikan sebagai HKUST-1(S1). Sebagai pembandingan, juga disintesis Cu-BTC tanpa penambahan CTABr dan dinotasikan sebagai HKUST-1(S0). Filtrat hasil sintesis digunakan kembali sebagai pelarut pada sintesis berikutnya sampai pengulangan 4 kali hingga diperoleh material yang dinotasikan sebagai HKUST-1(S5). Difraktogram material hasil sintesis menunjukkan puncak karakterisasi pada  $2\theta$  sekitar 6,63, 9,4, 11,6 dan 13,4° yang sesuai dengan pola difraktogram HKUST-1 standar. Selain itu, pita serapan dari spektra FTIR material hasil sintesis muncul pada bilangan gelombang yang sama dengan HKUST-1 yang telah dilaporkan. Morfologi permukaan HKUST-1(S1) memiliki bentuk oktahedral yang sesuai dengan HKUST-1 standar, namun terdapat perbedaan morfologi pada HKUST-1(S5) dengan bentuk yang tidak teratur. Hasil analisis dengan TGA menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan stabilitas termal yang signifikan antara HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5) berturut-turut 262 dan 258 °C sedangkan hasil

pengukuran isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  menunjukkan bahwa  $S_{BET}$  HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5) berturut-turut 784,1  $m^2/g$  dan 500,1  $m^2/g$ . Hasil pengukuran kapasitas adsorpsi terhadap kromium dalam air menunjukkan HKUST-1(S5) memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi sebesar 100 mg/g serta mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotermal adsorpsi Langmuir.

Kata kunci: HKUST-1; adsorpsi; kromium; kapasitas adsorpsi.

**ADSORPTION CHROMIUM IN WATER BY HKUST-1  
RESULTS SYNTHESIS SOLVOTHERMAL METHOD  
WITH FRESH AND USED SOLVENTS**

**Name** : Mita Aris Setiyani  
**Student No** : 0121144000029  
**Department** : Chemistry FIA-ITS  
**Advisor** : 1. Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D  
2. Drs. Eko Santoso, M.Si

**ABSTRACT**

The copper-benzentricarboxylic acid (Cu-BTC) have been synthesized by solvothermal method at 100 °C for 10 hours, using solvent mixture of dimethylformamide (DMF), ethanol and water with volume ratio of 1:1:1 with addition of surfactant CTABr and denoted as HKUST-1(S1). As a comparison was synthesized without the addition of CTABr and denoted as HKUST-1(S0). The synthesized filtrate has been successfully used for subsequent HKUST-1 synthesis up to four replications until obtained materials denoted as HKUST-1(S5). The synthesis diffractogram pattern show the characteristic peak at  $2\theta$  of 6,63, 9,4 and 11,6° similar to that of reported HKUST-1. Furthermore, FTIR spectra of all solids showed absorption bands at the same wavenumbers as reported for HKUST-1. Images from Scanning Electrone Microscope (SEM) showed that surface morphology of HKUST-1(S1) by octahedral shape, but difference morphology in HKUST-1 (S5) by irregular shape. The TGA analysis showed HKUST-1(S1) and HKUST-1(S5) were stable at 262 and 258 °C. While the adsorption-desorption N<sub>2</sub> isotherm analysis show that S<sub>BET</sub> from HKUST-1(S1) and HKUST-1(S5) respectively 784,1 m<sup>2</sup> / g and

500,1 m<sup>2</sup> / g. Capacity measurement for HKUST-1(S5) had highest adsorption capacity 100 mg/g by following the pseudo-second order adsorption kinetics and Langmuir adsorptive isothermal method for the performance as adsorbent for the removal of chromium in water solutions.

**Keywords:** HKUST-1; adsorption; chromium; adsorption capacity.

## KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul “Adsorpsi Kromium Dalam Air Oleh HKUST-1 Hasil Sintesis Metode Solvotermal Dengan Pelarut Baru Dan Bekas”.

Tugas akhir ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan serta dorongan dari semua pihak, oleh karena itu, penulis berterima kasih banyak kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D dan Bapak Drs. Eko Santoso, M.Si, selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan selama proses penyelesaian tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
3. Ibu Fahimah Martak, M.S.,Ph.D selaku dosen wali yang telah memberikan semangat dan masukan selama ini.
4. Kedua Orang tua yang selalu memberikan motivasi, semangat, dukungan dan doa yang tiada henti.
5. Sahabat lambe juang serta L.Diki Sadita yang selalu ada dan menghibur selama penyusunan naskah tugas akhir ini.
6. Teman-teman seperjuangan Lab. KME yang senantiasa setia menemani tanpa mengenal lelah
7. Teman-teman mahasiswa kimia FIA ITS 2014 GALAXY yang telah memberikan semangat selama penyusunan tugas akhir
8. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 25 Mei 2018

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN .....	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR .....	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xv
DAFTAR TABEL.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Tujuan .....	4
1.3 Manfaat .....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....	5
2.1 <i>Metal Organic Framework</i> (MOF).....	5
2.2 <i>Hong Kong University of Science and Technology-1</i> (HKUST-1) .....	7
2.3 Sintesis HKUST-1 .....	8
2.4 Pengaruh Penambahan Surfaktan pada Sintesis Material Berpori.....	12
2.5 Asam Basa Lewis.....	14
2.6 Adsorpsi .....	15
2.6.1 Kinetika Adsorpsi.....	16
2.6.2 Isoterm Adsorpsi.....	19
2.7 Logam Berat.....	22
2.8 Karakterisasi.....	24
2.8.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	24
2.8.2 <i>Scanning Electron Microscopy - Energi Dispersive</i> <i>X-Ray</i> (SEM-EDX) .....	26
2.8.3 <i>Fourier Transform Infrared</i> ( FTIR).....	27
2.8.4 <i>Thermal Gravimetry Analysis</i> (TGA).....	29
2.8.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	30
2.8.6 <i>Atomic Adsorption Spectroscopy</i> (AAS).....	33
BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....	37
3.1 Alat dan Bahan.....	37

3.1.1	Alat.....	37
3.1.2	Bahan.....	37
3.2	Prosedur Kerja .....	38
3.2.1	Sintesis HKUST-1.....	38
3.2.2	Sintesis HKUST-1 dengan penambahan surfaktan CTABr .....	38
3.2.3	Sintesis HKUST-1 dengan Penggunaan Pelarut Bekas.....	39
3.3	Karakterisasi .....	40
3.3.1	Difraksi Sinar-X.....	40
3.3.2	Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR) .....	40
3.3.3	Analisis Termogravimetri (TGA).....	40
3.3.4	<i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) dan EDX.....	41
3.3.5	Adsorpsi-Desorpsi N <sub>2</sub> .....	41
3.4	Studi Adsorpsi.....	41
3.4.1	Pembuatan Larutan Induk Kromium 1000 mg/L.....	41
3.4.2	Pembuatan Larutan Standar Kurva Kalibrasi .....	41
3.4.3	Pembuatan Larutan Kromium .....	42
3.4.4	Penentuan pH optimum.....	42
3.4.5	Penentuan Waktu Optimum .....	42
3.4.6	Pengaruh Variasi Konsentrasi Adsorbat.....	43
3.4.7	Penentuan kinetika adsorpsi .....	44
3.4.8	Penentuan Isotermal Adsorpsi.....	45
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN .....	47
4.1	Sintesis HKUST-1 .....	47
4.2	Sintesis HKUST-1 dengan Penggunaan Pelarut Bekas ..	50
4.3	Karakterisasi Material Hasil Sintesis .....	53
4.3.1	Hasil Karakterisasi XRD .....	53
4.3.2	Hasil Karakterisasi FTIR.....	56
4.3.3	Hasil Karakterisasi SEM-EDX.....	60
4.3.4	Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi N <sub>2</sub> .....	65
4.3.5	Hasil Karakterisasi TGA .....	69
4.4	Hasil Adsorpsi Kromium .....	71
4.4.1	Pengaruh Variasi pH .....	72

4.4.2 Penentuan Waktu Setimbang .....	74
4.4.3 Kinetika Adsorpsi.....	76
4.4.4 Pengaruh Variasi Konsentrasi Awal .....	78
4.4.5 Isotermal adsorpsi .....	80
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	85
5.1 Kesimpulan .....	85
5.2 Saran .....	85
DAFTAR PUSTAKA .....	87
LAMPIRAN.....	99
BIODATA PENULIS .....	121

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan ”***

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur beberapa macam MOF (a) HKUST-1, (b) MIL 101, (c) MOF-180, (d) MOF-200 .....	6
Gambar 2.2 Ikatan logam ligan HKUST-1 .....	8
Gambar 2.3 Reaksi pembentukan kristal HKUST-1 .....	8
Gambar 2.4 Interaksi Cu-BTC dan PNP .....	12
Gambar 2.5 Pembentukan MOF Mesopori dengan Surfaktan .....	13
Gambar 2.6 Sisi asam lewis HKUST-1 setelah mengalami aktivasi .....	15
Gambar 2.7 Spesiasi $K_2Cr_2O_7$ Terhadap pH .....	23
Gambar 2.8 Difraksi sinar-X oleh kisi kristal .....	25
Gambar 2.9 Spektra XRD dari HKUST-1 .....	25
Gambar 2.10 Hasil SEM HKUST-1. ....	27
Gambar 2.11 Spektra FTIR HKUST-1 .....	28
Gambar 2.12 Termogram dari HKUST-1 .....	30
Gambar 2.13 Tipe adsorpsi isotherm I-VI .....	32
Gambar 2.14 Isotermal adsorpsi-desorpsi $N_2$ HKUST-1 .....	33
Gambar 2.15 Skema umum komponen alat dari AAS .....	35
Gambar 4.1 (a) Larutan Logam, (b) Larutan Ligan .....	48
Gambar 4.2 (a) Campuran sebelum dipanaskan dalam oven, (b) Campuran setelah dioven .....	48
Gambar 4.3 Material hasil sintesis (a) HKUST-1(S0) dan (b) HKUST-1(S1) .....	50
Gambar 4.4 Hasil campuran dengan penggunaan kembali ...	51
Gambar 4.5 Material Hasil Sintesis .....	51
Gambar 4.6 Difraktogram material hasil sintesis .....	54
Gambar 4.7 Spektra FTIR hasil sintesis .....	56
Gambar 4.8 Morfologi hasil SEM HKUST-1(S1) .....	60
Gambar 4.9 Morfologi Hasil SEM HKUST-1(S5) .....	61
Gambar 4.10 Peta Sebaran Atom Hasil HKUST-1(S1) .....	63
Gambar 4.11 Peta Sebaran Atom Hasil HKUST-1(S5) .....	64

Gambar 4.12 Distribusi pori BJH material hasil sintesis .....	67
Gambar 4.13 Termogram material hasil sintesis.....	70
Gambar 4.14 Penentuan pH optimum.....	72
Gambar 4.15 Plot variasi waktu kontak.....	75
Gambar 4.16 Plot orde satu semu kromium.....	77
Gambar 4.17 Plot orde dua semu kromium .....	77
Gambar 4.18 Kapasitas adsorpsi kromium .....	79
Gambar 4.19 Plot isotermal Langmuir kromium .....	81
Gambar 4.20 Plot isotermal Freundlich kromium.....	81

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Pemanfaatan HKUST-1 sebagai adsorpsi .....	11
Tabel 3.1 Massa prekursor dan volum pelarut yang digunakan.....	39
Tabel 4.1 Massa prekursor dan volum pelarut yang digunakan beserta massa material hasil sintesis.....	52
Tabel 4.2 Puncak Karakteristik dan Intensitas pada Difraktogram XRD material hasil sintesis.....	55
Tabel 4.3 Bilangan gelombang HKUST-1 referensi dan hasil sintesis.....	59
Tabel 4.4 Ukuran kristal material hasil sintesis.....	62
Tabel 4.5 Hasil EDX unsur material hasil sintesis.....	65
Tabel 4.6 Luas permukaan dan pori material hasil sintesis.....	68
Tabel 4.7 Nilai kestabilan termal dan pengurangan massa material hasil sintesis.....	70
Tabel 4.8 Hasil persentase untuk adsorpsi variasi pH.....	73
Tabel 4.9 Ringkasan perhitungan kinetika adsorpsi.....	78
Tabel 4.10 Hasil kapasitas adsorpsi masing-masing adsorben.....	80
Tabel 4.11 Parameter model isoterm adsorpsi kromium.....	83

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan ”***

# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

*Metal Organic Framework* (MOF) merupakan material kristalin berpori yang terdiri atas ligan organik yang terikat dengan ion logam sebagai atom pusat atau kluster logam (Sposato dkk., 2008). MOF memiliki beberapa karakteristik yang khas, seperti struktur yang bervariasi, luas permukaan yang besar, kemampuan adsorpsi yang besar dan ukuran pori yang teratur. Hal ini membuat MOF sangat menarik digunakan dalam beberapa aplikasi meliputi adsorpsi, penyimpanan dan pemisahan gas, sensor dan katalis (Sun dkk., 2014). Luas permukaan spesifik yang besar dan struktur berpori yang sempurna menyebabkan MOF dapat mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan karbon aktif, silika, dan zeolit (Kitagawa dkk., 2004).

Sub kelompok MOF yang dikenal antara lain *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF), *Hongkong University of Science and Technology* (HKUST) dan *Zirconium Metal Organic Frameworks* (UiO) (Kuppler dkk., 2009). HKUST-1 merupakan salah satu jenis MOF yang telah banyak digunakan dalam proses adsorpsi karena memiliki luas permukaan spesifik besar dan ukuran pori yang teratur (Seo dkk., 2009).

Sintesis HKUST-1 pertama kali dilaporkan oleh Chui dkk. (1999) dengan metode solvotermal dengan pelarut organik N-N'-dimetilformamida (DMF) dan prekursor tembaga nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ligan 1,3,5-benzen trikarboksilat ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ). HKUST-1 yang dihasilkan memiliki luas permukaan sebesar  $692,2 \text{ m}^2/\text{g}$  dengan volum pori total sebesar  $0,333 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Chui dkk., 1999). Chowdury dkk. (2009)

melakukan sintesis HKUST-1 dengan membandingkan dua metode sintesis yang berbeda. Metode pertama menggunakan campuran pelarut etanol:air 2:1 menghasilkan luas permukaan sebesar  $857 \text{ m}^2/\text{g}$  dengan volum pori total sebesar  $0,425 \text{ cm}^3/\text{g}$  sedangkan metode kedua menggunakan campuran pelarut (etanol:DMF):air 1:1 menghasilkan luas permukaan sebesar  $1482 \text{ m}^2/\text{g}$  dengan volum pori total sebesar  $0,753 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Selanjutnya, Hu dkk. (2014) melakukan sintesis HKUST-1 menggunakan campuran pelarut air, etanol dan DMF secara ultrasonik menghasilkan HKUST-1 dengan luas permukaan sebesar  $1189,81 \text{ m}^2/\text{g}$  dan volum pori total sebesar  $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Beberapa peneliti melaporkan HKUST-1 memiliki pori berukuran mikro. Hu dkk. (2014) melakukan pengukuran adsorpsi-desorpsi isoterm  $\text{N}_2$  HKUST-1 hasil sintesisnya dan didapatkan grafik tipe I yang merupakan ciri khas material mikropori. Sifat mikroporositas ini menyebabkan aplikasi dari material HKUST-1 menjadi terbatas terutama sebagai adsorben karena dapat menghalangi kecepatan difusi saat adsorpsi (Kondo dkk., 2012).

Porositas dari suatu material berpori dapat diperbesar dengan penambahan surfaktan kedalam sistem reaksi. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Kresge dkk. (1992) material mesopori silika dengan penambahan ion *hexadecyltrimethylammonium* ( $\text{CTA}^+$ ) sebagai surfaktan menghasilkan material mesopori dengan ciri khas adsorpsi-desorpsi isoterm  $\text{N}_2$  tipe IV. Selain itu, penambahan surfaktan mampu menurunkan ukuran kristal sehingga dapat meningkatkan luas permukaan material. Pan dkk. (2011) melakukan sintesis MOF ZIF-8 dengan penambahan Cetyl Trimetilammonium Bromida (CTABr) sebagai surfaktan dengan hasil penelitian menyatakan bahwa penambahan

CTAB sebesar 0,0025, 0,01 dan 0,025% menghasilkan ukuran kristal semakin menurun secara berurutan yaitu 2,8, 0,5 dan 0,11  $\mu\text{m}$ . Selanjutnya, Dewi (2016) juga melaporkan bahwa HKUST-1 hasil sintesis dengan penambahan surfaktan CTABr sebesar 0,3 dan 0,6 mmol memiliki ukuran kristal yang semakin menurun dari 15,1 menjadi 13,4  $\mu\text{m}$ .

Pada sintesis HKUST-1 selain dihasilkan kristal biru juga dihasilkan filtrat biru bening. Hasil pengujian pendahuluan dengan AAS menunjukkan bahwa filtrat tersebut mengandung Cu dengan konsentrasi sebesar 0,381 mol/L. Selain itu, pada filtrat juga mengandung DMF yang merupakan jenis pelarut organik sehingga dapat mencemari lingkungan jika dibuang secara langsung. Berdasarkan data MSDS (Material Safety Data Sheet), DMF memiliki nilai  $\text{LD}_{50}$  sebesar 4720 mg/kg pada kulit kelinci dan 2800 mg/kg jika diberikan langsung pada tikus secara oral. Untuk mendukung kimia ramah lingkungan, pada penelitian ini filtrat tersebut digunakan kembali pada sintesis HKUST-1 selanjutnya.

Selain itu, sintesis HKUST-1 pada penelitian ini dilakukan dengan metode solvotermal dalam pelarut campuran etanol:DMF:air 1:1:1 serta penambahan surfaktan CTABr. Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

Disisi lain, kromium merupakan salah satu logam berat yang mempunyai potensi karsinogen (Stift., 2000). Limbah-limbah buangan industri yang mengandung logam berat harus ditangani secara tepat agar kadarnya sesuai baku mutu air limbah yang diperbolehkan untuk dibuang ke lingkungan. Salah satu cara untuk mengurangi kromium dalam air adalah

dengan cara adsorpsi, karena jika mengingat perbandingan biaya yang diperlukan relatif murah, efektif, selektif, pengoperasian yang mudah dan dapat diregenerasi (Wang dkk., 2009). Beberapa adsorben yang telah dilaporkan untuk adsorpsi kromium antara lain  $UiO_{66}-NH_2$  (Wu., 2017); ZIF-8 (Shahrak., 2017); biokomposit GG/nZnO (Khan., 2017) dan kulit buah jengkol (Chaidir., 2015). Pada penelitian ini material hasil sintesis diaplikasikan sebagai adsorben kromium dalam air.

## **1.2 Tujuan**

Tujuan dari penelitian ini untuk mendapatkan material HKUST-1 yang disintesis dengan metode solvotermal menggunakan pelarut baru dan bekas sampai pengulangan empat kali serta menentukan kapasitas adsorpsi material hasil sintesis terhadap kromium dalam air.

## **1.3 Manfaat**

Manfaat dari penelitian ini untuk memberikan informasi ilmiah mengenai pengaruh penambahan surfaktan CTABr pada sintesis HKUST-1 serta kinerjanya sebagai adsorben kromium dalam air. Hasil penelitian ini diharapkan mampu diterapkan pada pengolahan air limbah yang mengandung ion kromium. Selain itu, mampu memberikan kontribusi pada pembaharuan metode sintesis material MOF khususnya HKUST-1 dengan prinsip yang lebih ramah lingkungan.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

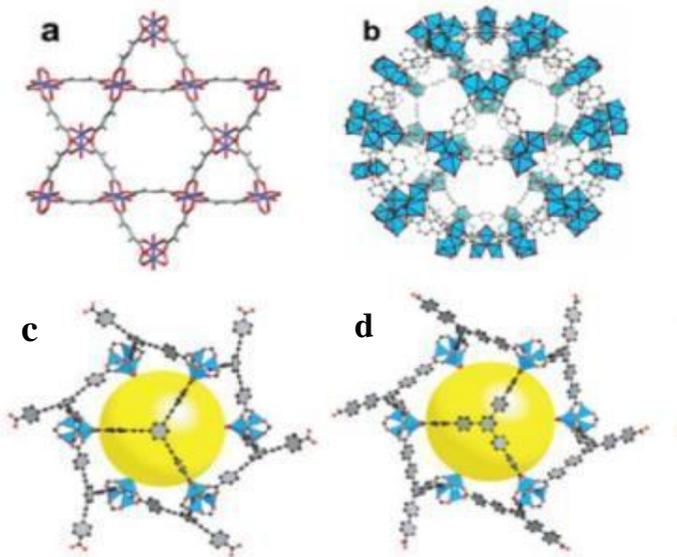
### 2.1 *Metal Organic Framework (MOF)*

*Metal organic framework* merupakan jenis material berpori yang dibentuk oleh ion logam yang berkoordinasi dengan *linker* organik. *Node* logam (ion logam atau *cluster* logam) pada MOF berfungsi sebagai titik penghubung, sedangkan ligan organik berfungsi sebagai *bridge* (jembatan) dalam ikatan kovalen koordinasi membentuk kerangka 3 dimensi. Ion logam dan ligan tersebut sangat mempengaruhi struktur dari MOF yang terbentuk. Sifat material MOF seperti ukuran partikel, *yield*, stabilitas termal, luas permukaan dan porositas dapat dikontrol melalui pemilihan metode sintesis yang tepat, selain itu kondisi operasi selama sintesis seperti suhu, tekanan dan waktu juga sangat penting agar dihasilkan produk yang berkualitas (Xian dkk., 2009).

MOF dapat diklasifikasikan dalam struktur berpori dan tidak berpori. Perbedaan struktur tersebut bergantung pada ada atau tidaknya akses untuk molekul asing yang dapat masuk dan mengisi pori. MOF dengan struktur tidak berpori diakibatkan oleh *template* molekul dalam produk akhir yang mengisi rongga dan berinteraksi dengan kerangka MOF melalui gaya elektrostatik kuat hingga memperbesar energi kisi. Proses penghilangan *template* mengakibatkan kerangka MOF kehilangan keutuhannya. Molekul yang tidak dapat dihilangkan dari pori akan menghalangi akses masuknya molekul asing. Sementara itu, apabila akses masuknya molekul dalam pori terbuka menyebabkan terjadinya difusi dari molekul asing (Ma Mingyan dkk., 2011).

MOF banyak di aplikasikan karena memiliki kelebihan

jika dibandingkan pada material tipe zeolit. Pertama, zeolit memerlukan templat organik maupun anorganik sebagai templat pori sedangkan MOF hanya menggunakan pelarut sebagai templat utama molekulnya. Pelarut memiliki interaksi yang lemah pada *framework* sehingga mudah dihilangkan pada suhu rendah. Kedua, MOF dapat dibentuk pada hampir semua jenis ion logam sedangkan zeolit pada dasarnya hanya dapat dibentuk oleh kation berupa Si, Al dan P. Variasi kation dan anion menyebabkan MOF memiliki bermacam-macam struktur seperti Gambar 2.1.

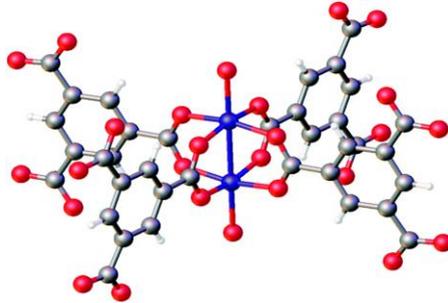


Gambar 2.1 Struktur beberapa macam MOF (a) HKUST-1, (b) MIL 101, (c) MOF-180, (d) MOF-200 (Yaghi dkk., 2010).

Pemilihan organik-*linker* pada MOF dapat disesuaikan dengan ukuran kation dan aplikasi yang akan digunakan. MOF juga dapat membentuk ukuran pori yang berbeda hanya dengan mengganti panjang ligan yang digunakan dalam sintesis (Khan dkk., 2013).

## **2.2 Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1)**

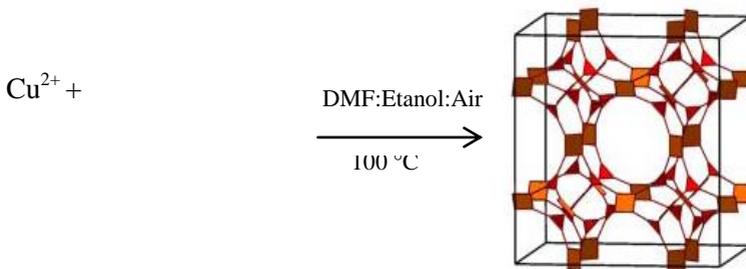
Tembaga 1,3,5-benzotrikarboksilat atau sering disebut sebagai  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  umumnya dikenal sebagai HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1), merupakan senyawa polimer MOF berbasis tembaga tersusun atas Cu dimer dan unit tetrakarboksilat yang terikat secara kovalen membentuk material kristal berwarna biru, serta memiliki stabilitas termal hingga mencapai 240 °C. HKUST-1 pertama kali disintesis oleh Chui pada tahun 1999 dari Departemen Kimia, Hong Kong University of Science and Technology. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa luas permukaan dengan metode BET sebesar 692,2 m<sup>2</sup>/g, metode langmuir sebesar 917,6 m<sup>2</sup>/g dengan volum pori total sebesar 0,333 cm<sup>3</sup>/g dan densitas sebesar 1,22 g/cm<sup>3</sup> sehingga dapat diketahui akses porositas mencapai 40,7% (Chui dkk., 1999). Berdasarkan penelitian yang dilaporkan Chui dkk. (1999) struktur kristal HKUST-1 tersusun atas empat ikatan koordinasi pada setiap sisi ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang berikatan dengan atom karboksilat dan oksigen dari 2 ligan organik  $\text{BTC}^{3-}$  membentuk kisi kristal bermuka pusat sesuai pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Ikatan logam ligan HKUST-1 (Chui dkk., 1999)

### 2.3 Sintesis HKUST-1

HKUST-1 pertama kali disintesis oleh Chui dkk. (1999) menggunakan metode solvotermal dengan prekursor awal berupa  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dengan ligan organik  $\text{H}_3\text{BTC}$  dengan konsentrasi logam ligan berturut-turut sebesar 1,8 mM dan 1,0 mM. Dari hasil penelitiannya menghasilkan kristal berwarna biru. Interaksi antara ligan  $\text{BTC}^{3-}$  dan ion  $\text{Cu}^{2+}$  membentuk kerangka MOF HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2. 3 Reaksi pembentukan kristal HKUST-1

Gambar 2.3 menjelaskan kemampuan pelarut untuk melakukan deprotonasi terhadap ligan. Ligan yang

terdeprotonasi tersebut akan mengikat ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang terbentuk setelah dilarutkan dalam air sehingga menghasilkan inti-inti kristal dari material HKUST-1. Semakin banyak ligan yang terdeprotonasi maka semakin banyak pula inti-inti kristal HKUST-1 yang dihasilkan.

Secara umum, MOF disintesis menggunakan metode hidrotermal dan solvotermal. Hidrotermal atau solvotermal merupakan metode sintesis pembentukan suatu kristal dengan memanfaatkan tingkat kelarutan suatu sampel dalam pelarut tertentu. Metode solvotermal hampir sama dengan metode hidrotermal, hanya saja pada solvotermal digunakan pelarut selain air. Kedua proses ini melibatkan pelarut tertentu dalam tekanan tinggi (rata-rata berkisar antara 1 atm hingga 10.000 atm) dan temperatur tinggi (rata-rata berkisar antara 100 °C hingga 1000 °C) sehingga diperlukan suatu autoklaf yang berfungsi sebagai media penyimpanan sampel agar kondisi yang diinginkan dapat tercapai (Trunschke, 2012).

Parameter sintesis yang terlibat dalam penentuan struktur dan sifat dari material MOF antara lain: waktu, suhu dan komposisi pelarut yang digunakan (Sumida dkk.,2011). Pengaruh waktu reaksi selama sintesis berdampak pada kecepatan kristalisasi selama sintesis. Al-Janabi dkk. (2015) melakukan penelitian mengenai pengaruh waktu reaksi terhadap sifat material HKUST-1. Sintesis yang dilakukan dengan waktu reaksi selama 38 jam menyebabkan perubahan morfologi material jika dibandingkan dengan waktu reaksi selama 16 jam. Perubahan morfologi tersebut ditandai dengan munculnya pengkerutan pada material hasil sintesis, sedangkan suhu reaksi yang umum digunakan pada sintesis HKUST-1 yaitu dibawah suhu 120 °C jika lebih tinggi dari suhu tersebut maka akan terjadi beberapa penurunan sifat pada

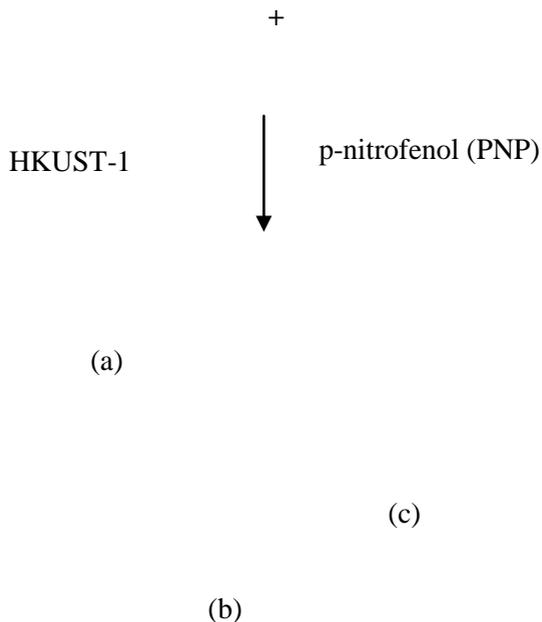
material seperti volum pori dan luas permukaan akibat waktu ideal kristalisasi material telah melebihi batasnya (Majano dan Ramirez.,2012). Pada sintesis yang dilakukan Chui dkk. (1999) dengan melibatkan penggunaan suhu tinggi sebesar 180 °C diperoleh hasil samping berupa Cu<sub>2</sub>O sehingga keberadaan produk samping tersebut akan mempengaruhi sifat material hasil sintesis.

Pembaharuan metode sintesis HKUST-1 terus dilakukan hingga saat ini. Berdasarkan sifat yang dimiliki HKUST-1 beberapa aplikasi telah banyak dilaporkan diantaranya sebagai penyimpan gas (Lin dkk., 2012), adsorben gas (Raganati dkk., 2014), agen pereduksi pada material anoda untuk baterai lithium (Maiti dkk., 2016), katalis (Kumar dkk., 2013) dan berbagai jenis adsorpsi polutan (Tan dkk., 2017). Aplikasi HKUST-1 sebagai adsorpsi telah banyak dilakukan karena luas permukaan spesifik yang besar dan modifikasi struktur kristal dilakukan untuk meningkatkan performa adsorpsi. Beberapa aplikasi HKUST-1 dan HKUST-1 termodifikasi sebagai adsorpsi seperti ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Salah satu reaksi antara adsorben berupa Cu-BTC atau HKUST-1 dengan p-nitrophenol (PNP). Dapat dilihat bahwa terdapat tiga jenis interaksi antara adsorben dengan adsorbat, yaitu (a) interaksi elektrostatik antara logam pusat Cu yang bermuatan positif dengan ikatan NO pada NO<sub>2</sub> yang bermuatan negatif, (b) Membentuk ikatan kovalen pada sisi terbuka logam Cu dan atom O pada adsorbat, (c) interaksi  $\pi$ - $\pi$  *stacking* yang berasal dari adanya cincin benzen pada ligan Cu-BTC dan PNP (Lin dkk., 2015).

Tabel 2.1 Pemanfaatan HKUST-1 sebagai adsorpsi

Peneliti	Jenis adsorpsi	Adsorben
(Li dkk., 2013)	Adsorpsi <i>Methylene blue</i>	HKUST-1 dan HKUST-1/GO
(Lin dkk., 2014)	Adsorpsi <i>Methylene blue</i>	HKUST-1
(Liu dkk., 2015)	Adsorpsi <i>Methylene blue</i>	HKUST-1 dan $H_6P_2W_{18}O_{62}@HKUST-1$
(Hu dkk., 2014)	Adsorpsi <i>Methylene blue</i> dan <i>congo red</i>	HKUST-1
(Furtando dkk., 2011)	Adsorpsi Amonia	Cu-BTC dan Cu-MCM-41-BTC
(Hamon dkk., 2016)	Adsorpsi $CO_2$ dan $CH_4$	HKUST-1
(Maleki dkk., 2015)	Adsorpsi kromium	HKUST-1
(Lin dkk., 2017)	Adsorpsi kromium	HKUST-1



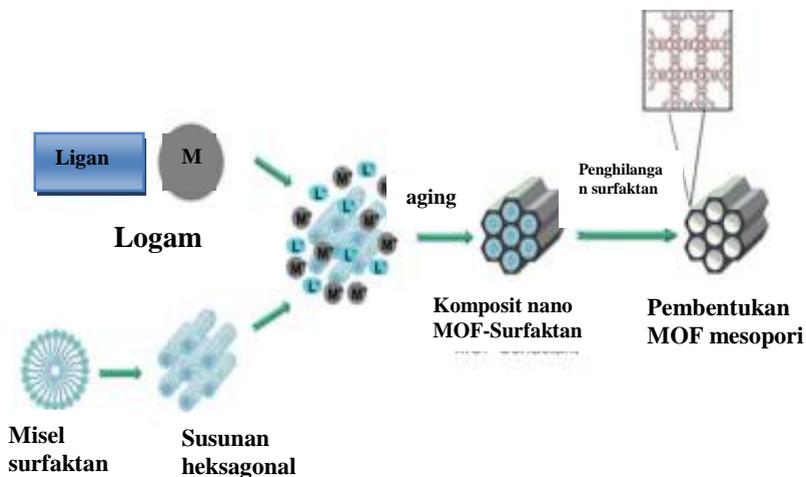
Gambar 2. 4 Interaksi Cu-BTC dan PNP (Lin dkk., 2015)

## 2.4 Pengaruh Penambahan Surfaktan pada Sintesis Material Berpori

Surfaktan (*Surface Active Agent*) merupakan molekul amfifilik yang dapat menurunkan tegangan permukaan suatu cairan. Molekul amfifilik memiliki dua bagian, bagian pertama merupakan gugus polar yang mengandung atom seperti O, S, P atau N contohnya adalah gugus fungsional seperti alkohol, sulfat, sulfonat, amina dan lain sebagainya. Gugus polar ini memiliki afinitas yang kuat pada pelarut polar maka disebut sebagai gugus hidrofilik. Bagian lain dari molekul amfifilik

adalah gugus nonpolar yang pada umumnya mengandung rantai hidrokarbon dan gugus ini disebut sebagai gugus hidrofobik (Salager, 2002).

Konsentrasi surfaktan yang rendah dalam sebuah larutan membentuk larutan elektrolit yang normal akan tetapi pada konsentrasi yang lebih tinggi menunjukkan sebuah perbedaan, yaitu pembentukan sebuah agregat dari sejumlah besar molekul yang disebut sebagai misel. Molekul surfaktan dapat berperan sebagai *Structure Directing Agent* (SDA) melalui interaksi non-kovalen untuk membentuk susunan material berskala meso. Proses pembentukan MOF mesopori ditunjukkan pada Gambar 2.5 dimana prekursor anorganik digantikan oleh ion logam dan ligan organik yang berfungsi dalam pembentukan kerangka dengan bantuan surfaktan.



Gambar 2. 5 Pembentukan MOF Mesopori dengan Surfaktan (Bradshaw dkk., 2014)

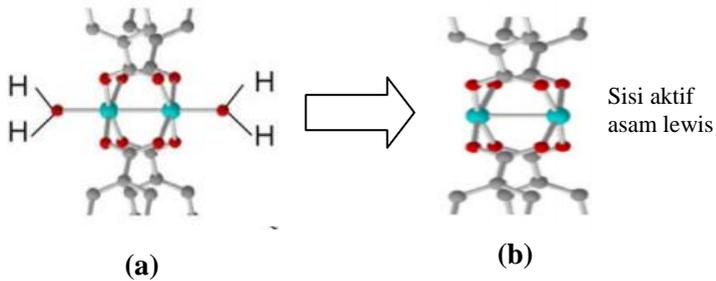
*Cross-linking* terjadi melalui ikatan logam-ligan dan selanjutnya memulai pembentukan susunan mesopori melalui

jaringan koordinasi mikropori. Tahapan terakhir adalah ketika surfaktan dihilangkan dalam kerangka sehingga menghasilkan lubang atau pori pada struktur MOF tersebut. Penghilangan surfaktan dari material MOF dapat dilakukan dengan cara kalsinasi yaitu dipanaskan pada suhu  $\sim 500$  °C akan tetapi beberapa material MOF tidak stabil pada kisaran suhu tersebut sehingga molekul surfaktan dapat dihilangkan dengan menggunakan metode lain yaitu dengan melakukan ekstraksi menggunakan pelarut tertentu (Bradshaw dkk., 20014). Penghilangan surfaktan dapat menyebabkan kerusakan pada kerangka MOF (Qiu dkk., 2008).

## **2.5 Asam Basa Lewis**

Definisi asam basa Lewis dikemukakan oleh Lewis pada tahun 1930 terkait donor dan aseptor pasangan elektron. Asam Lewis adalah penerima pasangan elektron (elektrofil) dan basa Lewis adalah pendonor pasangan elektron (nukelofil). Atom yang memiliki pusat kerapatan elektron tinggi bertindak sebagai basa Lewis sedangkan yang memiliki pusat kerapatan elektron rendah sebagai asam Lewis. Dalam reaksi basa Lewis akan mendonorkan pasangan elektron bebasnya kepada asam Lewis dengan membentuk ikatan sigma baru.

HKUST-1 mengalami aktivasi melalui proses vakum dengan menghilangkan molekul  $H_2O$  sehingga akses logam tertutup pada logam Cu menjadi terbuka yang ditunjukkan pada Gambar 2.6. Sisi aktif Cu yang terbuka inilah menyebabkan HKUST-1 memiliki sisi aktif asam Lewis. Adanya logam Cu bermuatan parsial positif setelah aktivasi menyebabkan Cu dapat berikatan dengan substrat lain yang bermuatan parsial negatif (membawa pasangan elektron bebas) (Schlichte dkk., 2004).



Gambar 2. 6 Sisi asam lewis HKUST-1 setelah mengalami aktivasi (Schlichte dkk., 2004)

## 2.6 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses pengumpulan substansi terlarut yang ada dalam larutan oleh permukaan zat atau benda penyerap dengan terjadinya ikatan kimia atau fisik antara substansi dengan zat penyerap. Adsorpsi terjadi karena molekul-molekul pada permukaan zat padat atau zat cair yang memiliki gaya tarik dalam keadaan tidak setimbang yang cenderung tertarik kearah dalam. Kesetimbangan gaya tarik tersebut mengakibatkan zat padat atau zat cair yang digunakan sebagai adsorben cenderung menarik zat-zat lain yang bersentuhan dengan permukaannya (Alberty R.A., 1990). Berdasarkan interaksi molekular antara permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibagi menjadi 2 jenis yaitu : (Arfan, 2006).

### 1. Adsorpsi Fisik (*Physisorption*)

Adsorpsi fisik adalah adsorpsi yang terjadi karena adanya gaya *Van Deer Waals* yaitu gaya tarik-menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Adsorpsi

ini terjadi apabila suatu adsorbat dialirkan pada permukaan adsorben. Pada adsorpsi fisik, adsorbat tidak terikat kuat pada permukaan adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari suatu bagian permukaan ke bagian permukaan lainnya dan pada permukaan yang ditinggalkan oleh adsorbat yang satu dapat digantikan oleh adsorbat lainnya.

## **2. Adsorpsi Kimia (*Chemisorption*)**

Adsorpsi kimia merupakan adsorpsi yang terjadi akibat terbentuknya ikatan kovalen dan ion antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben. Jenis adsorpsi ini diberi istilah absorpsi. Ikatan yang terbentuk merupakan ikatan yang kuat sehingga lapisan yang terbentuk adalah lapisan monolayer.

### **2.6.1 Kinetika Adsorpsi**

Kinetika adsorpsi penting untuk diketahui karena dapat memberikan informasi mengenai jalannya reaksi dan mekanisme reaksi penyerapan yang terjadi. Selain itu, dengan mengetahui kinetika adsorpsi dapat pula mendeskripsikan kecepatan penyerapan adsorbat sehingga dapat mengontrol lama waktu tinggal adsorbat yang telah terserap pada antar muka material-larutan. Mengetahui kecepatan adsorpsi adsorbat pada larutan penting diketahui untuk mendesain rancangan pengolahan dalam suatu proses penyerapan (Ho and McKay, 1999).

Model kinetika adsorpsi dianalisis menggunakan persamaan kinetika reaksi orde satu semu dan orde dua semu yang dibahas pada penelitian Ho dkk. (2000). Tinjauan orde satu semu digunakan karena dalam suatu sistem kinetika adsorpsi terdapat dua reaktan yang menentukan dengan salah satu reaktan memiliki konsentrasi yang sangat besar jika dibandingkan reaktan yang lain sehingga dianggap konstan

dan seolah-olah hanya dipengaruhi oleh satu reaktan saja sedangkan orde dua semu muncul dari adanya gugus aktif yang terlibat dalam ikatan kimia dan memungkinkan adanya pertukaran ion yang dapat berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi suatu adsorben (Ho dkk., 2000).

### **Persamaan kinetika orde satu semu**

Persamaan kinetika orde satu semu menggambarkan proses adsorpsi pada sistem padat-cair yang berbasis kapasitas dari material (Ho., 2000). Persamaan umum kinetika reaksi orde satu semu adalah sebagai berikut:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (2.1)$$

Dengan  $Q_e$  merupakan kapasitas adsorpsi pada keseimbangan (mg/g),  $Q_t$  merupakan kapasitas adsorpsi pada waktu  $t$  (mg/g) dan  $K_1$  merupakan konstanta kecepatan adsorpsi orde satu semu (1/menit). Persamaan tersebut kemudian dilakukan integrasi dengan batas  $t=0$  hingga  $t=t$  dan  $q=0$  hingga  $q=t$  sehingga didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2.2)$$

Dengan melakukan plot grafik  $t$  (menit) sebagai sumbu  $x$  dan  $\ln(Q_e - Q_t)$  sebagai sumbu  $y$ , didapatkan persamaan grafik yang dapat digunakan untuk mencari nilai parameter lainnya seperti  $K_1$  (konstanta kecepatan adsorpsi orde satu semu) yang didapatkan dari -slope dan nilai  $Q_e$  perhitungan yang didapatkan dari  $2,303 \log$  intersep. Selain itu, nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang didapatkan dari plot grafik

digunakan untuk menggambarkan kesesuaian kinetika adsorpsi, nilai R yang mendekati satu menunjukkan bahwa adsorpsi pada sistem tersebut mengikuti kinetika adsorpsi orde satu semu (Liu dkk., 2015)

### **Persamaan kinetika orde dua semu**

Persamaan kinetika orde dua semu menunjukkan bagaimana adsorbat tergantung pada kapasitas penyerapan dari adsorben bukan pada konsentrasi adsorbat. Laju reaksi orde dua semu dapat tergantung pada jumlah zat yang diserap pada kesetimbangan (Ho, 2000). Persamaan kinetika laju adsorpsi orde dua semu adalah sebagai berikut:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (2.3)$$

Dimana  $K_2$  adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde dua semu (g/mg.menit). Pengintegrasian dilakukan dengankondisi batas  $t=0$  hingga  $t=t$  dan  $q=0$  hingga  $q=t$  didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2.4)$$

Dengan melakukan plot grafik  $t$  (menit) sebagai sumbu x, dan  $t/Q_t$  sebagai sumbu y maka didapatkan persamaan grafik yang dapat digunakan untuk menentukan nilai parameter lainnya seperti  $K_2$  (konstanta kecepatan adsorpsi orde dua semu) yang didapatkan dari  $\text{slope}^2/\text{intersep}$  dan  $Q_e$  perhitungan yang didapatkan dari  $1/\text{slope}$ . Selain itu, nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang didapatkan dari plot grafik digunakan untuk menggambarkan kesesuaian kinetika adsorpsi, nilai R yang mendekati satu menunjukkan bahwa

adsorpsi pada sistem tersebut mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu (Liu dkk., 2015).

### **2.6.2 Isoterm Adsorpsi**

Isoterm adsorpsi merupakan fungsi konsentrasi zat terlarut yang terserap pada material terhadap konsentrasi larutan. Persamaan yang digunakan untuk menjelaskan data percobaan isotherm dikaji oleh Freundlich, Langmuir, serta Brunauer, Emmet dan Teller (BET). Tipe isoterm adsorpsi yang digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi fase cair-padat pada umumnya menganut tipe adsorpsi Freundlich dan Langmuir (Atkins, 1999).

#### **Isoterm adsorpsi Langmuir**

Isoterm adsorpsi Langmuir mendefinisikan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (monolayer) adsorbat dipermukaan adsorben dan semua situs permukaannya bersifat homogen karena masing-masing situs aktif hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat (Oscik., 1982).

Persamaan isothermal 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 isotermal adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2.5)$$

Dimana  $Q_e$  (mg/g) adalah jumlah adsorbat per satuan massa adsorben,  $C_e$  (mg/L) adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan,  $Q_m$  (mg/g) dan  $K_L$  (L/mg) adalah konstanta Langmuir.

Parameter-parameter pada isothermal adsorpsi Langmuir dapat ditentukan dengan melinierisasi persamaan Langmuir menjadi :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \times K_L \times C_e} \quad (2.6)$$

Dimana nilai  $1/Q_m$  dapat ditentukan dari intersep persamaan kurva plot  $1/q_e$  dengan  $1/C_e$  sedangkan nilai  $K_L$  didapatkan dari intersep/slope. Nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang didapatkan dari plot grafik dapat digunakan untuk menjelaskan isothermal adsorpsi pada suatu sistem. Nilai  $R$  yang mendekati satu menunjukkan bahwa sistem tersebut mengikuti isothermal adsorpsi Langmuir (Liu dkk., 2015).

### **Isoterm adsorpsi Freundlich**

Adsorpsi Freundlich merupakan adsorpsi yang terjadi karena adanya ikatan fisika yang terjadi antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Ketika permukaan adsorben sudah tertutupi adsorbat, adsorbat tidak hanya terserap pada lapisan atas/tunggal pada permukaan adsorben. Hal ini dikarenakan ikatan fisika yang terjadi relatif lemah sehingga jika terjadi peningkatan temperatur dan konsentrasi, adsorpsi adsorbat pada adsorben juga akan meningkat dengan membentuk lapisan pertama, kedua dan seterusnya menghasilkan lapisan multilayer. Model isoterm adsorpsi yang

digunakan untuk adsorpsi fisika adalah isoterm Freundlich yang menyatakan terjadinya adsorpsi fisika dengan membentuk lapisan multilayer yang heterogen (Khartikeyan., 2004). Model Freundlich menganggap permukaan heterogen dengan distribusi panas adsorpsi yang tidak seragam pada permukaan.

Parameter Freundlich ditentukan dengan rumus (Do., 1998):

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

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

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.8)$$

Dimana  $Q_e$  adalah jumlah mg adsorbat yang teradsorpsi dalam setiap gram adsorben atau kapasitas adsorpsi,  $C_e$  = konsentrasi setelah adsorpsi,  $K_f$  adalah konstanta isoterm Freundlich (L/mg) yang didapatkan dari 2,303 log intersep, dan  $1/n$  = intensitas adsorpsi yang didapatkan dari slope (Lin dkk., 2014). Nilai  $1/n$  berkisar dari nol sampai satu yang mencerminkan intensitas adsorpsi atau heterogenitas permukaan. Selain itu, nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang didapatkan dari plot grafik digunakan untuk menjelaskan isotermal adsorpsi, nilai  $R$  yang mendekati 1 menunjukkan isotermal adsorpsi mengikuti isoterm adsorpsi Freundlich (Liu dkk., 2015).

## 2.7 Logam Berat

Logam berat di definisikan sebagai unsur-unsur kimia dengan densitas lebih dari  $5 \text{ g/cm}^3$  dan bernomor atom 22 sampai 92, terletak pada periode 4 sampai 7 dalam sistem periodik unsur (Meittinen., 1977). Berbeda dengan logam biasa, logam berat biasanya menimbulkan efek-efek khusus pada makhluk hidup sehingga dapat menjadi racun bagi tubuh makhluk hidup. Kegiatan manusia juga merupakan suatu sumber utama pemasukan logam ke lingkungan perairan, seperti pertambangan minyak, emas dan batu bara, pembangkit tenaga listrik, pestisida, keramik, peleburan logam, pabrik-pabrik pupuk dan kegiatan industri lainnya.

Adanya logam berat diperairan, berbahaya baik secara langsung dan tidak langsung terhadap kehidupan organisme. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat logam berat (PPLH-IPB., 1997) yaitu :

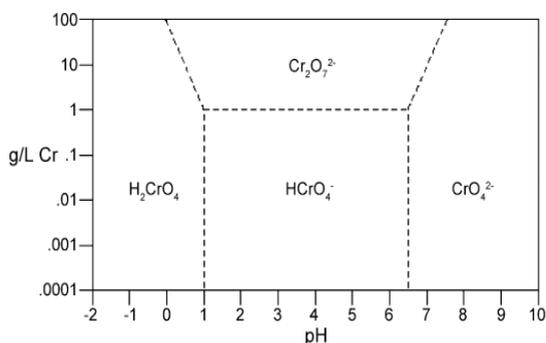
1. Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai.
2. Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan sehingga akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut.
3. Mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi konsentrasi logam dalam air. Disamping itu sedimen mudah tersuspensi karena pergerakan masa air yang akan melarutkan kembali logam yang dikandungnya dalam air, sehingga sedimen menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu.

Kromium merupakan salah satu dari logam berat. Logam ini pertama kali ditemukan oleh Vauquelin pada tahun 1797.

Kromium berasal dari kata Chroma yang artinya warna (Mohan and Pittman Jr., 2006).

Kromium heksavalen merupakan bentuk kromium yang paling banyak dipelajari sifat racunnya. Sifat racun yang dibawa oleh logam ini dapat mengakibatkan terjadinya keracunan kronis, akut dan dapat menyebabkan kanker (Palar.,1994). Hal ini disebabkan karena kromium heksavalen mempunyai kelarutan dan mobilitas yang sangat tinggi jika dibandingkan dengan kromium trivalen. Kromium heksavalen bersifat sangat reaktif dan beracun apabila terdapat dalam sistem biologis dikarenakan senyawa ini dapat berdifusi sebagai anion kromat  $\text{CrO}_4^{2-}$  yang mampu menembus membran sel dan menyebabkan oksidasi.

Pada Gambar 2.7 menunjukkan bilangan oksidasi dan bentuk  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dalam larutan.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  kebanyakan ditemui dalam bentuk garam dari asam kromat ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), ion hidrogen kromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ) dan ion kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  mendominasi pada pH kurang dari 1, spesi  $\text{HCrO}_4^-$  terbentuk pada pH diantara 1 hingga 6 sedangkan untuk bentuk  $\text{CrO}_4^{2-}$  terbentuk pada pH diatas 6 (Mohan and Pittman Jr., 2006).



Gambar 2.7 Spesiasi  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Terhadap pH (Mohan and Pittman Jr., 2006).

Logam kromium banyak ditemukan di alam, dalam bentuk senyawanya baik dalam air, tanah maupun udara. Sumber kromium diduga paling banyak berasal dari kegiatan perindustrian seperti industri baterai, cat, semen, pelapisan, pewarnaan dan fotografi. Selain itu, dapat pula berasal dari pembakaran bahan bakar. Dalam udara, kromium dapat ditemukan dalam bentuk debu sedangkan dalam air, kromium berasal dari pengikisan batuan-batuan mineral yang mengandung kromium atau dapat pula berasal dari dampak aktivitas manusia (Asmadi dkk., 2009) .

## **2.8 Karakterisasi**

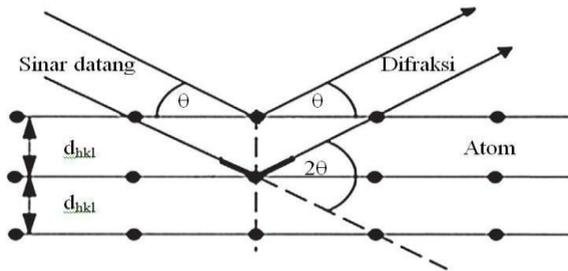
### **2.8.1 X-Ray Diffraction (XRD)**

Difraksi sinar-X atau *X-Ray Diffraction* adalah metode karakterisasi yang berfungsi untuk mengetahui struktur kristal suatu material. Karakterisasi dengan XRD menggunakan prinsip pantulan sinar-X. Bila sinar-X yang berasal dari  $\text{Cu K}\alpha$  dikenakan pada suatu kristal maka sinar datang tersebut akan dipantulkan pada sudut yang sama oleh bidang kristal pada sampel yang dianalisis. Sinar yang dipantulkan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal dalam sampel, semakin kuat intensitas pantulan yang dihasilkan (Prasetyoko dkk., 2016). Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X yang disebut JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). Peristiwa difraksi sinar-X pada bidang kristal ditunjukkan pada Gambar 2.8 dan dapat diinterpretasikan melalui Hukum Bragg pada persamaan 2.9.

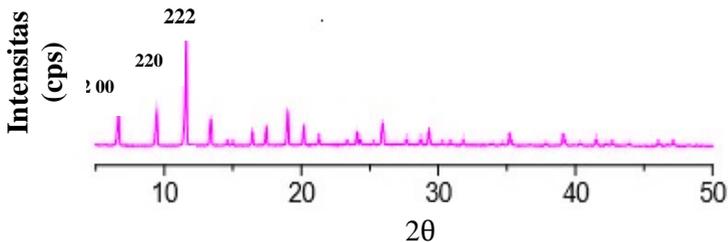
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

Dimana :

- $n$  : orde bias (0,1,2,3,...)
- $\lambda$  : panjang gelombang sinar X (nm)
- $d$  : jarak antara dua bidang kisi (cm)
- $\theta$  : sudut antara sinar datang dengan bidang normal



Gambar 2.8 Difraksi sinar-X oleh kisi Kristal (Epp. J, 2016).



Gambar 2.9 Spektra XRD dari HKUST-1 (Liu dkk., 2012).

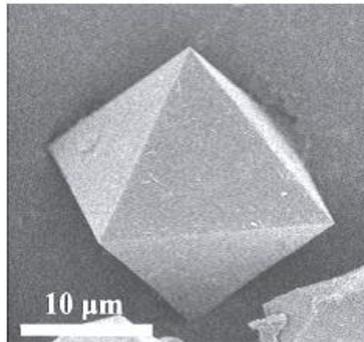
Pola difraksi sinar-x HKUST-1 yang ditunjukkan pada Gambar 2.9 mempunyai beberapa puncak karekteristik. Beberapa puncak yang muncul adalah (2 0 0) pada daerah 6,7° dan (2 2 0) pada daerah 9,6° dengan intensitas sedang; puncak utama yang khas (2 2 2) pada daerah 11,5° sebagai puncak

karakteristik dengan intensitas tertinggi serta beberapa puncak lain dengan intensitas yang sangat lemah (Liu dkk., 2012)

### **2.8.2 Scanning Electron Microscopy - Energi Dispersive X-Ray (SEM-EDX)**

*Scanning Electron Microscope* digunakan untuk analisis topologi suatu material. Topologi tersebut meliputi tekstur, morfologi, bentuk, ukuran dan susunan partikel penyusun material. Pancaran berkas yang diarahkan ke bahan akan dipantulkan dan difraksikan. Timbulnya elektron yang terdifraksi dapat diamati dalam bentuk pola-pola difraksi yang bergantung pada bentuk dan ukuran sel satuan dari bahan. Tipe-tipe sinyal yang diproduksi oleh SEM dapat berupa *secondary Electron (SE)*, *back-scattered electron (BSE)* dan sinar X. SEM bekerja dengan cara menembakan elektron yang berasal dari katoda filament ke arah sampel. Ketika elektron berinteraksi dengan sampel, elektron kehilangan sejumlah energi sehingga terjadi pemantulan elektron dan emisi elektron. Hasil dari pemantulan dan emisi tersebut kemudian dideteksi dengan detektor tertentu dan diperoleh gambaran berupa morfologi dari suatu kristal (Smith dan Oatley, 1955).

Hasil mikrograf SEM HKUST-1 yang disintesis menggunakan metode solvotermal dengan pelarut DMF ditunjukkan pada Gambar 2.10. Dari hasil SEM menunjukkan bahwa morfologi permukaan HKUST-1 berbentuk oktahedral yang teratur.



Gambar 2.10 Hasil SEM HKUST-1 (Lin dkk., 2015).

*Energy-Dispersive X-ray* (EDX) merupakan pengukuran dari pancaran sinar-X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia suatu material dalam skala mikro dan nano. Adanya energi sinar-X yang dipancarkan dari area tereksitasi oleh berkas elektron, maka komposisi unsur pada sampel dapat diketahui. Jika energi yang diberikan untuk menumbuk sampel cukup besar, maka menyebabkan terjadinya emisi sinar-X yang khas untuk tiap unsur dimana energi dan intensitasnya bergantung pada komposisi unsur dalam sampel (Goldstein., 2003).

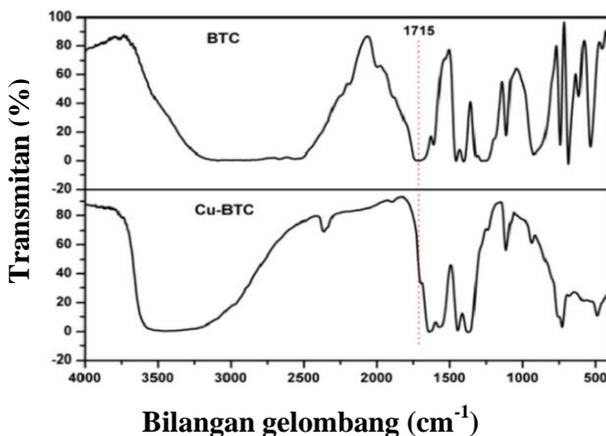
Komposisi kimia dari material HKUST-1 berdasarkan penelitian Kumar dkk. (2013) adalah 25,57% karbon (C), 34,53% oksigen (O) dan 39,30% tembaga (Cu) (Kumar dkk.,2013).

### **2.8.3 *Fourier Transform Infrared* ( FTIR)**

Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah metode analisis yang digunakan untuk menentukan jenis gugus fungsi dari senyawa sehingga memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Spektrofotometer FTIR dapat digunakan untuk menentukan

komposisi campuran, kualitas atau konsistensi material dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Karakterisasi suatu material dengan spektrofotometer FTIR menghasilkan data yang dapat mendukung data yang diperoleh dari karakterisasi metode lain, misalnya struktur suatu material yang telah ditentukan dengan teknik XRD akan lebih dipercaya bila didukung dengan karakterisasi menggunakan FTIR (Sibilia dkk., 1996).

Prinsip kerja analisis spektrofotometer FTIR yaitu melewati sinar merah (*infra-red*) dengan frekuensi yang bervariasi pada interferometer. Sinyal yang terukur pada interferometer berupa interferogram. Sinyal ini diolah dengan metode matematika Fourier Transform sehingga dihasilkan spektrum yang sama dengan spektrum spektroskopi inframerah konvensional dengan spektrum-spektrum yang khas pada bilangan gelombang 400 hingga 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Griffiths dan Haseth, 2007). Spektra FTIR dari material HKUST-1 dapat dilihat pada Gambar 2.11.



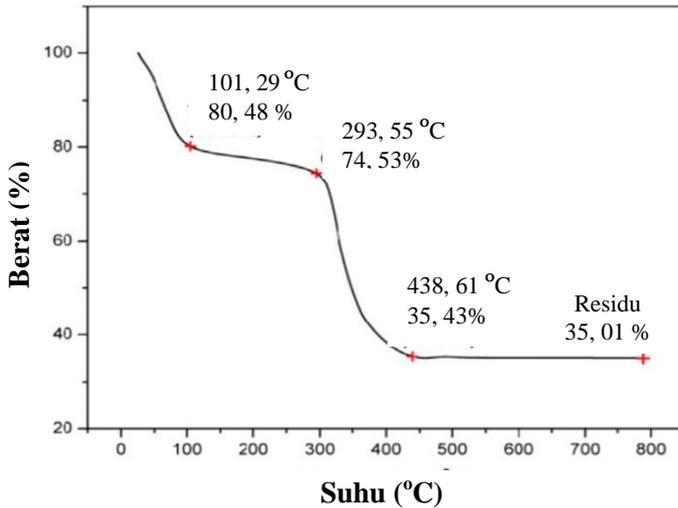
Gambar 2.11 Spektra FTIR HKUST-1 (Kumar dkk., 2013)

Berdasarkan pengamatan pada gambar tersebut terdapat pita vibrasi pada bilangan gelombang  $1715\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi *stretching* C=O karbonil dari ligan BTC, dimana setelah mengalami kompleksasi dengan  $\text{Cu}^{2+}$  mengalami pergeseran pita serapan menjadi  $1665\text{ cm}^{-1}$ . Serapan lebar pada bilangan gelombang  $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  dalam BTC menunjukkan adanya gugus O-H dalam kelompok karboksilat dan mengalami pergeseran puncak menjadi  $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  yang mengindikasikan keberadaan molekul  $\text{H}_2\text{O}$  dalam kompleks  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (Kumar dkk., 2013).

#### **2.8.4 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)**

*Thermal Gravimetry Analysis* (TGA) merupakan analisis yang menggunakan prinsip termal. Pengukuran dilakukan berdasarkan pengurangan massa sampel yang diukur sebagai fungsi suhu. Analisis TGA bertujuan untuk memberikan informasi produk akhir suatu material. Komponen TGA terdiri dari *microbalance* yang dikelilingi dengan *furnace* dan dilengkapi dengan computer yang berfungsi memonitoring stabilitas termal dan perubahan massa pada sampel (West., 1989).

Teknik pengujian dengan TGA merupakan salah satu teknik untuk analisis penentuan kestabilan termal pada material dan fraksi senyawa yang mudah menguap dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan temperatur. Suhu analisis TGA berkisar antara  $25\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$  dengan suhu maksimum  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dan berat sampel yang dibutuhkan untuk analisis sebesar  $1\text{-}150\text{ mg}$ . Kurva plot dari sinyal TGA dikonversikan ke perubahan persen berat pada sumbu Y terhadap suhu pada sumbu X. Termogram TGA dari HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Termogram dari HKUST-1 (Kumar dkk.,2013)

Pada Gambar 2.12 terlihat penurunan massa dari HKUST-1 memiliki 3 tahapan. Tahapan yang pertama adalah hilangnya molekul pelarut pada suhu 50-120 °C, tahap kedua yaitu lepasnya molekul air pada suhu 120-293 °C dan tahapan ketiga yaitu rusaknya kerangka HKUST-1 karena degradasi ligan organik mulai suhu 293-438 °C. Stabilitas termal HKUST-1 yang pernah disintesis selama ini terjadi pada rentang suhu 240-380 °C saat rusaknya struktur kerangka HKUST-1 (Kumar dkk., 2013).

### 2.8.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi gas merupakan faktor penting yang digunakan dalam karakterisasi berbagai macam material berpori. Dari berbagai macam jenis gas yang digunakan dalam adsorpsi, nitrogen adalah gas yang secara umum digunakan sebagai bahan uji karakterisasi (Sing dkk., 2001). Dalam adsorpsi-

desorpsi, terdapat entitas yang disebut dengan adsorbat dan adsorben. Adsorbat adalah bagian yang teradsorp sedangkan adsorben adalah bagian yang mengadsorb. Sebagai contoh, gas nitrogen disebut sebagai adsorbat dan material yang menyerap gas nitrogen tersebut disebut dengan adsorben (Lingga dkk., 2010). Hasil karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen berupa ukuran pori dan luas permukaan dari material yang di uji. Pengukuran pori menggunakan persamaan BET dirumuskan sebagai berikut :

$$\frac{1}{[V_a(\frac{P_o}{P} - 1)]} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C} \quad (2.10)$$

Dengan :

$P$  = Tekanan uap dari gas  $N_2$  pada suhu 77 K (Pascal)

$P_o$  = Tekanan jenuh  $N_2$  (Pascal)

$V_a$  = Volume gas yang teradsorp pada kondisi

$V_m$  = Volume gas teradsorp untuk membentuk monolayer

$C$  = konstanta

Adsorpsi/desorpsi  $N_2$  didapatkan dengan  $P/P_o$  sebagai sumbu x dan  $\frac{1}{[V_a(\frac{P_o}{P} - 1)]}$  sebagai sumbu y sehingga  $V_m$  dapat ditentukan sebagai  $\frac{1}{\text{slope} + \text{intersep}}$  . Luas permukaan dapat dihitung dengan rumus :

$$S = \frac{V_m N_a}{m \times 22400} \quad (2.11)$$

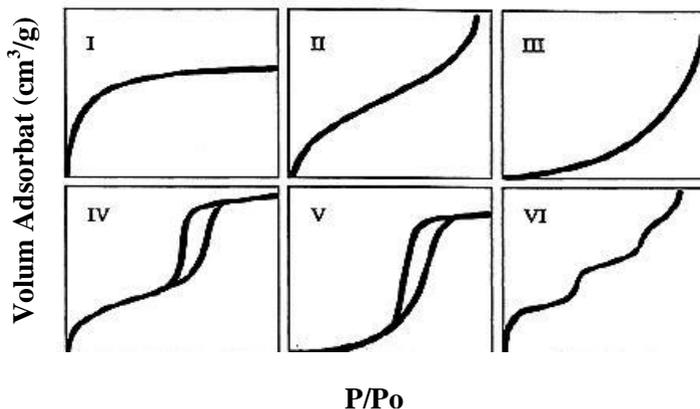
Dengan :

$S$  = luas permukaan ( $m^2/g$ )

$A$  = area Cross-section ( $0,162 \text{ nm}^2$  untuk  $N_2$ )

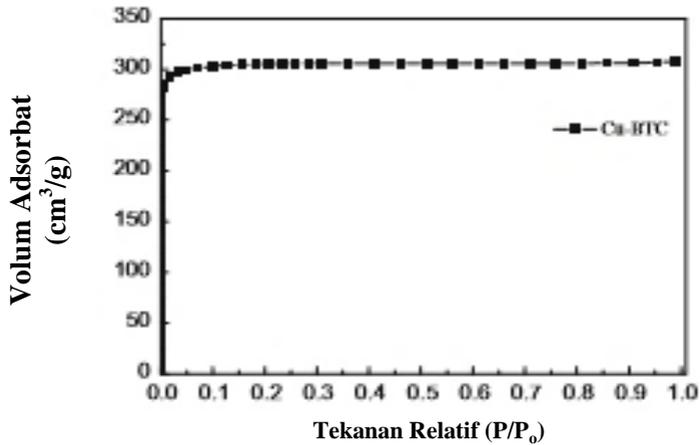
$m$  = berat sampel (g)

22400 = volume untuk 1 mol gas STP (Sing dkk., 1982)



Gambar 2.13 Tipe adsorpsi isotherm I-VI (Sing, 2001).

Brunnaur mengklasifikasikan beberapa profil tipe adsorpsi-desorpsi  $N_2$  sesuai pada Gambar 2.13. Berdasarkan pada Gambar 2.13 menjelaskan, tipe 1 merupakan tipe adsorpsi isotherm untuk material mikropori. Pada tipe II dan III menunjukkan tipe untuk material yang tidak berpori atau material makropori. Tipe IV merupakan adsorpsi isotherm untuk material mesopori. Tipe V menunjukkan adanya interaksi antar molekul nitrogen lebih kuat jika dibandingkan dengan interaksi antara nitrogen dengan material. Pada tipe VI merupakan tipe adsorpsi isotherm untuk material yang tidak berpori dan memiliki permukaan yang seragam. Pada grafik tipe V dan VI muncul garis *hysteresis* yang menunjukkan bahwa jumlah gas yang di adsorp berbeda dengan jumlah gas yang dilepaskan/didesorpsi (Sing., 2001). Hasil adsorpsi desorpsi nitrogen dari HKUST-1 referensi ditunjukkan pada Gambar 2.14.



Gambar 2.14 Isotermal adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> pada HKUST-1 (Hu dkk., 2014).

Pada Gambar 2.13 menunjukkan hasil adsorpsi dari HKUST-1 yang telah disintesis oleh Hu dkk. (2014), menunjukkan material HKUST-1 yang disintesis dengan pelarut DMF, etanol dan air menunjukkan kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> tipe 1 sehingga material tersebut tergolong dalam mikropori. Melalui metode BET luas spesifik didapatkan sebesar 1189 m<sup>2</sup>/g dengan volum pori sebesar 0,43 cm<sup>3</sup>/g (Hu dkk., 2014).

### 2.8.6 Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS)

*Atomic Adsorption Spectroscopy* (AAS) merupakan metode yang didasarkan pada proses spektroskopi yaitu eksitasi dan emisi. Metode AAS merupakan metode kuantitatif yang digunakan untuk mengukur 70 unsur baik logam maupun non logam. Prinsip dasar analisis pada alat ini adalah absorpsi energi radiasi elektromagnetik oleh atom (Khopkar., 2005).

Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi diturunkan dari:

Hukum *Lambert* : Bila suatu sumber sinar monokromatik melewati medium transparan maka intensitas sinar yang diturunkan berkurang dengan bertambahnya medium yang mengabsorpsi.

Hukum *Beer* : Intensitas sinar yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi spesi yang menyerap sinar tersebut.

Dari kedua hukum tersebut diperoleh suatu persamaan :

$$A = \epsilon \times b \times c \quad (2.12)$$

Dimana :

A = Absorbansi

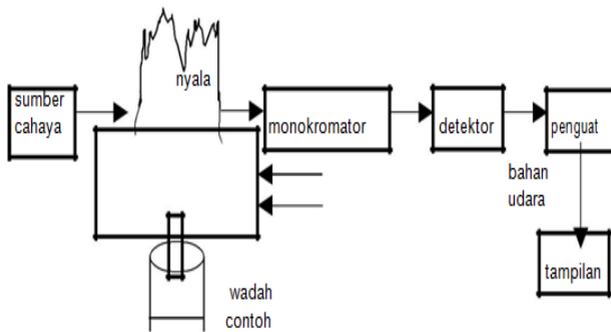
b = Panjang jalan sinar (cm)

c = Konsentrasi atom-atom yang menyerap sinar

$\epsilon$  = Tetapan absorptivitas molar (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam molar )

dari persamaan diatas, dapat disimpulkan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi atom.

Pada Gambar 2.15 ditunjukkan bentuk bagan komponen-komponen dari sebuah spektrofotometer serapan atom dasar. Setiap alat AAS terdiri dari lima bagian utama yaitu sumber sinar, sistem pengatoman, monokromator, detektor dan sistem pembacaan (Haswel.,1991).



Gambar 2.15 Skema umum komponen alat dari AAS (Haswel.,1991).

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: gelas kimia, erlenmeyer, bola hisap, pipet ukur, botol timbang, neraca analitik, botol pereaksi (50 mL), pengaduk mekanik, pengaduk kaca, pipet tetes, *hotplate*, oven, furnace tubular, desikator dan *sentrifuge*. Peralatan instrumentasi untuk karakterisasi hasil sintesis adalah *X-Ray Diffraction* (XRD), Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR, 8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscopy* (SEM, EDAX advanced microanalysis solutions), Quantachrome NovaWin *Gas Sorption Instrument* (isoterm adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> (BET)) , *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA, Perkin Elmer Pyris 1 Analyzer) dan analisis *Atomic Adsorption Spectroscopy* (AAS Shimadzu-6800).

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: tembaga (II) nitrat trihidrat (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich, 99%), asam 1,3,5 benzenotrikarboksilat (H<sub>3</sub>BTC, Sigma Aldrich, 98%), N,N'-dimetilformamida (DMF, Merck, 99,8%), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Merck, 99,9%), Akuades, *setil trimetilammonium bromide* (CTABr, Merck. 97%), kloroform (CHCl<sub>3</sub> , Merck, 99,9%), metanol (CH<sub>3</sub>OH, Merck, 99,9%) dan kalium dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

## **3.2 Prosedur Kerja**

### **3.2.1 Sintesis HKUST-1**

Material HKUST-1 disintesis berdasarkan prosedur penelitian oleh Chowdhury dkk. (2009). Sebanyak 1 g H<sub>3</sub>BTC dilarutkan dalam 30 mL pelarut etanol:DMF (1:1) kemudian ditempat terpisah sebanyak 2,077 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O dilarutkan dalam 15 mL akuades. Setelah itu kedua larutan dicampurkan kedalam satu botol pereaksi dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 15 menit pada suhu ruang. Hasil campuran dipanaskan pada suhu 100 °C selama 10 jam dalam botol pereaksi tertutup. Setelah itu campuran didinginkan pada suhu ruang selama dua hari. Kristal berwarna biru Cu-BTC didapatkan dengan filtrasi dan dicuci menggunakan 20 mL DMF dan kloroform selama 24 jam berturut-turut kemudian dilanjutkan dengan perendaman dalam 30 mL metanol pada penangas minyak diatur pada suhu 40-55 °C selama 3x24 jam. Material hasil pencucian dikeringkan dengan dibiarkan pada suhu ruang kemudian setelah kering ditimbang massanya. Material tersebut kemudian diberi notasi HKUST-1(S0).

### **3.2.2 Sintesis HKUST-1 dengan penambahan surfaktan CTABr**

Sintesis HKUST-1 dengan penambahan surfaktan CTABr dilakukan sesuai prosedur sintesis HKUST-1 murni. Dengan massa prekursor yang digunakan bernilai tetap sehingga sebanyak 1 g ligan H<sub>3</sub>BTC dilarutkan kedalam 30 mL pelarut etanol:DMF (1:1) dan sebanyak 2,077 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O dilarutkan kedalam 15 mL akuades. Penambahan CTABr dilakukan setelah ligan H<sub>3</sub>BTC dapat larut sempurna. Selanjutnya kedua larutan dicampur kedalam satu botol pereaksi dan dilakukan pemanasan pada suhu 100

°C selama 10 jam. Setelah itu, campuran didinginkan pada suhu ruang selama 2 hari dan didekantasi untuk diperoleh filtrat pertama (F1). Filtrat tersebut diukur volumenya sebelum digunakan pada sintesis berikutnya. Material yang terbentuk kemudian dicuci menggunakan 20 mL DMF dan kloroform selama 24 jam berturut-turut kemudian dilanjutkan dengan perendaman dalam 30 mL metanol pada penangas minyak diatur pada suhu 40-55 °C selama 3x24 jam. Material hasil pencucian dikeringkan dengan dibiarkan pada suhu ruang kemudian setelah kering ditimbang massanya. Material tersebut kemudian diberi notasi HKUST-1(S1).

### 3.2.3 Sintesis HKUST-1 Dengan dan Tanpa Penggunaan Pelarut Bekas

Sintesis HKUST-1 dengan penggunaan pelarut bekas dilakukan sesuai prosedur sebelumnya dengan penambahan filtrat hasil sintesis (F1) kedalam reaksi hingga pengulangan empat kali. Adapun massa prekursor, volume pelarut dan penambahan CTABr dilakukan sesuai pada Tabel 3.1.

Tabel 3. 1 Massa prekursor dan volum pelarut yang digunakan

Material	Prekursor (g)			Pelarut (mL)			Fx
	Cu <sup>2+</sup>	H <sub>3</sub> BTC	CTABr	aquades	etanol	DMF	
HKUST-1(S0)	2,075	1	0	15	15	15	-
HKUST-1(S1)	2,075	1	0,109	15	15	15	-
HKUST-1(S2)	2,075	1	0	$\frac{45-Fx}{3}$			F1
HKUST-1(S3)	2,075	1	0,109				F2
HKUST-1(S4)	2,075	1	0				F3
HKUST-1(S5)	2,077	1	0,109				F4

### **3.3 Karakterisasi**

#### **3.3.1 Difraksi Sinar-X**

Struktur dari kristal HKUST-1 dapat ditentukan melalui analisis difraktometer sinar-X. Sumber sinar yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi  $\text{CuK}\alpha$  pada panjang gelombang  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut sebesar 40 Kv dan 30 mA. Analisis dilakukan pada sudut pendek  $2\theta$  dari 5 hingga  $50^\circ$ . Hasil karakterisasi didapatkan data berupa kurva antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut  $2\theta$ . Data tersebut kemudian dicocokkan dengan data HKUST-1 referensi.

#### **3.3.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)**

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui keberadaan jenis gugus fungsi pada material HKUST-1 hasil sintesis. Karakterisasi FTIR dilakukan dengan membuat pellet ketebalan 2 mm dengan tekanan berat 5 ton menggunakan FTIR Shimadzu dengan bilangan gelombang  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Sebelum dikarakterisasi material hasil sintesis dicampur dengan KBr disiapkan dengan perbandingan 1:99 (sampel:KBr). Penggerusan dilakukan dengan mortar hingga homogen kemudian ditempatkan pada *pellet holder*. Pellet yang terbentuk kemudian dimasukkan pada holder FTIR.

#### **3.3.3 Analisis Termogravimetri (TGA)**

Analisis termogravimetri dilakukan untuk mengetahui stabilitas termal dari material HKUST-1 hasil sintesis. Preparasi sampel dilakukan dengan cara menimbang sebanyak 10 mg sampel kemudian dimasukkan dalam *holder* untuk dianalisis dari suhu kamar  $25^\circ\text{C}$  hingga mencapai  $800^\circ\text{C}$  dengan laju penambahan suhu  $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ .

### **3.3.4 Scanning Electron Microscope (SEM) dan EDX**

Analisis SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui struktur, morfologi kristal, ukuran partikel dan persebaran unturnya dari material HKUST-1 hasil sintesis. Preparasi sampel dilakukan dengan cara meletakkan sampel dalam *holder* dan *dicoating* dengan emas agar permukaan sampel menjadi konduktif. Sampel yang telah *dicoating* kemudian dimasukkan dalam *chamber* untuk dideteksi oleh detektor SEM-EDX.

### **3.3.5 Adsorpsi-Desorpsi N<sub>2</sub>**

Analisis Adsorpsi-Desorpsi N<sub>2</sub> dilakukan untuk mengetahui luas permukaan material, volum pori dan diameter material HKUST-1 hasil sintesis. Preparasi sampel dilakukan dengan tekanan rendah pada suhu 77 K dan suhu *degassing* sebesar 150 °C selama waktu 24 jam.

## **3.4 Studi Adsorpsi**

### **3.4.1 Pembuatan Larutan Induk Kromium 1000 mg/L.**

Padatan kalium dikromat ditimbang sebanyak 0,2834 g. Kemudian dilarutkan dalam labu ukur 100 mL ditambahkan aquades hingga tanda batas.

### **3.4.2 Pembuatan Larutan Standar Kurva Kalibrasi**

Larutan kromium 1000 mg/L dipipet sebanyak 10 mL menjadi 100 mg/L, kemudian dipipet lagi sebanyak 0,5 , 1 , 1,5 , 2 dan 2,5 mL. Kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 10 mL dan diencerkan dengan menambahkan aqua DM sampai tanda batas sehingga diperoleh larutan kromium dengan konsentrasi 5 , 10 , 15 , 20 dan 25 mg/L.

### **3.4.3 Pembuatan Larutan Kromium**

Larutan stok kromium 1000 ppm diencerkan secara bertahap menjadi 200 , 175 , 150 , 125 dan 100 mg/L kemudian diencerkan kembali menjadi 75 , 50 dan 25 mg/L yang nantinya digunakan untuk adsorpsi dengan variasi konsentrasi.

### **3.4.4 Penentuan pH optimum**

Penyerapan  $K_2Cr_2O_7$  sangat ditentukan oleh kondisi pH larutan. Sebelum proses adsorpsi adsorben (HKUST-1(S0) dan HKUST-1(S5)) dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 120 °C selama 24 jam dibawah atmosfer nitrogen untuk menghilangkan pengotor dalam adsorben. Proses adsorpsi dilakukan dalam botol durran tertutup dengan massa adsorben sebanyak 10 mg dan volum larutan kromium 20 mL dengan konsentrasi awal adsorbat sebesar 25 mg/L. Larutan kromium diatur pHnya menggunakan  $HNO_3$  (1M) dan NaOH (1M). Percobaan dilakukan pada pH 2, 5, 7 dan 10. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan 100 rpm selama 48 menit. Kemudian larutan disentrifugasi pada kecepatan 3500 rpm selama 10 menit. Konsentrasi kromium dalam filtrat dianalisis dengan AAS.

### **3.4.5 Penentuan Waktu Optimum**

Proses adsorpsi kromium dilakukan dalam botol durran tertutup dengan massa adsorben sebanyak 10 mg dan volum larutan kromium 20 mL dengan konsentrasi awal adsorbat sebesar 25 mg/L. Variasi waktu kontak dilakukan dimulai dari 8 menit hingga didapatkan waktu kontak yang setimbang. Setelah proses adsorpsi dalam waktu yang telah ditentukan, larutan disentrifugasi pada kecepatan 3500 rpm selama 10

menit. Konsentrasi dari larutan kemudian dianalisis dengan AAS. Data yang didapatkan diplot antara  $Q_t$  (Kapasitas adsorpsi pada saat  $t$ ) dan waktu (menit). Waktu optimum yang didapatkan digunakan sebagai waktu kontak dalam adsorpsi variasi konsentrasi.  $Q_t$  dapat dihitung menggunakan rumus:

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{w} \quad (3.1)$$

Dengan  $Q_t$  dan  $C_t$  merupakan kapasitas adsorpsi (mg/L) dan konsentrasi akhir adsorpsi pada saat  $t$  tertentu.

### 3.4.6 Pengaruh Variasi Konsentrasi Adsorbat

Proses adsorpsi dilakukan dalam botol durran tertutup dengan massa adsorben sebanyak 10 mg dan volum larutan kromium 20 mL selama waktu optimum yang telah didapatkan dari variasi waktu kontak. Konsentrasi awal larutan kromium yang digunakan sebesar (25, 50, 75, 100, 12, 150, 175 dan 200 mg/L). Setelah proses adsorpsi, larutan disentrifugasi pada kecepatan 3500 rpm selama 10 menit. Konsentrasi dari larutan kemudian dianalisis dengan AAS. Data yang didapatkan diplot antara  $Q_e$  (Kapasitas adsorpsi saat setimbang) dengan waktu (menit). Kapasitas adsorpsi dan besarnya penyerapan dihitung menggunakan rumus:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{w} \quad (3.2)$$

$$\text{Penyerapan \%} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (3.3)$$

Dengan  $C_o$  dan  $C_e$  merupakan konsentrasi awal dan konsentrasi akhir adsorbat (mg/L) pada saat kondisi setimbang

dan  $V$  merupakan volume adsorbat (L) dan  $W$  merupakan massa adsorben yang digunakan (g).

### 3.4.7 Penentuan kinetika adsorpsi

Studi kinetika adsorpsi kromium menggunakan material hasil sintesis dianalisis menggunakan persamaan kinetika orde satu semu dan orde dua semu. Data yang digunakan dalam penentuan kinetika adsorpsi adalah data yang berasal dari variasi waktu kontak. Kesesuaian model kinetika adsorpsi pada masing-masing adsorbat dilihat dari kesesuaian data eksperimen dan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ).

Mengacu pada rumus hasil integrasi pada persamaan 2.2 tentang orde satu semu yaitu:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3.4)$$

dilakukan plot grafik antara  $t$  (menit) sebagai sumbu  $x$  dan  $\ln(Q_e - Q_t)$  sebagai sumbu  $y$ , sehingga nilai  $K_1$  (Konstanta kecepatan adsorpsi orde satu semu) didapatkan dari slope persamaan linier dan  $Q_e$  perhitungan ( $Q_{e,cal}$ ) didapatkan dari  $2,303 \log$  intersep.

Persamaan orde dua semu mengacu pada rumus hasil integrasi pada persamaan 2.3 yaitu sebagai berikut:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3.5)$$

dengan melakukan plot grafik antara  $t$  (menit) sebagai sumbu  $x$  dan  $t/Q_t$  sebagai sumbu  $y$ , sehingga nilai  $Q_e$  perhitungan ( $Q_{e,cal}$ ) didapatkan dari  $1/\text{slope}$  persamaan linier dan  $K_2$  (Konstanta kecepatan adsorpsi orde dua semu) didapatkan dari  $\text{slope}^2/\text{intersep}$ .

### 3.4.8 Penentuan Isotermal Adsorpsi

Studi isotermal adsorpsi kromium menggunakan material hasil sintesis dianalisis menggunakan persamaan isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Data yang digunakan dalam penentuan kinetika adsorpsi adalah data yang berasal dari variasi konsentrasi adsorbat. Kesesuaian model kinetika adsorpsi pada masing-masing adsorbat dilihat dari kesesuaian data eksperimen dan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ).

Mengacu pada persamaan linier 2.6 tentang isotermal adsorpsi Langmuir yaitu :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \times K_L \times C_e} \quad (3.6)$$

dilakukan plot grafik antara  $1/C_e$  sebagai sumbu x dan  $1/Q_e$  sebagai sumbu y, sehingga nilai  $Q_m$  (Kapasitas adsorpsi maksimum) didapatkan dari  $1/\text{intersep}$  dan nilai  $K_L$  (Konstanta Langmuir) didapatkan dari  $\text{intersep/slope}$ .

Persamaan isotermal Freundlich mengacu pada persamaan linier 2.8 yaitu sebagai berikut:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.7)$$

dengan melakukan plot grafik antara  $\ln C_e$  sebagai sumbu x dan  $\ln Q_e$  sebagai sumbu y, sehingga nilai  $K_F$  (Konstanta Freundlich) didapatkan dari  $2,303 \log \text{intersep}$ .

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

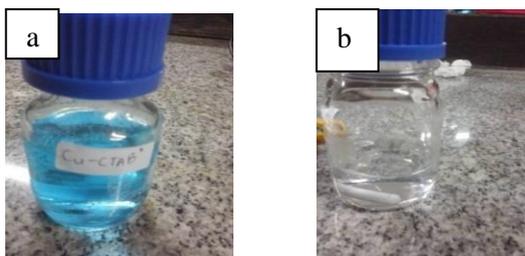
Pada penelitian ini dilakukan sintesis material HKUST-1 sesuai pada penelitian Chowdurry dkk. (2009) melalui metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam. HKUST-1 disintesis dengan prekursor tembaga (II) nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dan 1,3,5 benzenetrikarboksilat ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) dalam pelarut campuran air : *N,N*-dimetil formamida : etanol dengan perbandingan 1 : 1 : 1 dan penambahan surfaktan CTABr. Selain itu, filtrat yang dihasilkan digunakan kembali untuk sintesis HKUST-1 selanjutnya sampai pengulangan 4 kali.

Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan adsorpsi-desorpsi nitrogen, berturut-turut untuk mengetahui kristalinitas, gugus fungsi, morfologi permukaan, stabilitas termal dan luas permukaan pori dari material hasil sintesis. Material hasil sintesis diaplikasikan sebagai adsorben untuk adsorpsi kromium dalam air.

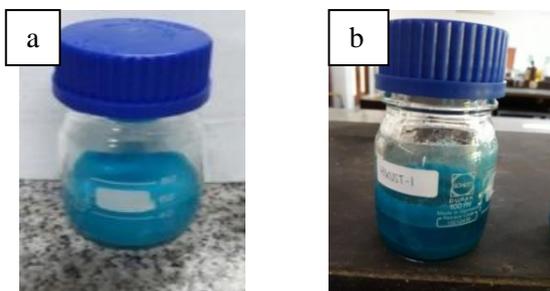
#### **4.1 Sintesis HKUST-1**

Perlakuan awal sintesis ini adalah pelarutan 2,077 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dalam 15 mL akuades untuk diperoleh ionisasi ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan 1 g ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  dalam 30 mL campuran pelarut DMF:etanol (1:1) sebagai aktivator ligan  $\text{H}_3\text{BTC}$  untuk mempercepat proses deprotonasi. Surfaktan CTABr sebanyak 0,1093 g ditambahkan kedalam larutan ligan. Hasil pengadukan larutan  $\text{Cu}^{2+}$  dan ligan  $\text{BTC}^{3-}$  selama 15 menit masing-masing berwarna biru bening (Gambar 4.1 a) dan jernih tidak berwarna (Gambar 4.1 b). Hasil pencampuran

larutan ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan ligan  $\text{BTC}^{3-}$  sebelum dilakukan pemanasan ditunjukkan pada (Gambar 4.2 a). Setelah proses pemanasan didapatkan campuran 2 fasa yang terdiri dari endapan dan filtrat berwarna biru tua (Gambar 4.2b). Campuran tersebut didiamkan selama 2 hari untuk membentuk endapan yang stabil dan mengendap secara sempurna. Endapan yang terbentuk merupakan hasil reaksi antara ligan  $\text{BTC}^{3-}$  dan ion  $\text{Cu}^{2+}$  membentuk kerangka HKUST-1 yang ditunjukkan berdasarkan mekanisme pada Gambar 2.3. Hasil pemisahan endapan yang dilakukan dengan cara dekantasi dan diperoleh filtrat sebanyak 22 mL yang dinotasikan sebagai F1.



Gambar 4.1 (a) Larutan Logam, (b) Larutan Ligan

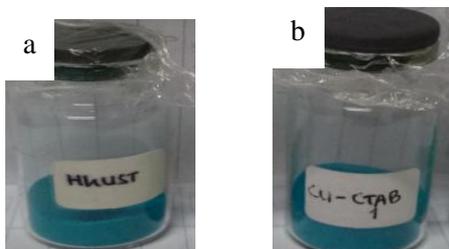


Gambar 4.2 (a) Campuran sebelum dipanaskan dalam oven, (b) Campuran setelah dioven.

Filtrat yang diperoleh berwarna biru muda yang mengindikasikan terdapat sisa reaktan  $\text{Cu}^{2+}$  yang tidak bereaksi sesuai warna asli dari larutan tembaga nitrat. Selanjutnya, dilakukan proses pencucian endapan sebagai langkah aktivasi material. Aktivasi perlu dilakukan sebagai langkah penghilangan molekul-molekul pelarut yang umumnya terjebak dalam pori-pori material agar stabilitas termal dapat ditingkatkan (Abid dkk., 2012). Endapan dicuci dengan 20 mL DMF selama 24 jam untuk menghilangkan sisa reaktan yang tidak bereaksi (Kim dkk., 2013). Pencucian selanjutnya dengan 20 mL kloroform selama 24 jam untuk membersihkan pelarut DMF yang berada pada pori kristal kemudian dengan metanol sebanyak 30 mL pada kondisi pemanasan suhu 40-55 °C pada penangas minyak selama 3 hari, hal ini dilakukan untuk menghilangkan sisa-sisa DMF yang tertinggal dan pengotor lain termasuk karboksilat yang tidak bereaksi. Metanol merupakan pelarut polar dengan sifat donor proton yang kuat sehingga memudahkan pembentukan ikatan koordinasi dengan atom  $\text{Cu}^{2+}$  sehingga dapat menggantikan ikatan koordinasi dengan molekul DMF (Yang dkk., 2013). Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan hingga terbentuk material berwarna biru tua seperti pada Gambar 4.3.

Sebanyak 1 mL dari filtrat F1 dianalisis kadar  $\text{Cu}^{2+}$  nya dengan AAS. Hasil analisis menunjukkan bahwa jumlah mol  $\text{Cu}^{2+}$  yang tersisa sebesar  $0,155 \times 10^{-3}$  mol (perhitungan lengkap ditampilkan pada lampiran B). Jika mol awal diketahui sebesar  $8,6 \times 10^{-3}$  mol, maka mol  $\text{Cu}^{2+}$  yang bereaksi dapat dihitung sebesar  $8,4 \times 10^{-3}$  mol. Berdasarkan mekanisme reaksi pada (Gambar 2.3) diketahui bahwa satu mol  $\text{Cu}^{2+}$  mengikat dua mol ligan  $\text{BTC}^{3-}$  menghasilkan satu mol

HKUST-1. Jika jumlah  $\text{Cu}^{2+}$  yang bereaksi sebesar  $8,4 \times 10^{-3}$  mol maka ligan  $\text{BTC}^{3-}$  untuk membentuk HKUST-1 sebanyak setengah kali jumlah  $\text{Cu}^{2+}$  yaitu sebesar  $4,2 \times 10^{-3}$  mol. Oleh karena itu, dapat diperkirakan jumlah mol material yang terbentuk sama dengan mol  $\text{Cu}^{2+}$  yang bereaksi yaitu sebesar  $8,4 \times 10^{-3}$  mol. Jika massa material yang diperoleh sebesar 2,8468 g maka massa molekul relatif material yang terbentuk dapat dihitung sebesar 596,7 g/mol. Massa molekul relatif HKUST-1 pertama kali dilaporkan oleh Chui dkk. (1999) sebesar 658,9 g/mol dengan rumus molekul  $\text{Cu}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{15}$ .



Gambar 4.3 Material hasil sintesis (a) HKUST-1(S0) dan (b) HKUST-1(S1)

#### 4.2 Sintesis HKUST-1 dengan Penggunaan Pelarut Bekas

Penggunaan pelarut bekas pada sintesis HKUST-1 dilakukan sesuai dengan prosedur 3.2.3. Sisa filtrat F1 sebanyak 21 mL digunakan dan perlu ditambahkan pelarut awal agar volum total yang digunakan sama. Penambahan filtrat F1 ketika larutan ion logam dan ligan dicampurkan dalam botol pereaksi tertutup dan diaduk selama 15 menit. Campuran yang terbentuk berwarna biru keruh seperti pada Gambar 4.4.



Gambar 4. 4 Hasil campuran dengan penggunaan kembali

Pada Gambar 4.4 ditunjukkan bahwa campuran larutan HKUST-1(S) setelah proses pengadukan 15 menit berwarna biru keruh menyerupai suspensi yang mengindikasikan mulai terjadinya reaksi pembentukan material akibat keberadaan ligan yang terdeprotonasi dengan kondisi larutan yang lebih pekat dibanding pada sintesis sebelumnya. Setelah proses pemanasan pada suhu 100 °C selama 10 jam, pendinginan campuran reaksi selama 48 jam, pencucian endapan dan pengeringan, diperoleh material berwarna biru muda dengan struktur yang lebih kasar seperti pada Gambar 4.5. Material yang diperoleh dinotasikan sebagai HKUST-1(S3) dan HKUST-1(S5). Selengkapnya untuk massa prekursor dan volum pelarut yang digunakan beserta massa material hasil sintesis terdapat pada Tabel 4.1.



Gambar 4. 5 Material Hasil Sintesis

Tabel 4.1 Massa prekursor dan volum pelarut yang digunakan beserta massa material hasil sintesis

Material	Prekursor (g)			Pelarut (mL)				Massa hasil sintesis (g)
	Cu <sup>2+</sup>	H <sub>3</sub> BTC	CTABr	Aquades	Etanol	DMF	Fx	
HKUST-1 (S0)	2,075	1	0	15	15	15	-	2,845
HKUST-1 (S1)	2,075	1	0,109	15	15	15	-	2,846
HKUST-1 (S3)	2,075	1	0,109	8	8	8	21	3,290
HKUST-1 (S5)	2,077	1	0,109	8	8	8	21	2,125

Pada Tabel 4.1 terlihat bahwa sintesis dengan perlakuan penambahan CTABr mengakibatkan terjadinya kenaikan massa hingga pada material HKUST-1(S3). Namun, terjadi penurunan massa pada sintesis selanjutnya. Hal ini disebabkan penambahan surfaktan CTABr kedalam sistem reaksi berperan sebagai pengarah struktur yang akan terbentuk kembali di akhir reaksi. Oleh karena itu, penambahan CTABr yang dilakukan pada sintesis pengulangan ke-3 dan ke-5 menyebabkan meningkatnya konsentrasi CTABr dalam pelarut. Konsentrasi yang lebih tinggi dari CTABr menyebabkan ligan  $\text{BTC}^{3-}$  dikelilingi oleh  $\text{CTA}^+$  akibat adanya interaksi elektrostatis sehingga gugus hidrofobik dari  $\text{CTA}^+$  akan membatasi interaksi ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan  $\text{BTC}^{3-}$  untuk membentuk kerangka HKUST-1 sehingga *yield* yang dihasilkan menjadi turun (Liu dkk., 2012).

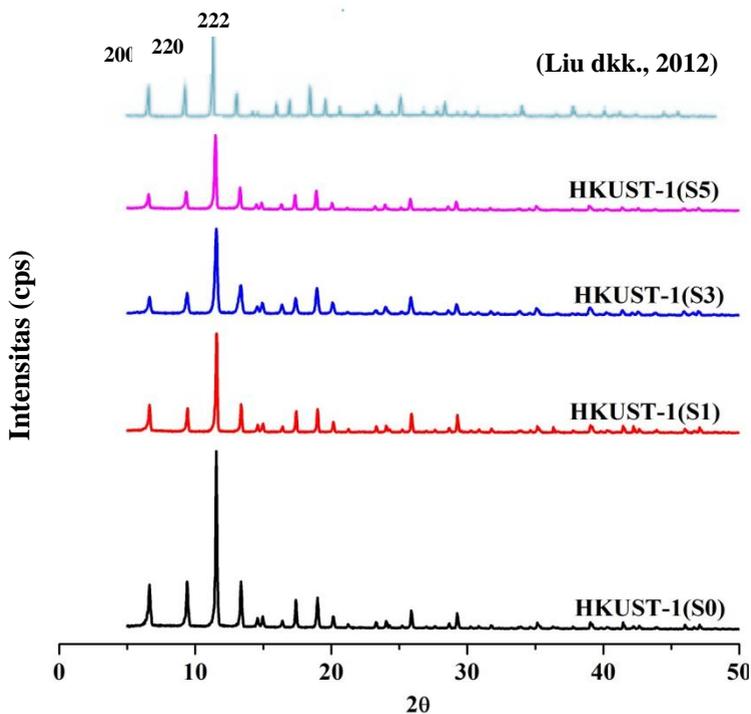
### **4.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis**

Pada penelitian ini, hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X (XRD), Spektrofotometer FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*), SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray*), TGA (*Thermogravimetric Analysis*) dan isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen ( $\text{N}_2$ ). Tujuan dari karakterisasi ini untuk mengetahui struktur, kristalinitas, morfologi permukaan, stabilitas termal dan luas permukaan yang dihasilkan dari material HKUST-1.

#### **4.3.1 Hasil Karakterisasi XRD**

Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas material hasil sintesis. Semua difraktogram hasil sintesis pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 4.7. Pada Gambar 4.7

dapat dilihat bahwa terdapat puncak karakteristik yang muncul pada  $2\theta$  sekitar  $6,63$  dan  $9,4^\circ$  dengan intensitas sedang dan  $11,5^\circ$  dengan intensitas tertinggi. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Liu dkk. (2012) dimana puncak karakteristik HKUST-1 teramati pada  $2\theta$  sekitar  $6,7$ ,  $9,6$  dan  $11,5^\circ$ .



Gambar 4. 6 Difraktogram material hasil sintesis

Difraktogram material hasil sintesis dengan penggunaan pelarut bekas hasil sintesis selanjutnya menunjukkan pola yang sama dengan pola difraktogram HKUST-1 referensi. Hal

ini mengindikasikan penambahan surfaktan CTABr tidak mengubah struktur dari material HKUST-1 yang dihasilkan, namun hanya mempengaruhi pergeseran puncak difraktogram serta intensitas puncak seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Pengamatan lebih jauh pada material HKUST-1(S1) terlihat terdapatnya puncak dengan intensitas sangat rendah pada daerah  $2\theta$   $35,5^\circ$  yang merupakan puncak dari CuO (Kumar dkk., 2013). Keberadaan CuO diakibatkan adanya  $\text{Cu}^{2+}$  yang teroksidasi selama pemanasan.

Tabel 4.2 Puncak Karakteristik dan Intensitas pada Difraktogram XRD material hasil sintesis.

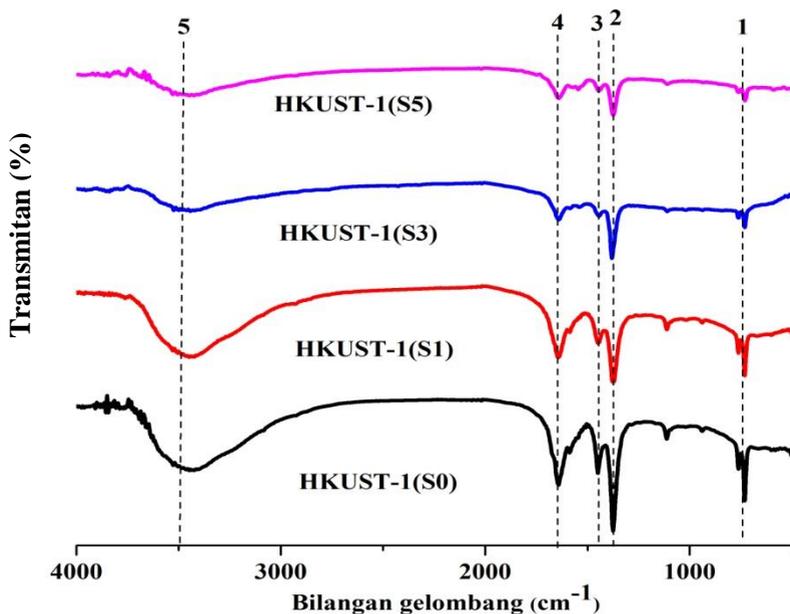
Material	Sudut $2\theta$			Kristalinitas
	Puncak 1 (Int/Cps)	Puncak 2 (Int/cps)	Puncak 3 (Int/cps)	
HKUST-1(S0)	6,63 (3054)	9,4 (3278)	11,53 (12798)	100%
HKUST-1(S1)	6,63 (1868)	9,43 (1655)	11,55 (7216)	56,13%
HKUST-1(S3)	6,64 (1172)	9,41 (1444)	11,55 (6068)	45,39%
HKUST-1(S5)	6,57 (996)	9,35 (1206)	11,48 (5278)	39,10%

Pada Tabel 4.2 dapat dilihat adanya penurunan derajat kristalinitas dari material hasil sintesis dengan bertambahnya pengulangan penggunaan pelarut bekas yang mengindikasikan terjadinya penurunan ukuran kristal akibat pengaruh

penambahan CTABr (Wang dkk., 2011). Oleh karena itu, dari data difraktogram dapat ditarik kesimpulan sementara bahwa HKUST-1 berhasil disintesis dengan pelarut baru dan bekas sampai pengulangan empat kali. Untuk pengaruh penambahan CTABr lebih lanjut terhadap material hasil sintesis diamati lebih lanjut melalui hasil karakterisasi lainnya.

#### 4.3.2 Hasil Karakterisasi FTIR

Analisis dengan spektrofotometer infra merah (FTIR) digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa material hasil sintesis. Pada penelitian ini karakterisasi dilakukan pada rentang bilangan gelombang  $400\text{ cm}^{-1}$  hingga  $4000\text{ cm}^{-1}$  yang ditunjukkan pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Spektra FTIR hasil sintesis

Pada Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa terdapat 5 pita serapan spesifik yang khas berasal dari spektra HKUST-1 hasil sintesis. Pada penelitian ini didapatkan pita serapan pada daerah *finger print* dengan bilangan gelombang 731  $\text{cm}^{-1}$  [1] yang menunjukkan adanya vibrasi ulur Cu-O. Hal ini mengindikasikan terbentuknya ikatan antara atom pusat tembaga (Cu) dengan atom oksigen (O) yang berasal dari ligan. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Kumar dkk. (2013) bahwa adanya pita serapan di daerah 714  $\text{cm}^{-1}$ .

Pita serapan khas lain juga muncul pada bilangan gelombang 1375, 1450 dan 1641  $\text{cm}^{-1}$  [2,3,4] yang menunjukkan adanya vibrasi ulur gugus C-O, vibrasi C=C aromatis dan vibrasi ulur gugus C=O. Pita serapan tersebut juga terdapat pada hasil penelitian yang telah dilaporkan oleh Lin dkk. (2014) dimana pita serapan muncul pada daerah bilangan gelombang 1644, 1373 dan 1447  $\text{cm}^{-1}$ . Munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 1450  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan C=C aromatis dari struktur benzena pada ligan organik dan pita serapan pada bilangan gelombang 1375  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ikatan C-O *stretching* pada gugus asam karboksilat C-OH (Wang dkk., 2013). Munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 1715  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan C=O *stretching* pada spektra BTC namun mengalami pergeseran menjadi 1641  $\text{cm}^{-1}$  pada material hasil sintesis. Hal ini mengindikasikan ligan H<sub>3</sub>BTC terdeprotonasi DMF dan etanol dalam proses sintesis serta menunjukkan bahwa ion karboksilat juga berperan dalam pembentukan kompleks HKUST-1 (Kumar dkk., 2013). Selain itu, juga terdapat pita serapan lemah pada bilangan gelombang sekitar 3423  $\text{cm}^{-1}$  [5] yang menunjukkan adanya vibrasi dari gugus

OH. Kumar dkk. (2013) menjelaskan adanya OH *stretching* dari gugus karboksilat pada spektra BTC yang terletak pada bilangan gelombang sekitar 2500-3300  $\text{cm}^{-1}$  dimana nilainya akan bergeser ke daerah bilangan gelombang 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini mengindikasikan telah hilangnya gugus  $-\text{OH}$  asam dari ligan asam 1,3,5-benzotrikarboksilat.  $\text{H}_2\text{O}$  tersebut berasal dari pelarut air yang digunakan untuk menghidrolisis prekursor logam dalam proses sintesis.

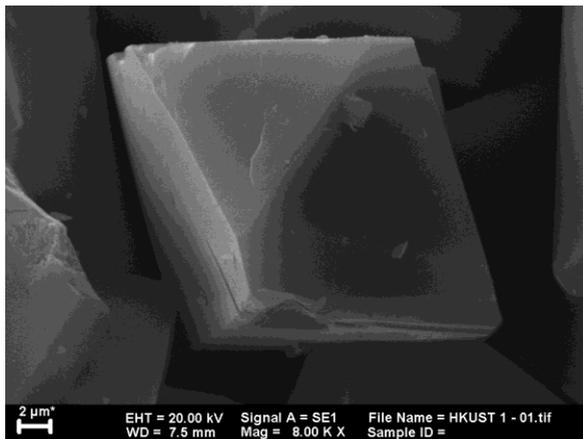
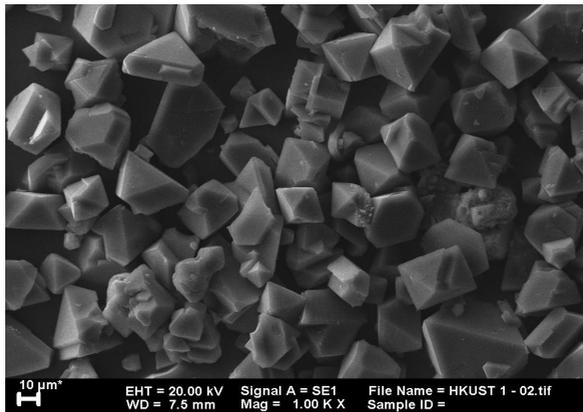
Pada spektra FTIR HKUST-1 hasil sintesis tidak menunjukkan adanya puncak karakteristik CTABr yang umumnya muncul pada kisaran bilangan gelombang 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$  sehingga dapat disimpulkan, senyawa tersebut dapat dihilangkan dari dalam pori- material setelah proses pencucian dengan metanol. Dengan demikian, hasil analisis FTIR material hasil sintesis menunjukkan kesesuaian dengan gugus fungsi HKUST-1 referensi yang telah dilaporkan (Kumar dkk., 2013) bahwa penambahan CTABr dalam sintesis tidak menunjukkan adanya puncak serapan baru yang menunjukkan terbentuknya gugus fungsi baru, namun hanya menunjukkan pergeseran pada pita serapan. Puncak serapan khas pada bilangan gelombang dari spektra material hasil sintesis berdasarkan jenis ikatannya menurut referensi (Silverstein dkk., 2005) ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4. 3 Bilangan gelombang HKUST-1 referensi dan hasil sintesis

No	Jenis Ikatan	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		HKUST-1(S0)	HKUST-1(S1)	HKUST-1(S3)	HKUST-1(S5)	HKUST-1 (Kumar dkk., 2013)
1.	Vibrasi <i>stretching</i> Cu-O	731	731	731	729	700
2.	C-O <i>stretching</i>	1375	1373	1381	1375	1374-1450
3.	C=C aromatis	1450	1446	1444	1444	1448-1453
4.	C=O <i>stretching</i>	1641	1641	1641	1639	1599-1650
5.	-OH dari H <sub>2</sub> O	3423	3423	3443	3446	3100-3600

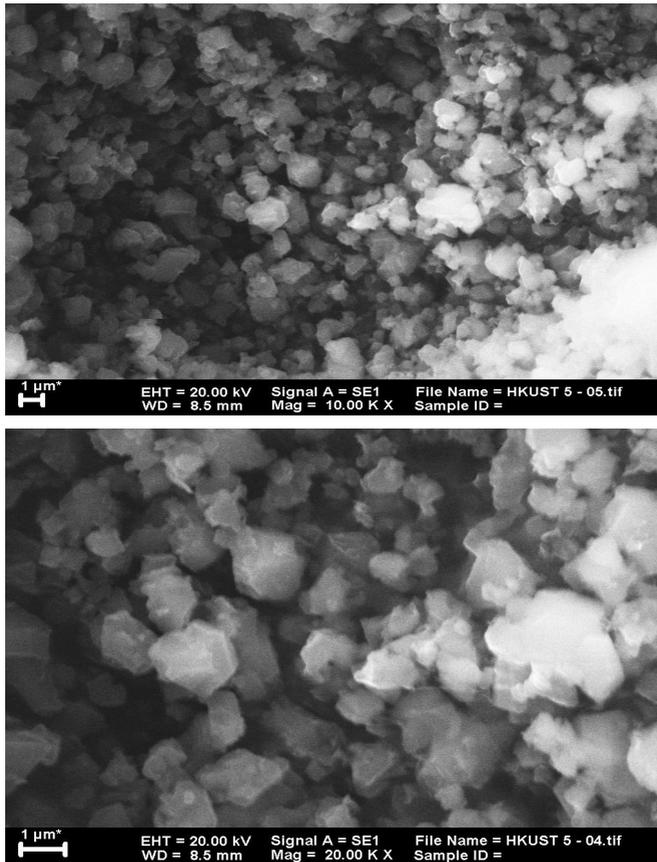
### 4.3.3 Hasil Karakterisasi SEM-EDX

Analisis *Scanning Electron Microscope* dan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) bertujuan untuk mengetahui bentuk morfologi kristal dan unsur penyusun dari HKUST-1 hasil sintesis. Morfologi material HKUST-1(S1) dapat diamati pada Gambar 4.8.



Gambar 4. 8 Morfologi hasil SEM HKUST-1(S1)

Pada Gambar 4.8 terlihat keteraturan material yang dihasilkan dengan perbesaran lebih tinggi dapat diamati secara jelas morfologi yang menyerupai struktur oktahedral dengan sudut-sudut tajam dan jelas serupa dengan HKUST-1 yang dilaporkan oleh Lin dkk. (2015). Morfologi permukaan yang sama dengan HKUST-1(S1) juga teramati untuk material HKUST-1(S5) pada Gambar 4.9.



Gambar 4. 9 Morfologi Hasil SEM HKUST-1(S5)

Pada Gambar 4.9 morfologi material HKUST-1(S5) diamati bentuk yang tidak sempurna. Hal ini disebabkan bertambahnya konsentrasi reaktan pada penggunaan pelarut sintesis sebelumnya yang masih mengandung sisa logam dan ligan yang tidak bereaksi sehingga menstimulasi pembentukan kristal menjadi lebih tidak teratur. Selain itu, bertambahnya konsentrasi reaktan mampu meningkatkan terjadinya proses nukleasi sehingga dihasilkan inti-inti kristal yang semakin banyak (ditandai perubahan larutan HKUST-1(S5) menyerupai suspensi) dengan bertambahnya jumlah reaktan yang terkandung di dalam pelarut bekas sintesis sebelumnya menghasilkan ukuran kristal semakin kecil (Prasetyoko dkk., 2016). Ukuran kristal rata-rata material hasil sintesis ditentukan berdasarkan hasil karakterisasi SEM yang ditunjukkan pada Tabel 4.4.

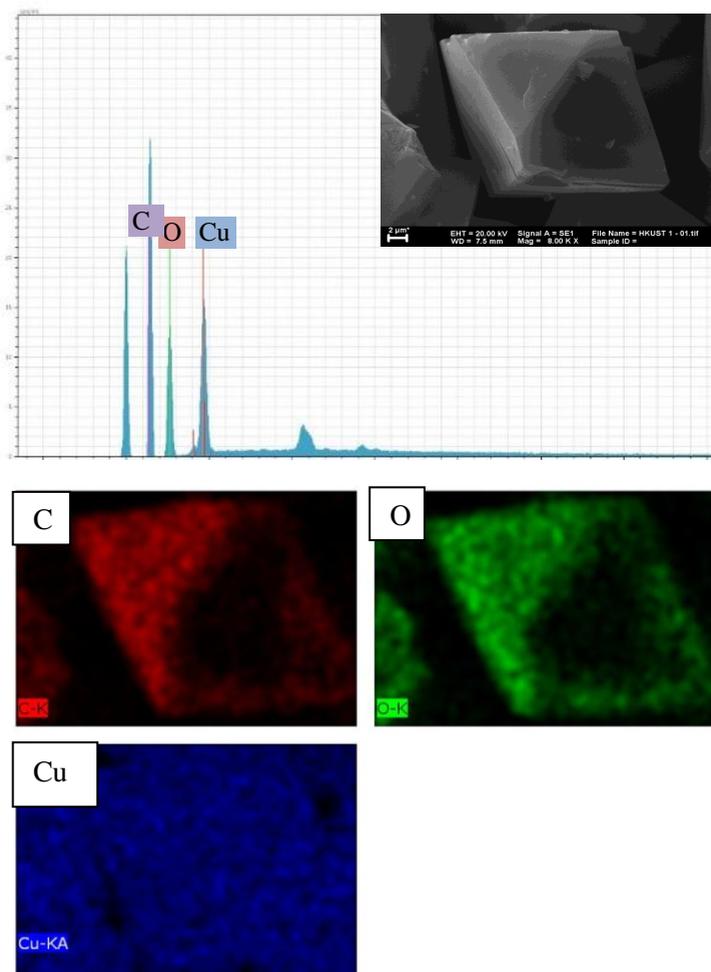
Tabel 4. 4 Ukuran kristal material hasil sintesis

Material	Ukuran kristal rata-rata
HKUST-1(S1)	22 $\mu\text{m}$
HKUST-1(S5)	1,6 $\mu\text{m}$

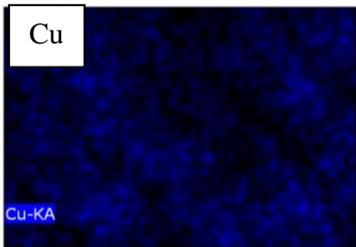
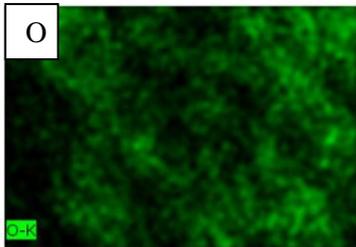
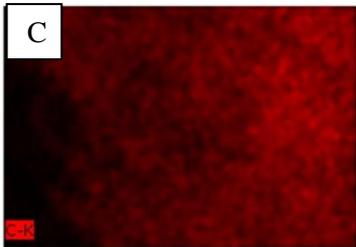
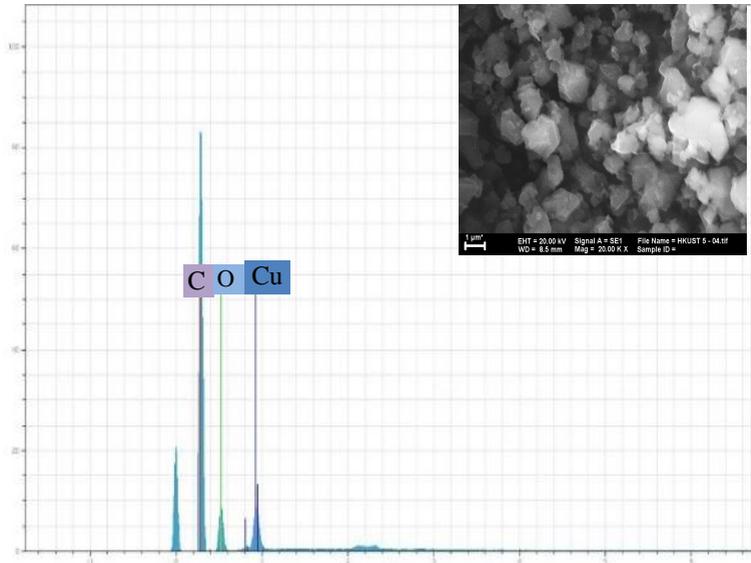
Pada tabel tersebut menunjukkan bahwa penambahan CTABr kedalam sistem reaksi mengakibatkan penurunan ukuran kristal yang mengindikasikan bahwa senyawa tersebut berperan sebagai *capping agent* dimana gugus hidrofobik dari CTAB teradsorb pada permukaan HKUST-1 sehingga akan menghalangi ion  $\text{Cu}^{2+}$  berinteraksi dengan  $\text{BTC}^{3-}$  (Pan dkk., 2011).

Unsur-unsur penyusun material hasil sintesis dapat diketahui dari hasil EDX yang dinyatakan dalam satuan persen

berat. Peta sebaran EDX HKUST-1(S1) ditunjukkan pada Gambar 4.10 dan Gambar 4.11 untuk material HKUST-1(S5).



Gambar 4. 10 Peta Sebaran Atom Hasil HKUST-1(S1)



Gambar 4.11 Peta Sebaran Atom Hasil HKUST-1(S5)

Pada peta sebaran EDX menunjukkan bahwa sampel HKUST-1(S1) maupun HKUST-1(S5) terdiri atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursornya yaitu tembaga (Cu), karbon (C) dan oksigen (O). Komposisi unsur yang di deteksi ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Hasil EDX unsur material hasil sintesis

Material	Komposisi berat (%)		
	C	O	Cu
HKUST-1(S1)	30,57	36,38	33,05
HKUST-1(S5)	54,16	31,04	14,80

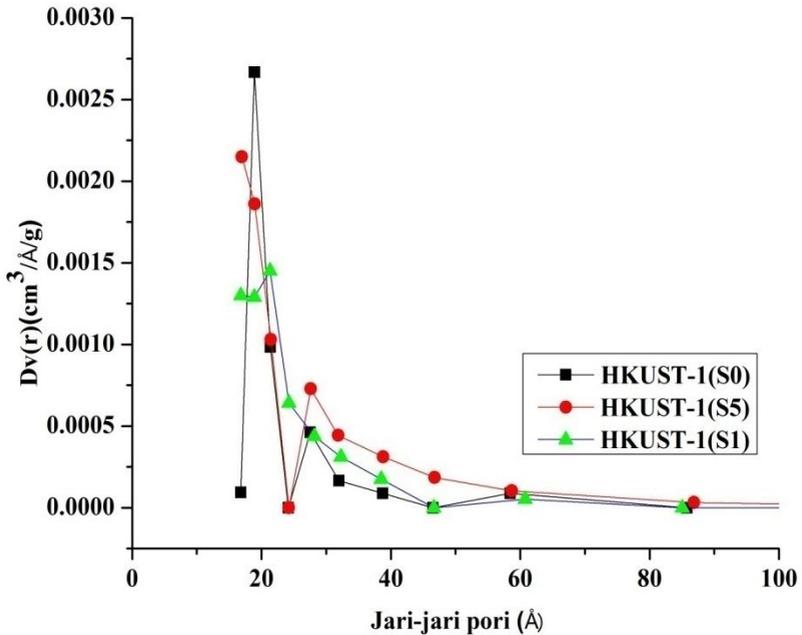
Pada Tabel 4.5 menunjukkan adanya penurunan persentase keberadaan logam Cu dari material HKUST-1(S1) dengan persentase logam Cu sebesar 33,05% menjadi 14,80% untuk HKUST-1(S5). Hal ini menunjukkan bahwa interaksi ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan  $\text{BTC}^{3-}$  membentuk kerangka HKUST-1 terhambat akibat adanya penambahan surfaktan berupa CTABr dalam sistem reaksi.

#### 4.3.4 Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi $\text{N}_2$

Karakterisasi adsorpsi-desorpsi  $\text{N}_2$  dilakukan untuk menentukan luas permukaan dan ukuran pori material hasil sintesis. Pengukuran luas permukaan dan volume pori yang terbentuk di jelaskan melalui metode BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) dengan menggunakan gas inert  $\text{N}_2$  sebagai adsorbat. Proses adsorpsi terjadi secara multilayer sehingga diasumsikan bahwa permukaan memiliki energi yang sama dan ikatan yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat hanyalah ikatan *van der waals*. Hasil yang diperoleh berupa kurva isotherm yang didapatkan dari plot grafik volume  $\text{N}_2$  yang teradsorp dan

terdesorp terhadap tekanan relatif gas ( $P/P_0$ ). Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi material HKUST-1 hasil sintesis menunjukkan kurva tipe I menurut hasil klasifikasi IUPAC. Kurva tipe I ini menunjukkan ciri khas material mikropori dimana terjadi kenaikan volum secara cepat pada tekanan relatif yang rendah. Hal ini dikarenakan molekul gas teradsorp berinteraksi dengan daerah yang berenergi pada permukaan padatan membentuk lapisan monolayer. Selanjutnya volum gas teradsorp mencapai nilai yang konstan yang dikarenakan semua permukaan telah terpenuhi oleh adsorbat. Hasil yang sama juga telah dilaporkan oleh Hu dkk. (2014) bahwa kurva isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  memiliki isoterm tipe I sesuai klasifikasi IUPAC. Adanya *loop histerisis* pada daerah  $P/P_0$  0,4-0,8 pada semua material mengindikasikan bahwa material tersebut juga memiliki pori berukuran meso (Musa dkk., 2011). *Loop histerisis* lebih besar pada material HKUST-1(S5) yang menandakan distribusi pori berukuran meso lebih banyak. Hal ini dikarenakan pengaruh adanya penambahan CTABr dalam sintesis HKUST-1.

Distribusi ukuran pori merupakan aspek penting dari adsorpsi karena berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi, kinetika adsorpsi dan selektivitas adsorpsi. Distribusi ukuran pori dijelaskan melalui metode BJH (*Barret, Joiner, Halenda*) seperti pada Gambar 4.12. Ukuran pori berdasarkan IUPAC dibagi menjadi 3 yaitu mikropori memiliki ukuran pori kurang dari 2 nm sedangkan mesopori memiliki ukuran 2-50 nm dan makropori memiliki ukuran lebih dari 50 nm.



Gambar 4.12 Distribusi pori BJH material hasil sintesis

Ukuran pori yang dihasilkan material HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5) memiliki ukuran pori yang sama besar yakni berukuran sekitar  $21,8 \text{ \AA}$  (2,18 nm) sedangkan material HKUST-1(S0) memiliki ukuran pori yang lebih kecil sebesar  $21,2 \text{ \AA}$  (2,12 nm). Berdasarkan hasil analisis menunjukkan material HKUST-1 hasil sintesis di dominasi oleh mikropori dan sebagian kecil mesopori. Pembentukan struktur mesopori pada HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5) diakibatkan adanya penambahan surfaktan CTABr yang berperan sebagai *template* dalam pembentukan MOF mesopori. (Zhang dkk., 2012). Data terkait luas permukaan dan volume pori material hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4. 6 Luas permukaan dan pori material hasil sintesis

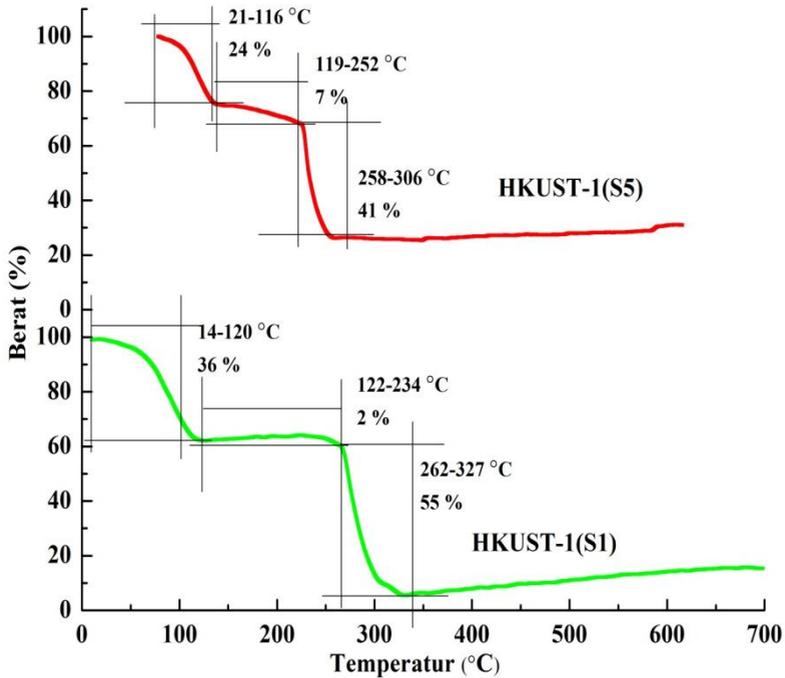
Material	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ meso ( $cm^3/g$ )	$V_p$ mikro ( $cm^3/g$ )	$D_p$ (nm)
HKUST-1(S0)	784,1	0,0980	0,3188	2,126
HKUST-1(S1)	493,4	0,0526	0,2163	2,18
HKUST-1(S5)	500,1	0,0455	0,2274	2,182
HKUST-1 (Chowdury,2009)	1482	0,753	-	-
HKUST-1 (Chui, 1999)	692,2	0,33	-	-
HKUST-1 (Yan, 2014)	1820	0.09	0.82	-
HKUST-1/SiO <sub>2</sub> (Yan,2014)	509	0,29	0.10	-
HKUST-1 (Maleki, 2015)	279	0,206	-	2,95

Pada Tabel 4.6 material hasil sintesis HKUST-1(S0) memiliki luas permukaan dan volum pori yang lebih besar daripada HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5), hasil ini menandakan material HKUST-1(S0) merupakan material yang lebih berpori namun terjadi peningkatan ukuran pori pada material HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5) yang menunjukkan adanya surfaktan CTABr mengakibatkan pembentukan pori yang besar. Perbedaan hasil luas permukaan dan volum pori dari penelitian sebelumnya dikarenakan adanya perbedaan kondisi sintesis meliputi perbandingan jumlah prekursor, jenis pelarut, lama waktu solvotermal dan perlakuan setelah sintesis sehingga dapat mempengaruhi pertumbuhan kristal serta ukuran pori yang dihasilkan (Aljanabi dkk., 2015) (Yang dkk., 2013).

#### 4.3.5 Hasil Karakterisasi TGA

Karakterisasi *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) bertujuan untuk mengetahui stabilitas termal suatu material dan bentuk dekomposisinya pada suhu tertentu. Karakterisasi dilakukan pada rentang suhu 30-700 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit. Hasil yang didapatkan berupa kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu (°C). Kurva hasil analisis termal dari material HKUST-1(S1) dan HKUST-1(S5) ditunjukkan pada Gambar 4.13.

Pada Gambar 4.13 kurva semua sampel menunjukkan 3 tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu selama proses pemanasan berlangsung. Mulanya penurunan berat cuplikan pada suhu 14-120 °C merupakan penurunan akibat hilangnya komponen pelarut yang mudah menguap seperti pelarut etanol (titik didih  $\pm 78$  dan molekul H<sub>2</sub>O pada kerangka HKUST-1 (Chui dkk., 1999 dan Wang dkk., 2013). Dilanjutkan tahap penurunan kedua pada suhu diatas 180 °C namun tidak signifikan mengindikasikan terdekomposisinya pelarut DMF (titik didih  $\pm 153$  °C) yang terjebak dalam pori material setelah proses aktivasi dalam metanol. Penurunan tahap ketiga terjadi pada rentang suhu 262-327 °C menunjukkan terjadinya dekomposisi ligan organik BTC yang menyebabkan perubahan pada struktur HKUST-1 dan berubah dalam bentuk oksida logamnya, yaitu CuO (Sun dkk., 2014). Kurva hasil analisis termal HKUST-1(S5) tidak berbeda dengan HKUST-1(S1) yang menunjukkan 3 tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu selama proses pemanasan berlangsung. Akan tetapi, jika diperhatikan lebih lanjut, terdapat perbedaan penurunan massa dan rentang suhu yang ditunjukkan pada Tabel 4.7.



Gambar 4.13 Termogram material hasil sintesis

Tabel 4. 7 Nilai kestabilan temal dan pengurangan massa material hasil sintesis

Material	Massa padatan yang hilang pada rentang temperatur tertentu		
	Tahap I	Tahap II	Tahap III
HKUST-1(S1)	14-120 °C (36%)	122-234 °C (2%)	262-327 °C (55%)
HKUST-1(S5)	21-116 °C (25%)	119-252 °C (7%)	258-306 °C (41%)

Pada Tabel 4.7 pengurangan massa (%) pada tahapan pertama dan kedua menunjukkan massa material yang hilang material HKUST-1(S1) lebih banyak daripada HKUST-1(S5). Hal ini menunjukkan pada material HKUST-1(S1) jumlah ligan yang terikat pada Cu lebih banyak jika dibandingkan HKUST-1(S5) sesuai dengan analisis EDX pada (Tabel 4.5) dimana %Cu sebagai atom pusat paling banyak pada material HKUST-1(S1) sehingga kerangka MOF terbentuk semakin besar. Berkurangnya jumlah ligan yang terikat pada ion  $\text{Cu}^{2+}$  pada material HKUST-1(S5) disebabkan adanya pengaruh ion  $\text{CTA}^+$  dari surfaktan CTABr yang menghalangi interaksi ligan dengan  $\text{Cu}^{2+}$ . Penentuan stabilitas termal ditentukan ketika material mulai mengalami dekomposisi ligan organik yang menunjukkan bahwa material tidak lagi mampu mempertahankan struktur kerangkanya (Kahardiana, 2015). Pada penelitian ini, material HKUST-1(S5) memiliki stabilitas termal lebih rendah yaitu 258 °C dibandingkan dengan HKUST-1(S1) sebesar 262 °C hal ini disebabkan akibat dari pengaruh penambahan surfaktan CTABr kedalam sistem reaksi.

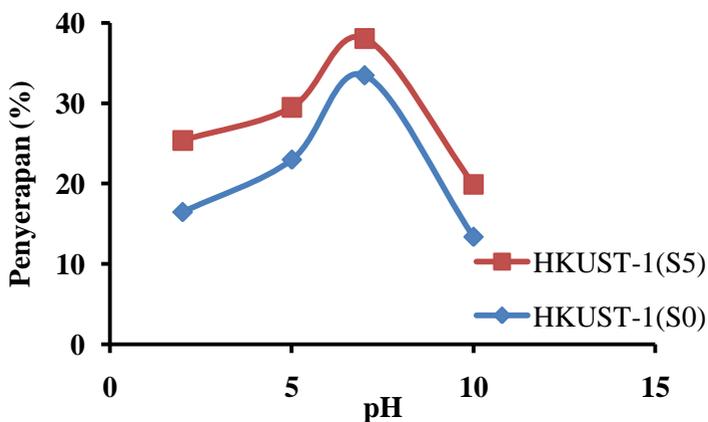
#### **4.4 Hasil Adsorpsi Kromium**

Material hasil sintesis diaplikasikan untuk adsorpsi kromium dalam air. Kromium yang digunakan berasal dari larutan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sehingga dalam air terbentuk anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang merupakan kromium heksavalen. Konsentrasi awal larutan kromium sebesar 25 mg/L. Proses adsorpsi dilakukan dengan kondisi yaitu pada suhu ruang  $\pm 30^\circ\text{C}$  dengan massa adsorben 10 mg dan volum larutan kromium 20 mL pada pH netral (pH=7). Filtrat hasil adsorpsi dianalisis dengan AAS

untuk mengetahui konsentrasi kromium dalam larutan setelah adsorpsi.

#### 4.4.1 Pengaruh Variasi pH

Adsorpsi kromium dalam air oleh HKUST-1 sangat sensitif terhadap variasi pH larutan. Pengaruh pH dalam proses adsorpsi sangatlah penting karena mempengaruhi kelarutan dari  $K_2Cr_2O_7$  dan kondisi permukaan adsorben. Hasil penelitian pengaruh pH terhadap adsorpsi kromium ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Penentuan pH optimum

Pada Gambar 4.14 besar penyerapan kromium meningkat seiring dengan meningkatnya pH larutan hingga pada pH netral ( $pH=7$ ) dicapai penyerapan maksimum sebesar 38,05% untuk HKUST-1(S0) dan 33,48% HKUST-1(S5) sedangkan pada pH suasana basa ( $pH>7$ ), besar penyerapan kromium menurun. Hal ini disebabkan, pada pH larutan basa permukaan sisi aktif adsorben menjadi negatif sehingga membuat persaingan untuk situs adsorpsi permukaan antara

ion OH<sup>-</sup> dengan kromium (Li dkk., 2011). Hasil persentase untuk adsorpsi variasi pH ditunjukkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4. 8 Hasil persentase untuk adsorpsi variasi pH

pH	Qt	Penyerapan (%)
HKUST-1(S5)		
2	12,68	25,37
5	14,74	29,48
7	19,02	38,05
10	9,94	19,88
HKUST-1(S0)		
2	8,22	16,45
5	11,48	22,97
7	16,74	33,48
10	6,68	13,37

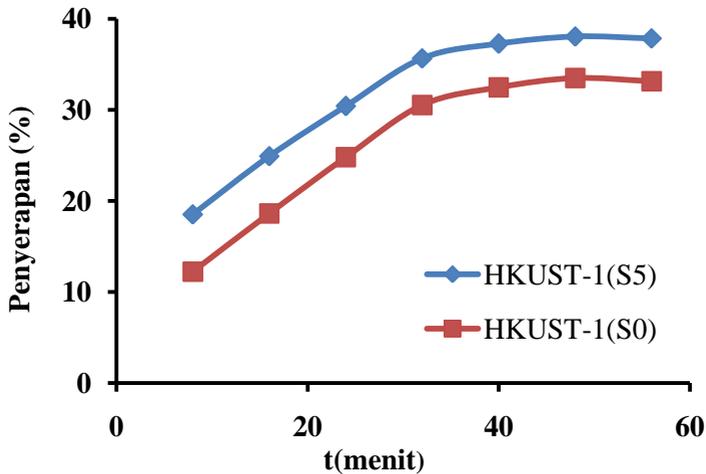
Spesiasi dari K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> paling sering terionisasi sebagai HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> yang terbentuk pada kondisi pH antara 1-6,5 dengan membentuk dimer menjadi Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Jika dibawah pH 1 dominan membentuk H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> sedangkan jika diatas pH 6 menjadi bentuk CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Duranoglu dkk., 2012).



pH larutan berpengaruh terhadap distribusi sisi aktif permukaan adsorben pada oksida logam. Penentuan pH awal larutan ini untuk menentukan pH dengan kondisi optimum sehingga diharapkan dalam proses adsorpsi memberikan nilai kapasitas yang besar dalam hal penyerapan logam kromium dari larutan. Hal ini dikarenakan pada pH optimum merupakan kondisi dimana larutan akan terserap dengan baik pada adsorben. Jika larutan tidak diatur sesuai dengan pH optimumnya maka kapasitas adsorpsi yang dihasilkannya akan lebih kecil. Oleh karena itu, dengan mempertimbangkan besar penyerapan yang didapatkan maka kondisi optimal untuk adsorpsi kromium menggunakan adsorben HKUST-1 terjadi pada kondisi pH larutan netral karena pada kondisi pH netral merupakan bentuk netral dari larutan berair .

#### **4.4.2 Penentuan Waktu Setimbang**

Untuk percobaan penentuan waktu kontak optimum digunakan larutan kromium pH 7 sebagai kondisi optimum. Variasi waktu kontak antara adsorben dan adsorbat dilakukan untuk mengetahui waktu optimum proses adsorpsi. Waktu setimbang ini merupakan kondisi maksimum adsorben untuk menyerap kromium. Hasil variasi waktu kontak antara kromium dan adsorben ditunjukkan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Plot variasi waktu kontak

Pada awal penyerapan sejumlah besar sisi aktif yang kosong tersedia untuk terjadinya proses penyerapan. Semakin lama interaksi antara adsorbat dengan adsorben, semakin banyak jumlah kromium yang terserap, sehingga sisi aktif yang tadinya tersedia cukup banyak menjadi berkurang. Penyerapan mencapai kesetimbangan setelah permukaan adsorben telah penuh tertutupi oleh kromium yang diserap dan adsorben dalam kondisi jenuh sehingga tidak dapat menyerap lagi.

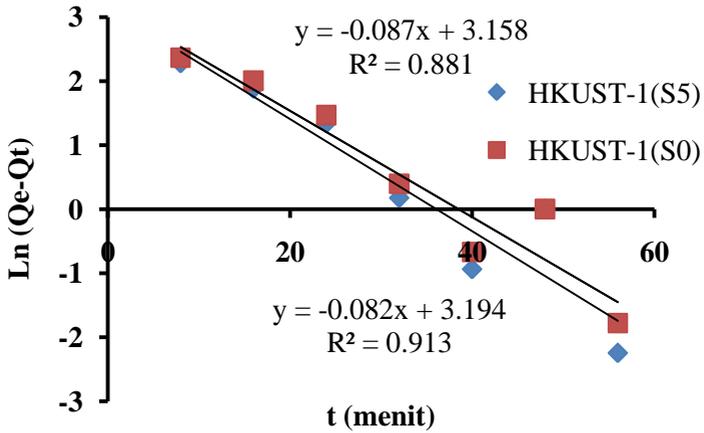
Dari plot grafik Gambar 4.15 terlihat bahwa kapasitas adsorpsi dari semua jenis adsorben menunjukkan kemiripan. Pada kondisi awal, kapasitas adsorpsi mengalami kenaikan yang cukup signifikan ketika waktu kontak kurang dari 32 menit. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorben yang digunakan masih mampu mengadsorp kromium dalam larutan. Namun nilainya mulai stabil ketika waktu kontak mencapai 48

menit sehingga dari plot grafik tersebut disimpulkan bahwa waktu optimum adsorpsi kromium selama 48 menit.

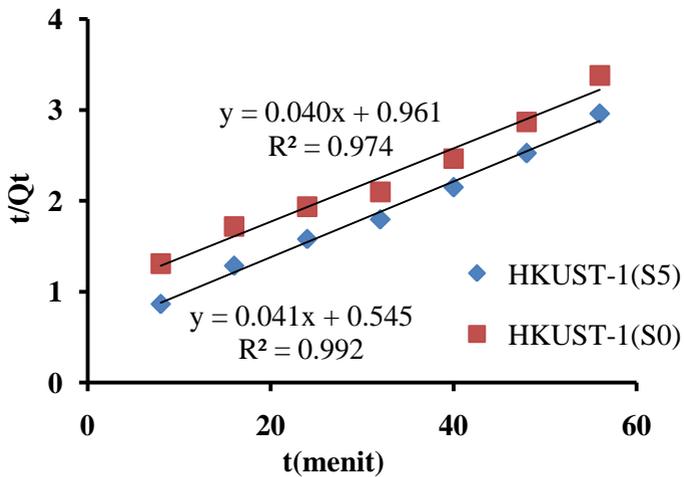
#### **4.4.3 Kinetika Adsorpsi**

Pada penelitian ini dipelajari kinetika adsorpsi berdasarkan data variasi waktu. Studi terkait kinetika adsorpsi untuk memberikan informasi mengenai mekanisme adsorpsi dari adsorben ketika terjadi proses transport massa. Kinetika adsorpsi pada penelitian ini ditinjau dari segi orde satu semu dan orde dua semu. Berdasarkan rumus integrasi pada persamaan 2.2 dan 2.4 didapatkan plot grafik yang ditunjukkan pada Gambar 4.16 dan 4.17.

Dari plot grafik orde satu semu dan orde dua semu dapat dilihat bahwa persamaan kinetika dengan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) yang mendekati 1 pada masing-masing adsorben adalah pada plot grafik orde dua semu dengan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) masing-masing sebesar 0,974 dan 0,992 sehingga model kinetika yang sesuai adalah model kinetika reaksi orde dua semu. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi kromium menggunakan material HKUST-1(S0) dan HKUST-1(S5) terjadi secara kimia. Pada kinetika adsorpsi orde dua semu, laju reaksi ditentukan oleh dua variabel yaitu konsentrasi adsorbat dan konsentrasi sisi aktif pada permukaan adsorben. Hasil perhitungan dari kinetika adsorpsi ditunjukkan pada Tabel 4.9.



Gambar 4. 16 Plot orde satu semu kromium



Gambar 4. 17 Plot orde dua semu kromium

Tabel 4. 9 Ringkasan perhitungan kinetika adsorpsi

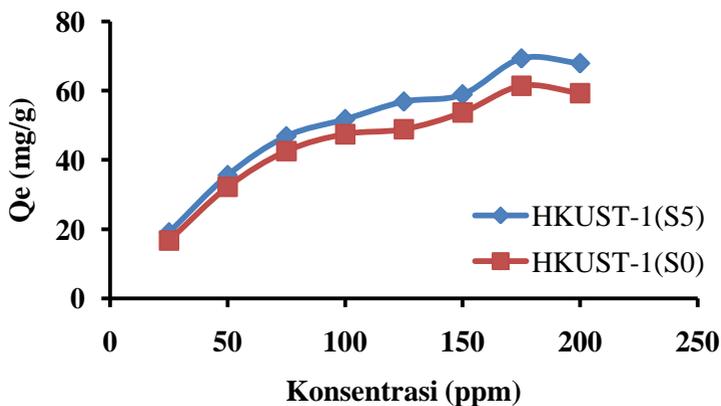
Orde satu semu			
Adsorben	K (min <sup>-1</sup> )	qe (mg/g)	R <sup>2</sup>
HKUST-1(S0)	0,082	1,161	0,913
HKUST-1(S5)	0,087	1,150	0,881
HKUST-1 (Maleki., 2015)	0,057	170	0,856
Orde dua semu			
Adsorben	K (g/mg. min)	qe (mg/g)	R <sup>2</sup>
HKUST-1(S0)	0,001	24,87	0,974
HKUST-1(S5)	0,003	24,39	0,992
HKUST-1 (Maleki,2015)	0,015	50	0,999

#### 4.4.4 Pengaruh Variasi Konsentrasi Awal

Adsorpsi dengan variasi konsentrasi awal adsorbat dilakukan sebesar (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 dan 200 mg/L) pada kondisi yang sama yaitu selama 48 menit, pH netral (pH=7), temperatur  $\pm 30$  °C dengan massa adsorben 10 mg dan volum larutan kromium 20 mL. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 4.18.

Konsentrasi kromium sangat erat hubungannya dengan jumlah sisi aktif yang terdapat pada permukaan adsorben yang mampu mengikat anion tersebut. Bila jumlah sisi aktif cukup besar maka kapasitas penyerapan akan tinggi. Namun pada

kondisi tertentu kapasitas penyerapan akan konstan bahkan terjadi penurunan karena telah terjadi kejenuhan pada material penyerap.



Gambar 4.18 Kapasitas adsorpsi kromium

Pada Gambar 4.18 dapat dilihat bahwa kapasitas penyerapan maksimum dicapai pada konsentrasi kromium kurang dari 150 mg/L kemudian mengalami penurunan pada konsentrasi setelahnya. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorben telah jenuh dan telah terpenuhi oleh adsorbat. Material HKUST-1(S5) memiliki nilai kapasitas adsorpsi sebesar 67,85 mg/g. Nilai tersebut mengalami kenaikan sebesar 12,63 % dari nilai kapasitas adsorpsi HKUST-1(S0) yang hanya mencapai sebesar 59,28 mg/g. Hal ini diperkirakan dengan adanya penambahan CTABr dapat membentuk susunan material berukuran mesopori sehingga berdasarkan hasil analisis adsorpsi-desorpsi  $N_2$  didapatkan data ukuran pori HKUST-1(S5) (2,18 nm) lebih besar daripada HKUST-1(S0) (2,12 nm) yang memungkinkan kromium dengan diameter

sebesar 0,116 nm dapat dengan mudah teradsorpsi hingga ke dalam permukaan pori adsorben. Hasil kapasitas adsorpsi masing-masing adsorben ditunjukkan pada Tabel 4.10.

Tabel 4. 10 Hasil kapasitas adsorpsi masing-masing adsorben

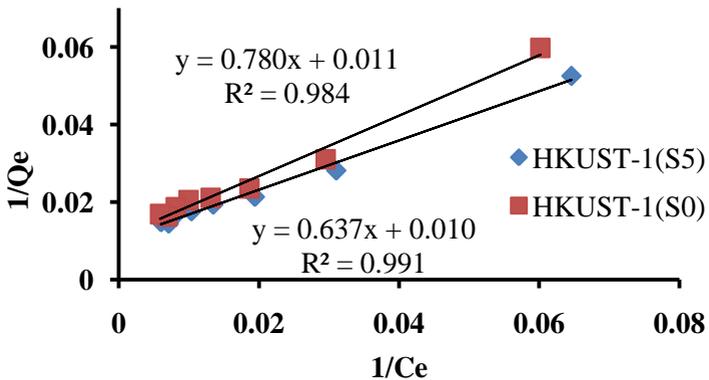
Adsorben	Adsorbat	Qe (mg/g)	Penyerapan (%)
HKUST-1 (Maleki, 2015)	Kromium	48	-
HKUST-1(S0)		59,28	14,82
HKUST-1(S5)		67,85	16,96

Pada Tabel 4.10 kapasitas adsorpsi kromium memiliki nilai lebih besar pada adsorben HKUST-1(S5) karena berdasarkan hasil uji BET adsorben tersebut memiliki diameter pori yang besar daripada material HKUST-1(S0) sehingga kemampuan adsorbs yang dihasilkannya juga akan lebih besar.

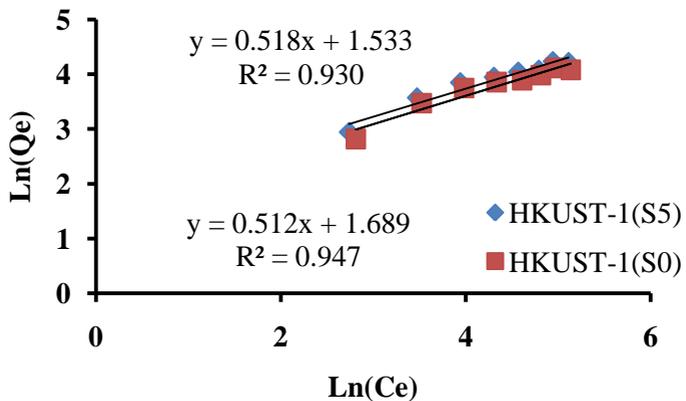
#### 4.4.5 Isotermal adsorpsi

Studi terkait isotermal adsorpsi juga dibahas dalam penelitian ini. Isotermal Langmuir dan Freundlich digunakan untuk menggambarkan sistematika adsorpsi dalam sistem. Berdasarkan persamaan linear isotermal Langmuir (2.6) dan Freundlich (2.8) didapatkan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) plot Langmuir lebih tinggi yaitu sebesar 0,984 dan 0,991 terhadap kromium pada setiap adsorben. Nilai tersebut lebih besar jika dibandingkan dengan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) plot Freundlich yang hanya sebesar 0,93 dan 0,947 terhadap

kromium yang ditunjukkan pada Gambar 4.19 dan 4.20. Dapat disimpulkan bahwa kedua adsorben mengikuti isotermal Langmuir karena hasil plot Langmuir menunjukkan nilai korelasi yang lebih besar jika dibandingkan dengan Freundlich sehingga adsorpsi terjadi secara monolayer dan terjadi interaksi kimia antara adsorben dengan adsorbat.



Gambar 4.19 Plot isotermal Langmuir kromium



Gambar 4.20 Plot isotermal Freundlich kromium

Hasil isoterma Langmuir juga terjadi pada penelitian adsorpsi kromium yang telah dilaporkan oleh Maleki dkk. (2015). Jika dibandingkan dengan adsorben lain pada penelitian sebelumnya seperti Zif-8 (Shahrak., 2017), kulit buah jengkol (Chaidir, Z., 2015),  $\text{UiO}_{66}\text{-NH}_2$  (Wu., 2017) dan Biokomposit GG/nZnO (Khan., 2017), adsorben HKUST-1 dan HKUST-1(S5) hasil sintesis memiliki kapasitas yang lebih besar pada adsorpsi kromium. Untuk hasil perhitungan isoterma adsorpsi kromium pada penelitian ini ditunjukkan pada Tabel 4.11.

Tabel 4.11 Parameter model isoterm adsorpsi kromium

Adsorben	Adsorbat	Langmuir			Freundlich			Referensi
		R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L/mg)	1/n	
HKUST-1(S0)	Kromium	0,984	90,9	0,014	0,93	0,427	0,518	Penelitian ini
HKUST-1(S5)		0,991	100	0,015	0,947	0,524	0,512	
HKUST-1		0,989	48	0	0,790	0,156	0,383	(Maleki., 2015)
UiO <sub>66</sub> -NH <sub>2</sub>		0,993	32,36	0,02	0,948	1,732	0,565	(Wu ., 2017)
ZIF-8		0,995	0,340	0,140	0,981	0,063	0,465	(Shahrak., 2017)
Biokomposit GG/nZnO		0,99	55,56	0,36	0,99	14,17	0,719	(Khan., 2017)
Kulit buah jengkol		0,9909	24,93	0,018	0,952	0,2132	0,844	(Chaidir., 2015)

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan ”***

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa material HKUST-1 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal melalui penggunaan pelarut baru dan bekas campuran dari etanol:DMF:akuades (1:1:1) serta penambahan surfaktan CTABr. Puncak XRD hasil sintesis menunjukkan kesesuaian dengan material HKUST-1 referensi. Penambahan surfaktan CTABr dapat mempengaruhi luas permukaan, volume pori, ukuran pori dan stabilitas termal. Penambahan CTABr juga dapat meningkatkan kinerja adsorpsinya dalam kromium. Hasil adsorpsi menunjukkan material hasil sintesis mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotermal adsorpsi Langmuir dengan adsorben HKUST-1(S5) memiliki nilai kapasitas adsorpsi tertinggi yaitu sebesar 100 mg/g.

#### **5.2 Saran**

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu perlu dilakukan studi lebih lanjut dari sumber kromium lain untuk mempelajari kinerjanya pada uji adsorpsi.

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan ”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H. R., Tian, H., Ang, H. M., Tade, M. O., Buckley, C. E. dan Wang, S. (2012). Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 187, 415-420.
- Alberty, R. A. (1990). *Kimia Fisika*. Jilid kesatu. Erlangga. Jakarta.
- Al-Janabi, N., Hill, P., Torrente-Murciano, L., Garforth, A., Gorgojo, P., Siperstein, F., & Fan, X. (2015). Mapping the Cu-BTC metal-organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO<sub>2</sub> adsorption from flue gases. *Chemical Engineering Journal*, 281, 669–677.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller M., Armstrong, F., & Hagerman, M. (2010). *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. Fifth Edition. New York: Oxford University Press.
- Arfan, Y. (2006). *Pembuatan Karbon Aktif Berbahan Dasar Batubara dengan Perlakuan Aktivasi Terkontrol serta Uji Kinerjanya*. Depok: Departemen Teknik Kimia FT-UI.
- Asmadi, S. E & Oktiawan W. (2009). Pengurangan Chrom (Cr) dalam Limbah Cair Industri Kulit pada Proses Tannery Menggunakan Senyawa Alkali Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH dan NaHCO<sub>3</sub> (Studi Kasus PT. Trimulyo Kencana Mas Semarang). JA15.
- Bradshaw, D., El-Hankari, S., & L. Spanolo, L. (2014). *Supramolecular Templating of Hierarchically Porous*

- Metal-Organic Frameworks. *Chemistry Society Review*, 43, 5431-5443.
- Cao, S., Gody, G., Zhao, W., Perrier, S., Peng, X., Ducati, C., Cheetham, A. K. (2013). Hierarchical bicontinuous porosity in metal–organic frameworks templated from functional block co-oligomer micelles. *Chemical Science*, 4 (9), 3573.
- Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., & Feller, R. K. (2006). Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials. *Chem. Commun.*, (46), 4780–4795.
- Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., & Gumma, S. (2009). Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (1–2), 406–413.
- Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, a G., & Williams, I. D. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . *Science*, 283 (February), 1148–1150.
- Chunfeng, Wang. (2008). Comparative Study on the Characteristics of fly ash and Bottom ash Geopolymers. *Journal of Wste Management*, P1-5.
- Correa R. F., Giraldo L., and Pirajan J.C.M. (2013). Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 01, 132-141.
- Czaja, A. U., Trukhan, N., & Müller, U. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1284.

- Demir, N. K., Topuz, B., Yilmaz, L., & Kalipcilar, H. (2014). Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, 198, 291–300.
- Dewi, S.K (2016). “Sintesis HKUST-1 Secara Solvothermal dengan Penambahan Surfaktan CTABr dan Modulator Asam Asetat”. Jurusan Kimia. FMIPA-ITS. Surabaya.
- Do, DD. (1998). Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press..
- Epp, J. (2016). X-ray Diffraction (XRD) techniques for materials characterization in: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier, pp 61 81-124.
- Ewing, G. W. (1985). *Instrument Methods of Chemical Analysis, fifth edition*. Mc Graw-Hill Book Company, New York.
- Goldstein, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer, USA.
- Griffiths, P. R dan De Hasseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, USA.
- Haswel, S.J. (1991). *Atomic Absorption Spectrometry*. New York. Elsevier).
- Hirscher, M., Panella, B., & Schmitz, B. (2010). Metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(3), 335–339.
- Hu, J., Dai, W., & Xiaoyang, Y. (2014). Comparison study on the adsorption performa of methylene blue and congo red on Cu-BTC. *Desalination and Water Treatment*, 37-41.

- Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A., & Foster, C.F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions onto peat. *Process Biochem*, 39(6), 759-763
- Kahardiana, M. (2015). "Pengaruh Perbandingan Pelarut Etanol dan DMF pada Sintesis Metal Organic Framework HKUST-1". Jurusan Kimia. FMIPA-ITS. Surabaya.
- Karthikeyan, G., Anbalagan, K., Andal, N.M. (2004). Adsorption Dynamics and equilibrium Studies of Zn(II) onto Chitosan. *Indian Journal Chemical Science*. 116. Pp.119-127.
- Kaskel, S., Klaus Schlichte., Tobias Kratzke. (2004). Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal organic frameworks compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . *Microporous and Mesoporous Materials* 73, 81-88.
- Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456.
- Khan, T. A., Nazir, M., Ali, I., & Kumar, A. (2017). Removal of Chromium (VI) from aqueous solution using guar gum-nano zinc oxide biocomposite adsorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2388–S2398.
- Khopkar, A.R., Kasat, G.R., Pandit, A.B. (2005). CFD Simulation of Mixing in Tall Gas-Liquid Stirred Vessel : Role of Local Flow Patterns. Elsevier.
- Kim, J., Kim, S.-N., Jang, H.-G., Seo, G., Ahn, W.-S. (2013).  $\text{CO}_2$  Cyclo addition of Styrene Oxide Over MOF Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 453: 175-180.

- Kim, J., Sun-Hee, K., Seung-Tae, Y., & Wha-Seung, A. (2012). Bench-scale preparation of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  by ethanol reflux; Synthesis optimization and adsorption/catalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 161, 48-55.
- Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. (2004). Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 2334–2375.
- Kondo, A., Takahashi, S., & Maeda, K. (2012). New Insight Into Mesoporous Silica for Nano Metal–Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384, 110-115.
- Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., & Beck, J. (1992). “ Ordered Mesoporous Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism”. *Nature*, 359, 710-712.
- Kumar, S.R., Kumar, S.S., & Kulandainathan, M. A. (2013). Efficient Alectrosynthesis of Highly Active  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -MOF and its Catalytic Application to Chemical Reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 57–64.
- Kuppler, R.J.M., Timmons, D. J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.C. (2009). Review: Potential Application of Metal Organic Framework. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3042-3066.
- 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 The Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem A*.

- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2013). Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene Oxide, and Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*.
- Li, S., Chen, Y., Pei, X., Zhang, S., Feng, X., Zhou, J., & Wang, B. (2016). Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks. *Chinese Journal of Chemistry*, 34(2), 175–185.
- Lin, K. S., Adhikari, A. K., Ku, C. N., Chiang, C. L., & Kuo, H. (2012). Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13865–13871.
- Lin, K. Y. A., & Hsieh, Y. T. (2015). Copper-based Metal Organic Framework (MOF), HKUST-1, as Efficient Adsorbent to Remove p-nitrophenol from Water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 223-228.
- Lin, S., Song, Z., Che, G., Ren, A., Li, P., Liu, C., & Zhang, J. (2014). Adsorption Behaviour of Metal-organic Frameworks for Methylene Blue from Aqueous Solution. *Microporous and Mesoporous Material*, 193, 27-34.
- Liu, Q., Jin, -L, -N., & Sun, -W. -Y. (2012). Facile Fabrication and Adsorption Property of a Nano/Microporous Coordination Polymer with Controllable Size and Morphology. *Chemistry Communication*, 48, 8814-8816.

- Liu, X., Luo, J., Zhu, Y., Yang, Y., & Yang, S. (2015). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by an Adsorbent based on Metal-organic Framework and Polyoxometalate. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 968-993.
- Liu, J. (2015). Electronic and optical properties of surface-anchored metal-organic frameworks.
- Liu, J., Culp, J. T., Natesakhawat, S., Bockrath, B. C., Zande, B., Sankar, S. G., Johnson, J. K. (2007). Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ : An Effective Activation Procedure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (26), 9305-9313.
- Ma, M. (2011). Dissertation : Preparation and Characterization of Metal Organic Framework for Biological Application. China : Fakultat Fur Chemie and Biochemie, Ruhr Universitat Bochum.
- Macias, E. E., Ratnasamy, P., & Carreon, M. A. (2012). Catalytic activity of metal organic framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  in the cycloaddition of  $\text{CO}_2$  to epichlorohydrin reaction. *Catalysis Today*, 198(1), 215–218.
- Maiti, S., Pramanik, A., Manju, U., & Mahanty, S. (2016).  $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_2$  Metal-Organic Framework: A Promising Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 353-359.
- Majano, G., & Pérez-Camacho, J. (2012). Room Temperature Synthesis and Size Control of HKUST-1. *Helvetica Chimica Acta*, 95, 2278-2286.
- Maleki, A., Hayati, B., Naghizadeh, M., & Joo, S. W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium by metal organic

- frameworks from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 211–216.
- Meittinen, J.K. (1977). Inorganic Trace Element as Water Pollutan to Health and Aquatic Biota. Academic Press New York.
- Mohan D. and Pittman Jr. C. U. (2006). Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of tri- and hexavalent Khromium from Water. *J. Hazard. Mater.* 137. 762-811.
- Musa, M.A.A., Yin, C.Y., dan Savory, R.M. (2011). Analysis of the Texturals Characteristics and Pore Size Distribution of a Commercial Zeolite using Various Adsorption Models. *Journal of Applied Science*, 11(21): 3650-3654.
- Oscik, J. (1982). Adsorption. Ohn Willey & Sons, Inc. New York.
- Palar, H. (1994). Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. Rineka Cipta. Bandung.
- Pan, Y., Heryadi, D., Zhou, F., Zhao, L., Lestari, G., Su, H., & Lai, Z. (2011). Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants. *CrystEngComm*, 13(23), 6937.
- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Yatim, L.N., dan Fadlan, A. (2016). Karakterisasi Material. Yogyakarta: Deepublish.
- Qiu, L.-G., Xu, T., Li, Z.-Q., Wang, W., Wu, Y., Jiang, X., et al. 2008. Hierarchically Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Porosity. *Porous Materials*, 47, 9487-9491.
- Qiu, W., Wang, Y., Li, C., Zhan, Z., Zi, X., Zhang, G., He, H. (2012). Effect of activation temperature on catalytic

- performance of CuBTC for CO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(4–6), 986–992.
- Raganati, F., Gargiulo, V., Ammendola, P., Alfe, M., & Chirone, R. (2014). CO<sub>2</sub> Capture Performance of HKUST-1 in a Sound Assisted Fluidized Bed. *Chemical Engineering Journal*, 239, 75–86.
- Ranft, A., Betzler, S. B., Haase, F., & Lotsch, B. V. (2013). Additive-mediated size control of MOF nanoparticles. *CrystEngComm*, 15 (45), 9296.
- Rini dan Lingga. (2010). Optimasi Aktivasi Zeolit Alam untuk Dehidrifikasi. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Roh, H., Eum, I., Jeong, D., Eun, B., Na, J., & Hyun, C. (2011). The effect of calcination temperature on the performance of Ni / MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for decarboxylation of oleic acid. *Catalysis Today*, 164(1), 457–460.
- Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14.
- Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2006). Effects of functionalization, Catenation and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. *Journal of American Chemical Society*, 128, 1304-1315.
- Salager, J.-L. (2002). Teaching Aid in Surfactant Science & Engineering in English. Surfactant Types and Uses. Venezuela : Laboratory of formulation, interfaces Rheology and Processes-Universidad de Los Andes.

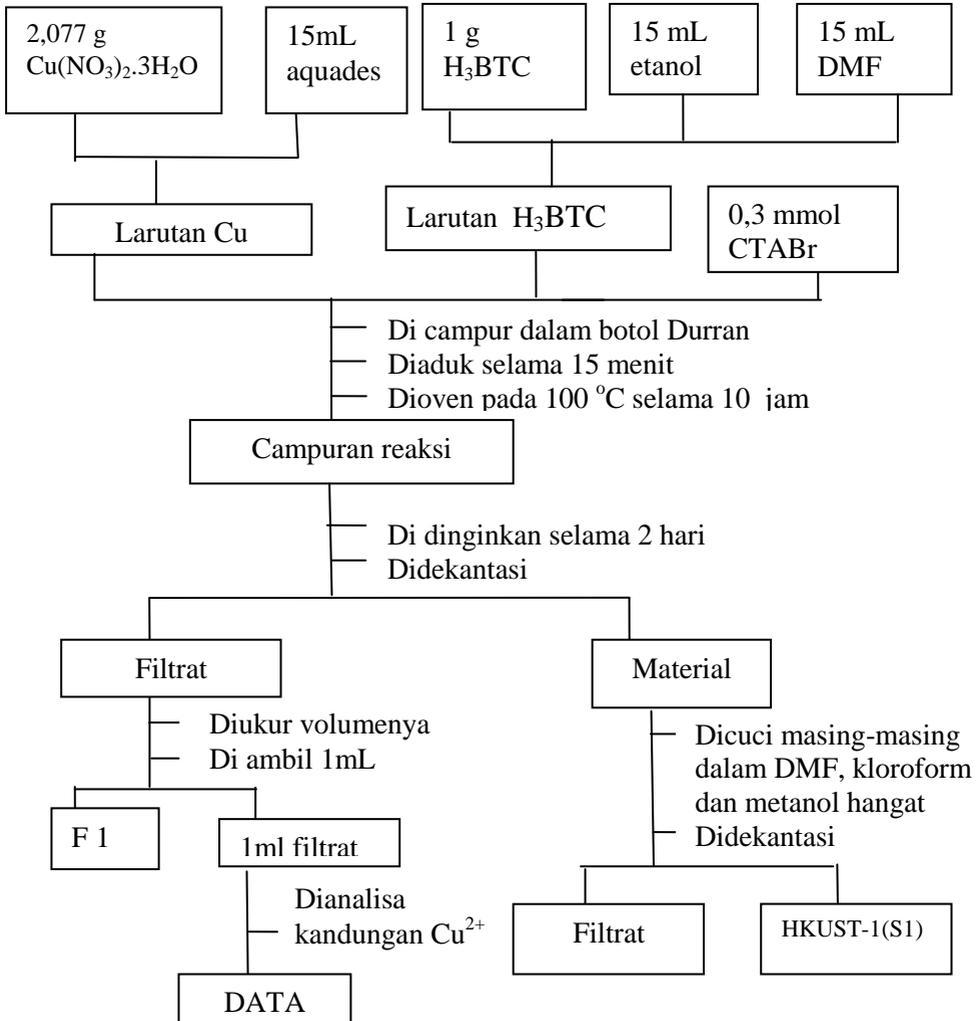
- Schlichte, K., Kratzke, T., & Kaskel, S. (2004). Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (1–2), 81–88.
- Seo, Y. K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C. H., & Chang, J. S. (2009). Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 (1–3), 331–337.
- Shahrak, M. N., Ghahramaninezhad, M., & Eydifarash, M. (2017). Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr (VI) ions from aqueous solution, (VI).
- Sibilia, P. (1996). Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, *Second Edition*. John Wiley-VCH, New York.
- Silverstein, R., Webster, F., & Kiemle, D. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds- Seventh Edition. New York : John Wiley & Sons, Inc.
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188, 3–9.
- Skoog, Douglas A., et al. (1996). Principles of Analysis, 5<sup>th</sup>ed. Saunders College Publishing.
- Smith K.D.A., dan Oatley C.W. (1955). The Scanning Electron Microscope and Its Fields of Application. *Br. J. Appl. Phys*, 6, 391

- Sposato, C., Janiszewska, E., Macario, A., Kowalak, S., Braccio, G., & Giordano, G. (2008). Synthesis and characterization of metal-benzene-tricarboxylate oxidation catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174 (B), 1275–1278.
- Sumida, K., & Arnold, J. (2011). Preparation, characterization, and postsynthetic modification of metal-organic frameworks: Synthetic experiments for an undergraduate laboratory course in inorganic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 88(1), 92–94.
- Sun, B., Kayal, S., & Chakraborty, A. (2014). Study Of HKUST-1 (Copper Benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC) Metal Organic Frameworks for CH<sub>4</sub> Adsorption : An experimental Investigation with GCMC (Grand Canonical Monte-carlo). *Energy* 1-9.
- Tari, E., Nesa, A., Tadjarodi, J., & Tamnanloo, S.F. (2016). Synthesis and Property Modification of MCM-41 Compositied with Cu(BDC) MOF for Improvement of CO<sub>2</sub> Adsorption Selectivity. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 14, 126-134.
- Trunschke, A., & Fritz-Haber.(2012). Synthesis of Inorganic Materials by Solvothermal Methods. *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*, (October).
- Wang, H., Zhu, Q-L., Zou, R., Xu, Q. (2017). Review Metal Organic Framework for Energy Application. *Chem* 2:52-80.
- Wang, X., Ma, S., Sun, D., Parkin, S., & Zhou, H. (2006). A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity, 16474–16475.

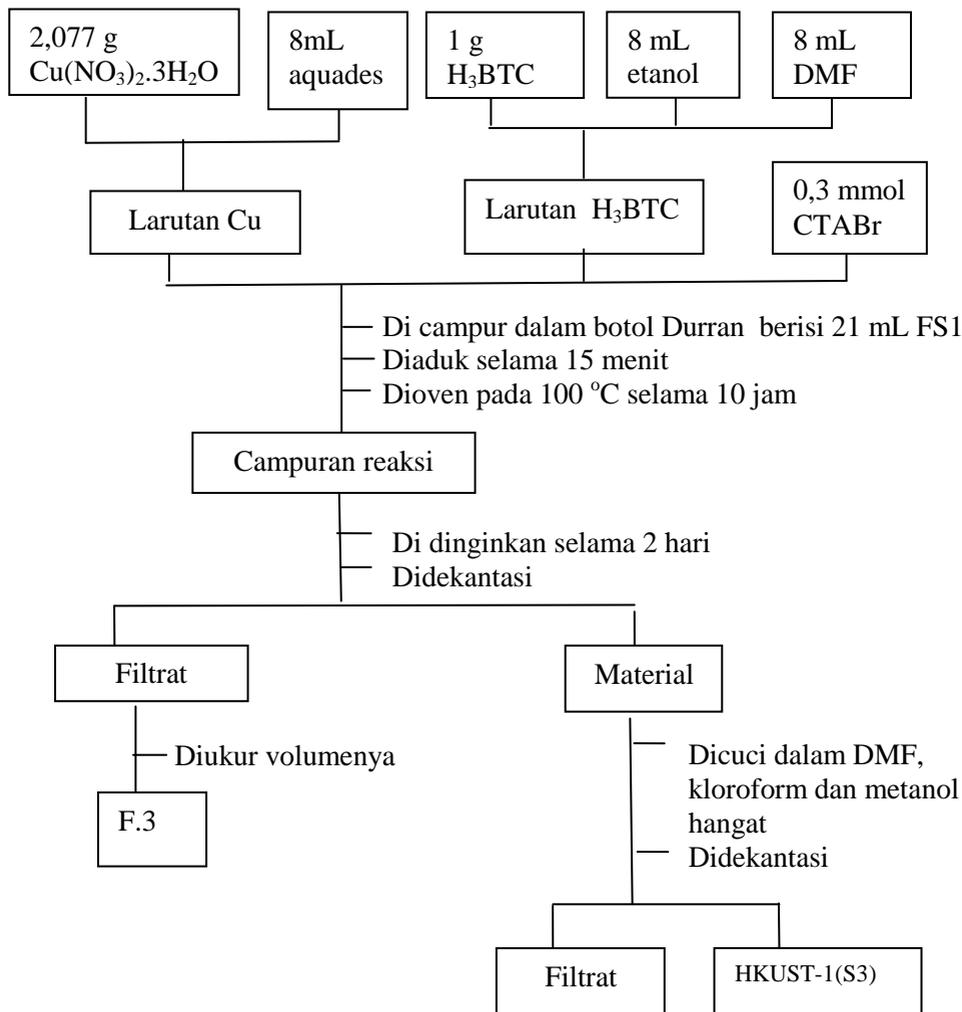
- West, A. R. (1989). *Solid State Chemistry and Its Applications*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom.
- Xiao, B., & Yuan, Q. (2009). Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Particuology*, 7(2), 129–140.
- Y. Li, P. Zhang, and Q. Du. (2011). Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene, *Journal of colloid and interface science* 363. pp. 348-354.
- Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature~(London)~*, 423, 705–714.
- Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., & Kangwansupamonkon, W. (2009). Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method. *J. Microsc Soc.*, 23(1), 75-78.
- Yang, Y., Shukla, P., Wang, S., Rudolph, V., Chen, X.M., & Zhu, Z. (2013). Significant Improvement of Surface Area and CO<sub>2</sub> Adsorption of Cu-BTC Via Solvent Exchange Activation. *RSC Advances*, 3, 17065.
- Zhang, J., Peng, L., Li, J., Han, B., Xue, Z., & Yang, G. (2012). “Surfactant-directed assembly of mesoporous metal-organic framework nanoplates in ionic liquids”. *Chemistry Communication*, 48, 8688-8690.

## LAMPIRAN A

### 1. Sintesis HKUST-1 dengan penambahan surfaktan CTABr

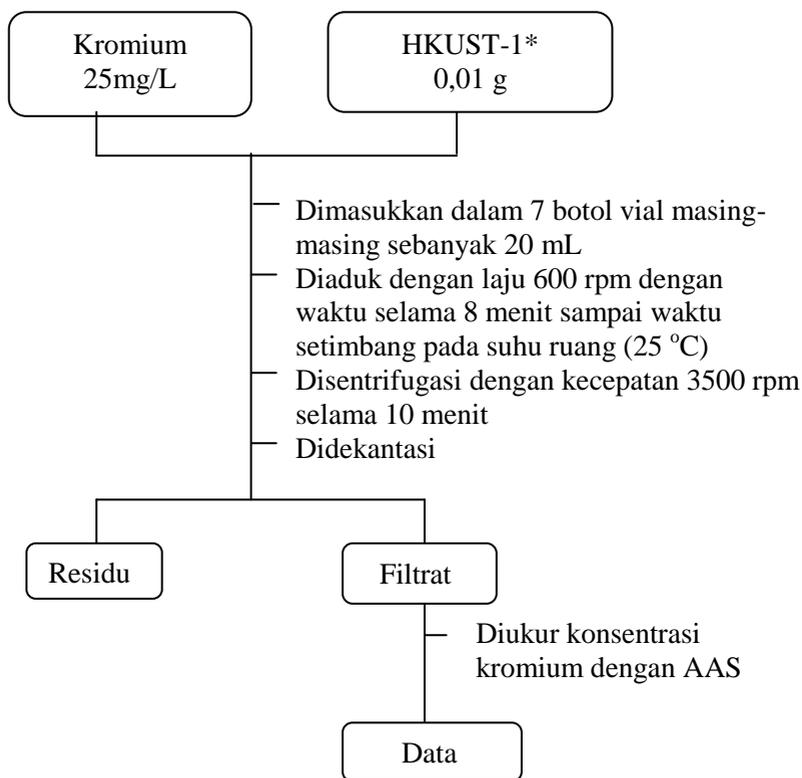


## 2. Sintesis HKUST-1 dengan penambahan surfaktan CTABr melalui Metode Reusable Solvent (F1)



## 2. STUDI ADSORPSI

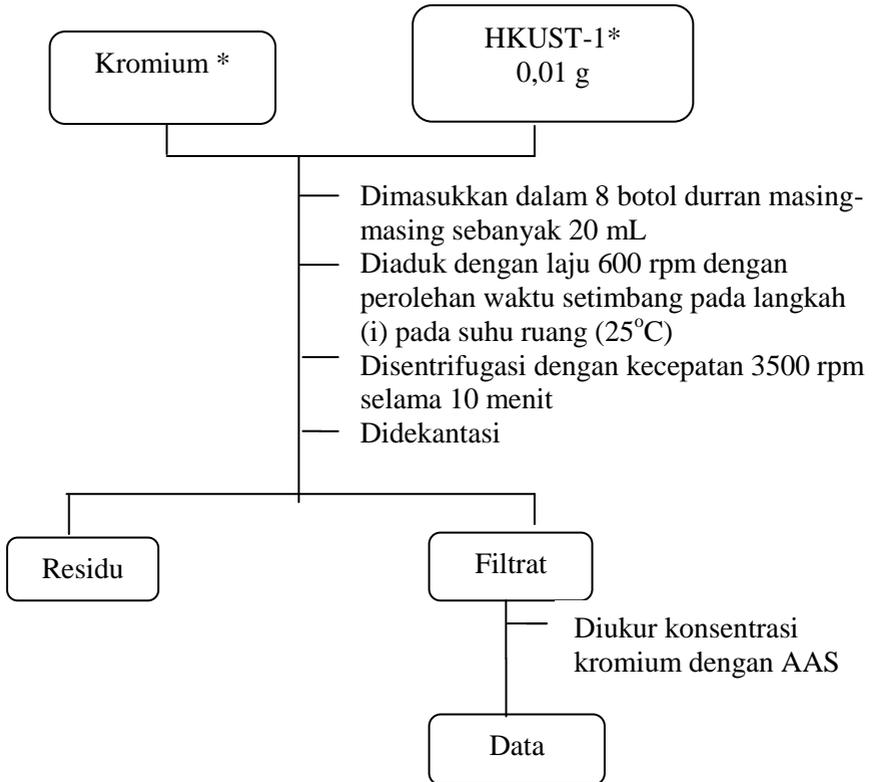
### i. Penentuan Waktu Setimbang



Keterangan :

\*Pada studi adsorpsi penelitian ini juga menggunakan adsorben HKUST-1(S5)

## ii. Variasi Konsentrasi Kromium

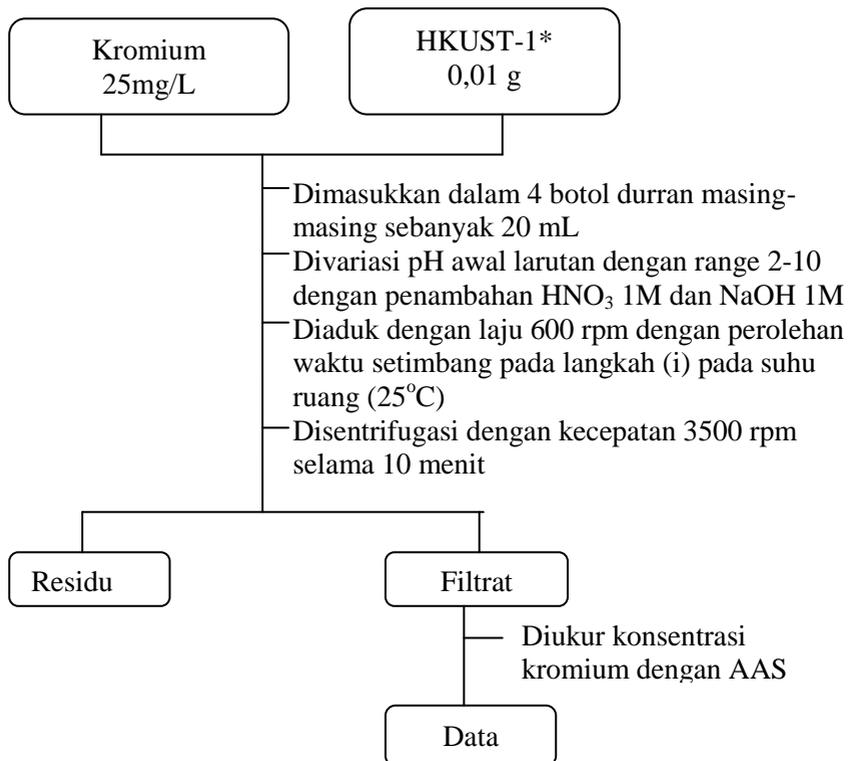


### Keterangan :

\*Pada studi adsorpsi penelitian ini juga menggunakan adsorben HKUST-1(S5)

\*Variasi konsentrasi kromium yang digunakan sebesar 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 125 ; 150 ; 175 dan 200 mg/L

### iii. Penentuan pH optimum



Keterangan :

\*Pada studi adsorpsi penelitian ini juga menggunakan adsorben HKUST-1(S5)

\*Variasi pH yang digunakan sebesar 2 ; 5 ; 7 dan 10.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## LAMPIRAN B

### 1. Perhitungan mol reaktan

**Diketahui :**

$$\text{Mr Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 241,5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr DMF} : 73,09 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr H}_3\text{BTC} : 210,14 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr CTABr} : 364,46 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa Cu(NO}_3)_2 : 2,077 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{gram}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{2,077 \text{ g}}{241,5 \text{ g/mol}} \\ &= 8,6 \times 10^{-3} \text{ mol} = 8,6 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Massa H}_3\text{BTC} : 1 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol H}_3\text{BTC} &= \frac{\text{gram}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{1 \text{ g}}{210,14 \text{ g/mol}} \\ &= 4,75873 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4,75873 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa CTABr} &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 0,3 \cdot 10^{-3} \times 364,46 \text{ g/mol} \\ &= 0,109338 \text{ g} \end{aligned}$$

1. Perhitungan mol berdasarkan data AAS

Absorbansi Cu yang terukur : 0,3317 sebagai y dan x sebagai konsentrasi sampel.

- Persamaan regresi kurva standar :

$$\begin{aligned}y &= 0,036x - 0,025 \\0,3317 &= 0,036x - 0,025 \\0,3317 + 0,025 &= 0,036x \\0,3567 &= 0,036x \\x &= 9,9083 \text{ ppm} = 9,9083 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

-  $F_p = 2500x$

$F_p = V_{akhir} / V_{awal}$

$2500x = 1000 / V_{awal}$

$V_{awal} = 1000 / 2500$

$V_{awal} = 0,4 \text{ ml}$

- Massa Cu  $= 9,9083 \text{ mg/L} \times 1\text{L}$   
 $= 9,9083 \text{ mg} = 9,9083 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

- Mol Cu  $= 0,0099083 \text{ g} / 63,5 \text{ g/mol}$   
 $= 0,155 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,000155 \text{ mol}$

- Mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (sisa)  $= 0,000155 \text{ mol}$

- Mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (bereaksi)  $= 0,0086 \text{ mol} - 0,000155 \text{ mol}$   
 $= 0,0084441 \text{ mol}$

- Perbandingan logam dan ligan (2:1)

- Mol  $\text{H}_3\text{BTC}$  bereaksi  $= \text{mol Cu-BTC}$  terbentuk

$$= \frac{1}{2} \times 0,0084441 \text{ mol}$$

$$= 0,00422205 \text{ mol}$$



$$= \frac{294,19 \text{ gr/mol}}{2 \times 52 \text{ gr/mol}} \times 0,1 \text{ g} = 0,2828 \text{ g}$$

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## LAMPIRAN C

### PERHITUNGAN DERAJAT 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 HKUST-1(S1) adalah sebagai berikut:

Diketahui:

Puncak karakteristik HKUST-1, yaitu :

Puncak 1 = 3054,99

Puncak 2 = 3278,52

Puncak 3 = 12798,43

Total area dibawah kurva = 19131,94

Puncak karakteristik HKUST-1(S1), yaitu :

Puncak 1 = 1868,08

Puncak 2 = 1655,05

Puncak 3 = 7216,29

Total area dibawah kurva = 10739,42

Sehingga kristalinitas :

$$\begin{aligned} \text{HKUST-1 (S1)} &= \frac{\text{Luas dibawah kurva yang dicari}}{\text{Luas dibawah kurva terbesar}} \times 100 \\ &= \frac{10739,42}{19131,94} \times 100\% \\ &= 56,13 \% \end{aligned}$$

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## LAMPIRAN D

### PERHITUNGAN UKURAN PARTIKEL

Ukuran kristal padatan hasil sintesis dihitung berdasarkan hasil karakterisasi menggunakan SEM. Pada foto SEM memiliki bar skaladengan panjang tertentu dan menjadi acuan penentuan ukuran kristal. Sebagai contoh pada Gambar 4.9, bar yang tertulis memiliki panjang sebesar 10  $\mu\text{m}$ , jika diukur dengan penggaris menggunakan ukuran gambar paling besar (*fullscreen*) maka panjang bar tersebut adalah 0,9 cm, yang artinya gambar bersesuaian dengan panjang 10  $\mu\text{m}$  ukuran sebenarnya. Contoh perhitungan diameter salah satu kristal pada Gambar 4.9 diukur menggunakan penggaris adalah 2 cm, maka diameter sesungguhnya kristal tersebut adalah :

$$\begin{aligned} \text{Diameter Kristal HKUST-1(S1)} &= \frac{2 \text{ cm}}{0,9 \text{ cm}} \times 10 \mu\text{m} \\ &= 22 \mu\text{m} \end{aligned}$$

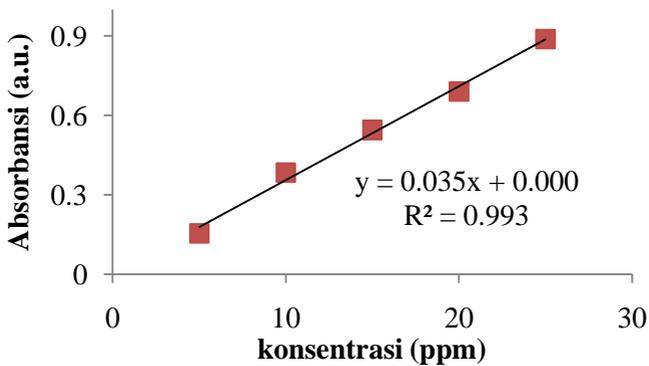
***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## LAMPIRAN E PEMBUATAN KURVA KALIBRASI

Konsentrasi kromium yang digunakan untuk membuat kurva kalibrasi adalah 5, 10, 15, 20 dan 25 mg/L. Data dan kurva kalibrasi kromium dapat dilihat pada Tabel E.1 dan Gambar E.1.

Tabel E.1 Data kalibrasi kromium

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	0
5	0,154
10	0,384
15	0,545
20	0,690
25	0,887



## Gambar E.1 Kurva Kalibrasi Kromium

### E.1 Perhitungan Kapasitas Adsorpsi berdasarkan penentuan waktu optimum

Kapasitas adsorpsi dapat dihitung menggunakan rumus:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W} \times FP$$

$$FP = \frac{\text{Volume Filtrat}}{\text{Volume pengeceran}}$$

Dengan  $C_o$  = Konsentrasi awal (mg/L)

$C_e$  = Konsentrasi akhir saat kesetimbangan (mg/L)

$V$  = Volume adsorbat (L)

$W$  = Massa adsorban (mg)

$FP$  = Faktor pengenceran

**Tabel E.2 Kapasitas adsorpsi kromium (Penentuan pH Optimum)**

pH	$C_o$ (mg/L)	Abs	FP	$C_e$ (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Penyerapan %
<b>HKUST-1(S5)</b>						
2	25	0,653	1	18,657	12,685	25,371
5	25	0,617	1	17,628	14,742	29,485
7	25	0,542	1	15,485	19,028	38,057
10	25	0,701	1	20,028	9,942	19,885
<b>HKUST-1 (S0)</b>						
2	25	0,731	1	20,885	8,228	16,457
5	25	0,674	1	19,257	11,485	22,971
7	25	0,582	1	16,628	16,742	33,485

10	25	0,758	1	21,657	6,685	13,371
----	----	-------	---	--------	-------	--------

**Tabel E.3 Kapasitas adsorpsi kromium (Penentuan Waktu Optimum )**

t (menit)	Co (mg/L)	Abs	FP	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Penyerapan %
<b>HKUST-1(S5)</b>						
8	25	0,713	1	20,371	9,257	18,514
16	25	0,657	1	18,771	12,457	24,914
24	25	0,609	1	17,4	15,2	30,4
32	25	0,563	1	16,085	17,828	35,657
40	25	0,549	1	15,685	18,628	37,257
48	25	0,542	1	15,485	19,028	38,057
56	25	0,544	1	15,542	18,914	37,828
<b>HKUST-1(S0)</b>						
8	25	0,768	1	21,942	6,114	12,228
16	25	0,712	1	20,342	9,314	18,628
24	25	0,658	1	18,8	12,4	24,8
32	25	0,608	1	17,371	15,257	30,514
40	25	0,591	1	16,885	16,228	32,457
48	25	0,582	1	16,628	16,742	33,485
56	25	0,585	1	16,714	16,571	33,142

**Tabel E.4 Kapasitas adsorpsi kromium (Variasi Konsentrasi )**

Co (mg/L)	Abs	FP	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Penyerapan %
<b>HKUST-1(S5)</b>					
25	0,542	1	15,485	19,028	38,057
50	0,564	2	31,657	36,685	36,685
75	0,361	5	51,571	46,857	31,238
100	0,519	5	73,142	53,714	26,857
125	0,338	10	95,428	59,142	23,657
150	0,422	10	117,428	65,142	21,714
175	0,393	12,5	140,357	69,285	19,795
200	0,465	12,5	165,714	68,571	17,142
<b>HKUST-1(S0)</b>					
25	0,582	1	16,628	16,742	33,485
50	0,593	2	33,885	32,228	32,228
75	0,376	5	53,714	42,571	28,380
100	0,534	5	76,285	47,428	23,714
125	0,352	10	100,571	48,857	19,542
150	0,431	10	123,142	53,714	17,904
175	0,404	12,5	144,285	61,428	17,551
200	0,477	12,5	170,357	59,285	14,821

## LAMPIRAN F KINETIKA ADSORPSI

Perhitungan kinetika adsorpsi didapatkan dari data hasil variasi waktu kontak dengan membuat plot grafik sesuai rumus dibawah ini:

1. Orde satu semu :  $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$

Dengan Sumbu x= t

$$\text{Sumbu } y = \ln (Q_e - Q_t)$$

$$K_1 = -\text{slope}$$

$$Q_{e_{\text{cal}}} = 2,303 \log \text{ Intersep}$$

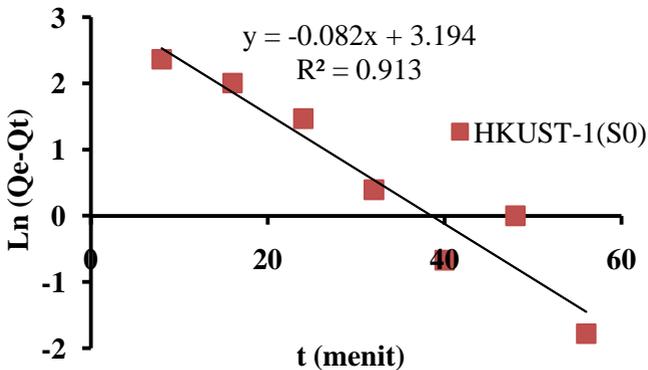
2. Orde dua semu :  $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$

Dengan Sumbu x= t

$$\text{Sumbu } y = t/Q_t$$

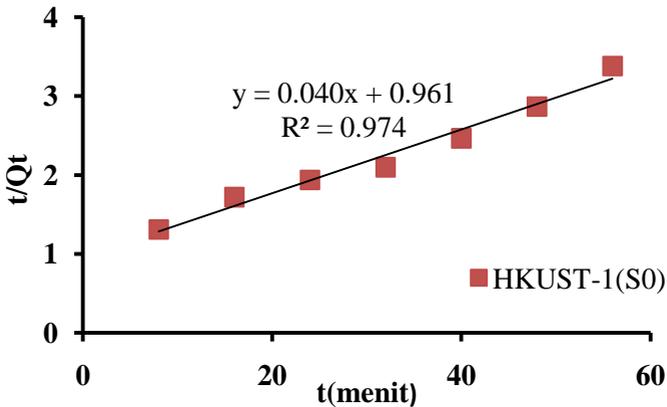
$$K_2 = \text{slope}^2 / \text{intersep}$$

$$Q_{e_{\text{cal}}} = 1 / \text{slope}$$



### Gambar F.1 Plot orde satu semu adsorben HKUST-1(S0)

Berdasarkan plot grafik orde satu semu didapatkan persamaan linear  $y = -0,082x + 3,194$ . Dari persamaan tersebut dapat ditentukan nilai  $K_1$  yaitu sebesar 0,082 dan  $Q_{e,cal}$  sebesar 1,161 mg/g.



### Gambar F.2 Plot orde dua semu adsorben HKUST-1(S0)

Berdasarkan plot grafik orde dua semu didapatkan persamaan linear  $y = 0,040x + 0,961$ . Dari persamaan tersebut dapat ditentukan nilai  $K_2$  yaitu sebesar 0,0016 dan  $Q_{e,cal}$  sebesar 24,875 mg/g.

## LAMPIRAN G

### PERHITUNGAN ISOTERMAL ADSORPSI

Perhitungan isotermal adsorpsi didapatkan dari data hasil variasi konsentrasi adsorbat dengan membuat plot grafik sesuai rumus dibawah ini:

1. Isotermal adsorpsi Langmuir :  $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L \times C_e}$

dengan Sumbu x =  $1/C_e$

Sumbu y =  $1/Q_e$

$K_L$  = Intersep/slope

$Q_m$  =  $1/\text{intersep}$

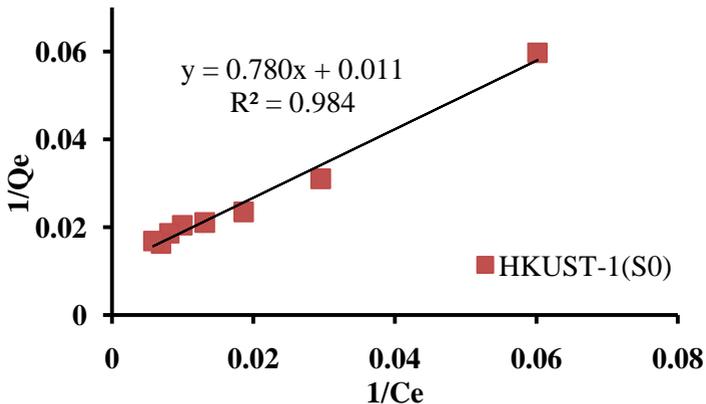
2. Isotermal adsorpsi Freundlich:  $\text{Ln}Q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$

dengan Sumbu x =  $\text{ln } C_e$

Sumbu y =  $\text{ln } Q_e$

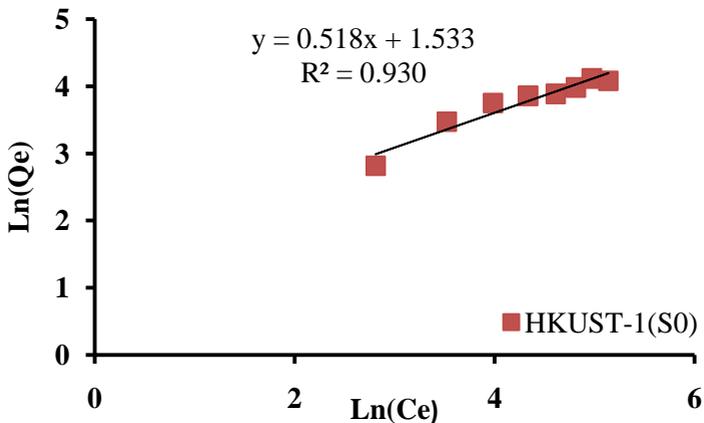
$K_F$  =  $2,303 \text{ Log Intersep}$

$1/n$  = Slope



**Gambar G.1 Plot isotermal adsorpsi Langmuir adsorben HKUST-1**

Berdasarkan plot grafik isotermal adsorpsi Langmuir didapatkan persamaan linear  $y = 0,780x + 0,011$ . Dari persamaan tersebut dapat ditentukan nilai  $K_L$  yaitu sebesar 0,014 L/mg dan  $Q_m$  sebesar 90,9mg/g.



**Gambar G.2 Plot isotermal adsorpsi Freundlich adsorben HKUST-1(S0)**

Berdasarkan plot grafik isotermal adsorpsi Freundlich didapatkan persamaan linear  $y = 0,518x + 1,533$ . Dari persamaan tersebut dapat ditentukan nilai  $K_F$  yaitu sebesar 0,427 L/mg dan  $1/n$  sebesar 0,518.

## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Mita Aris Setiyani dilahirkan di Surabaya, 7 September 1996, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal, yaitu SDS GIKI 1 Surabaya (2002-2008), SMPN 4 Surabaya (2008-2011) dan SMAN 6 Surabaya (2011-2014).

Penulis diterima di Departemen Kimia-ITS Surabaya melalui jalur undangan SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 01211440000029. Selama kuliah penulis aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai staff departemen HUBLU (2015-2016) dan Kepala bidang Eksternal departemen HUBLU (2016-2017). Selain itu penulis merupakan Peserta aktif LKMM PraTD FMIPA ITS (2014). Penulis mengambil bidang minat *Metal Organic Framework* sebagai penelitian Tugas Akhir di bawah bimbingan Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph,D dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi. Penulis pernah melakukan kerja praktik di PPSDM MIGAS Cepu.

Kritik dan saran dapat disampaikan kepada penulis melalui e-mail [mitaaris96@gmail.com](mailto:mitaaris96@gmail.com).

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***