

SKRIPSI

SINTESIS KOMPOSIT KITOSAN/UiO-66 DAN KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL ORANGE* DALAM AIR

WULAN AULIA NRP. 01211640000027

Dosen Pembimbing Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

DEPARTEMEN KIMIA FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER SURABAYA 2020



SCRIPT

SYNTHESIS OF CHITOSAN/UiO-66 AND THEIR PERFORMANCE AS ADSORBENT OF METHYL ORANGE IN AQUEOUS SOLUTION

WULAN AULIA NRP. 01211640000027

Advisor Lecturer Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

CHEMISTRY DEPARTMENT FACULTY OF SCIENCE & DATA ANALYTICS INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER SURABAYA 2020

SINTESIS KITOSAN/UiO-66 DAN KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL ORANGE* DALAM AIR

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan Prog S-1 di Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Disusun Oleh:

<u>WULAN AULIA</u> NRP. 01211640000027

DEPARTEMEN KIMIA FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER SURABAYA 2020

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS KITOSAN/UiO-66 DAN KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL ORANGE* DALAM AIR

SKRIPSI

Oleh:

WULAN AULIA NRP. 01211640000027

Surabaya Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

trend

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

Dosen Pembimbing II

Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si NIP. 19730112 199802 2 001



iv

SINTESIS KITOSAN/UiO-66 DAN KINERJANYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYL ORANGE* DALAM AIR

Nama	: Wulan Aulia
NRP	: 01211640000027
Departemen	: Kimia FSAD – ITS
Pembimbing	: Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
	Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

ABSTRAK

UiO-66 dan komposit kitosan/UiO-66 telah berhasil disintesis dengan variasi penambahan massa kitosan 2,5; 5; 10; terhadap massa UiO-66, yang berturut-turut dan 20% dinotasikan sebagai UiO-66, Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, Cs(20)/UiO-66. Sintesis UiO-66 dilakukan dengan metode solvotermal dalam pelarut DMF pada suhu 120 °C selama 24 jam. Modifikasi kitosan/UiO-66 dilakukan dengan metode impregnasi. Difraktogram material hasil sintesis menunjukkan puncak karakterisitik pada $2\theta = 7.25$ dan 8.39° yang sesuai dengan pola difraktogram UiO-66 standar. Spektra FTIR material hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang yang sama dengan UiO-66 dan kitosan yang telah dilaporkan. Morfologi permukaan dari kitosan/UiO-66 berupa partikel kecil yang hampir sama dengan morfologi permukaan UiO-66. Hasil pengukuran dengan adsorpsi-desorpsi N₂ menunjukkan bahwa S_{BET} dari material UiO-66, Cs(5)/UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66 berturut-turut sebesar 825,7; 835,4; 882,2 m²/g. Stabilitas termal dari UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66 mencapai suhu 450 °C dan 440 °C. Hasil uji adsorpsi methyl orange menunjukkan bahwa Cs(5)/UiO-66 memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi sebesar 370,37 mg/g serta mengikuti model kinetika orde dua semu dan isotermal Langmuir.

Kata kunci: UiO-66, Kitosan, Komposit Kitosan/UiO-66, Adsorpsi, *Methyl orange*

SYNTHESIS OF CHITOSAN/UiO-66 AND THEIR PERFORMANCE AS ADSORBENT OF METHYL ORANGE FROM AQUEOUS SOLUTION

Name	: Wulan Aulia
Student No.	: 01211640000027
Department	: Chemistry FSAD – ITS
Advisor	: Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D
	Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si

ABSTRACT

UiO-66 and chitosan/UiO-66 composites have been succesfully synthesized with variations of chitosan mass 2,5%, 5%, 10% and 20% toward the mass of UiO-66, which are notated as UiO-66, Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66 and Cs(20)/UiO-66. Synthesis of UiO-66 was carried out by the solvothermal method in DMF solvents at a temperature of 120°C for 24 hours. Modification of chitosan/UiO-66 composites was carried out by impregnation. Diffractogram patterns of the obtained solids showed characteristic peaks at 2θ of 7.25° and 8.39°, similar to that of reported UiO-66. FTIR spectra of solids showed absorption bands at the same wavenumbers as reported for UiO-66 and chitosan. The surface morphology of chitosan/UiO-66 had the same shape as the UiO-66. The results of the of N₂ adsorption-desorption isotherms UiO-66, Cs (5)/UiO-66 and Cs(10)/UiO-66 show that S_{BFT} were 825.7; 835.4; 882.2 m^2/g . The thermal stability of UiO-66 and Cs(10)/UiO-66 reached temperature of 450 °C and 440 °C. The results of the adsorption *methyl orange* (MO) showed that Cs(5)/UiO-66 had the highest adsorption capacity of 370.37 mg/g by following the pseudo second order adsorption kinetics and isothermal adsorption Langmuir.

Keyword: UiO-66, Chitosan, Composite chitosan/UiO-66, Adsorption, *Methyl orange*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin, puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah Skripsi yang berjudul "Sintesis Kitosan/UiO-66 dan Kinerjanya sebagai Adsorben Methyl Orange dalam Air" dapat terselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak. Untuk itu, Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

- 1. Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D dan Dr. Afifah Rosyidah, M.Si., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses tugas akhir ini
- 2. Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, S.Si, M.Si., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah skripsi ini dapat terselesaikan
- 3. Drs. Djarot Sugiarso, MS., selaku dosen wali yang telah memberikan, pengarahan, semangat dan masukan selama pengerjaan tugas akhir ini
- 4. Dr. Drs. Djoko Hartanto, S.Si., M.Si., selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi (KME) yang telah memberikan fasilitas, pengarahan, semangat dan masukan selama pengerjaan tugas akhir ini
- 5. Orang tua Penulis yang selalu memberikan doa, semangat, dukungan dan kasih sayang yang tulus
- 6. Teman-teman mahasiswa Departemen Kimia FSAD–ITS, teman-teman Magnum Opus angkatan 2016
- 7. Tim Riset dibawah bimbingan Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D. Alfa, Alvin R.P., Terry, Rizal, Lussy, Mbak Dety serta teman-teman Laboratorium KME yang selalu membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya
- 8. Pihak lain yang telah ikut mendukung mendoakan dan membantu terselesaikannya naskah Skripsi ini, yang tidak dapat disebutkan satu-persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, Penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya,

Wulan Aulia

Karya ini kupersembahkan untuk Ibu, Ayah, Adik beserta keluarga tersayang Dosen pembimbing, Dosen wali, dan Dosen penguji Keluarga kecilku, Magnum Opus Serta seluruh teman-teman yang selalu memotivasi dan mendukungku.

DAFTAR ISI

LEM	BAR PENGESAHAN	iv
ABST	ГКАК	v
ABST	ГКАСТ	vi
KAT	A PENGANTAR	vii
DAF	TAR ISI	X
DAF	TAR GAMBAR	xiv
DAF	TAR TABEL	xvi
BAB	I PENDAHULUAN	1
1.1	Latar Belakang	1
1.2	Rumusan Masalah	3
1.3	Tujuan	4
1.4	Batasan Masalah	4
1.5	Manfaat	4
BAB	II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1	Metal Organic Framework (MOF)	5
2.2	University of Oslo (UiO-66)	6
2.3	Kitosan	8
2.4	Sintesis UiO-66	9
2.5	Komposit Modifikasi Kitosan	10
2.6	Karakterisasi Material	12
2	2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)	12
2	2.6.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)	14

2.6.3 Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive	
<i>X-Ray</i> (SEM-EDX)	16
2.6.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	18
2.6.5 Thermal Gravimetri Analysis (TGA)	21
2.6.6 Spektrofotometer UV-Vis	22
2.7 Zat Warna	23
2.8 Methyl Orange (MO)	23
2.9 Adsorpsi	24
2.10 Kinetika Adsorpsi	26
2.10.1 Model kinetika orde satu semu	26
2.10.2 Model kinetika orde dua semu	27
2.11 Isotermal Adsorpsi	27
2.11.1 Isotermal Adsorpsi Langmuir	28
2.11.2 Isotermal Adsorpsi Freundlich	29
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	30
3.1 Alat dan Bahan	31
3.1.1 Alat	31
3.1.2 Bahan	31
3.2 Prosedur Percobaan	31
3.2.1 Sintesis UiO-66	31
3.2.2 Sintesis Komposit UiO-66/Kitosan	32
3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis	33
3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)	33
3.3.2 Spektrofotometer (FTIR)	33
3.3.3 Scanning Electron Microspcope – Energy Dispersiv	ve
X-Ray (SEM-EDX)	33
3.3.4 Adsorpsi Desorpsi N2	33

3.3.5 Thermal Gravimetric Analysis	34
3.4 Uji Adsorpsi	34
3.4.1 Pembuatan Larutan Induk Methyl Orange	34
3.4.2 Pembuatan Larutan Standar dan Kurva Kalibrasi	34
3.4.3 Pengaruh Variasi Waktu Kontak	35
3.4.4 Pengaruh Variasi Konsentrasi	35
3.4.5 Penentuan Kinetika Adsorpsi	36
3.4.6 Penentuan Isotermal Adsorpsi	37
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1 Sintesis Material	39
4.1.1 Sintesis Material UiO-66	39
4.1.2 Sintesis Kitosan/UiO-66	40
4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis	42
4.2.1 Hasil Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)	42
4.2.2 Hasil Karakterisasi FTIR	45
4.2.3 Hasil Karakterisasi SEM-EDX	49
4.2.4 Hasil Karakterisasi Adsorpi-Desorpsi Nitrogen	53
4.2.5 Hasil Karakterisasi TGA	57
4.3 Hasil Adsorpsi Zat Warna	60
4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan	
Kurva Kalibrasi	61
4.3.2 Adsorpsi Methyl Orange Variasi Waktu Kontak	62
4.3.3 Kinetika Adsorpsi	64
4.3.4 Adsorpsi Methyl Orange Variasi Konsentrasi Awal	66
4.3.5 Isotermal Adsorpsi	68
4.4 Hasil Karakterisasi FTIR setelah Adsorpsi	71
BAB V KESIMPULAN	75

LAM	PIRAN	37
DAF	FAR PUSTAKA	17
5.2	Saran	75
5.1	Kesimpulan	15

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kristal dari MOF 5
Gambar 2.2	(a) Ilustrasi struktur UiO-66 (b) Struktur kluster
	UiO-66 dengan atom zirkonium
	direpresentasikan warna biru, oksigen warna
	merah dan karbon warna abu-abu6
Gambar 2.3	Struktur UiO-66 dengan bentuk sangkar
	tetrahedral (pusat bola biru) dan bentuk sangkar
	oktahedral (pusat bola kuning)7
Gambar 2.4	Struktur kitosan
Gambar 2.5	Skema sintesis MOF dengan metode
	solvotermal9
Gambar 2.6	Difraktogram UiO-6613
Gambar 2.7	XRD material MOF modifikasi kitosan13
Gambar 2.8	Spekra FTIR UiO-6614
Gambar 2.9	Spekra FTIR MOF modifikasi kitosan15
Gambar 2.10	Skema Instrumen SEM16
Gambar 2.11	Mikrograf SEM a). UiO-66 (b)
	PAN/Kitosan/UiO-66-NH ₂ 17
Gambar 2.12	Tipe grafik adsorpsi isotermal berdasarkan
	IUPAC
Gambar 2.13	Tipe <i>loop</i> histerisis menurut IUPAC20
Gambar 2.14	Isotermal adsorspsi-desorpsi N2 UiO-6620
Gambar 2.15	Profil TGA a). UiO-66 setelah aktivasi (b) UiO-
	66 setelah disintesis21
Gambar 2.16	Struktur Methyl Orange24
Gambar 4.1	Larutan sintesis UiO-66 [A] sebelum
	solvotermal [B] sesudah solvotermal40
Gambar 4.2	a) Cs/UiO-66 sebelum dikeringkan (b) Cs/UiO-
	66 setelah dikeringkan41
Gambar 4.3	Padatan kristal UiO-66, Cs(2,5)/UiO-66,
	Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66 dan Cs(20)/UiO-
	66 setelah pengeringan42
Gambar 4.4	Difraktogram material hasil sintesis43

Gambar	4.5 Spektra FTIR Material UiO-66 dan Kitosan/UiO-
	66
Gambar	4.6 Mikrograf SEM UiO-66 hasil sintesis
Gambar	4.7 Mikrograf SEM Cs(10)/UiO-66 hasil sintesis50
Gambar	4.8 EDX Kristal UiO-66
Gambar	4.9 Peta sebaran atom hasil EDX Cs(10)/UiO-6652
Gambar	4.10 Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N2 padatan
	hasil sintesis54
Gambar	4.11 Distribusi ukuran pori
Gambar	4.12 Kurva hasil analisis termal dari padatan (a).
	UiO-66 (b) Cs(10)/UiO-66
Gambar	4.13 Kurva kalibrasi methyl orange62
Gambar	4.14 Plot variasi waktu kontak pada adsorpsi zat
	warna methyl orange63
Gambar	4.15 Plot Kinetika Orde Satu Semu UiO-66 dan
	Kitosan/UiO-6665
Gambar	4.16 Plot Kinetika Orde Dua Semu UiO-66 dan
	Kitosan/UiO-6665
Gambar	4.17 Plot variasi konsentrasi adsorpsi MO67
Gambar	4.18 Isotermal Langmuir adsorpsi methyl orange68
Gambar	4.19 Isotermal Freundlich adsorpsi methyl orange 69
Gambar	4.20 Kapasitas adsorpsi material hasil sintesis70
Gambar	4.21 Spektra adsorben sebelum dan setelah adsorpsi.73
	-

DAFTAR TABEL

Taber 2.1 Hash kemampuan ausorpsi UIO-00	5
Tabel 4.1 Notasi material hasil sintesis 4	1
Tabel 4.2 Pola difraktogram dan derajat kristanilitas materia	1
sintesis	44
Tabel 4.3 Pita serapan material hasil sintesis dan gugu	3
fungsi	48
Tabel 4.4 Komposisi berat UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66	53
Tabel 4.5 Luas permukaan, volume pori dan diameter por	i
pada material hasil sintesis UiO-66 da	ı
Kitosan/UiO-66	55
Tabel 4.6 Nilai kestabilan termal dan pengurangan massa	ı
masing-masing material	50
Tabel 4.7 Data absorbansi larutan standar methyl orange	51
Tabel 4.8 Parameter Model Kinetika Orde Satu Semu dan	ı
Orde Dua Semu	56
Tabel 4.9 Data isotermal adsorpsi 6	9
Tabel 4.10 Kapasitas adsorpsi maksimum MO dari berbaga	i
adsorben	71
adsorben	/ 1

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penggunaan zat warna dalam industri tekstil, kertas, plastik, dan kosmetik saat ini berkembang secara pesat (Embaby dkk., 2018). Menurut Yang dkk (2018), jumlah penggunaan zat warna pada industri tekstil mencapai 700.000 ton per tahun dan limbah yang dihasilkan mayoritas dibuang ke dalam badan sungai. Limbah zat warna memiliki sifat karsinogenik, toksisitas tinggi, mutagenik sehingga dapat mengganggu ekosistem flora fauna yang ada disekitarnya (Uzun, 2006). Salah satu zat warna yang banyak digunakan pada industri tekstil adalah zat warna methyl orange (MO) yang merupakan zat warna azo berjenis anionik. Apabila MO memasuki badan perairan maka akan menyebabkan kerusakan lingkungan (Mardila dkk., 2014).

Beberapa metode secara fisik, kimia maupun biologi telah untuk mengurangi limbah digunakan zat warna seperti fotokatalisis dan filtrasi membran (Yang dkk., 2018). Namun umumnya metode tersebut kurang efisien dan kurang efektif dikarenakan membutuhkan biaya yang tinggi (Qiu dkk., 2017). Adsorpsi dikenal sebagai metode yang menguntungkan karena memiliki proses yang sederhana, selektif, biaya operasional yang rendah, dan tidak memberikan dampak negatif bagi lingkungan (Li dkk, 2016). Material yang umumnya digunakan sebagai adsorben adalah material berpori seperti karbon aktif, zeolit dan MOF (Li dkk., 2018). Karbon aktif adalah salah satu adsorben yang umum digunakan. Namun karbon aktif memiliki kelemahan yaitu sulit diregenarasi dan memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah karena memiliki pori yang kecil, sehingga diperlukan jenis adsorben lain yang lebih efektif dan efisien (Yang dkk., 2018).

Metal Organic Framework (MOF) merupakan salah satu material berpori yang banyak diaplikasikan sebagai adsorben karena memiliki luas permukaan besar, volume pori besar, stabilitas termal yang baik dan porositas tinggi (Embaby dkk., 2018). MOF terbentuk dari kluster ion logam yang membentuk ikatan koordinasi dengan variasi linker organik. MOF juga memiliki luas permukaan tinggi hingga 4500 m²/g serta memiliki keunggulan berupa mudah disintesis dengan berbagai metode tergantung pada struktur dan sifat yang diinginkan. Material MOF mudah dimodifikasi sesuai kebutuhan dan banyak diaplikasikan untuk penyimpanan gas, adsorpsi, dan katalis (Yang, Li dan Tang, 2018). MOF memiliki beberapa sub kelompok diantaranya *Zirconium Metal Organic Frameworks* (UiO), *Hongkong University of Science and Technology* (HKUST) dan *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF) (Hu dkk., 2018) dan (Yao dkk., 2013).

UiO-66 adalah salah satu jenis MOF yang banyak digunakan sebagai adsorben zat warna. Chen dkk (2015) melaporkan bahwa UiO-66 telah digunakan sebagai adsorben zat warna kationik methylen blue dengan kapasitas adsorpsi sebesar 90,88 mg/g. Embaby dkk (2018) menyatakan bahwa UiO-66 mampu mengadsorp pewarna anionik seperti methyl orange dengan efisiensi sebesar 38,24% dan pewarna fuchsin acid dengan efisiensi sebesar 40%. Nilai efisiensi yang tergolong rendah dikarenakan sifat UiO-66 mempunyai pori yang mayoritas berukuran mikro sehingga menghalangi proses difusi molekul (Kondo dkk., 2012). Selain itu menurut Jamshidifard dkk. (2019) tantangan menggunakan MOF untuk adsorpsi adalah diperlukan jumlah MOF yang besar untuk diaplikasikan langsung pada limbah industri. Upaya untuk meningkatkan kinerja adsorpsi UiO-66 terus dikembangkan salah satunya dengan memodifikasi material UiO-66 menjadi material komposit. Modifikasi MOF UiO-66-NH₂ dengan senyawa lain seperti PAN/Kitosan nanofiber telah dilakukan oleh Jamshidifard dkk. (2019) yang bertujuan untuk menambah sisi aktif. Pada penelitian tersebut menunjukkan bahwa kinerja material komposit PAN/Kitosan/UiO-66-NH₂ dalam mengadsorp logam berat Cr(VI) menghasilkan kapasitas adsorpsi hingga 372 mg/g. Dari hasil penelitian tersebut dapat dikatakan bahwa kitosan berpotensi sebagai substrat yang dapat

digabungkan dalam MOF menjadi material komposit untuk meningkatkan kinerja MOF.

Kitosan adalah biopolimer rantai yang tidak linier dan mempunyai rumus umum ($C_6H_{11}O_4$)n (Lipatova, Makarova dan Yusova, 2018). Kitosan berpotensi untuk menyerap polutan karena mempunyai kelebihan antara lain bersifat kationik dan memiliki sisi aktif -OH dan -NH₂. Gugus amino dan gugus hidroksil yang ada pada kitosan menyebabkan kitosan mempunyai sifat polielektrolit kation yang sangat baik dan bertindak sebagai sisi aktif sehingga meningkatkan kapasitas adsorpsinya (Lou dkk., 2019).

Yao dkk., (2013) telah melakukan modifikasi kitosan terhadap MOF jenis ZIF-8 dengan metode in-situ dan diuji kinerjanya untuk adsorpsi CO₂. Pada penelitian tersebut menunjukkan bahwa komposit kitosan/ZIF-8 menghasilkan kinerja adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan ZIF-8 standart. Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini dilakukan sintesis UiO-66 modifikasi kitosan dengan cara impregnasi. Modifikasi ini bertujuan untuk menambah sisi aktif sehingga dapat meningkatkan kinerja adsorpsinya sebagai adsorben zat warna MO dalam air. Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan massa kitosan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap struktur kristalinitas, morfologi kristal, luas permukaan serta kinerja adsorpsinya.

1.2 Rumusan Masalah

Modifikasi kitosan telah banyak dikembangkan untuk meningkatkan sisi aktif pada material berpori. Wang dkk. (2016) telah melakukan sintesis MOF/kitosan dan diuji kinerjanya sebagai adsorben logam Cr(VI), Ni(II), Cu(II). Sintesis dilakukan dengan impregnasi 0,2 g (11%) MOF pada 1,8 g kitosan. Hasil kapasitas adsorpsi yang dihasilkan berturut-turut sebesar 82,30; 52,71; 54,82 mg/g. Nilai kapasitas adsorpsi yang rendah dikarenakan kitosan ditambahkan dalam jumlah yang sangat banyak, sehingga mulai merusak struktur MOF, sedangkan MOF

peranan yang lebih banyak dalam adsorpsi memiliki dibandingkan kitosan dikarenakan luas permukaannya dan porositas yang lebih besar. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan modifikasi UiO-66 melalui impregnasi kitosan dengan lebih sedikit, sehingga jumlah vang diharapkan dapat menghasilkan komposit kitosan/UiO-66 dengan kinerja adsorpsi yang baik. Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan kitosan pada UiO-66 serta dilakukan uji adsorpsi pada zat warna MO dalam air.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan UiO-66 yang disintesis dengan metode solvotermal dan komposit kitosan/UiO-66 dengan metode impregnasi, menentukan pengaruh banyaknya kitosan yang ditambahkan terhadap karakteristik dari komposit kitosan/UiO-66 serta kapasitas, kinetika, dan isotermal adsorpsi dari material hasil modifikasi.

1.4 Batasan Masalah

Sintesis UiO-66 dilakukan dengan metode solvotermal pada kondisi suhu 120 °C selama 24 jam dalam pelarut DMF. Pada penelitian ini dilakukan modifikasi kitosan dengan cara impregnasi. Variasi massa kitosan yang ditambahkan yaitu 2,5,5, 10, dan 20% terhadap massa UiO-66 yang digunakan. Material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX), Adsorpsi-Desorpsi N₂, *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA, Perkin Elmer Pyris 1 Analizer). Material UiO-66 dan komposit kitosan/UiO-66 digunakan sebagai adsorben pada adsorpsi zat warna *methyl orange*.

1.5 Manfaat

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap perkembangan penelitian tentang aplikasi adsorpsi zat warna pada limbah menggunakan material berpori.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metal Organic Framework (MOF)

Metal Organic Framework merupakan golongan material kristalin berpori yang terdiri dari ion logam dan ligan organik sebagai penghubungnya membentuk jaringan tiga dimensi yang teratur (Qiu dkk., 2017). Material ini menarik untuk dipelajari karena memiliki sifat porositas tinggi, struktur kristalin, densitas kecil, memiliki ukuran pori yang dapat diatur serta mudah untuk dimodifikasi. Namun secara umum MOF memiliki stabilitas termal yang rendah (Hu dkk., 2018). Material MOF memiliki volume pori 0,2 hingga 0,8 cm³/g dan luas permukaan yang besar hingga 6000 m²/g (Rowsell dan Yaghi, 2004). Struktur klasifikasi MOF dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur Kristal dari MOF (Lee dkk., 2013)

Material MOF dikelompokkan berdasarkan jenis logam dan *linker*. Adapun MOF yang telah berhasil disintesis diantaranya MIL (*Material of Institut Lavoisier*), ZIF (*Zeolitic imidazolate frameworks*, HKUST (*Hong Kong University of Scrience and Technology*), IR-MOF (*Isoreticuar Metal Organic Frameworks*), dan UiO (*University Oslo*) (Rowsell dan Yaghi, 2004).

Penggunaan ion logam dan *linker* dapat dipilih untuk aplikasi tertentu seperti untuk penyimpan gas, pemisahan, adsorpsi, katalis, maupun pengantar obat. Penggunaan MOF yang sangat variatif dikarenakan MOF memiliki luas permukaan spesifik yang besar dan pori yang cukup banyak (Li dkk., 2018). MOF dapat disintesis dengan berbagai metode, tergantung pada struktur dan sifat yang diinginkan seperti hidrotermal, solvotermal, elektrokimia, mechanochemical dan microwave (Hui dkk, 2017).

2.2 University of Oslo (UiO-66)

Salah satu sub kelas MOF adalah Zr-MOF atau dikenal sebagai University of Oslo (UiO). Terdapat berbagai jenis Zr-MOF diantaranya UiO-66, UiO-67, dan UiO-68. Struktur UiO-66 dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 (a) Ilustrasi struktur UiO-66, (b). Struktur kluster UiO-66 dengan atom zirkonium direpresentasikan warna biru, oksigen warna merah dan karbon warna abu-abu (Joly dkk., 2019)

UiO-66 terbentuk dari logam zirkonium sebagai atom pusat dan asam 1,4-benzendikarboksilat sebagai ligan. Ion zirkonium berikatan koordinasi dengan delapan atom oksigen dan bergabung dengan enam kluster membentuk $Zr_6O_4(OH)_4$. UiO-66 memiliki struktur kubus berpusat muka (*face centered cubic*) (FCC) (Zou dan Liu, 2019). UiO-66 memiliki sifat yang stabil dikarenakan pada kondisi yang ideal, struktur UiO-66 terdiri dari koordinasi antara [$Zr_6O_4(OH)_4$] dan 12H₂BDC yang mana jumlah bilangan koordinasinya paling tinggi diantara MOFs. Selain itu Zr memiliki sifat *oxytropism* yang tinggi yang memberikan kekuatan ikatan yang tinggi pada Zr-O dalam framework.UiO-66 memiliki 2 jenis struktur 3D yaitu oktahedral dan tetrahedral (Gambar 2.3). Pada sangkar oktahedral memiliki diameter 1,1 nm sedangkan pada sangkar tetrahedral memiliki diameter 0,6 nm.



Gambar 2.3 Struktur UiO-66 dengan bentuk sangkar tetrahedral (pusat bola biru) dan bentuk sangkar oktahedral (pusat bola kuning) (Ramsahye dkk., 2014)

Pada umumnya UiO-66 disintesis dengan metode solvothermal menggunakan pelarut organik seperti aseton, etanol, metanol, dan DMF (Eshetu, 2016). Kestabilan termal dari UiO-66 tergolong tinggi hingga mencapai 500 °C (Rowsell dan Yaghi, 2004). Kestabilan termal yang tinggi mengakibatkan UiO-66 banyak diaplikasikan diberbagai bidang seperti sebagai penyimpan gas, adsorben, maupun sebagai katalis (Hu dkk., 2018).

2.3 Kitosan

Kitosan adalah biopolimer kationik berbentuk linier yang terdiri dari monomer N-asetilglukosamin dan D-glukosamin. Kitosan adalah produk dari proses deasetilasi dari kitin (Lipatova, dkk, 2018). Kitosan memiliki berat molekul rata-rata 3.800 dan 500.000 g/mol dengan derajat deasetilasi N sebesar 2 hingga 40%. Kitosan memiliki keunggulan diantaranya memiliki harga murah, mudah didapatkan, toksisitas rendah serta gugus fungsi yang banyak seperti –OH dan –NH₂ sehingga memiliki kemampuan adsorpsi yang baik (Lou dkk., 2019). Struktur kitosan dapat ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur kitosan (Thatte, 2014)

Kitosan disintesis melalui penghilangan sebagian gugus 2-asetil dari kitin. Secara umum untuk mendapatkan kitosan melalui tiga tahap yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasteilasi. Deproteinasi berfungsi untuk mengurangi kadar protein dengan menggunakan larutan alkali encer dan pemanasan yang cukup. Proses demineralisasi bertujuan untuk mengurangi kadar mineral (CaCO₃) dengan menggunakan asam konsentrasi rendah. Proses deasetilasi menggunakan alkali pada suhu tinggi bertujuan menghilangkan gugus asetil dari kitin dan menghasilkan gugus amina (Dompeipen, 2017).

Kitosan telah banyak digunakan sebagai material yang digabung untuk pembuatan komposit karena memiliki afinitas tinggi untuk menyerap polutan dalam air dan memiliki sifat biodegradabilitas, hidrofilik serta kemampuan adsorpsi yang tinggi (Juliana dkk., 2019). Pada umumnya kitosan larut dalam asam organik dengan pH sekitar 4-6,5. Kitosan tidak larut pada pH yang terlalu asam maupun basa. Kelarutan kitosan dipengaruhi oleh bobot molekul dan derajat asetilasi (Dompeipen, 2017).

2.4 Sintesis UiO-66

UiO-66 pertama kali disintesis oleh Jasmina Hafizovic Cavka pada tahun 2008 di Departemen Kimia, University of Oslo menggunakan metode solvotermal. Metode solvotermal yaitu metode sintesis yang dilakukan pada tabung tertutup pada suhu diatas titik didih pelarut. Skema metode solvotermal dapat ditunjukkan pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Skema sintesis MOF dengan metode solvotermal (Lee dkk., 2013)

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi struktur dan karakteristik MOF seperti kondisi sintesis meliputi suhu, waktu reaksi, pH, dan perbandingan komposisi reaktan (Rahmawati dkk., 2014). Kondisi reaksi yang berbeda menghasilkan produk sintesis yang berbeda sesuai dengan sifat dan aplikasi yang diinginkan. Cavka dkk (2008) melakukan penelitian sintesis UiO-66 dengan pelarut air, benzene, aseton, dan DMF. Hasil penelitian menunjukkan bahwa UiO-66 memiliki kristanilitas yang tinggi ketika menggunakan pelarut DMF. Rahmawati dkk (2014) melaporkan bahwa suhu dan waktu reaksi mempengaruhi kristanilitas material UiO-66. Pada penelitian dilakukan menggunakan metode tersebut sintesis UiO-66 solvotermal dengan suhu 140 °C dan variasi waktu pemanasan 6-144 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu pemanasan terbaik pada 6 jam. Sintesis solvotermal UiO-66 pada suhu 140 °C dengan waktu pemanasan 36 dan 72 jam menunjukkan hasil pola XRD yang sesuai dengan UiO-66. Semakin tinggi suhu reaksi digunakan maka waktu yang dibutuhkan untuk kristalisasi suatu material semakin cepat. Sebaliknya, jika sintesis dilakukan pada suhu yang lebih rendah, kristalisasi membutuhkan waktu lebih lama. Sintesis UiO-66 yang telah dilaporkan peneliti menghasilkan luas permukaan sebesar 851 m²/g (Qiu dkk., 2017) dan 765 m²/g (Mohammadi dkk., 2017) dengan volume pori UiO-66 berkisar $0.446 \text{ m}^3/\text{g}$ dan diameter pori 2.331 nm (Mohammadi dkk., 2017).

2.5 Komposit Modifikasi Kitosan

Komposit adalah material yang tersusun atas campuran dua atau lebih material dengan sifat fisika dan kimia yang berbeda serta menghasilkan material dengan sifat khas yang lebih baik seperti kestabilan, sifat fisikokimia dan menambah sisi aktif dari material. Dengan adanya sifat yang lebih baik dari material komposit menyebabkan material tersebut berpotensi dikembangkan sebagai adsorben. Beberapa tahun ini, telah banyak penelitian modifikasi material berpori menggunakan kitosan (Jamshidifard dkk., 2019).

Yao dkk (2013) telah melakukan penelitian sintesis ZIF-8 modifikasi kitosan secara *in-situ* yaitu dengan melakukan sintesis

nanokristal ZIF-8 dalam kitosan hidrogel. Sintesis diawali dengan pelarutan kitosan dalam asam asetat. Mekanisme pertumbuhan kristal ZIF-8 dalam kitosan hidrogel yaitu, didalam larutan asam asetat, seng nitrat dan kitosan mengalami protonasi. Selanjutnya terjadi pertukaran ion sehingga membentuk komplek logam-kitosan. Kemudian larutan Hmim dicampur dengan larutan asam asetat seng nitrat, dan terjadi pembentukan komposit kitosan/ZIF-8. Komposit yang dihasilkan diuji kinerjanya untuk menangkap gas CO₂. Berdasarkan hasil adsorpsi CO₂ yang telah dilaporkan hasil menunjukkan bahwa komposit kitosan/ZIF-8 menghasilkan kinerja adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan ZIF-8 standart.

Singo dkk. (2017) melakukan penelitian impregnasi kitosan kedalam sod-ZMOF. Modifikasi ini bertujuan untuk meningkatkan sisi aktif pada permukaan dari sod-ZMOF sehingga diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap CO₂. Hasil XRD komposit kitosan/ZMOF menunjukkan bahwa material mampu mempertahankan struktur ZMOF dan tidak merusak kristalinitasnya. Kinerja adsorpsi material hasil modifikasi memiliki kapasitas adsorpsi yang cukup bagus. Hasil terbaik menunjukkan kapasitas adsorpsi mencapai 978 mg/g CO₂ pada kondisi suhu 25 °C dengan laju aliran sebesar 25 ml/menit dan tekanan 1 bar

Penelitian lain yang dilakukan oleh Jamshidifard dkk sintesis UiO-66-NH₂/PAN/Kitosan. (2019)vaitu Sintesis dilakukan dengan metode impregnasi dimana 7,5 g PAN dilarutkan dalam pelarut DMAC dan 7,5 g kitosan dilarutkan dalam pelarut DMSO. Kedua larutan dicampur dibawah pengadukan selama 4 jam hingga terbentuk PAN/Kitosan. Kemudian ditambahkan UiO-66-NH₂ dengan variasi 2, 5, 10, dan 15% ke dalam campuran PAN/Kitosan dan disonikasi 1 jam. Pada komposit tersebut, UiO-66-NH₂ terdistribusi berada di permukaan nanofiber PAN/Kitosan. Komposit diuji kinerjanya untuk adsorpsi logam berat Pb(II), Cd(II), dan Cr(VI). Kapasitas adsorpsi Pb(II), Cd(II), dan Cr(VI) meningkat dari 87,5; 83; dan

78 mg/g menjadi 115; 107,6; dan 99,5 mg/g setelah penambahan 10% UiO-66-NH $_2$ ke dalam PAN/Kitosan.

2.6 Karakterisasi Material

2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) adalah metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui struktur kristal suatu material (Smallman dan Bishop, 1999). Prinsip karakterisasi XRD adalah apabila sinar X yang bersumber dari Cu K α dikenakan suatu kristal maka sinar tersebut akan dipantulkan oleh bidang kristal pada sudut yang sama dengan sinar datang. Sinar yang dipantulkan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai puncak difraksi. Pada aplikasi difraksi, panjang gelombang sinar-X yang dapat digunakan hanya yang pendek yaitu hanya mencapai 0,1Å. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X yang disebut JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). XRD mengikuti Hukum Bragg yang didefinisikan sebagai persamaan 2.1.

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

Keterangan :

n = orde bias (0, 1, 2, 3,..)

 $\lambda =$ panjang gelombang sinar-X (nm)

d = jarak antara dua bidang kisi (cm)

 θ = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Hasil analisis dengan XRD berupa difraktogram puncak khas dari suatu material yang dianalisis. Kesesuaian struktur kristal dari sampel dapat dilakukan dengan mencocokan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut 20 referensi. Pola difraksi sinar-X UiO-66 pada penelitian Mohammadi dkk. (2017) dapat dilihat pada Gambar 2.6, sedangkan material MOF modifikasi kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.6 Difraktogram UiO-66 (Mohammadi dkk., 2017)



Gambar 2.7 XRD material MOF modifikasi kitosan (Jamshidifard dkk., 2019)

Puncak utama UiO-66 muncul pada 2θ sama dengan 7° dan 8,45° serta beberapa puncak lain dengan intensitas yang sangat lemah. Pola difraksi material PAN/Kitosan/MOF yang ditunjukkan pada Gambar 2.7 terdapat puncak khas dari kitosan pada daerah 20-23°. Puncak tersebut memiliki intensitas yang rendah dikarenakan kitosan adalah material yang bersifat amorf sehingga difraksinya hanya berupa gundukan landai (Anand dkk., 2014). Pada penelitian tersebut jumlah kitosan yang digunakan sebanyak 7,5 g sedangkan MOF yang digunakan hanya 10% dari kitosan sehingga pada difraktogram material komposit memiliki puncak khas dari kitosan dan UiO-66-NH₂.

2.6.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Spektrofotometri *Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah metode analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari suatu material. Prinsip dari FTIR ini adalah sumber radiasi sinar inframerah yang diserap oleh molekul pada frekuensi spesifik kemudian sinar tersebut digunakan untuk vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Contoh karakterisasi dengan FTIR ditampilkan pada Gamber 2.8.



Gambar 2.8. Spekra FTIR UiO-66 (Mohammadi dkk., 2017)

Analisa menggunakan FTIR ini dilakukan dengan metode absorbansi pada temperatur 298 K dengan panjang gelombang 4000-400 cm⁻¹ (Leofanti dkk., 1997). Spektra FTIR dari UiO-66 Mohammadi (2017)dkk.. penelitian memiliki puncak karakteristik pada bilangan gelombang 1550-1630 cm⁻ vang menunjukkan adanya gugus karbosilat C=O. Puncak pada bilangan gelombang 1450-1580 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya C=C pada senvawa aromatik dari linker organik yang terbentuk. Puncak pada bilangan gelombang daerah 1400 cm-1 merupakan ikatan C-O dari gugus C-OH asam karboksilat.

Hasil karakterisasi FTIR material kompoit dari penelitian Jamshidifard dkk. (2019) dapat ditunjukkan pada Gambar 2.9. Kitosan muncul pada material UiO-66-NH₂ yang memiliki daerah pita serapan pada bilangan gelombang 3425 cm⁻¹ menandakan serapan ulur gabungan dari puncak NH₂ dan OH, pada daerah 2930 menandakan adanya vibrasi ulur asimetri dari CH₃ dan CH₂, pada bilangan gelombang sekitar 1592 cm⁻¹ menandakan vibrasi tekuk dari –NH₂.



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

Scanning Electron Microscope merupakan karakterisasi yang digunakan untuk analisis tekstur, morfologi, bentuk, ukuran dan susunan partikel penyusun material. Skema instrumen SEM ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Skema Instrumen SEM

Prinsip kerja dari SEM adalah berkas elektron berenergi tinggi ditembakkan pada permukaan sampel. Permukaan sampel yang dikenai berkas elektron tersebut akan memantulkan kembali berkas elektron sekunder dari sampel yang kemudian dideteksi oleh detektor. Cara kerja adalah berkas elektron dihasilkan dari filamen yang dipanaskan pada *electron gun*. Berkas sinar elektron tersebut ditarik menuju anoda karena adanya perbedaan potensial.

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

Morfologi permukaan UiO-66 berbentuk kristal kecilkecil bergerombol yang menyerupai morfologi permukaan pada PAN/Kitosan/MOF (Gambar 2.11). Namun, pada morfologi permukaan PAN/Kitosan/MOF tampak UiO-66-NH₂ menempel di permukaan PAN/Kitosan yang dikarenakan nanofiber PAN/Kitosan memiliki jumlah yang banyak dan dijadikan sebagai pendukung.



Gambar 2.11 Mikrograf SEM a). UiO-66 (Qiu dkk., 2017) b). PAN/Kitosan/UiO-66-NH₂ (Jamshidifard dkk., 2019)

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 skala 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 dapat menyebabkan terjadinya emisi sinar-X yang khas untuk tiap unsur dimana energi dan intensitasnya bergantung pada komposisi unsur dalam sampel (Cho dkk., 2013).

2.6.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik (fisisorpsi) yang digunakan untuk menentukan distribusi ukuran pori dan luas permukaan spesifik suatu material padatan (Hartanto dkk., 2011). Adsorpsi desorpsi nitrogen juga dapat untuk mengidentifikasi struktur pori padatan, volume pori dan ukuran pori. Bentuk dan ukuran pori material penting untuk diamati karena untuk menentukan proses difusi yang melewati material tersebut terutama berkaitan dengan proses adsorpsi. Luas permukaan spesifik adalah luas permukaan partikel tiap satuan masa atau volume dari material yang dapat dijelaskan menggunakan teori adsorpsi atau teori BET. Landasan utama teori BET adalah molekul dapat teradsoprsi pada permukaan zat padat hingga beberapa lapis. Isothermal adsorpsi-desorpsi didefinisikan sebagai antara jumlah yang terserap dengan hubungan tekanan kesetimbangan (atau tekanan relatif) pada suhu tertentu.

Menurut IUPAC bentuk isoterm dapat diklasifikasikan dalam enam tipe isoterm, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.12 yaitu tipe I, II, III, IV, V dan VI. Tipe I merupakan tipe isoterm padatan mikropori dan adsorbsinya monolayer. Tipe II dan tipe III menggambarkan interaksi adsorpsi antara adsorbatadsorben secara kuat dan lemah. Tipe II menunjukkan padatan nonpori. Tipe IV dan tipe V adalah isoterm khas untuk padatan mesopori, dan mencirikan histerisis yang ditandai antara adsorpsi dan desorpsi cabang. Tipe VI merupakan adsorpsi isotermal untuk
padatan berpori yang mempunyai permukaan seragam (Nishi, 2016).



Tekanan Relatif (P/P₀) Gambar 2.12 Tipe grafik adsorpsi isotermal berdasarkan IUPAC (Nishi, 2016)

Tipe histerisis berdasarkan klasifikasi IUPAC digolongkan menjadi tipe H1-H4 seperti ditunjukkan pada Gambar 2.13. Histerisis tipe H1 ditandai dengan pita adsorpsi dan desorpsi yang vertikal dan parallel menunjukkan pori yang relative seragam. Histerisis tipe H2 cenderung memiliki grafik adsorpsi cenderung miring dan desorpsi vertikal yang menunjukkan distribusi pori berukuran kecil dan besar yang memungkinkan saluran yang berhubungan. Histerisis tipe H3 ditandai dengan histerisis dalam rentang P/Po lebar. Histerisis tipe H4 cenderung landai terjadi pada P/Po yang besar (Fan dkk., 2015). Kurva isoterm adsorpsi desorpsi N2 dari UiO-66 menurut penelitian He dkk., (2014) ditunjukkan pada Gambar 2.14. Seperti dapat dilihat, isoterm N2 UiO-66 menunjukkan tipe I dan IV dengan loop histeresis teramati dalam tekanan relatif (P/Po) 0,51,0, sehingga material tersebut tergolong mikropori dan terdapat mesopori. Luas permukaan BET, diameter pori rata-rata dan volume pori UiO-66 adalah 486,37 m₂/g, 4,85 nm dan 0,44 cm₃/g.



Gambar 2.13 Tipe *loop* histerisis menurut IUPAC (Fan dkk., 2015)



 $\label{eq:Gambar 2.14} \begin{array}{l} \mbox{Tekanan Relatif (P/P_o)} \\ \mbox{Gambar 2.14 Isotermal adsorspsi-desorpsi} \ N_2 \ UiO-66 \ (He \ dkk., 2014) \end{array}$

2.6.5 Thermal Gravimetri Analysis (TGA)

Analisa TGA merupakan suatu analisis termal dimana pengukuran dilakukan berdasarkan perubahan massa suatu material sebagai fungsi dari suhu. Teknik pengujian menggunakan TGA merupakan salah satu teknik untuk analisa penentuan kestabilan termal pada material dan fraksi senyawa yang mudah menguap dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan temperatur (Brown, 2004). Kurva plot dari sinyal TGA dikonversikan ke perubahan persen berat pada sumbu Y terhadap suhu pada sumbu X.

Analisa TGA menunjukkan kestabilan termal sampel. Termogram UiO-66 yang telah disintesis oleh Abid dkk., (2012) ditampilkan pada Gambar 2.15. pada penelitian oleh Abid dkk, (2012) dihasilkan stabilitas termal sampai dengan 480 °C akibat proses aktivasi atau pencucian menggunakan kloroform.



Suhu (°C)

Gambar 2.15 Profil TGA a). UiO-66 setelah aktivasi (b) UiO-66 setelah disintesis (Abid dkk., 2012)

2.6.6 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis merupakan teknik analisis kuantitatif yang menggunakan sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (180-390 nm) atau radiasi tampak (390-780 nm). Prinsip kerja Spektrofotometer UV-VIS ialah mengukur jumlah cahaya yang diserap atau ditransmisikan oleh molekulmolekul di dalam larutan. Ketika panjang gelombang cahaya ditransmisikan melalui larutan, sebagian energi cahaya tersebut akan diserap (diabsorpsi). Sumber cahaya memancarkan sinar polikromatik. yang kemudian diubah meniadi sinar monokromatik oleh monokromator. Warna yang memiliki energi yang setara dengan energi minimum elektron untuk tereksitasi akan diserap oleh sampel reference dan uji. Elektron yang tereksitasi semakin lama semakin kehilangan energi hingga pada akhirnya kembali ke keadaan dasar (ground state) yang lebih stabil daripada keadaan tereksitasi. Energi yang dilepaskan elektron saat tereksitasi memiliki jumlah yang sama dengan energi diterimanya. Energi ini selaniutnva akan vang diterjemahkan oleh detektor menjadi panjang gelombang dari komplementernya (Harisman dan Sugiarso, 2014). warna Besarnya kemampuan molekul-molekul zat terlarut untuk mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang tertentu dikenal dengan istilah absorbansi (Behera dkk., 2012).

Berdasarkan hukum Lambert Beer, rumus yang digunakan untuk menghitung banyaknya cahaya yang dihamburkan ditunjukkan pada persamaan 2.2 dan 2.3:

$$A = -Log T = -Log \frac{I_t}{I_0}$$
(2.2)

$$A = a.b.c atau A = \varepsilon.b.c$$
 (2.3)

Keterangan :

I_t	: Cahaya yang telah melewati sampel
-------	-------------------------------------

- I_0 : Cahaya yang datang
- T : Transmittansi
- A : Absorbansi (nm)

- B : Tebal kuvet (cm)
- C : Konsentrasi larutan yang diukur
- ε :Tetapan absorptivitas molar (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam molar)
- a : Tetapan absorptivitas spesifik (jika konsentrasi larutan yang diukur dalam ppm)

2.7 Zat Warna

Zat warna adalah senyawa organik berbentuk aromatis yang memiliki gugus kromofor sebagai pembawa warna dan auksokrom sebagai pengikat warna. Gugus kromofor terdiri dari nitroso (NO), nitro (NO₂), grup azo (-N=N-), grup etilen (-C=C-) dan grup karbonil (C=O). Gugus auksokrom merupakan gugus fungsional bersifat jenuh. Gugus auksokrom dapat berikatan dengan gugus kromofor dan menyebabkan timbulnya pergeseran puncak serapan gugus kromofor tersebut ke panjang gelombang yang lebih besar dan juga mempertinggi intensitasnya. Gugus auksokrom terdiri dari -COOH, -SO₃H dan -OH yang bersifat polar sehingga dapat larut dalam air. Zat warna dapat diklasifikasikan berdasarkan muatan partikelnya yaitu zat warna anionik (zat warna asam dan reaktif), kationik (semua zat warna dasar), dan nonionik (zat warna terdispersi) (Li dkk., 2010).

2.8 Methyl Orange

Metyl Orange (MO) adalah zat warna azo dimana gugus azo yang dimiliki merupakan zat warna sintesis dan paling reaktif (Widjajanti, P dan Utomo, 2011). MO mempunyai rumus molekul $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. MO adalah salah satu pewarna terpenting dalam industri tekstil namun dapat menjadi polutan organik yang mengandung racun dan mutagenik bagi kehidupan (Komala dkk., 2008)

MO memiliki berat molekul 327,33 g/mol dan panjang gelombang maksimum 464-465 nm (Fitriani, 2016). MO merupakan salah satu zat warna jenis azo yang memiliki kelarutan rendah dalam air. Zat warna azo ini mempunyai sistem kromofor dari gugus azo (-N=N) yang berikatan dengan gugus aromatik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.16.



Gambar 2.16 Struktur MO (Fitriani, 2016)

2.9 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses terakumulasinya atau penyerapan adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh adanya kekuatan pada ikatan fisika atau kimia (Ruthven, 1984). Dalam sistem adsorpsi, fasa yang terikat/terserap disebut adsorbat dan padatan yang terjadi pada adsorpsi adalah adsorben (Dabrowsk, 2001). Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang. Proses adsorpsi hanya terjadi di permukaan, tidak masuk pada fasa ruah. Setiap jenis permukaan adsorben memiliki susunan molekul zat yang berbeda sehingga akan memiliki sifat yang berbeda-beda. Berdasarkan interaksi molekular antara adsorben dan adsorbat, adsorpsi diklasifikasikan menjadi 2 jenis antara lain adsorpsi kimia dan adsorpsi fisika (Atkins dan Paula, 2010).

Adsorpsi kimia (*chemisorption*) merupakan adsorpsi yang terjadi karena pembentukan ikatan kimia antara molekul atau ion adsorbat ke permukaan adsorben. Ikatan yang terbentuk pada adsorpsi kimia merupakan ikatan yang kuat sehingga lapisan yang terbentuk merupakan lapisan monolayer. Sedangkan adsorpsi fisika (*physisorption*) merupakan adsorpsi yang terjadi karena adanya ikatan lemah Van Der Waals antara adsorbat dengan adsorben dan *reversible* dalam banyak hal sehingga akan

membentuk kesetimbangan baru. Pada adsorpsi fisika, adsorbat tidak terikat kuat pada adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari suatu bagian permukaan adsorben ke bagian permukaan adsorben lainnya dan pada permukaan yang ditinggalkan oleh adsorbat tersebut dapat digantikan oleh adsorbat lainnya. Kekuatan utama pengontrol adsorpsi adalah gaya van der waals, ikatan hidrogen, polaritas, interaksi dipol-dipol π - π , dll. Adsorpsi adalah metode yang lebih unggul daripada teknik lain dalam hal kemudahan operasi dan biaya yang tidak mahal. Faktor-faktor yang mempengaruhi efisiensi adsorpsi termasuk interaksi adsorbat - adsorben, luas permukaan adsorben, ukuran partikel adsorben, suhu, pH dan waktu kontak.

Pada penelitian sebelumnya terdapat beberapa adsorbat yang dapat diadsorpsi oleh UiO-66 seperti yang terangkum pada Tabel 2.1

Adsorben	Adsorbat	Q _{max} / Efisiensi	Pustaka
	Methylene Blue	90 mg/g	Mohammadi dkk. (2017)
	Rhodamine B	75,85 mg/g	He dkk. (2014)
UiO-66	Fosfat	237 mg/g	Lin dkk. (2015)
	Acid Chrome Blue K	77,47%	Embaby dkk. (2018)
	Methyl Orange	38,24%	Embaby dkk. (2018)
	Neutral Red	31,61%	Embaby dkk. (2018)

Tabel 2.1 Hasil kemampuan adsorpsi UiO-66

2.10 Kinetika Adsorpsi

Kinetika Adsorpsi adalah suatu kecepatan terserapnya adsorbat pada adsorben yang dinyatakan fungsi konsentrasi terhadap waktu. Kinetika adsorpsi memiliki berperan untuk mengetahui laju reaksi dan mekanisme adsorpsi yang terjadi. Selain itu, kinetika adsorpsi digunakan untuk mengetahui waktu optimum yang diperlukan untuk mencapai adsorpsi maksimum. Pendekatan model empiris yang digunakan untuk menentukan model kinetika adsorpsi yaitu model pseudo order satu (pseudo first order) dan pseudo order dua (pseudo second order) (Ho dan Mckay, 1998).

2.10.1 Model kinetika orde satu semu

Persamaan kinetika model orde satu semu dapat dinyatakan pada persamaan 2.4 (Lagergren, 1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_f t$$
 (2.4)

Dimana :

q _t	: Jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada waktu t (mg/g)
q	: kapasitas adsorpsi saat kesetimbangan (mg/g)
К _{́г}	: Konstanta laju adsorpsi orde satu semu (menit ⁻¹)
t	: waktu (min)

Persamaan kinetika orde satu semu menggambarkan bahwa adsorpsi pada sistem padat-cair yang berbasis kapasitas dari padatan. Dari persamaan tersebut dapat dilakukan 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_f (konstanta kecepatan adsorpsi orde satu semu) yang didapatkan dari slope dan nilai Qe yang didapatkan dari intersep. Selain itu, nilai koefisien korelasi (R²) yang didapatkan dari plot grafik digunakan untuk menggambarkan kesesuaian kinetika adsorpsi, nilai R² yang mendekati satu menunjukkan bahwa adsorpsi pada sistem tersebut mengikuti kinetika adsorpsi orde satu semu (Liu dkk., 2015).

2.10.2 Model kinetika orde dua semu

Model orde dua semu menunjukkan bagaimana laju adsorpsi dari sebuah adsorbat tergantung pada kapasitas penyerapan dari adsorben bukan pada konsentrasi adsorbat (Ho dkk., 2000). Persamaan kinetika laju adsorpsi orde dua semu dapat dinyatakan sebagai persamaan 2.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e 2} + \frac{t}{q_e}$$
(2.5)

Dimana:

qt	: jumlah adsorbat yang terserap pada waktu t
qe	: kapasitas adsorpsi kesetimbangan (mg/g)
\mathbf{k}_2	: konstanta laju model dua semu (min ⁻¹)
t	: waktu (min)

Berdasarkan persamaan tersebut kemudian dilakukan plot grafik t (menit) sebagai sumbu x dan $\frac{t}{q_t}$ sebagai sumbu y. Persamaan grafik yang dihasilkan digunakan untuk menentukan nilai parameter lainnya seperti nilai k₂ (konstanta kecepatan adsorpsi orde dua semu) yang didapatkan dari slope²/intersep dan Qe dari 1/slope. Selain itu, nilai koefisien korelasi (R²) 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)

2.11 Isotermal Adsorpsi

Perubahan fungsi konsentrasi zat terlarut yang terserap pada padatan terhadap konsentrasi larutan dapat dipelajari melalui isotermal adsorpsi. Pada umumnya terdapat empat tipe isoterm adsorpsi yang dapat digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi fase cair-padat seperti persamaan Freundlich, Langmuir, BET, dan persamaan Gibbs (Atkins dan Paula 2010). Pada penelitian ini tidak menggunakan tekanan tinggi sehingga yang digunakan adalah persamaan Langmuir dan Freundlich.

2.11.1 Isotermal Adsorpsi Langmuir

Model isotermal langmuir menyatakan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (monolayer) adsorbat dipermukaan adsorben. Situs aktif pada permukaan bersifat homogen dan pada situs aktif tersebut hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat (Guo dkk., 2014). Ikatan yang terjadi antara adsorbat dengan adsorben cukup kuat untuk mencegah perpindahan molekul zat yang telah teradsorpsi di permukaan adsorben. Persamaan Langmuir dijelaskan pada persamaan 2.6:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L \times C_e}$$
(2.6)

Keterangan :

q _e	: Jumlah adsorbat yang teradsorpi (mg/L)
Če	: Konsentrasi adsorbat saat kesetimbangan (mg/L)
q _m	: Kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)
KL	: Konstanta adsorpsi Langmuir (L/mg).

Persamaan regresi linier tersebut dapat dilakukan plot grafik $\frac{1}{C_e}$ sebagai sumbu x dan $\frac{1}{q_e}$ sebagai sumbu y. Nilai q_m didapatkan dari 1/intersep, sedangkan nilai K_L didapatkan dari intersep/slope. Nilai koefisien korelasi (R^2) yang didapatkan digunakan untuk menentukan apakah isotermal adsorpsi pada suatu sistem adalah isotermal model Langmuir. Apabila nilai R^2 mendekati 1 menandakan bahwa isotermal pada adsorpsi tersebut memiliki model Langmuir.

2.11.2 Isotermal Adsorpsi Freundlich

Adsorpsi Freundlich merupakan adsorpsi yang memiliki lapisan multilayer dimana ketika permukaan adsorben sudah tertutupi tertutupi adsorbat maka adsorbat masih dapat menempel di atas lapisan pertama. Adsorpsi ini terjadi karena adanya ikatan fisika yang terjadi antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Model Adsorpsi Isotermal Freundlich ini adalah heterogen dimana tidak semua permukaan adsorben memiliki energi adsorpsi yang sama sehingga tidak semua permukaan adsorben memiliki daya adsorpsi (Guo dkk., 2014). Persamaan isotermal adsorpsi Freundlich ditunjukkan pada persamaan 2.7:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{2.7}$$

Keterangan:

q_e : Jumlah adsorbat yang teradsorp atau kapasitas adsorpsi (mg/L)

C_e : Konsentrasi adsorbat saat kesetimbangan (mg/L)

 K_F : Konstanta Freundlich (L/mg).

Persamaan regresi linier tersebut dapat dilakukan plot grafik $\ln C_e$ sebagai sumbu x dan $\ln q_e$ sebagai sumbu y. Nilai K_f didapatkan dari 2,303 log intersep dan 1/n adalah intensitas adsorpsi Freundlich yang didapatkan dari slope. Nilai R² yang mendekati satu menunjukkan bahwa sistem tersebut mengikuti isotermal adsorpsi Freundlich (Jamshidifard dkk., 2019).

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah botol timbang, botol pyrex tertutup, botol semprot, gelas vial, gelas beaker, gelas ukur, spatula, kaca arloji, neraca analitik, labu ukur, pipet ukur, pipet volume, pipet tetes, hotplate magnetic stirrer, tabung erlenmeyer, corong, kertas saring dan tabung sentrifugasi. Instrumen yang digunakan adalah X-ray Diffraction (XRD-Philips PW1140/90), Scanning Electron Microscopy (SEM, EDAX advanced microanalysis solution), Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (8400S Shidamazu), Quantachrome NovaWin Gas Sorption Instrument, Thermal Gravimetric Perkin Elmer Analysis (TGA. Pvris 1 Analizer). Spektrofotometer UV-Vis (Genesys 10S).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah zirkonium tetraklorida (ZrCl₄) (Sigma-Aldrich, 99%), Asam 1,4benzendikarboksilat (H₂BDC) (Sigma-Aldrich, 99%), N,Ndimetilformamida (DMF) (Sigma-Aldrich, 99%), Metanol (CH₃OH, Merck, 99,9%), Kitosan (C₆H₁₁NO₄)n, Sigma-Aldrich), Asam asetat Glasial 100% (CH₃COOH (Merck), aqua DM, *methyl orange* (Sigma Aldrich 85%).

3.2 Prosedur Percobaan

3.2.1 Sintesis UiO-66

Sintesis material UiO-66 didasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan Rachmawati dkk. (2014). Sintesis UiO-66 dilakukan dengan perbandingan mol logam:ligan 1:1. Sebanyak 1,0491 g (0,0045 mol) ZrCl4 dilarutkan dengan 45 ml larutan DMF dan diaduk selama 15 menit menggunakan *magnetic stirrer* dalam botol *pyrex* tertutup. Dalam botol *pyrex* lain sebanyak 0,7483 g (0,0045 mol) H₂BDC dilarutkan dengan 45 mL larutan

DMF dan diaduk selama 15 menit menggunakan magnetic stirrer. Kemudian kedua larutan dicampurkan ke dalam satu botol reaksi dan diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 30 menit. Hasil campuran dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam dalam botol pereaksi tertutup. Campuran yang terbentuk didinginkan selama 24 jam pada suhu ruang. Campuran disaring untuk mendapatkan endapan kemudian dicuci dengan cara merendam dalam 45 ml larutan DMF selama 24 jam. Setelah 24 jam, campuran disaring kembali dan dicuci dengan 30 ml larutan metanol kemudian direndam selama 24 jam. Pencucian dengan metanol dilakukan sebanyak dua kali. Endapan yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 3 jam. Padatan hasil pengeringan ditimbang massanya. Padatan tersebut kemudian diberi notasi UiO-66. Hasil yang diperoleh selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, Adsorpsi-Desorpsi N₂, dan TGA.

3.2.2 Sintesis Komposit Kitosan/UiO-66

Pembuatan komposit diawali dengan membuat larutan asam asetat 2%, yaitu dengan mengencerkan 2 mL asam asetat pekat dengan aqua DM ke dalam labu ukur 100 mL. Selanjutnya padatan kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2%. Pelarutan dilakukan selama 60 menit dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnetic. Setelah terbentuk gel kitosan, 0.5 gram UiO-66 dimasukkan kedalam gel untuk proses impregnasi UiO-66 dengan kitosan. Perbandingan variasi massa kitosan terhadap UiO-66 sebesar 2,5, 5, 10, dan 20%. Proses impregnasi dilakukan selama 60 menit hingga UiO-66 tercampur merata pada gel kitosan. Setelah tercampur merata, gel dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C selama 8 jam. Hasil yang diperoleh kemudian digerus dan dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, Adsorpsi-Desorpsi N₂, dan TGA.

3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

3.3.1 *X-Ray Diffraction* (XRD)

Material UiO-66 dan Kitosan/UiO-66 hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X unruk mengetahui struktur kristalnya. Sumber sinar yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å), dengan voltase sebesar 40 kV dan arus sebesar 30 mA. Analisis dilakukan pada sudut pendek dengan rentang 2 θ dari 5-50°. Hasil karakterisasi yang diperoleh berupa data difraktogram antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2 θ .

3.3.2 Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)

Analisa FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada material UiO-66 dan UiO-66/Kitosan. Material hasil sintesis digerus dengan KBr pada mortar dengan perbandingan 1:10 hingga homogen. Campuran kemudian dimasukkan ke dalam *press holder* dan ditekan sampai terbentuk pellet. Kemudian pellet ditempatkan pada *sample holder* untuk dikarakterisasi dengan FTIR pada bilangan gelombang 400 hingga 4000 cm⁻¹. Hasil karakterisasi yang diperoleh berupa data kurva antara bilangan gelombang dan transmitan.

3.3.3 Scanning Electron Microspcope – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi kristal, ukuran partikel dan persebaran unsurnya. Sampel UiO-66 dan UiO-66/Kitosan dilakukan proses *coating* terlebih dahulu agar sampel menjadi konduktif. Sampel diletakkan pada permukaan pan yang telah diberi *copper tipe*. Kemudian dilakukan proses *coating* dan dimasukkan dalam *chamber* untuk dideteksi oleh detektor SEM-EDX

3.3.4 Adsorpsi Desorpsi N₂

Karaktersiasi adsorpsi desorpsi N_2 dilakukan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori dan diameter dari

material hasil sintesis dengan alat *Gas Sorption Instrument*. Sebelum dilakukan analisa, preparasi sampel digesting terlebih dahulu pada suhu 130 °C selama 24 jam.

3.3.5 Thermal Gravimetric Analysis

Stabilitas termal UiO-66 dan Kitosan/UiO-66 dianalisa dengan instrument TGA. Sampel hasil sintesis ditimbang sebanyak 10 mg lalu dimasukan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju 10 °C/menit pada suhu 30–900 °C dengan aliran udara.

3.4 Uji Adsorpsi

Prosedur adsorpsi pada penelitian ini dilakukan pada pH netral sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Mardila dkk. (2014) bahwa adsorpsi optimum MO oleh kitosan terjadi di pH 7 dikarenakan ion H^+ dan OH akan menstabilkan muatan negatif dari MO. Selain itu pada umumnya pembuangan limbah dilakukan pada pH netral sehingga pada penelitian ini dilakukan adsorpsi pada pH netral.

3.4.1 Pembuatan Larutan Induk Methyl Orange

Larutan MO digunakan sebagai adsorbat dalam proses adsorpsi. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan larutan induk sebesar 500 mg/L dengan cara menimbang serbuk MO sebanyak 0,2501 g, kemudian serbuk tersebut dilarutkan dalam labu ukur 500 mL dan ditambahkan aqua DM hingga tanda batas.

3.4.2 Pembuatan Larutan Standar dan Kurva Kalibrasi

Larutan induk MO 500 mg/L diencerkan menjadi 2; 4; 6; 8; 10; dan 12 mg/L untuk dijadikan larutan standar. Pengukuran larutan standar dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan *scanning* pada rentang 300-600 nm dengan interval 1 nm untuk menentukan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}). Dengan menggunakan data pada panjang gelombang maksimum didapatkan kurva kalibrasi larutan standar MO. Dari kurva standar tersebut didapatkan regresi linier dengan persamaan y = ax + b. Persamaan kurva kalibrasi tersebut yang selanjutnya digunakan untuk menentukan nilai konsentrasi larutan MO setelah proses adsorpsi.

3.4.3 Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Uji variasi waktu yang dilakukan untuk mengetahui waktu optimum dalam proses adsorpsi. Massa adsorben sebanyak 10 mg dimasukkan dalam gelas beker kemudian ditambahkan 20 mL larutan MO dengan konsentrai awal 100 mg/L. Pengujian waktu kontak dilakukan pada suhu ruang dan dilakukan pengadukan menggunakan magnetic stirrer dengan kecepatan 300 rpm. Variasi waktu yang digunakan adalah 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40 dan 50 menit. Variasi waktu kontak dilakukan pada material UiO-66, Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, dan Cs(20)/UiO-66. Setelah proses adsorpsi, larutan disentrifugasi dengan kecepatan 500 rpm selama 10 menit untuk memisahkan adsorben dengan adsorbat. Waktu yang paling optimal digunakan untuk uji variasi konsentrasi. Filtrat hasil kemudian diukur absorbansinva adsorpsi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{maks} 464 nm. Data yang didapatkan diplot antara Qt (kapasitas adsorpsi pada waktu t) (menit). Qt dapat dihitung menggunakan dengan waktu persamaan 3.1:

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t) x V}{W}$$
(3.1)

dengan Qt adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), Ct merupakan konsentrasi akhir adsorpsi pada t tertentu (mg/L), V merupakan volume adsorbat (L) dan W merupakan massa adsorben (g). Kemudian dilakukan plot kinetika reaksi untuk mengetahui kinetika adsorpsi mengikuti *pseudo orde* pertama atau kedua.

3.4.4 Pengaruh Variasi Konsentrasi

Pengujian variasi konsentrasi dilakukan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben. Uji

variasi konsentrasi dilakukan dengan menggunakan larutan MO 100; 150; 200; 250; 300; dan 350 mg/L dengan dosis 10 mg adsorben dalam 20 mL adsorbat. Proses adsorpsi dilakukan selama waktu kontak yang telah didapatkan dari variasi waktu kontak. Pengujian dilakukan pada suhu kamar dan dengan rpm. Setelah proses adsorpsi, larutan pengadukan 300 disentrifugasi dengan kecepatan 500 rpm selama 10 menit untuk memisahkan adsorben dengan adsorbat. Filtrat hasil adsorpsi kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{maks} 464 nm. Data yang diperoleh diplot antara Qt (kapasitas adsorpsi pada waktu t) dengan waktu (menit). Qt dapat dihitung menggunakan persamaan 3.1.

3.4.5 Penentuan Kinetika Adsorpsi

Hasil adsorpsi dari variasi waktu oleh material hasil sintesis dianalisis menggunakan persamaan kinetika orde satu semu dan orde dua semu untuk mengetahui kinetika adsorpsi. Persamaan orde satu semu menggunakan rumus sebagai berikut (Lagergren, 1898):

$$Ln (Qe - Qt) = Ln Qe - K1t$$
(3.2)

Dari persamaan tersebut kemudian di plot grafik antara ln (Qe - Qt) sebagai sumbu y dan t (menit) sebagai sumbu x sehingga dapat ditentukan nilai konstanta kecepatan adsorpsi orde atu semu (K_1) dan Qe perhitungan (Qe_{cal}) .

Persamaan orde dua semu adalah sebagai berikut (Ho, 2000):

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2 \ Qe^2} + \frac{t}{Qe}$$
(3.3)

Dari persamaan tersebut kemudian di plot grafik antara t (menit) sebagai sumbu x dan t/Qt sebagai sumbu y. Nilai Qe didapatkan dari 1/slope persamaan linier dan K₂ didapatkan dari

slope²/intersep. Nilai koefisien korelasi (\mathbb{R}^2) yang didapatkan digunakan untuk menentukan kesesuaian kinetika adsorpsi.

3.4.6 Penentuan Isotermal Adsorpsi

Hasil adsorpsi variasi konsentrasi dengan menggunakan semua material hasil sintesis dianalisis menggunakan persamaan isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich.

Persamaan isotermal Langmuir dapat ditunjukkan pada persamaan 3.4.

$$\frac{1}{Qe} = \frac{1}{Qm} + \frac{1}{Qm \, x \, K_L x \, Ce} \tag{3.4}$$

Kemudian dilakukan plot grafik antara 1/Ce sebagai sumbu x dan 1/Qe sebagai sumbu y, sehingga nilai Qm (Kapasitas adsorpsi maksimum) didapatkan dari 1/intersep dan nilai KL (Konstanta Langmuir) didapatkan dari intersep/slope.

Persamaan isotermal Freundlich dapat ditunjukkan pada persamaan 3.5 sebagai berikut:

$$Ln Q_e = Ln K_F + \frac{1}{n} Ln Ce$$
(3.5)

Kemudian dilakukan plot grafik antara ln Ce sebagai sumbu x dan ln Qe sebagai sumbu y, sehingga nilai K_F (Konstanta Freundlich) didapatkan dari 2,303 log intersep. Untuk mengetahui apakah proses adsorpsi mengikuti kinetika adsorpsi Langmuir atau Freundlich dilakukan dengan mencocokkan nilai koefisien korelasi (\mathbb{R}^2).

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

ini dilakukan sintesis Pada penelitian UiO-66 menggunakan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Pelarut yang digunakan adalah DMF. UiO-66 disintesis menggunakan prekursor zirkonium tetaklorida (ZrCl4) sebagai penyedia ion logam Zr^{4+} dan asam 1,4-benzendikarboksilat (H2BDC) sebagai ligan. Hasil sintesis dimodifikasi dengan kitosan yang bertujuan untuk menambahkan sisi aktif pada UiO-66 dengan cara impregnasi membentuk material komposit kitosan/UiO-66. Variasi dari sintesis kitosan/UiO-66 adalah penambahan kitosan sebanyak 2,5; 5; 10; dan 20% terhadap berat UiO-66. Material UiO-66 dan kitosan/UiO-66 hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan instrument XRD, FTIR, SEM-EDX, Adsorpsi-Desorpsi N2 dan TGA, serta diuji kinerjanya sebagai adsorben zat warna Methyl Orange untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dari material tersebut.

4.1 Sintesis Material

4.1.1 Sintesis Material UiO-66

Sintesis material UiO-66 pada penelitian ini merujuk prosedur yang dilaporkan oleh Rahmawati dkk. (2014), yaitu dengan menggunakan perbandingan logam : ligan 1:1. Padatan ZrCl₄ yang dilarutkan dalam DMF menghasilkan larutan berwarna putih susu, sedangkan H₂BDC menghasilkan larutan yang tidak berwarna. Pelarutan dalam DMF bertujuan agar terjadinya deprotonasi ligan organik sehingga dapat berikatan dengan logam pusat. Kedua larutan dicampurkan untuk menghasilkan larutan homogen yang berwarna putih. Selanjutnya campuran dipanaskan (solvotermal) pada suhu 120 °C dalam botol reaksi yang tertutup rapat untuk mencegah hilangnya pelarut saat pemanasan. Hasil proses solvotermal berupa endapan gel putih seperti pada Gambar 4.1, kemudian didiamkan selama 24 jam untuk berlangsungnya pertumbuhan kristal hingga terbentuk dua fasa yaitu endapan putih dan pelarutnya. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan filtratnya dengan cara penyaringan menggunakan kertas saring. Endapan dicuci menggunakan DMF sebanyak 45 ml dan didiamkan selama 24 jam dengan tujuan untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi (Ediati dan Fajrin, 2016). Endapan dicuci kembali dengan 30 ml metanol untuk melarutkan sisa DMF dan BDC yang terperangkap pada kerangka pori. Pencucian dilakukan selama 2 x 24 jam dengan mengganti setiap 24 jam. Endapan dikeringkan pada suhu 90 °C selama 3 jam untuk menghilangkan semua pelarut dan menghasilkan padatan UiO-66 berwarna putih.



Gambar 4.1 Larutan sintesis UiO-66 [A] sebelum solvotermal [B] sesudah solvotermal.

4.1.2 Sintesis Kitosan/UiO-66

Pada penelitian ini, sintesis komposit Kitosan/UiO-66 dengan variasi penambahan kitosan dinotasikan pada Tabel 4.1. Sintesis Kitosan/UiO-66 diawali dengan pembuatan larutan asam asetat 2% dengan melakukan pengenceran asam asetat glasial kemudian ditambahkan kitosan dan diaduk selama 60 menit. Pelarutan menggunakan asam asetat 2% agar kitosan dapat terprotonasi sehingga dapat larut (Jamshidifard dkk., 2019). Kitosan yang larut dalam asam asetat 2% berbentuk gel kekuningan. Hal ini mengindikasikan gugus amina pada kitosan telah terdeprotonasi (Yao dkk., 2013).

Material	Notasi	Massa yang dihasilkan (g)
UiO-66	UiO-66	1,8396
Kitosan (2,5%)/UiO-66	Cs(2,5)/UiO-66	0,5089
Kitosan (5%)/UiO-66	Cs(5)/UiO-66	0,5240
Kitosan (10%)/UiO-66	Cs(10)/UiO-66	0,5692
Kitosan (20%)/UiO-66	Cs(20)/UiO-66	0,6307

Tabel 4.1 Notasi dan massa material hasil sintesis

Selanjutnya 0.5016 g padatan UiO-66 dimasukkan ke dalam gel kitosan. Impregnasi dilakukan dengan variasi penambahan kitosan sebesar 2.5; 5; 10; dan 20% dari berat UiO-66 dan dilakukan pengadukan selama 60 menit hingga UiO-66 benar-benar tercampur kedalam kitosan. Campuran dikeringkan pada suhu 70 °C selama 8 jam untuk menghilangkan sisa-sisa pelarut. Campuran berwarna putih kekuningan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 dengan massa pada Tabel 4.1.



a. b. **Gambar 4.2** (a) Cs/UiO-66 sebelum dikeringkan (b) Cs/UiO-66 setelah dikeringkan

Material Cs/UiO-66 memiliki warna sedikit kekuningan dikarenakan adanya pengaruh kitosan yang berwarna kuning. Setelah kering dilakukan penggerusan untuk mendapatkan serbuk. Padatan material hasil sintesis dapat ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Padatan kristal UiO-66, Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66 dan Cs(20)/UiO-66 setelah pengeringan

4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

4.2.1 Hasil Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui kristanilitas dan struktur kristal dari semua material hasil sintesis. Pola difraksi dimonitor pada rentang $2\theta = 5 - 50^{\circ}$ dengan panjang gelombang radiasi Cu K α (1,5406 Å) dengan tegangan sebesar 40 kV dan arus 30 m. Penentuan kesesuaian struktur kristal dari sampel dilakukan dengan pencocokkan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut 2 θ referensi. Material UiO-66 dan kitosan/UiO-66 telah berhasil disintesis yang memiliki pola difraksi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Material UiO-66 yang memiliki puncak khas pada 2 θ sebesar 7,25° dengan intensitas tinggi dan 8,39° dengan intensitas sedang. Pola difraktogram ini telah sesuai dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh (Mohammadi dkk., 2017) yaitu dengan puncak pada $2\theta = 7^{\circ}$ dan 8,45°.



Gambar 4.4 Difraktogram material hasil sintesis

Difraktogram komposit hasil modifikasi dengan kitosan (Gambar 4.4) menunjukkan bahwa Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, dan Cs(20)/UiO-66 memiliki puncak karakteristik yang sama dengan UiO-66 hasil sintesis. Namun, terdapat perubahan intensitas puncak akibat penambahan kitosan sehingga terdapat perubahan kristanilitas seperti yang terlihat pada Tabel 4.2. Selain itu, tidak terdapat adanya puncak khas dari kitosan yang terdeteksi pada difraktogram dikarenakan kitosan

adalah material yang bersifat amorf sehingga akan hanya menurunkan kristanilitas UiO-66. Berdasarkan hasil XRD dapat disimpulkan bahwa penambahan kitosan tidak mempengaruhi struktur kristal UiO-66 (Jamshidifard dkk., 2019). Hasil penelitian ini juga sesuai dengan penelitian Juliana dkk. (2019) dimana tidak terdapat kemunculan puncak-puncak kitosan pada sintesis komposit CoFe₂O₄/kitosan dan hanya menurunkan kristanilitas CoFe₂O₄. Sebagai perbandingan, pada Gambar 4.4 juga ditunjukkan difraktogram kitosan yang memiliki puncak landai pada $2\theta = 20^{\circ}$. Dengan demikian, UiO-66 dan Kitosan/UiO-66 berhasil disintesis karena mempunyai puncak karakteristik 2θ yang sama dengan UiO-66 referensi. Tabel 4.2 menunjukkan besarnya sudut 2θ dan derajat kristanilitas dari material UiO-66, Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, dan Cs(20)/UiO-66.

Material hasil	Suc	Derajat	
sintesis	Puncak 1	Puncak 2	Kristanilitas
	(Int/cps)	(Int/cps)	
UiO-66	7,25°	8,39°	100%
	(2077,66)	(843,78)	
Cs(2,5)/UiO-66	7,28°	8,39°	81,79%
	(1684,52)	(705,13)	
Cs(5)/UiO-66	7,20°	8,39°	62,49%
	(1294,44)	(531,30)	
Cs(10)/UiO-66	7,24°	8,35°	67,97%
	(1456,64)	(529,15)	
Cs(20)/UiO-66	7,20°	8,37°	30,27%
	(672,89)	(211,35)	

 Tabel 4.2 Pola difraktogram dan derajat kristanilitas meterial hasil sintesis

Pada tabel tersebut dapat diketahui bahwa puncak difraktogram dari Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, dan Cs(20)/UiO-66 mengalami pergeseran dibandingkan dengan puncak karakteristik UiO-66, namun tidak signifikan. Hal tersebut

disebabkan karena modifikasi material UiO-66 dengan kitosan sebesar 2,5; 5; 10, dan 20% terhadap berat UiO-66 tidak menyebabkan perubahan struktur kristal (Wang dkk., 2016). Adanya impregnasi kitosan pada UiO-66 menurunkan intensitas puncak difraktogram yang dihasilkan (Tabel 4.2).

Penurunan kristalinitas UiO-66 terjadi akibat penambahan massa kitosan. Hal tersebut dikarenakan kitosan bersifat amorf sehingga menyebabkan kristanilitas menjadi menurun (Wang dkk., 2016). Hasil tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Singo dkk. (2017) yaitu material komposit kitosan/sod-ZMOF memiliki kristanilitas yang menurun akibat penambahan kitosan.

4.2.2 Hasil Karakterisasi FTIR

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada material hasil sintesis. Karakterisasi FTIR dilakukan pada rentang bilangan gelombang 400 cm⁻¹ hingga 4000 cm⁻¹. Karakterisasi dengan FTIR didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah oleh suatu molekul pada energi (frekuensi) tertentu sehingga menyebabkan inti-inti atom untuk bervibrasi dan terjadi perubahan momen dipol. Spektrum FTIR suatu material ditampilkan dalam bentuk kurva bilangan gelombang (cm⁻¹) terhadap transmitan (%).

Hasil analisa FTIR material hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.5. UiO-66 hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 663 cm⁻¹ menandakan adanya vibrasi ulur Zr-O. Pada bilangan gelombang sekitar 3385 cm⁻¹ menunjukkan pita serapan daerah vibrasi ulur O-H dari karboksilat. Pita serapan vibrasi C=O dari karboksilat muncul pada bilangan gelombang 1658 cm⁻¹. Selain itu, pada bilangan gelombang 1581 cm⁻¹ terdapat pita serapan dari ikatan C=C aromatis dari struktur benzena pada ligan organik. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1390-1400 cm⁻¹ merupakan daerah vibrasi ulur C-O dari C-OH asam karboksilat. Hasil sintesis UiO-66 tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Abid dkk. (2012) bahwa memiliki puncak serapan yang sesuai.



Gambar 4.5 Spektra FTIR Material UiO-66 dan Kitosan/UiO-66

Pada material kitosan memiliki daerah pita serapan pada bilangan gelombang 3390-3460 cm⁻¹ menandakan serapan ulur gabungan dari NH dan OH, sedangkan pada daerah 1653 cm⁻¹ menandakan vibrasi C=O dan vibrasi tekuk NH. Pada bilangan gelombang 2910 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ dan 1076 cm⁻¹ berturut-turut

menunjukkan adanya vibrasi ulur dari C-H, vibrasi ulur amida, dan vibrasi dari C-O-C (Wang dkk., 2019).

Material Cs(2,5)/UiO-66, Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, dan Cs(20)/UiO-66 memiliki spektra IR yang identik dengan UiO-66 tetapi ada pengaruh dari kitosan seperti pada daerah pita serapan 3421 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur dari puncak gabungan NH dan OH. Puncak baru muncul pada material kitosan/UiO-66 pada bilangan gelombang sekitar 1074 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi C-O-C dari kitosan. Dengan demikian, hasil spektra FTIR dari Kitosan/UiO-66 menunjukkan kesesuaian gugus fungsi material dengan material induk yaitu UiO-66 dan Kitosan seperti yang terangkum pada Tabel 4.3.

		B	Bilangan gel	ombang (cr	n ⁻¹)		
No		Kitosan/UiO-66			Vitagan	Jenis Ikatan	
	010-00	(2,5)	(5)	(10)	(20)	Kitosan	
1	3385,18	3396,76	3481,23	3410,26	3421,83	3433,41	Vibrasi O-H
2	1658,84	1658,84	1658,84	1656,91	1656,91	1649,19	Vibrasi C=O
3	1581,68	1581,68	1579,75	1581,68	1581,68	-	Vibrasi C=C aromatis
4	1402,3	1402,3	1402,3	1400,37	1398,44	-	Vibrasi ulur C-O
5	663,53	663,53	663,53	663,53	661,61	-	Vibrasi Zr-O
6	2928,04	2929,97	2929,97	2929,97	2929,97	2924,18	Vibrasi ulur C-H
7	-	1060,88	1062,81	1062,81	1074,39	1097,53	Vibrasi C-O-C
8	-	3396,76	3481,23	3410,26	3421,83	3433,41	Gabungan vibrasi ulur OH dan NH
9	-	1548,89	1546,96	1546,96	1581,68	1599,04	Vibrasi ulur C-N

Tabel 4.3 Pita serapan material hasil sintesis dan gugus fungsi

4.2.3 Hasil Karakterisasi SEM-EDX

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy*-*Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dan persebaran unsur penyusun material hasil sintesis. Morfologi SEM dari material UiO-66 berupa kristal kecil bergerombol seperti pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Mikrograf SEM UiO-66 hasil sintesis

Kristal-kristal yang dimiliki UiO-66 mengalami aglomerasi atau penggumpalan. Hasil tersebut serupa dengan kristal UiO-66 yang dilaporkan oleh Qiu dkk., (2017) yang menunjukkan bahwa sintesis UiO-66 menggunakan pelarut DMF dan tanpa penambahan suatu modulator menghasilkan morfologi permukaan berupa kristal kecil yang mengalami agregasi. Morfologi permukaan yang sama dengan UiO-66 juga teramati untuk padatan Cs(10)/UiO-66 (Gambar 4.7).



Gambar 4.7 Mikrograf SEM Cs(10)/UiO-66 hasil sintesis

Morfologi permukaan Cs(10)/UiO-66 yang disintesis memiliki bentuk berupa butiran kristal/partikel kecil yang lebih halus. Bentuk ini tidak jauh berbeda dengan bentuk UiO-66

standar. Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan kitosan tidak merusak struktur UiO-66 yang sesuai dengan karakterisasi XRD bahwa komposit Cs(10)/UiO-66 masih memiliki puncak khas UiO-66 yang jelas namun memiliki kristanilitas yang lebih rendah daripada UiO-66. Kristanilitas yang lebih rendah menandakan ukuran partikel juga semakin kecil. Hal ini dibuktikan dari Gambar 4.7 bahwa partikel yang dihasilkan lebih kecil dan lebih halus dibandingkan dengan UiO-66 standar. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Juliana dkk. (2019) yang menyatakan bahwa adanya kitosan pada sintesis komposit CoFe₂O₄/kitosan mampu mengurangi kecenderungan aglomerasi pada CoFe₂O₄ dan dibuktikan dengan terbentuknya kristal CoFe₂O₄ yang lebih halus. Unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis dapat diketahui dari hasil Energi Dispersive X-Ray (EDX) yang dinyatakan dalam satuan persen berat (% berat). Hasil analisa EDX material UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.8 sedangkan material Cs(10)/UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.9.





Gambar 4.9 Peta sebaran atom hasil EDX Cs(10)/UiO-66

Hasil spektrum EDX menunjukkan bahwa material UiO-66 memiliki unsur penyusun yaitu karbon (C), oksigen (O) dan Zirkonium (Zr), sedangkan material Cs(10)/UiO-66 memiliki unsur komposisi karbon (C), oksigen (O), Zirkonium (Zr), dan Nitrogen (N). Terdapatnya kitosan dalam material Cs(10)/UiO-66 dibuktikan dengan adanya unsur N. Atom N dalam satuan % berat muncul dikarenakan kitosan memiliki gugus -NH₂, sehingga dapat dipastikan komposit Cs(10)/UiO-66 telah berhasil terbentuk.

Berdasarkan peta sebaran EDX Cs(10)/UiO-66 (Gambar 4.9), dapat dilihat bahwa N tersebar dalam komposit Cs(10)/UiO-66. Komposisi sebaran atom pada EDX didominasi oleh atom zirkonium (Zr) dari ion pusat kemudian diikuti karbon (C), oksigen (O) dari *organic linker*, dan nitrogen (N) dari kitosan. Hasil ini menunjukkan bahwa modifikasi UiO-66 dengan kitosan untuk penambahan sisi aktif berhasil dilakukan. Cs(10)/UiO-66 memiliki persentase unsur yang hampir sama dengan UiO-66 Hasil analisis EDX untuk UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66 ditabulasikan dalam Tabel 4.4.

Sampel	Unsur	Persentase (%)
UiO-66	Zr	19,18
	0	19,61
	С	61,21
	Ν	-
Cs(10)/UiO-66	Zr	33,15
	0	18,92
	С	41,02
	N	06,91

Tabel 4.4 Komposisi berat UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66

4.2.4 Hasil Karakterisasi Adsorpi-Desorpsi Nitrogen

Karakterisasi adsorpsi-desorpsi N₂ merupakan analisis yang bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, distribusi ukuran pori dan volume total pori dari suatu sampel. Hasil yang diperoleh berupa kurva isoterm yang merupakan hasil plot dari

volume N₂ yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada pori material dalam keadaan STP terhadap tekanan relatif gas pada suhu konstan (P/Po). Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi nitrogen kristal UiO-66, Cs(5)/UiO-66, dan Cs(10)/UiO-66 ditunjukkan pada Gambar 4.10. Kurva isotermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada UiO-66, Cs(5)/UiO-66, dan Cs(10)/UiO-66 menunjukkan pola tipe I dan IV menurut standar IUPAC. Pola tipe I terjadi karena adanya adsorpsi sejumlah nitrogen pada lapisan monolayer poripori UiO-66, Cs(5)/UiO-66, dan Cs(10)/UiO-66 pada posisi tekanan relatif kurang dari 0,2. Peningkatan tajam adsorpsi terhadap N₂ tekanan P/Po = 0.05 terjadi karena pengisian secara cepat gas N2 ke dalam mikropori. Kemudian kurva isoterm adsorpsi-desorpsi semua material juga menunjukkan pola tipe IV dimana terdapat loop histerisis yang mengindikasikan bahwa material tersebut juga memiliki pori berukuran meso (Qiu dkk., 2017). Loop histerisis pada UiO-66, Cs(5)/UiO-66, dan Cs(10)/UiO-66 pada tekanan terjadi relatif 0,8-1 vang menunjukkan bahwa pori meso terbentuk dari interkristalin.



Gambar 4.10 Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N2 padatan hasil sintesis
Loop histerisis pada material dengan penambahan kitosan lebih besar dibandingkan UiO-66. Hal ini menunjukkan bahwa sampel kitosan/UiO-66 memiliki struktur pori berukuran meso interpartikel lebih banyak dibandingkan dengan material UiO-66. Struktur pori yang berukuran meso menjadi kelebihan suatu material untuk diaplikasikan sebagai adsorben zat warna yang memudahkan adsorbat masuk ke dalam pori adsorben. Distribusi ukuran pori didapatkan melalui metode *Horvarty and Kavanzoe* (HK) untuk pori mikro dan Barret, Joiner dan Halenda (BJH) untuk pori meso. Analisis distribusi ukuran pori juga memiliki peran penting dalam adsorpsi karena dapat mempengaruhi kapasitas dan selektifitas adsorpsi. Luas permukaan spesifik (S_{BET}), volume pori dan diameter pori dari material UiO-66, Cs(5)/UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66 hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.5.

	S_{BET}	V pori		Dpori
Material		Vp mikro	Vp meso	rata-rata
	(m/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(nm)
UiO-66	825,7	0,2857	0,3031	3,39
Cs(5)/UiO-66	835,4	0,3025	0,3533	3,57
Cs(10)/UiO-66	882,2	0,2622	0,3979	3,62

Tabel 4.5. Luas permukaan, volume pori dan diameter pori padamaterial hasil sintesis UiO-66 dan Kitosan/UiO-66.

Berdasarkan Tabel 4.5 dapat dilihat bahwa material dengan penambahan kitosan meningkatkan luas permukaan UiO-66 maupun ukuran pori. Hasil ini sesuai penelitian yang dilaporkan oleh Kausar dkk. (2018) bahwa sintesis modifikasi *clay* dengan kitosan mampu meningkatkan luas permukaan dan ukuran pori dari *clay*. Oleh karena itu komposit kitosan/UiO-66 berpotensi meningkatkan kinerja adsorpsi zat warna yang lebih baik daripada UiO-66 standar. Analisis distribusi ukuran pori menggunakan metode HK dan BJH (Gambar 4.11).



Gambar 4.11 Distribusi ukuran pori (a) HK dan (b) BJH

Metode HK digunakan untuk analisa material mikropori diameter < 2 nm, sedangkan metode BJH untuk untuk analisa mesopori ukuran 2-50 nm. Gambar 4.11 (a) menunjukkan bahwa Cs(5)/UiO-66 memiliki distribusi ukuran pori lebih besar daripada UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66. Distribusi diameter pori mikro untuk UiO-66, Cs(5)/UiO-66, dan Cs(10)/UiO-66 sebesar 1,2570; 1,2805; dan 1,2737 nm. Hal ini sesuai bahwa ketiga sampel termasuk dalam material mikropori dengan adsorpsidesorpsi tipe I. Gambar 4.11 (b) menunjukkan bahwa material Cs(5)/UiO-66 juga memiliki distribusi ukuran mesopori yang lebih besar dibandingkan kedua material lainnya. Hal ini memungkinkan adsorben memiliki kinerja adsorpsi yang lebih baik karena apabila ukuran pori lebih besar maka memudahkan molekul zat warna berdifusi kedalam pori dan berinteraksi dengan sisi aktif yang ada di adsorben (Kondo dkk., 2012).

4.2.5 Hasil Karakterisasi TGA

Karakterisasi menggunakan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) bertujuan untuk mengetahui kestabilan termal suatu material dan jenis dekomposisi material pada suhu tertentu. Hasil analisis TGA ditampilkan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa terhadap kenaikan suhu (°C). Karakterisasi TGA pada penelitian ini dilakukan pada material hasil sintesis UiO-66 dan Cs(10)/UiO-66 yang ditunjukkan pada Gambar 4.12. Berdasarkan Gambar 4.12, kurva sampel menunjukkan 3 tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu selama proses pemanasan berlangsung.

Kurva analisis termal dari UiO-66 menunjukkan terjadi penurunan berat sampel yang pertama pada suhu sekitar 40-122 °C dengan penurunan sebesar 9%. Penurunan berat sampel ini merupakan penurunan berat cuplikan akibat penguapan pelarut metanol yang masih terperangkap di dalam kerangka UiO-66. Penurunan berat sampel yang kedua terjadi pada suhu sekitar 140–280 °C dengan penurunan sebesar 15,99% yang merupakan tahap dekomposisi dari pelarut DMF yang terperangkap dalam kerangka UiO-66 (Ediati dan Fajrin, 2016).



Gambar 4.12 Kurva hasil analisis termal dari padatan (a). UiO-66 dan (b).Cs(10)/UiO-66

Rentang suhu 153-155 °C merupakan suhu titik didih DMF (Orefuwa dkk., 2012). Penurunan berat sampel tahap ketiga pada UiO-66 terjadi pada rentang suhu 450-560 °C dengan penurunan sebesar 15,60%. Penurunan berat sampel ini terjadi karena dekomposisi ligan BDC yang merupakan *linker* dari *framework* UiO-66 sehingga menyebabkan kerusakan *framework* dan terbentuk oksida logam yaitu ZrO₂ (Abid dkk., 2012). *Framework* UiO-66 tidak stabil pada suhu diatas 450 °C, sehingga dapat dikatakan bahwa suhu tersebut adalah batas kestabilan UiO-66 dalam mempertahankan kerangkanya.

Kurva hasil analisis termal Cs(10)/UiO-66 hasil sintesis tidak jauh berbeda dengan UiO-66. Termogram ini menunjukkan adanya 3 tahap penurunan berat cuplikan terhadap kenaikan suhu. Penurunan berat tahap pertama pada rentang suhu 50-120 °C dengan penurunan sebesar 9%. Penurunan berat sampel ini terjadi karena penguapan pelarut metanol dan asam asetat yang masih terperangkap di dalam kerangka Cs(10)/UiO-66. Penurunan tahap kedua terjadi pada rentang suhu 140-318 °C dengan penurunan sebesar 21,86%. Penurunan berat sampel ini terjadi karena penguapan pelarut DMF yang terperangkap dalam kerangka Cs(10)/UiO-66. Penurunan berat sampel tahap ketiga terjadi pada rentang suhu 440-570 °C dengan penurunan sebesar 27,10%. Penurunan berat sampel ini dikarenakan adanya dekomposisi ligan BDC sehingga dapat merusak framework Cs(10)/UiO-66 dan menyebabkan terbentuknya oksida logam yaitu ZrO₂ (Abid dkk., 2012). Jika diamati secara teliti, jumlah penurunan massa dari material Cs(10)/UiO-66 lebih banyak dibandingkan material UiO-66. Hal ini dikarenakan pada material komposit terdapat tambahan senyawa organik dari kitosan yang mengalami dekomposisi sehingga menambah jumlah massa yang hilang.

Berdasarkan Tabel 4.6 dapat diketahui bahwa material UiO-66 memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi dibandingkan dengan Cs(10)/UiO-66. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Febriasari dkk.,(2017) bahwa sintesis komposit

kitosan/zeolit alam menyebabkan penurunan kestabilan termal dari zeolit alam.

Hasil		Sampel		
		UiO-66	Cs(10)/UiO- 66	
Tahap I	Pengurangan massa	9%	9%	
-	Suhu	40-122 °C	50-120 °C	
Tahap II	Pengurangan massa	15,99%	21,86%	
	Suhu	140-280 °C	140-318 °C	
Tahap III	Pengurangan massa	15,60%	27,10%	
	Suhu	450-560 °C	440-570 °C	
Stabilitas Termal		450 °C	440 °C	

 Tabel
 4.6.
 Nilai
 kestabilan
 termal
 dan
 pengurangan
 massa

 masing-masing
 material
 material
 massa
 mas

4.3 Hasil Adsorpsi Zat Warna

Pada penelitian ini, material UiO-66 dan Kitosan/UiO-66 diaplikasikan sebagai adsorben untuk adsorpsi zat warna methyl orange. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode batch. Proses adsorpsi dilakukan pada kondisi suhu ruang dengan dosis adsorben 10 mg dalam 20 mL adsorbat. Adsorpsi dilakukan pada pH 7 karena keperluan pembuangan limbah yang tidak mungkin dilakukan dalam pH asam maupun basa. Selain itu pada penelitian Mardila dkk., (2014) menyatakan bahwa kondisi optimum pengolahan limbah *methyl orange* menggunakan adsorben kitosan adalah pada pH 7. Adsorpsi dilakukan dengan variasi waktu untuk menentukan waktu setimbang dan mengetahui kinetika adsorpsi (orde satu semu dan orde dua semu). Setelah didapatkan waktu setimbang, selanjutnya dilakukan variasi konsentrasi methyl orange untuk mengetahui isotermal adsorpsi (Freundlich dan Langmuir).

4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi

Penentuan panjang gelombang optimum diperoleh dengan mengukur absorbansi larutan zat warna methyl orange menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang antara 300 nm sampai dengan 600 nm. Panjang gelombang maksimum dari hasil pengukuran larutan zat warna methyl orange didapatkan nilai sebesar 464 nm. Panjang gelombang optimum ini digunakan untuk pengujian kondisi optimal yang meliputi waktu kontak dan konsentrasi larutan zat warna. Pembuatan kurva kalibrasi methyl orange dilakukan pada variasi konsentrasi 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 mg/L. Absorbansi larutan standar diukur dengan spektrofotometer UV Vis sehingga didapatkan data seperti yang tertera pada Tabel 4.7.

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi	
0	0	
2	0,125	
4	0,252	
6	0,376	
8	0,494	
10	0,629	
12	0,754	

Tabel 4.7 Data absorbansi larutan standar methyl orange

Data absorbansi yang dihasilkan diplot sebagai sumbu Y terhadap konsentrasi larutan sebagai sumbu X seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.13. Data plot grafik antara konsentrasi larutan dan absorbansi menghasilkan persamaan garis y = 0,0627x - 0,0006 dan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9999. Nilai korelasi ini menunjukkan keakuratan kurva kalibrasi yang diperoleh antara konsentrasi dengan absorbansi. Kurva kalibrasi ini digunakan sebagai nilai untuk menentukan konsentrasi filtrat setelah adsorpsi. Koefisien korelasi dikatakan sempurna jika nilai

mendekati +1, apabila koefisien korelasi bernilai nol maka artinya tidak terdapat korelasi pada pengukuran tersebut.



Gambar 4.13 Kurva kalibrasi methyl orange

4.3.2 Adsorpsi Methyl Orange pada Variasi Waktu Kontak

Cs(2,5)/UiO-66, Adsorben UiO-66. Cs(5)/UiO-66, Cs(10)/UiO-66, dan Cs(20)/UiO-66 diuji kinerja adsorpsinya terhadap zat warna methyl orange (MO). Proses adsorpsi dilakukan dengan variasi waktu kontak 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 dan 50 menit. Penentuan waktu kontak bertujuan untuk mengetahui berapa lama waktu yang dibutuhkan untuk mencapai penyerapan optimum pada zat warna tekstil MO. Pengujian variasi waktu kontak dilakukan pada larutan MO dengan konsentrasi mula-mula sebesar 100 mg/L. Pengujian dilakukan dalam pH larutan netral dan pada suhu ruang. Sebelum melakukan adsorpsi, dilakukan proses aktivasi adsorben dengan cara pemanasan pada suhu 70 °C selama dua jam untuk menghilangkan molekul air yang terperangkap dalam pori-pori adsorben sehingga adsorben dapat bekerja dengan optimal. Hasil grafik variasi waktu kontak dapat ditunjukkan pada Gambar 4.14 yang berupa plot antara waktu sebagai sumbu X dan kapasitas adsorpsi sebagai sumbu Y.



Gambar 4.14 Plot variasi waktu kontak pada adsorpsi zat warna methyl orange

Adsorpsi zat warna MO yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya waktu kontak. Pada waktu kontak 10 sampai 40 menit kapasitas adsorpsi mengalami kenaikan yang cukup signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada waktu kontak tersebut gugus aktif pada adsorben belum berinteraksi secara optimal dan masih ruang kosong dari adsorben yang belum terisi penuh karena sehingga belum diperoleh keadaan setimbang. Pada waktu kontak 40 sampai 50 menit menunjukkan hasil kapasitas adsorpsi mulai konstan. Nilai yang konstan dapat diasumsikan bahwa telah terjadi kesetimbangan pada permukaan adsorben dimana permukaan tersebut telah tertutupi penuh oleh ion zat warna yang diserap sehingga adsorben dalam kondisi jenuh dan tidak dapat menyerap lagi, sehingga dapat disimpulkan waktu optimum adsorpsi MO adalah 40 menit.

Adsorpsi MO dengan adsorben UiO-66 dapat terjadi karena MO merupakan jenis pewarna anionik yang dapat berinteraksi elektrostatik dengan UiO-66. Interaksi elektrostatik terjadi antara sisi aktif muatan positif dari Zr⁴⁺ pada UiO-66 dengan muatan negatif pada gugus sulfonat (SO³⁻) yang terdapat dalam MO. Selain itu juga terdapat interaksi π - π stacking antara cincin benzen dari UiO-66 dan dari pewarna organik (Zhang dkk., 2019). Material kitosan/UiO-66 memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih baik dibandingkan UiO-66. Hal ini dikarenakan pada komposit kitosan/UiO-66 terdapat ikatan elektrostatik dari logam Zr^{4+} , interaksi $\pi - \pi$ stacking dari ikatan rangkap, dan tambahan sisi aktif NH₃⁺ dari kitosan, sehingga adanya kitosan dapat mendukung interaksi antara gugus SO3- pada pewarna dengan gugus NH_3^+ pada material komposit (Mardila dkk., 2014) dan (Huang, 2017). Selain itu menurut Teng dkk. (2012) MO memiliki ukuran molekul sebesar 1,58 x 0,65 x 0,26 nm, sehingga MO dapat lebih mudah memasuki pori-pori yang ada di material komposit karena memiliki diameter pori yang lebih besar dibandingkan UiO-66.

4.3.3 Kinetika Adsorpsi

Studi kinetika adsorpsi digunakan untuk mengetahui kecepatan adsorpsi dari MO. Kinetika adsorpsi ditentukan melalui pendekatan persamaan kinetika reaksi orde satu semu dan orde dua semu, kemudian dibandingkan nilai kuadrat koefisien korelasi (R₂) atau linearitas. Plot grafik kinetika adsorpsi orde satu semu dan orde dua semu dapat ditunjukkan pada Gambar 4.15 dan 4.16.

Berdasarkan plot grafik orde satu semu dan dua semu menunjukkan bahwa nilai koefisien korelasi masing-masing material pada orde dua semu memiliki nilai yang lebih tinggi daripada orde satu semu (Tabel 4.8). Sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi *methyl orange* oleh masing-masing adsorben mengikuti kinetika adsorpsi pseudo orde dua.



Gambar 4.15 Plot Kinetika Orde Satu Semu UiO-66 dan Kitosan/UiO-66



Gambar 4.16 Plot Kinetika Orde Dua Semu UiO-66 dan Kitosan/UiO-66

 Tabel 4.8 Parameter Model Kinetika Orde Satu Semu dan Orde

 Dua Semu

Model Kinetika		Paramo	eter
Orde Satu Semu	\mathbf{k}_{f}	q _e	R ²
UiO-66	0,1021	89,130	0,9454
Cs(2,5)/UiO-66	0,0969	83,163	0,9628
Cs(5)/UiO-66	0,0977	108,288	0,9364
Cs(10)/UiO-66	0,0307	134,570	0,9469
Cs(20)/UiO-66	0,0431	152,124	0,9582
Orde Dua Semu	k ₂	q _e	R ²
UiO-66	0.00139	163,934	0,9979
Cs(2,5)/UiO-66	0,0017	172,413	0,9995
Cs(5)/UiO-66	0,00149	188,679	0,9993
Cs(10)/UiO-66	0,0011	188,679	0,9992
Cs(20)/UiO-66	0,00122	175,438	0,9993

Menurut Farooq dkk. (2011) model kinetika orde kedua semu mengindikasikan adanya mekanisme seperti interaksi elektrostatik antara permukaan material dengan molekul pewarna. Selain itu, kinetika adsorpsi orde dua semu menunjukkan bahwa adsorpsi ditentukan oleh dua variabel yaitu konsentrasi adsorbat dan konsentrasi sisi aktif pada permukaan adsorbat.

4.3.4 Adsorpsi *Methyl Orange* pada Variasi Konsentrasi Awal

Selanjutnya dilakukan adsorpsi dengan variasi konsentrasi untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum pada zat warna MO oleh material UiO-66 dan Kitosan/UiO-66. Adsorpsi dilakukan pada waktu optimum yaitu 40 menit. Proses adsorpsi pada variasi konsentrasi ini dilakukan dengan larutan MO dengan variasi konsentrasi mula-mula sebesar 100, 150, 200, 250, 300 dan 350 mg/L. Adsorpsi variasi konsentrasi juga dilakukan pada kondisi yang sama yaitu dengan pH larutan netral, dosis adsorben 10 mg, dan volume adsorbat 20 mL. Sebelum melakukan adsorpsi, material adsorben dilakukan pemanasan pada suhu 70 °C selama dua jam untuk proses aktivasi agar adsorben bekerja dengan optimal. Hasil grafik variasi konsentrasi yang dihasilkan berupa plot antara konsentrasi awal sebagai sumbu X dan kapasitas adsorpsi sebagai sumbu Y seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.17.



Gambar 4.17 Plot variasi konsentrasi adsorpsi MO

Kemampuan penyerapan MO mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan MO. Pada konsentrasi awal 100-300 mg/L terjadi peningkatan secara signifikan. Peningkatan kapasitas adsorpsi terjadi karena adanya penyerapan MO yang berinteraksi dengan sisi aktif yang ada pada permukaan adsorben secara optimal. Pada konsentrasi 350 mg/L hasil kapasitas adsorpsi menjadi konstan karena adsorben telah

jenuh terpenuhi oleh adsorbat. Hasil plot grafik menunjukkan bahwa penyerapan zat warna MO oleh material hasil sintesis terjadi pada konsentrasi optimum sebesar 300 mg/L. Seperti halnya dengan variasi waktu kontak bahwa material kitosan/UiO-66 memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih baik dibandingkan UiO-66. Hal ini dikarenakan pada komposit kitosan/UiO-66 memiliki tambahan sisi aktif NH_3^+ yang berasal dari kitosan (Mardila dkk., 2014).

4.3.5 Isotermal Adsorpsi

Pada penelitian ini studi isotermal adsorpsi dianalisis model isotermal Langmuir dan isotermal Freundlich. Data yang digunakan adalah data hasil adsorpsi variasi konsentrasi awal. Hasil plot isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich dapat dilihat pada Gambar 4.18 dan 4.19.



Gambar 4.18 Isotermal Langmuir adsorpsi methyl orange



Gambar 4.19 Isotermal Freundlich adsorpsi methyl orange

	Isotermal Langmuir			
Adsorben	Q _{max}	K _L	\mathbf{R}^2	
	(mg/g)	(L/mg)	R	
UiO-66	256,410	0,0677	0,9841	
Cs(2,5)/UiO-66	263,158	0,0795	0,995	
Cs(5)/UiO-66	370,370	0,0724	0,9814	
Cs(10)/UiO-66	357,143	0,0635	0,9769	
Cs(20)/UiO-66	270,270	0,0819	0,9725	
A daardaar	Isotermal Freundlich			
Adsorben	n	K _F (L/mg)	\mathbb{R}^2	
UiO-66	5,3505	91,5971	0,8661	
Cs(2,5)/UiO-66	5,8617	102,3706	0,9093	
Cs(5)/UiO-66	3,8052	95,8132	0,9483	
Cs(10)/UiO-66	3,7965	89,613	0,9472	
Cs(20)/UiO-66	5,9881	107,501	0,8446	

Tabel 4.9 Data isotermal adsorpsi

Berdasarkan hasil plot isotermal Langmuir dan Freundlich pada masing-masing material adsorben didapatkan bahwa semua material mengikuti model isotermal Langmuir. Hal ini dikarenakan nilai koefisien korelasi (R²) material pada isotermal Langmuir memiliki nilai yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan isotermal Freundlich seperti ditampilkan pada Tabel 4.9, sehingga dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa isotermal adsorpsi masing-masing material mengikuti Langmuir. model isotermal Model isotermal Langmuir diasumsikan bahwa proses adsorpsi terjadi pada permukaan adsorben yang homogen dimana mempunyai energi yang sama untuk lapisan monolayer. Perbandingan hasil kapasitas adsorpsi UiO-66 dan kitosan/UiO-66 dapat ditunjukkan pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20 Kapasitas adsorpsi material hasil sentesis

Material Cs(5)/UiO-66 memiliki hasil kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan material lainnya yaitu 370,37 mg/g. Hal ini sesuai dari hasil adsorpsi desorpsi N_2 bahwa pada material Cs(5)/UiO-66 memiliki distribusi ukuran mesopori yang lebih besar daripada material lainnya sehingga memudahkan zat warna berdifusi memasuki pori adsorben. Namun apabila diamati lebih lanjut pada adsorben Cs(10)/UiO-66 dan Cs(20)/UiO-66 memiliki nilai kapasitas adsorpsi yang lebih rendah daripada Cs(5)/UiO-66. Hal ini dikarenakan pada adsorben Cs(10)/UiO-66 dan Cs(20)/UiO-66 memiliki banyak gugus OH yang menyebabkan permukaan adsorben menjadi semakin negatif, karena zat warna bermuatan negatif dan material bermuatan negatif, akhirnya terjadi tolakan elektrostatik sehingga tidak mendukung proses adsorpsi (Yauma., 2019).

Material UiO-66 pada penelitian ini memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan UiO-66 yang telah disintesis oleh Molavi dkk. (2018) (Tabel 4.10).

Adsorben	Q _{max} (mg/g)	Sumber
Kitosan makropori	8,538	Mardila dkk. (2014)
MCM-41/ZIF-67	161,6	Ediati dkk. (2019)
MIL-53	114	Haque dkk. (2010)
NH ₂ -MIL-101	188	Haque dkk. (2014)
UiO-66	83,7	Molavi dkk. (2018)
UiO-66	256,410	Penelitian ini.
Kitosan(5)/UiO-66	370,37	Penelitian ini.

Tabel 4.10 Kapasitas adsorpsi maksimum MO dari berbagai adsorben

Hal ini dikarenakan terdapat perbedaan karakteristik material yang dihasilkan dimana pada UiO-66 penelitian ini memiliki diameter pori-pori rata-rata 3,39 nm dan volume pori 0,69 cm³/g yang lebih besar dibandingkan dengan UiO-66 penelitian Molavi dkk. (2018) yang hanya memiliki diameter pori 1,7 nm dan volume pori 0,54 cm³/g, sehingga zat warna MO yang memiliki ukuran molekul 1,58 x 0,65 x 0,26 nm lebih mudah berdifusi memasuki pori UiO-66 (Wu dkk., 2016). Jika diamati lebih lanjut, material kitosan(5)/UiO-66 memiliki kapasitas yang tinggi dibandingkan penelitian yang lain. Sifat adsorpsi yang baik pada komposit kitosan(5)/UiO-66 dikarenakan ukuran pori mikro dan meso lebih besar dibandingkan material lainnya, selain itu terdapat interaksi antara zat warna dan gugus fungsi aktif dari Zr pada UiO-66 dan NH₂ dari kitosan (Mardila dkk., 2014).

4.4 Hasil Karakterisasi FTIR setelah Adsorpsi

Analisis FTIR dilakukan pada material sebelum dan setelah adsorpsi, yang digunakan untuk mengetahui perbedaan gugus fungsi sebelum maupun setelah adsorpsi. Pada profil spektra FTIR seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.21 menunjukkan gugus fungsi pada adsorben sebelum dan setelah adsorpsi. Pita serapan material Cs(5)/UiO-66 sebelum adsorpsi muncul pada bilangan gelombang 1658, 1579, 1402, 663, 3421. dan 1062 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi C=O, C=C aromatis, C-O, Zr-O, O-H bergabung dengan NH₂, dan C-O-C. MO memiliki pita serapan pada bilangan gelombang 2918,4 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi asimetri CH₃. Pada bilangan gelombang 1521,89 cm⁻¹ terdapat pita serapan C=C, kemudian pada bilangan gelombang 1039, 1007, 844 cm⁻¹ menunjukkan adanya virbrasi C-H dari cincin benzen, vibrasi ulur -N=Nmuncul pada pita serapan 1607 cm⁻¹. Pada bilangan gelombang 1201 dan 1122 cm⁻¹ menunjukkan pita serapan vibrasi C-N. Vibrasi ulur C-S muncul pada bilangan gelombang 624, 698, 573 cm⁻¹ serta adanya vibrasi ulur sulfonat S=O muncul pada bilangan gelombang sekitar 1205-1367 cm⁻¹. Pita serapan MO tersebut sesuai dengan penelitian Kalvani dkk. (2009).

Pita serapan material Cs(5)/UiO-66 setelah adsorpsi terdapat pada bilangan gelombang sekitar 1656, 1579, 1400, 667, 3431, dan 1060 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi C=O,

C=C aromatis, C-O, Zr-O, O-H bergabung dengan NH₂, dan C-O-C. Hasil ini menunjukkan bahwa pita serapan dari material setelah adsorpsi mengalami pergeseran puncak yang tidak signifikan. Namun, pada material Cs(5)/UiO-66 setelah adsorpsi terdapat pengaruh adanya MO yang teradsorp pada permukaan material yang ditandai adanya gugus sulfonat yang menempel di material pada bilangan gelombang sekitar 1205-1323 cm⁻¹. Menurut Coates (2006), adanya gugus sulfonat S=O (-SO³⁻) dari MO yaitu sekitar 1200-1365 cm⁻¹ (Coates, 2006). Hal ini kemungkinan pusat logam berikatan dengan gugus aktif –SO³⁻ yang terdapat pada MO (Du dkk., 2017).



Gambar 4.21 Spektra FTIR adsorben sebelum dan setelah adsorpsi.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB V KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa material UiO-66 telah berhasil dilakukan dengan metode solvotermal dalam pelarut DMF pada suhu 120 °C selama 24 jam. Komposit Kitosan/UiO-66 juga telah berhasil disintesis dengan metode impregnasi. Keberhasilan sintesis material telah dibuktikan dengan difraktogram XRD dan spektra FTIR material hasil sintesis yang sama dengan UiO-66 hasil penelitian sebelumnya. Hasil uji adsorpsi terhadap zat warna methyl orange menunjukkan material UiO-66 dengan modifikasi kitosan memiliki kinerja yang lebih baik dibandingkan dengan UiO-66. Hasil uji adsorpsi terhadap zat warna methyl orange menunjukkan bahwa UiO-66 dan semua komposit hasil sintesis mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotermal adsorpsi Langmuir. Komposit Cs(5)/UiO-66 menunjukkan hasil yang paling optimum dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 370,37 mg/g, dengan nilai % removal tertinggi sebesar 88,70%.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu perlu dilakukan studi terkait adsorpsi zat warna dengan aspek lainnya seperti dosis adsorben dan suhu yang dapat mempengaruhi kinerja adsorpsi pada zat warna. Perlu juga dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh penambahan Kitosan terhadap sintesis UiO-66 untuk aplikasi sebagai adsorben logam berat atau sebagai katalis. "Halaman ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H. R., Tian, H., Ang, H.M., Tade, M.O., Buckley, C.E., Wang, S. (2012). Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage. *Chemical Engineering Journal*, 187, 415–420.
- Anand, M., Maruthupandy, M., Kalaivani, R., Suresh, S., dan Kumaraguru, A. K. (2014). Larvicidal Activity of Chitosan Nanoparticles Synthesized from Crab and Squilla Larvicidal Activity of Chitosan Nanoparticles Synthesized from Crab and Squilla Species Against Aedes aegypti. Journal of Colloid Science and Biotechnology, 3, 1-6.
- Atkins, P., dan Paula, J. D. (2010). Physical chemistry, ninth edition. W. H. Freeman and Company: New York.
- Behera, S., Ghanty, S., Ahmad, F., Santra, S., Banerjee, S. (2012). UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 3(6).
- Brown, M.E. (2004). Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications edisi Ke-2. Kluwer Academic Publisher, New York, USA.
- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851.
- Chen, Q., He, Q., Lv, M., Xu, Y., Yang, H., Liu, X., Wei, F. (2015). Selective adsorption of cationic dyes by UiO-66-NH2, *Appl. Surf. Sci*, 327, 77–85.
- Cho, H., Kim J., Kim, S., Ahn W. (2013). High Yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 Via Sonochemical Route. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 180-184.

- Coates, J. (2006). Interpretation of infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption- from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224.
- Dompeipen, E. J. (2017). Isolasi dan Identifikasi Kitin dan Kitosan dari Kulit Udang Windu (Penaeus Monodon) dengan Spektroskopi Inframerah. *Majalah BIAM*, 13(01), 31-41.
- Du, X., Wang, C., Liu, J., Zhao, X., Zhong, J., Li, Y., Li, J., dan Wang, P. (2017). Extensive and selective adsorption of ZIF-67 toward organic dyes: performance and mecanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 437-441.
- Ediati, R., Elfianuar, P., Santoso, E., Sulistiono, D. O., dan Nadjib, M. (2019). Synthesis of MCM-41/ZIF-67 Composite for Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange in Aqueous Solution. *Mesoporous Material*-*Properties and Applications*, 1-14.
- Embaby, M. S., Elwany, S. D., Setyaningsih, W., Saber, M. R. (2018). The adsorptive properties of UiO-66 towards organic dyes: A record adsorption capacity for the anionic dye Alizarin Red S. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 731–739.
- Eshetu, T. G. (2016). Synthesis And Characterization Of Uio-66 Metal Organic Frameworks For Simultaneous Sorption Of Methyl Orange And Methylene Blue From Aqueous Solution. *Thesis*, Haramaya University, Haramaya.
- Fajrin, A. dan Ediati, R. (2016). Sintesis UiO-66 Pada Pendukung Silika Mesopori. *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 5(1), 48–52.
- Fan, C., Nguyen, V., Zeng, Y., Phadungbut, P., Horikawa, T., Do, D. D. (2015). Novel approach to the characterization of the pore structure and surface chemistry of porous carbon with Ar , N₂ , H₂O and CH₃OH adsorption. *Microporous* and Mesoporous Materials, 209, 79–89.
- Farooq, U., Khan, A.M., Athar, M., Kozinski, J.A. (2011). Effect of Modification of Environmentally Friendly Biosorbent

wheat on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. *Chemistry Enginering*, 171, 400-410

- Febriasari, A., Freza, D., Rifai, B., Rohman, A., Silvianti, F. (2017). Sintesis dan Karakterisasi Morfologi dan Termal Membran Komposit Kitosan-Zeolit Alam Bayah. Seminar Nasional Riset Terapan, Serang: 25 November 2017, 135-138.
- Fitriani, A. E. (2016). Penurunan Konsentrasi Methyl Orange dengan Variasi Dosis Koagulan Ekstrak NaCl-Biji Asam Jawa serta pH Larutan dan Konsentrasi Methyl Orange. Skripsi. Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim. Malang
- Guo, J.Z., Li, B., Liu, L., dan Lv, K. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere*, 111, 225–231.
- Haque, E., Lee, J. E., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Chang, J. S., Jegal, J., Jhung, S. H. (2010). Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 535–542.
- Haque, E. Lo, V., Andrew, I., Minett, Andrew, T., Harris dan Tamara, L., Church. (2014). Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metalorganic framework, amino-MIL-101(Al). *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1), 193–203.
- Harisman, F. R. dan Sugiarso, D. (2014). Pengaruh Waktu Penggilingan Terhadap Kadar Zat Besi dalam Ampas Sari Kedelai Menggunakan. Jurnal Sains dan Seni POMITS, 3(2), 2–5.
- Hartanto, D., Purbaningtias, T.E., Fansuri, H., Prasetyoko, D. (2011). Karakterisasi struktur pori dan morfologi ZSM-2 mesopori yang disintesis dengan variasi waktu aging. *Jurnal Ilmu Dasar*, 12(1), 80-90.
- He, Q., Chen, Q., Lü, M., & Liu, X. (2014). Adsorption behavior

of Rhodamine B on UiO-66. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(11-12), 1285–1290.

- Ho, Y.S., dan McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340.
- Ho, Y.S., Mckay, G., Wase, D.A., Foster, C.F. (2000). Study of the sorption of divalent matalions onto peat. *Process Biochem*, 39(6), 759-763.
- Hu, J., Liu, Y., Liu, J., Gu, C., dan Wu, D. (2018). High CO₂ adsorption capacities in UiO type MOFs comprising heterocyclic ligand. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256, 25–31.
- Huang, R., Liu, Q., Huo, J., dan Yang, B. (2017). Adsorption of methyl orange onto protonated cross- linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 24–32.
- Hui, M., Loon, K., dan Zheng, G. (2017): ScienceDirect Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. *Green Energy and Environment*, 2(3), 218–245.
- Jamshidifard, S., Koushkbaghi, S., Hosseini, S., Rezaei, S., Karamipour, A., Rad, A. J., Irani, M. (2019). Incorporation of UiO-66-NH2 MOF into the PAN / chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 368, 10–20.
- Joly, F. Devaux, P., Loiseau, T., Arab, M., Morel, B., Volkringer, C. (2019). Optimization of the synthesis of UiO-66(Zr) in ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109564.
- Juliana, M. N., Santosa, D., Pereira, C. R., Pinto, L. A. A., Frantz, T., Lima, E. C., Foletto, E. L., Dotto, G. L. (2019). Synthesis of a novel CoFe₂O ₄/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye.

Carbohydrate Polymers, 217, 6–14.

- Kalyani, D. C., Telke, A. A., Govindwar, S. P., dan Jadhav, J. P. (2009). Biodegradation and Detoxification of Reactive Textile Dye by Isolated *Pseudomonas* sp. SUK1. *Water ENviroment Research*, 81 (3), 298-307.
- Kausar, A., Naeem, K., Hussain, T., Nazlia, Z. H., Bhatti, H. N., Jubeen, F., Nazir, A., Iqba, M. (2018). Preparation and characterization of chitosan / clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media : comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Material Research and Technology*, 8(1), 1161–1174.
- Komala, P. S., Ananthi, N., Effendi, A. J., Wenten, I.G., dan Wisjnuprapto. (2008). Zat Warna Azo Reaktif Menggunakan Bioreaktor Membran Aerob- Anoksik, 4(4), 87–92.
- Kondo, A., Takanashi, S., & Maeda, K. (2012). New Insight Into mesoporous silica for nano Metal–Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface* Science, 384, 110-115.
- Kroschwitz, J. (1990). Polymers : Polymer Characterization and Analysis. John Wiley and Sons. USA.Sibilia, P. 1996. *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, Second Edition.* John Willey-VCH, New York
- Lagergren S. (1898). Zur theoric der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, *Handlingar*, 24, 1–39.
- Lee, Y., Kim, J. ada Ahn, W. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng*, 30(9), 1667–1668.
- Leofanti, G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S. dan Zecchina A. (1997). Catalyst characterization, applications. *Catalysis Today*, 34, 329–352.
- Li, L., Deng, J., Deng, H., Liu, Z., dan Xin, L. (2010). Synthesis and characterization of chitosan / ZnO nanoparticle composite membranes. *Carbohydrate Research*, 345(8), 994–998.

- Li, T.T., Liu, Y.M., Wang, T., Wu, Y.L., He, Y.L., Yang, R., & Zheng, S.R. (2018). Regulation of the surface area and surface charge property of MOFs by multivariate strategy: Synthesis, characterization, selective dye adsorption and separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 101–108.
- Li, Y., Zhou, K., He, M., dan Yao, J. (2016): Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption, 234, 287–292.
- Lin, K. Y. A., Chen, S. Y. dan Jochems, A. P. (2015). Zirconiumbased metal organic frameworks: Highly selective adsorbents for removal of phosphate from water and urine. *Materials Chemistry and Physics*, 160, 168–176.
- Lipatova, I. M., Makarova, L. I., dan Yusova, A. A. (2018) Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fi brous carrier. *Chemosphere*, 212, 1155–1162.
- Liu, X., Luo, J., Zhu, Y., Yang Y., dan 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, 986–993.
- Lou, T., Yan, X. dan Wang, X. (2019). Chitosan coated polyacrylonitrile nano fi brous mat for dye adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 919–925.
- Mardila, V. T., Sabarudin, A. dan Rumhayati, B. (2014). Pembuatan Kitosan Makropori Menggunakan Epichlorohydrin Sebagai Cross-Linker dan Aplikasinya Terhadap Adsorpsi Methyl Orange. *Kimia Student Journal*, 1(2), 182–188.
- Mohammadi, A. A., Alinejad, A., Kamarehie, B., Javan, S., Ghaderpoury, A., Ahmadpour, M., Ghaderpoori, M. (2017) Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions.

International Journal of Environmental Science and Technology, 14(9), 1959–1968.

- Molavi, H., Hakimian, A., Shojaei, A., Raeiszadeh, M. (2018). Selective dye adsorption by highly water stable metalorganic framework: long term stability analysis in aqueous media, *Applied Surface Science*, 1-50.
- Nishi, Y. (2016). Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization, Materials Science and Engineering of Carbon. Tsinghua University Press Limited.
- Orefuwa, S.A., Yang, H., Goudy, A/J. (2012). Rapid Solvothermal Synthesis of an Isoreticular Metal Organic Framework with Permanent Porosity for Hydrogen Storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153: 88-93.
- Qiu, J., Feng, Y., Zhang, X., Jia, M., dan Yao, J. (2017). Acidpromoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. *Journal of Colloid And Interface Science*, 499, 151–158.
- Rahmawati, I. D., Ediati, R. dan Prasetyoko, D. (2014). Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature. *IPTEK Journal of Proceeding Series*, 1, 42–46.
- Ramsahye, N.A., Gao, J., Jobic, H., Liewellyn, P. L., Yang, Q., Wiersum, A. D., Koza, M. M., Guillerm, V., Serre, C., Zhong, C. L. dan Maurin, G. 2014. Adsorption and Diffusion of Light Hydrocarbons in UiO-66 (Zr): A Combination of Experimental and Modeling Tools. *The Journal of Physical Chemistry*, 1-13.
- Rowsell, J.L.C., dan Yaghi, O.M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14.
- Ruthven, D.M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, Hoboken, 467-524.

- Sibilia, P. (1996). Guide to material characterization and chemical analysis, Second Edition. John Willey-VCH, New York.
- Singo, M. C., Molepo, X. C., dan Oluwasina, O. O. (2017): Chitosan impregnated sod-Metal Organic Frameworks (sod-ZMOF) for CO₂ capture : Synthesis and performance evaluation, *Energy Procedia*, 114, 2429– 2440
- Smallman, R., dan Bishop, R. (1999). Modern physics metallurgyand materials engineering. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Teng, M., Qiao, J., Li, F., dan Kumar, P. (2012). Electrospun mesoporous carbon nanofibers produced from phenolic resin and their use in the adsorption of large dye molecules. *Carbon*, 50, 2877-2886.
- Thatte, M.R. 2004. Synthesis And Antibacterial Assessment Of Water-Soluble Hydrophobic Chitosan Derivatives Bearing Quaternary Ammonium Functionality. Disertasi pada Lousiana State University and A & M College Baton Rouge.
- Uzun, I. (2006). Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*, 70, 76–83.
- Wang, K., Tao, X., Xu, J., dan Yin, N. (2016). Novel Chitosan -MOF Composite Adsorbent f or the Removal of Heavy Metal Ions. *Chem Lett*, 1365–1368.
- Wang, Y., Da. X., Zhan, Y., Ding, X., Wang, M., dan Wang, X. (2019). In situ growth of ZIF-8 nanoparticles on chitosan to form the hybrid nanocomposites for high-ef fi ciency removal of Congo Red. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 77–86.
- Widjajanti, E., P, R. T. dan Utomo, M. P. (2011). Pola Adsorpsi Zeolit terhadap Pewarna Azo Meti Merah dan Metil Jingga. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Universitas Negeri Yogyakarta: 14 Mei 2011, 115–122.
- Wu, Q., Liang, H., Li, M., Liu, B., dan Xu, Z. (2016).

Hierarchically Porous Carbon Membranes Derived from PAN and Their Selective Adsorption of Organic Dyes. *Chinese Journal of Polymer Science*, 34 (1), 23-33.

- Yang, F., Li, W. dan Tang, B. (2018). Facile synthesis of amorphous UiO-66 (Zr-MOF) for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 733, 8– 14.
- Yang, J., Ying, R., Han, C., Hu, Q., Xu, H., Li, J., Wang, Q., dan Zhang, W. (2018). Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal – organic framework : e ff ects of Ce (III) doping. *Royal Society of Chemistry*, 4, 3913–3920.
- Yao, J., Chen, R., Wang, K., dan Wang, H. (2013)Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 / chitosan composites in chitosan hydrogels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 200–204.
- Yauma, N. (2019). Sintesis Komposit Kitosan/ZIF-8 Serta Kinerjanya sebagai Adsorben *Remazol Brilliant Blue R* dalam Air. *Skripsi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya
- Zhang, W., Yang, J., Yang, R., Yang, B., Quan, S., dan Jiang, X. (2019). Effect of free carboxylic acid groups in UiO-66 analogues on the adsorption of dyes from water: Plausible mechanisms for adsorption and gate-opening behavior. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 160–166.
- Zou, D. dan Liu, D. (2019). Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66. *Materials Today Chemistry*, 12, 139–165.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

LAMPIRAN

LAMPIRAN A. SKEMA KERJA A.1 Sintesis UiO-66









A.3 Skema Kerja Adsorpsi
LAMPIRAN B. PERHITUNGAN MASSA REAKTAN

B.1 Komposisi massa reaktan UiO-66

Mr ZrCl ₄	= 233,03 g/mol
Mr BDC	= 166,13 g/mol
Mr N'N-dimetil formamida	= 73,09 g/mol
ρ N'N-dimetil formamida	= 0,948 g/mL

1.1 Perhitungan

1.1.1 Perhitungan mol logam, ligan, dan pelarut

Jika digunakan 4,5 mmol logam ZrCl₄, maka:

➢ Massa ZrCl₄	$= \text{mol x Mr ZrCl}_4$ $= 0.0045 \text{ mol x 233.03 g/mol}$
Massa ZrCl ₄	= 1,0487 g
Massa BDC	= mol x Mr BDC
	= 0,0045mol x 166,13 g/mol = 0,7481 g
Mol N'N-dimetil formida	= 1167 mmol
Massa N'N-dimetil formamida	= mol x Mr DMF
	= 1,167 mol x 73,09 g/mol
	= 85,2960 g
VolumeN'N-dimetil formamide	$=$ massa / ρ
	= 85,2960 g / 0,948 g/mL
	$= 89.97 \text{ mL} \approx 90 \text{ mL}$

1.1.2 Pembuatan larutan stok *Methyl Orange* (MO)

Larutan stok MO 500 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 0,25 g serbuk MO ke dalam labu ukur 500 mL diencerkan sampai tanda batas.

$$M = \frac{m}{V}$$

 $500 \text{ mg/L} = \frac{\text{m}}{500 \text{ mL}}$ $500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.5 \text{ L} = \text{m}$ 250 mg = mm = 0.25 g

1.1.3 Pembuatan komposit kitosan/UiO-66

a. Variasi 2,5 % kitosan Maka. m kitosan = $2,5 \% \ge 0,5$ gram = 0,0125 gram Volume asam asetat 2% = 2 mLb. Variasi 5 % kitosan Maka. m kitosan = 5 % x 0.5 gram = 0,025 gram Volume asam asetat 2% = 2,7 mLc. Variasi 10 % kitosan Maka, m kitosan = $10 \% \times 0.5$ gram = 0,05 gramVolume asam asetat 2% = 3.9 mLd. Variasi 20 % kitosan Maka. m kitosan = $20 \% \times 0.5$ gram = 0,1 gram Volume asam asetat 2% = 6.4 mL





LAMPIRAN C. HASIL XRD















LAMPIRAN D. HASIL FTIR D.1 UiO-66



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	418.57	43.8044	2.5434	426.28	406.99	6.6574	0.2435
2	443.64	43.4878	1.512	449.43	434	5.4366	0.1146
3	484.15	40.8942	0.5721	488.01	476.43	4.4561	0.0407
4	518.87	40.8676	0.8576	522.73	509.22	5.1734	0.0535
5	547.8	40.5563	0.7485	565.16	538.16	10.4448	0.0913
6	663.53	37.9356	0.7039	669.32	609.53	23.6773	0.1542
7	746.48	37.4279	4.6069	798.56	727.19	27.581	0.8571
8	879.57	43.6567	0.3229	902.72	869.92	11.7453	0.0679
9	1018.45	42.4821	1.8146	1055.1	991.44	22.7596	0.2597
10	1107.18	44.2906	0.8351	1139.97	1082.1	20.1655	0.1854
11	1157.33	44.7719	0.8048	1190.12	1139.97	17.2296	0.1539
12	1261.49	44.9407	0.1521	1265.35	1215.19	17.2392	0.0273
13	1402.3	32.0937	0.5768	1404.22	1332.86	29.3271	0.1158
14	1518.03	41.6798	0.208	1521.89	1514.17	2.9243	0.0085
15	1581.68	37.4271	3.2315	1624.12	1550.82	29.7303	1.2061
16	1658.84	40.9011	0.8038	1662.69	1654.98	2.9531	0.0225
17	1697.41	44.0713	0.3574	1705.13	1693.56	4.0942	0.0208
18	2856.67	44.2271	0.1851	2864.39	2825.81	13.5602	0.0267
19	2928.04	43.0983	0.4076	2939.61	2904.89	12.604	0.0833
20	3385.18	37.824	0.1084	3389.04	3381.33	3.2517	0.0035



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	41.0666	3.2398	428.21	406.99	7.7615	0.2959
2	457.14	40.6963	1.0575	464.86	449.43	5.9311	0.0777
3	472.58	39.0773	1.0342	478.36	464.86	5.3979	0.0833
4	486.08	39.0134	0.5795	497.65	480.29	7.0183	0.057
5	520.8	40.5896	0.8217	526.58	511.15	5.9953	0.0834
6	547.8	40.1065	1.6645	563.23	534.3	11.2191	0.2495
7	663.53	38.0802	5.0312	725.26	607.6	45.6893	2.6807
8	746.48	37.4546	5.5271	775.41	727.19	18.5853	0.9241
9	779.27	43.323	0.0791	798.56	775.41	8.3673	0.0076
10	821.7	43.756	0.1853	858.35	815.92	14.9639	-0.0402
11	883.43	44.4608	0.4195	916.22	868	16.8281	0.069
12	1018.45	42.9451	1.6519	1041.6	964.44	27.2299	0.2386
13	1060.88	44.2896	0.2083	1078.24	1041.6	12.9217	0.0332
14	1105.25	43.8011	0.9032	1134.18	1078.24	19.775	0.2196
15	1157.33	44.1517	0.9308	1190.12	1138.04	18.171	0.1841
16	1271.13	43.8524	0.3383	1278.85	1190.12	31.1033	0.1034
17	1319.35	43.1288	0.2216	1327.07	1296.21	11.2104	0.0394
18	1402.3	31.4103	11.8412	1479.45	1329	63.5732	8.8089
19	1512.24	39.3437	0.5886	1516.1	1481.38	13.3823	0.1296
20	1548.89	37.5251	0.3881	1554.68	1543.1	4.9091	0.0355
21	1581.68	36.2384	2.6946	1627.97	1558.54	28.9664	0.8813
22	1658.84	38.3887	3.5669	1776.5	1629.9	54.6388	1.3881
23	2929.97	42.8615	0.1774	2937.68	2877.89	21.7671	0.04
24	3396.76	38.8655	0.3068	3406.4	3385.18	8.6758	0.0394

D.3 Cs(5)/UiO-66





	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	31.684	2.511	426.28	412.78	6.501	0.225
2	459.07	30.325	0.757	462.93	447.5	7.848	0.087
3	484.15	27.552	2.149	497.65	464.86	17.895	0.683
4	518.87	30.148	0.431	524.66	513.08	5.992	0.037
5	549.73	28.291	2.671	586.38	532.37	28.19	0.805
6	663.53	25.676	6.157	725.26	607.6	62.961	4.458
7	746.48	25.402	6.584	800.49	727.19	37.297	1.35
8	821.7	32.642	0.519	848.71	813.99	16.493	0.017
9	887.28	34.057	0.418	916.22	869.92	21.495	0.1
10	1018.45	31.021	2.05	1043.52	916.22	60.455	0.218
11	1062.81	32.413	0.159	1076.32	1043.52	15.995	0.029
12	1093.67	31.814	1.104	1139.97	1076.32	30.817	0.391
13	1157.33	32.989	1.469	1193.98	1139.97	25.171	0.325
14	1257.63	34.464	0.219	1265.35	1230.63	15.934	0.033
15	1400.37	17.67	16.213	1481.38	1278.85	111.792	16.909
16	1508.38	28.864	1.96	1516.1	1483.31	16.772	0.448
17	1581.68	22.662	6.508	1622.19	1529.6	53.75	4.212
18	1656.91	25.936	4.762	1695.49	1631.83	34.333	1.936
19	2929.97	32.137	0.28	2939.61	2875.96	30.934	0.065
20	3410.26	25.631	0.04	3414.12	3406.4	4.559	0.003





	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	422.42	37.258	1.107	428.21	414.71	5.687	0.079
2	470.65	36.393	0.328	484.15	462.93	9.279	0.052
3	524.66	35.809	0.448	532.37	495.72	16.163	0.07
4	603.74	35.439	0.246	621.1	588.31	14.726	0.052
5	659.68	34.821	0.098	663.53	623.03	18.353	0.022
6	877.64	36.829	0.36	881.5	839.06	17.587	-0.181
7	895	35.925	0.897	910.43	883.43	11.87	0.15
8	1033.88	31.295	0.438	1041.6	912.36	61.165	0.596
9	1097.53	30.456	1.278	1138.04	1043.52	48.098	0.926
10	1153.47	31.491	1.518	1188.19	1139.97	23.375	0.606
11	1192.05	35.731	0.132	1213.27	1190.12	10.214	0.043
12	1232.55	36.712	0.035	1234.48	1215.19	8.361	0.008
13	1251.84	35.877	0.912	1276.92	1234.48	18.657	0.234
14	1327.07	34.15	0.268	1330.93	1278.85	23.667	0.284
15	1383.01	31.974	0.638	1396.51	1332.86	30.631	0.199
16	1427.37	31.137	2.267	1504.53	1398.44	50.969	1.678
17	1599.04	32.958	0.178	1602.9	1514.17	40.731	0.041
18	1649.19	32.246	0.61	1780.36	1641.48	59.738	-0.883
19	2150.7	38.797	0.167	2171.92	2060.04	45.716	0.155
20	2924.18	30.339	0.621	2987.84	2895.25	47.232	0.331
21	3433.41	26.476	0.137	3443.05	3427.62	8.885	0.018

LAMPIRAN E. HASIL ADSORPSI-DESORPSI N2

E.1 UiO-66

A. Kurva Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N2



Single Point Surface Area

Data Reduction Parameters Data							
<u>dsorbate</u>	Nitroge Molec.	n Wt.: 28.013 g	Temperature Cross Section:	77.350k 16.200 A²	Liquid Density:	0.808 g/cc	
		Single	Point Surfa	ce Area Da	nta ———		
Relative Pr	ressure	Volume @ STP	1 / [W((P/Po)	- 1)]	Slope	Surf. Area	
[P/Pc)	[cc/g]				[m²/g]	
3.0	2948e-01	274.4913	1.266	8e+00	4.1817	832.7924	

B. Distribusi pori BJH

BJH method Desorption dV(r)



D. Data Adsorpsi-Desorpsi N2

Surface Area Dat	<u>a</u>
MultiPoint BET	8.257e+02 m²/a
Lanomuir surface area	1.229e+03 m²/a
BJH method cumulative adsorption surface area	7.382e+01 m²/a
BJH method cumulative desorption surface area.	7.552e+01 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area	7 489e+01 m²/a
DH method cumulative desorption surface area	7.689e+01 m²/a
t-method external surface area	2.886e+02 m²/a
t-method micropore surface area.	5.371e+02 m²/a
DR method micropore area.	1.194e+03 m²/g
Pore Volume Dat	<u>a</u>
Total pore volume for pores with Radius	
less than 1115.92 Å at P/Po = 0.991337	6.998e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	3.068e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	3.031e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	2.976e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	2.961e-01 cc/g
t-method micropore volume	2.857e-01 cc/g
DR method micropore volume	4.244e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	4.059e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	4.084e-01 cc/g
Pore Size Data	
Average pore Radius	1.695e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.531e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.698e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.531e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.698e+01 Å
DR method micropore Half pore width	9.004e+00 Å
DA method pore Radius (Mode)	6.800e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 Å

E.2 Cs(5)/UiO-66

A. Kurva Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N₂

Analysis Operatorno Sample ID: Sample Des Sample wei Outgas Time Analysis ga Press. Tole Analysis Ti Cell ID:	wawin Wulan ic: ght: e: s: rance: me:	Aulia degase 0.011 g 6.0 hrs Nitroge 0.050/0 189.4 n 92	130 n .050 (ad	Date	2019/11/13 Filename: Comment Sample V. OutgasTe Bath Temp Equi time End of rur	: mp: p: : 1: thern	Report Operator:no Operator:no C:\QCdata\P 0 cc 280.0 C 77.3 K 60/60 sec (a) 2019/11/13 1 n n * Linea *	*2 nawin hysisorb\12 ds/des) (8:51:48 <u>)17</u>	Equil tir Instrum	Date: (5)-UiO 66. meout: xent:	11/18/2019 qps 120/200 s Nova Stati	ec (ads/des) on A
Ads			Des									
520.00												
480.00												
440.00											/\$	
400.00										/	¹	
360.00									-E	and a	5	
320.00							-0-0-4	90 0 00	eldee			
60 E	d B	, eee	^B OR	POme								
240.00												
160.00												
120.00												
80.00												
40.00												
0.00	0.00			20		40		50		30		10 100
	0.00		U.,	20	u.,		υ.	00	U.	00	1.1	1.09

Multi-Point BET

Adsorbate Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g		Temperatu Cross Sec	Temperature 77.350K Cross Section: 16.200 Å ^a		Liquid Density: 0.808 g/cc			
Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]			
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]				
5.39450e-0 7.70900e-0 9.70750e-0 1.25239e-0 1.51809e-0 1.77464e-0	2 251.1959 2 256.5247 2 259.9898 1 263.7974 1 266.7249 1 269.2323	1.8162e-01 2.6053e-01 3.3086e-01 4.3424e-01 5.3690e-01 6.4118e-01	2.02531e-01 2.27969e-01 2.53044e-01 2.77866e-01 3.03556e-01	271.5460 273.5059 275.1916 276.7247 278.1801	7.4832e-01 8.6382e-01 9.8495e-01 1.1126e+00 1.2537e+00			

BET su	ummary	
Slope = Intercept = Correlation coefficient, r = C constant=	4.254 -8.513e-02 0.997236 -48.973	
Surface Area =	835.365 m²/g	Activate Wind Go to Settings to

B. Distribusi pori BJH

BJH method Desorption dV(r)



D. Data Adsorpsi-Desorpsi N2

Surface Area Data	
MultiPoint BET	8.354e+02 m²/q
Langmuir surface area	1 245e+03 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area.	8.263e+01 m²/q
BJH method cumulative description surface area.	9.370e+01 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area	8.370e+01 m³/g
DH method cumulative desorption surface area	9.521e+01 m ² /g
t-method external surface area	2.655e+02 m²/g
t-method micropore surface area	5.699e+02 m²/g
DR method micropore area	1.210e+03 m²/g
Pore Volume Data	
Total pore volume for pores with Radius	
less than 1031.32 Å at P/Po = 0.990617	7.458e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	3.516e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	3.533e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	3.411e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	3.459e-01 cc/g
t-method micropore volume	3.025e-01 cc/g
DR method micropore volume	4.302e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	4.126e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.	4.149e-01 cc/g
Pore Size Data	
Average pore Radius	1.786e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).	1.532e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	8.606e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.532e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).	8.606e+01 Å
DR method micropore Half pore width	8.651e+00 Å
DA method pore Radius (Mode)	6.600e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	1.754e+00 A

E.3 Cs(10)/UiO-66

A. Kurva Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N2



Single Point Surface Area

		Data R	eduction Par	ameters D	ata ———	
Adsorbate	<u>Isorbate</u> Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g		Temperature 77.350K Cross Section: 16.200 A ²		Liquid Density:	0.808 g/cc
		Single	e Point Surfa	ce Area Da	nta ———	
Relative Pr	essure	Volume @ STP	1 / [W((P/Po)	- 1)]	Slope	Surf. Area
[P/Pc	1	[cc/g]				[m²/g]
3.0	2885e-01	292.4652	1.188	6e+00	3.9244	887.4045

B. Distribusi pori BJH

BJH method Desorption dV(r)



BJH desorption summary						
Surface Area = Pore Volume = Pore Radius Dv(r) =	144.094 m³/g 0.398 cc/g 18.807 Å					

Auntechnome NoviMin - Date Acquisition and Reduction for NOVA instruments @1994-0007, Questachnome instruments version 10.01

Report id:{137239551:20191206 102858671} Page 1 of 1

Adsorbate	Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature Cross Section:	77.350k 16.200 A*	Liquid Density:	0.808 g/cc
		Surface Area	Data		
AultiPoint BET					²/a
angmuir surfac	e area			1.331e+03 m	²/g
3JH method cur	mulative adsorption surface area			1.449e+02 m	²/g
JH method cur	mulative desorption surface area			1.441e+02 m	²/g
/H method cum	ulative adsorption surface area			1.475e+02 m	²/g
H method cum	ulative desorption surface area			1.470e+02 m	=/g
method externa	al surface area			3.863e+02 m	²/g
method microp	ore surface area				-/g
in metrou mici	opore area.			1.2466-0311	'g
		Pore Volume	Data		
otal pore volum	e for pores with Radius				
ess than 988.40) Å at P/Po = 0.990204				g
JH method cur	mulative adsorption pore volume.			4.075e-01 cc	g
JH method cur	mulative desorption pore volume.			3.979e-01 cc	g
OH method cum	iulative adsorption pore volume				g
/H method misron	iulauve desorption pore volume				ig /a
R mothod microp	roporo volume			4.4260.01.00	
K method cum	ulative pore volume			4.4306-01 00	
3F method cum	ulative pore volume			4.241e-01 cc	a
		Pore Size D	ata		-
Average pore Ra	adius			1.813e+01 A	
SUH method ads	sorption pore Radius (Mode Dv(r	<u> </u>		1.524e+01 A	
H method des	protion pore Radius (Mode DV()	//		1.681e+01 A	
H method deer	protion pore Radius (Mode Dv(r))			1.9240+01 Å	
R method micr	copore Half nore width	•		9 90/e+00 Å	
A method nore	Radius (Mode)			6 500e+00 Å	
IK method pore	Radius (Mode)			1.838e+00 Å	
in a moundu pore	Dedice (Mede)			1 7640+00 Å	

LAMPIRAN F. PERHITUNGAN ADSORPSI

F.1 Pembuatan Larutan

A. Pembuatan Larutan Standar *Methyl Orange* (MO)

Dengan menggunakan rumus

pengenceran:

 $M1 \ge V1 = M2 \ge V2$

M1 = Konsentrasi larutan induk (mg/L)

V1 = Volume larutan induk yang dibutuhkan (mL)

M2 =Konsentrasi larutan setelah pengenceran (mg/L)

Konsentrasi	M1	V1	M2	V2
2 mg/L	500 mg/L	0,1 mL	2 mg/L	25 mL
4 mg/L	500 mg/L	0,2 mL	4 mg/L	25 mL
6 mg/L	500 mg/L	0,3 mL	6 mg/L	25 mL
8 mg/L	500 mg/L	0,4 mL	8 mg/L	25 mL
10 mg/L	500 mg/L	0,5 mL	10 mg/L	25 mL
12 mg/L	500 mg/L	0,6 mL	12 mg/L	25 mL

V2 = Volume pengenceran (mL)

B. Pembuatan Larutan *Methyl Orange* (MO) 100 mg/L (Variasi Waktu Kontak)

Pembuatan larutan MO 100 mg/L untuk variasi waktu diambil dari larutan stok sebanyak 50 mL dalam labu ukur 250 mL.

$$M1 x V1 = M2 x V2$$

500 mg/L x V1 = 100 mg/L x 250 mL
V1 = 50 mL

Konsentrasi	M1	V1	M2	V2
100 mg/L	500 mg/L	20 mL	100 mg/L	100 mL
150 mg/L	500 mg/L	30 mL	150 mg/L	100 mL
200 mg/L	500 mg/L	40 mL	200 mg/L	100 mL
250 mg/L	500 mg/L	50 mL	250 mg/L	100 mL
300 mg/L	500 mg/L	60 mL	300 mg/L	100 mL
350 mg/L	500 mg/L	70 mL	350 mg/L	100 mL

C. Pembutan Larutan Methyl Orange (MO) (Variasi Konsentrasi)

F.2 Kurva Kalibrasi

A. Kurva Kalibrasi Methyl Orange (MO)

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	0
2	0,125
4	0,252
6	0,376
8	0,494
10	0,629
12	0,754

F.3 Perhitungan Kapasitas Adsorpsi

Kapasitas adsorpsi dan % removal dapat dihitung menggunakan rumus :

$$Q_{t} = \frac{(C_{o}-C_{t}) \times V}{W} \times FP$$
%Removal = $\frac{C_{o}-C_{e}}{C_{o}} \times 100\%$

$$FP = \frac{V1}{V2}$$

Dengan

Co = Konsentrasi awal (mg/L)

Ce = Konsentrasi akhir saat kesetimbangan (mg/L)

V = Volume adsorbat (L)

W = Massa adsorban (mg)

FP = Faktor pengenceran

V1 = Volume labu takar

V2 = Volume sampel yang diambil

A. Kapasitas adsorpsi MO (Penentuan Waktu Optimum)

t	Со			Ct	Qt	0/			
(menit)	(mg/L)	Abs	FP	(mg/L)	(mg/g)	% removal			
	UiO-66								
5	100	0.63	5	50.287	91.216	49.712			
10	100	0.54	5	43.110	105.351	56.889			
15	100	0.485	5	38.724	122.551	61.275			
20	100	0.366	5	29.234	136.087	70.765			
25	100	0.286	5	22.854	142.8612	77.145			
30	100	0.275	5	21.977	144.485	78.022			
40	100	0.255	5	20.382	147.439	79.617			
50	100	0.326	5	26.044	147.910	73.955			
		Cs	(2,5)/	UiO-66					
5	100	0.624	5	49.808	95.603	50.191			
10	100	0.415	5	33.141	131.094	66.858			
15	100	0.327	5	26.124	142.068	73.876			
20	100	0.301	5	24.051	148.920	75.949			
25	100	0.306	5	24.449	151.100	75.550			
30	100	0.277	5	22.137	155.726	77.863			

110

t	Со			Ct	Qt	% romovo
(menit)	(mg/L)	Abs	FP	(mg/L)	(mg/g)	70 I CIIIOval
40	100	0.25	5	19.984	160.032	80.016
50	100	0.248	5	19.825	160.351	80.175
		С	s(5)/U	J iO-66		
5	100	0.524	5	41.834	111.857	58.166
10	100	0.35	5	27.959	144.083	72.041
15	100	0.302	5	24.131	150.236	75.869
20	100	0.263	5	21.021	157.959	78.979
25	100	0.205	5	16.396	163.930	83.604
30	100	0.204	5	16.316	165.711	83.684
40	100	0.153	5	12.249	175.502	87.751
50	100	0.141	5	11.292	175.660	88.708
		Cs	s(10)/l	Ui O-66		
5	100	0.623	5	49.729	100.542	50.271
10	100	0.431	5	34.418	129.866	65.582
15	100	0.332	5	26.523	144.072	73.477
20	100	0.33	5	26.364	147.273	73.636
25	100	0.238	5	19.027	158.770	80.973
30	100	0.233	5	18.628	162.743	81.372
40	100	0.18	5	14.402	171.196	85.598
50	100	0.167	5	13.365	173.270	86.635
		Cs	s(20)/	Ui O-66		
5	100	0.662	5	52.839	93.388	47.161
10	100	0.509	5	40.638	117.549	59.362
15	100	0.399	5	31.866	134.919	68.134
20	100	0.35	5	27.959	141.258	72.041
25	100	0.323	5	25.805	145.480	74.195
30	100	0.279	5	22.297	150.880	77.703

t (menit)	Co (mg/L)	Abs	FP	Ct (mg/L)	Qt (mg/g)	% removal
40	100	0.232	5	18.549	159.709	81.451
50	100	0.225	5	17.990	159.242	82.010

B. Kapasitas adsorpsi MO (Variasi Konsentrasi)

t	Со			Ce	Qe	% romoval			
(menit)	(mg/L)	Abs	FP	(mg/L)	(mg/g)	70 TCHIOVAI			
	UiO-66								
40	100	0.255	5	20.383	147.439	79.617			
40	150	0.518	5	41.356	199.347	72.430			
40	200	0.409	12.5	81.659	221.199	59.171			
40	250	0.626	12.5	124.920	231.629	50.032			
40	300	0.44	25	175.678	236.804	41.441			
40	350	0.568	25	226.715	237.087	35.224			
		C	s(2,5)/	UiO-66					
40	100	0.25	5	19.984	160.032	80.016			
40	150	0.506	5	40.399	204.862	73.068			
40	200	0.43	12.5	85.845	228.309	57.077			
40	250	0.65	12.5	129.705	238.208	48.118			
40	300	0.443	25	176.874	246.252	41.042			
40	350	0.569	25	227.113	245.774	35.111			
		C	s(5)/U	iO-66					
40	100	0.153	5	12.249	175.502	87.751			
40	150	0.387	5	30.909	238.182	79.394			
40	200	0.299	12.5	59.729	280.542	70.136			
40	250	0.377	12.5	75.279	326.581	69.888			
40	300	0.318	25	127.033	342.508	57.656			
40	350	0.436	25	174.083	344.935	50.262			

t	Co			Ce	Qe	
(menit)	(mg/L)	Abs	FP	(mg/L)	(mg/g)	% removal
		Cs	s(10)/T	U iO-66		
40	100	0.18	5	14.402	171.196	85.598
40	150	0.367	5	29.314	232.088	80.457
40	200	0.34	12.5	67.903	264.195	66.049
40	250	0.459	12.5	91.627	316.746	63.349
40	300	0.333	25	133.014	330.665	55.662
40	350	0.452	25	180.463	332.426	48.439
		Cs	s(20)/U	U iO-66		
40	100	0.232	5	18.548	159.709	81.451
40	150	0.455	5	36.331	214.468	75.779
40	200	0.385	12.5	76.874	234.526	61.563
40	250	0.621	12.5	123.923	244.809	50.431
40	300	0.432	25	172.488	250.023	42.504
40	350	0.548	25	218.74	250.019	37.503

LAMPIRAN G. PERHITUNGAN KINETIKA ADSORPSI

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

Orde satu semu : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$ 1. Dengan Sumbu x = tSumbu $y = \ln (q_e - q_t)$ = -Slope $= e^{intersep}$ K_1 Qe_{calc} Orde dua semu : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e 2} + \frac{t}{q_e}$ 2. Dengan Sumbu x = t $=\frac{t}{q_t}$ Sumbu y = Slope²/intersep K_1 = 1/slopeQe_{calc}

t (menit)	Qe (mg/L)	Qt (mg/g)	Qe - Qt	Ln (Qe – Qt)						
	UiO-66									
5	147,439	91.216	56.223	4.029						
10	147,439	105.352	42.088	3.740						
15	147,439	122.552	24.887	3.214						
20	147,439	136.088	11.352	2.429						
25	147,439	142.861	4.578	1.521						
30	147,439	144.486	2.954	1.083						
40	147,439	147.439	0.000	-						
50	147,439	147.911	-0.471	-						
Cs(2,5)/UiO-66										
5	160.032	95.603	64.429	4.166						
10	160.032	131.094	28.938	3.365						

A. Orde satu semu

t	Qe	Qt		$\mathbf{I} \mathbf{n} (0 0 0 1)$
(menit)	(mg/L)	(mg/g)	Qe - Qi	Lii (Qe - Qt)
15	160.032	142.068	17.963	2.888
20	160.032	148.920	11.112	2.408
25	160.032	151.100	8.931	2.190
30	160.032	155.726	4.306	1.460
40	160.032	160.032	0.000	-
50	160.032	160.351	-0.319	-
	•	Cs(5)/UiO-	-66	•
5	175.502	111.857	63.645	4.153
10	175.502	144.083	31.419	3.447
15	175.502	150.236	25.266	3.229
20	175.502	157.959	17.544	2.865
25	175.502	163.930	11.572	2.449
30	175.502	165.711	9.791	2.281
40	175.502	175.502	0.000	-
50	175.502	175.660	-0.157	-
		Cs(10)/UiO	-66	
5	171.196	100.542	70.654	4.258
10	171.196	129.866	41.331	3.722
15	171.196	144.072	27.124	3.300
20	171.196	147.273	23.923	3.175
25	171.196	158.770	12.426	2.520
30	171.196	162.743	8.453	2.135
40	171.196	171.196	0.000	-
50	171.196	173.270	-2.073	-
		Cs(20)/UiO	-66	
5	159.709	93.388	66.320	4.194
10	159.709	117.549	42.160	3.741

t (menit)	Qe (mg/L)	Qt (mg/g)	Qe - Qt	Ln (Qe – Qt)
15	159.709	134.919	24.790	3.210
20	159.709	141.258	18.451	2.915
25	159.709	145.480	14.229	2.655
30	159.709	150.880	8.828	2.178
40	159.709	159.709	0.000	-
50	159.709	159.242	0.467	-

B. Orde dua semu

t (menit)	Qt (mg/g)	t/Qt		
UiO-66				
5	91.216	0.055		
10	105.352	0.095		
15	122.552	0.122		
20	136.088	0.147		
25	142.861	0.175		
30	144.486	0.208		
40	147.439	0.271		
50	147.911	0.338		
Cs(2,5)/ZIF-8				
5	95.603	0.052		
10	131.094	0.076		
15	142.068	0.106		
20	148.920	0.134		
25	151.100	0.165		
30	155.726	0.193		
40	160.032	0.250		
50	160.351	0.312		

t	Qt	t/Ot		
(menit)	(mg/g)			
	Cs(5)/UiO-66			
5	111.857	0.045		
10	144.083	0.069		
15	150.236	0.100		
20	157.959	0.127		
25	163.930	0.153		
30	165.711	0.181		
40	175.502	0.228		
50	175.660	0.285		
	Cs(10)/UiO-66			
5	100.542	0.050		
10	129.866	0.077		
15	144.072	0.104		
20	147.273	0.136		
25	158.770	0.157		
30	162.743	0.184		
40	171.196	0.234		
50	173.270	0.289		
Cs(20)/UiO-66				
5	93.388	0.054		
10	117.549	0.085		
15	134.919	0.111		
20	141.258	0.142		
25	145.480	0.172		
30	150.880	0.199		
40	159.709	0.250		
50	159.242	0.314		

LAMPIRAN H. 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 = $\frac{1}{C_e}$ Sumbu y = $\frac{1}{q_e}$ K_L = Intersep/slope Q_m = 1/intersep

2. Isotermal adsorpsi Freundlich : $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ Dengan Sumbu x = $\ln C_e$ Sumbu y = $\ln q_e$ K_F = $e^{intersep}$ n = 1/slope

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	1/Ce	1/Qe
UiO-66			
20.383	147.4393	0.0491	0.0068
41.356	199.3474	0.0242	0.0050
81.659	221.1987	0.0122	0.0045
124.920	231.6292	0.0080	0.0043
175.678	236.8041	0.0057	0.0042
226.715	237.0875	0.0044	0.0042
Cs(2,5)/UiO-66			
19.984	160.0319	0.0500	0.0062

A. Adsorpsi Langmuir

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	1/Ce	1/Qe	
40.399	204.8622	0.0248	0.0049	
85.845	228.3094	0.0116	0.0044	
129.705	238.2080	0.0077	0.0042	
176.874	246.2520	0.0057	0.0041	
227.113	245.7735	0.0044	0.0041	
	Cs(5)/UiO-66		
12.249	175.5024	0.0816	0.0057	
30.909	238.1818	0.0324	0.0042	
59.729	280.5423	0.0167	0.0036	
75.279	326.5811	0.0133	0.0031	
127.033	342.5079	0.0079	0.0029	
174.083	344.9354	0.0057	0.0029	
	Cs(10)/UiO-66			
14.402	171.1962	0.0694	0.0058	
29.314	232.0881	0.0341	0.0043	
67.903	264.1946	0.0147	0.0038	
91.627	316.7464	0.0109	0.0032	
133.014	330.6646	0.0075	0.0030	
180.463	332.4264	0.0055	0.0030	
Cs(20)/UiO-66				
18.54864	159.7085	0.0539	0.0063	
36.33174	214.4684	0.0275	0.0047	
76.874	234.5257	0.0130	0.0043	
123.9234	244.8088	0.0081	0.0041	
172.488	250.0235	0.0058	0.0040	
218.74	250.0190	0.0046	0.0040	

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ln Ce	Ln Qe	
	UiO-66			
20.383	147.4393	3.015	4.993	
41.356	199.3474	3.722	5.295	
81.659	221.1987	4.403	5.399	
124.920	231.6292	4.828	5.445	
175.678	236.8041	5.169	5.467	
226.715	237.0875	5.424	5.468	
	Cs(2	2,5)/UiO-66		
19.984	160.0319	2.995	5.075	
40.399	204.8622	3.699	5.322	
85.845	228.3094	4.453	5.431	
129.705	238.2080	4.865	5.473	
176.874	246.2520	5.175	5.506	
227.113	245.7735	5.425	5.504	
Cs(5)/UiO-66				
12.249	175.5024	2.505	5.168	
30.909	238.1818	3.431	5.473	
59.729	280.5423	4.090	5.637	
75.279	326.5811	4.321	5.789	
127.033	342.5079	4.844	5.836	
174.083	344.9354	5.160	5.843	
14.402	171.1962	2.667	5.143	
29.314	232.0881	3.378	5.447	
67.903	264.1946	4.218	5.577	
91.627	316.7464	4.518	5.758	
133.014	330.6646	4.890	5.801	
180.463	332.4264	5.196	5.806	

B. Adsorpsi Freundlich

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ln Ce	Ln Qe
Cs(20)/UiO-66			
18.54864	159.7085	2.920	5.073
36.33174	214.4684	3.593	5.368
76.874	234.5257	4.342	5.458
123.9234	244.8088	4.820	5.500
172.488	250.0235	5.150	5.522
218.74	250.0190	5.388	5.522

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Wulan Aulia, dilahirkan di Madiun, 20 Desember 1998 yang merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal vaitu di SDN Sumbersari 01, SMP Negeri 1 Mejayan dan SMA Negeri 1 Mejayan. Penulis diterima di Departemen Kimia Fakultas Sains ITS melalui jalur SNMPTN dengan NRP 01211640000027. Selama kuliah penulis aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai staff

Departemen Riset Teknologi dan Keprofesian (2017-2018), Departemen Riset Teknologi dan Keprofesian Sekretaris HIMKA-ITS (2018-2019), serta staff ahli JMMI ITS (2017-2018). Selain itu penulis merupakan peserta aktif LKMM Pra TD ITS 2016, DIKLATSAR KOPMA 2016, Pelatihan ISO 9001:2015, ISO 45001:2018, ISO 17025:2017. Penulis juga aktif mengikuti mengikuti acara kepanitiaan Chemistry Week. Prestasi yang telah dicapai oleh penulis antara lain Juara 2 PIMNAS 31, Juara 3 PIMNAS 32, Medali emas dan perak Thailand Inventor Days 2019, Medali emas dan perak IYIA 2018, Juara 1 LKTI SEMAR UNS 2019 dan Juara 1 LKTI Cosmos UNDIP 2019. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik dibawah bimbingan Ibu Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. dan Ibu Dr. Afifah Rosyidah, S.Si., M.Si dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi. Penulis pernah melakukan kerja praktik di PDAM Kabupaten Madiun dan PT Petrokimia Gresik. Segala kritik dan saran bagi penulis atas naskah ini dapat dihubungi melalui email wulanaulia804@gmail.com.