SKRIPSI

SINTESIS KOMPOSIT KITOSAN/HKUST-1 SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYLENE BLUE* DALAM AIR

LUSSY RO'ICHATUL JANNAH
NRP. 01211640000046

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D

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

SCRIPT

SYNTHESIS OF CHITOSAN/HKUST-1 AND THEIR APPLICATION AS ADSORBENT OF METHYLENE BLUE IN AQUEOUS SOLUTION

LUSSY RO'ICHATUL JANNAH
NRP. 01211640000046

Supervisor
Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D

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

SINTESIS KOMPOSIT KITOSAN/HKUST-1 SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYLENE BLUE* DALAM AIR

SKRIPSI

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

Disusun Oleh:

LUSSY RO'ICHATUL JANNAH
NRP. 01211640000046

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

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS KOMPOSIT KITOSAN/HKUST-1 SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYLENE BLUE* DALAM AIR

SKRIPSI

Oleh :

LUSSY RO'ICHATUL JANNAH
NRP 01211640000046

Surabaya, 6 Agustus 2020
Menyetujui,
Dosen Pembimbing

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

Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia

Prof. Dr. rer.nat. Fredy Kurniawan, M. Si
NIP. 19740428 199802 1 001

SINTESIS KOMPOSIT KITOSAN/HKUST-1 SERTA APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN *METHYLENE BLUE* DALAM AIR

Nama : Lussy Ro'ichatul Jannah
NRP : 01211640000046
Departemen : Kimia FSAD – ITS
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D

ABSTRAK

HKUST-1 dan komposit kitosan/HKUST-1 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam dalam pelarut DMF:Etanol:Asam Asetat 2% dengan perbandingan (1:1:1). Penambahan massa kitosan dilakukan secara in-situ dengan variasi sebesar 2%, 5% dan 10%, yang berturut-turut dinotasikan sebagai CS(2)/HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan Adsorpsi-Desorpsi N_2. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan puncak karakteristik yang sama dengan HKUST-1 standar. Spektra FTIR material hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang yang sama dengan HKUST-1 dan kitosan yang telah dilaporkan. Morfologi kitosan/HKUST-1 berupa kristal oktahedral yang hampir sama dengan morfologi HKUST-1. Hasil Adsorpsi-desorpsi N_2 menunjukkan S_{BET} dari material HKUST-1 sebesar 784 m^2/g. Stabilitas termal dari HKUST-1 dan CS(5)/HKUST-1 mencapai suhu 292 °C dan 308 °C. Hasil uji adsorpsi *methylene blue* menunjukkan bahwa CS(5)/HKUST-1 memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi sebesar 166,67 mg/g serta mengikuti model kinetika orde dua semu dan isotermal Langmuir.

Kata kunci: HKUST-1, Kitosan, Komposit Kitosan/HKUST-1, Adsorpsi, *Methylene blue*

SYNTHESIS OF CHITOSAN/HKUST-1 AND THEIR APPLICATION AS ADSORBENT OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION

Name	**: Lussy Ro'ichatul Jannah**
Student No.	**: 01211640000046**
Department	**: Chemistry FSAD – ITS**
Advisor	**: Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D**

ABSTRACT

HKUST-1 and chitosan/HKUST-1 composites have been succesfully synthesized with solvothermal method at a temperature of 100 ºC for 10 hours in DMF:Etanol:Acetic Acid 2% solvents with volume ratio 1:1:1. The addition variations of chitosan mass was carried out by in-situ, i.e. 2%, 5% and 10%, which are notated as CS(2)/HKUST-1, CS(5)/HKUST-1, and CS(10)/HKUST-1. The samples were characterized by XRD, FTIR, SEM-EDX,TGA and N_2 Adsorption-Desorption. The Diffractogram patterns of the synthesized solids showed HKUST-1. FTIR spectra of solids showed absorption bands at the same wavenumbers as reported for HKUST-1 and chitosan. The morphology of chitosan/HKUST-1 had the same shape as the HKUST-1. N_2 adsorption-desorption test results showed S_{BET} from HKUST-1 material was 784 m^2/g. The thermal stability of HKUST-1 and CS(5)/HKUST-1 reached temperature of 292 °C and 308 °C. The results of the adsorption *methylene blue* (MB) showed that CS(5)/HKUST-1 had the highest adsorption capacity of 166,67 mg/g by following the pseudo second order adsorption kinetics and isothermal adsorption Langmuir.

Keyword: HKUST-1, Chitosan, Composite chitosan/HKUST-1, Adsorption, *Methylene blue*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin, puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah Skripsi yang berjudul "**Sintesis Komposit Kitosan/HKUST-1 Serta Aplikasinya sebagai Adsorben *Methylene Blue* 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 selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama prose penyusunan naskah skripsi 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. Prof. Hamzah Fansuri, M.Si., 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. Kedua 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. Wulan, Alfa, Alvin R.P., Terry, Rizal, 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, 6 Agustus 2020

Lussy Ro'ichatul Jannah

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

LEMBAR PENGESAHAN ... iv
ABSTRAK ... v
ABSTRACT ... vi
KATA PENGANTAR ... vii
DAFTAR ISI ... x
DAFTAR GAMBAR ... xiii
DAFTAR TABEL ... xv
DAFTAR LAMPIRAN ... 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 MOF Tipe HKUST-1 ... 6
2.3 Metode Sintesis HKUST-1 ... 7
2.4 Kitosan ... 9
2.5 Komposit Modifikasi Kitosan ... 10
2.5.1 Modifikasi Kitosan Secara In-situ ... 11
2.6 Zat Warna ... 13
2.7 *Methylene Blue* ... 14
2.8 Adsorpsi ... 15
2.8.1 Kinetika Adsorpsi ... 16
2.8.2 Isotermal Adsorpsi ... 17
2.9 Karakterisasi Material ... 19
2.9.1 *X-Ray Diffraction* (XRD) ... 19
2.9.2 Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) ... 21

2.9.3 *Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) 23
2.9.4 *Thermogravimetric Gravimetric Analysis* (TGA) 26
2.9.5 Isotermal Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen 28
2.9.6 Spektrofotometer UV-Vis 30
BAB III METODOLOGI PENELITIAN 33
3.1 Alat dan Bahan 33
3.1.1 Alat 33
3.1.2 Bahan 33
3.2 Prosedur Percobaan 33
3.2.1 Sintesis HKUST-1 33
3.2.2 Sintesis HKUST-1 Dengan Pelarut Asam Asetat 34
3.2.3 Komposit Kitosan/HKUST-1 35
3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis 35
3.3.1 *X-Ray Diffraction* (XRD) 35
3.3.2 Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) 35
3.3.3 *Scanning Electron Microspcope – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) 36
3.3.4 *Thermal Gravimetric Analysis* 36
3.3.5 Isotermal Adsorpsi-Desorpsi N_2 36
3.4 Uji Adsorpsi 36
3.4.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi 36
3.4.2 Pengaruh Variasi Waktu Kontak 37
3.4.3 Pengaruh Variasi Konsentrasi 37
3.4.4 Penentuan Kinetika Adsorpsi 38
3.4.5 Penentuan Isotermal Adsorpsi 39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN 41
4.1 Sintesis Material 41
4.2.Karakterisasi Hasil Material 45
4.2.1 Hasil Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) 45
4.2.2 Hasil Karakterisasi FTIR 47

4.2.3 Hasil Karakterisasi SEM-EDX ..49
4.2.4 Hasil Karakterisasi TGA ..55
4.2.5 Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen ..57
4.3 Hasil Uji Adsorpsi Zat Warna ..61
4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi ..62
4.3.2 Penentuan Waktu Setimbang ..63
4.3.3 Kinetika Adsorpsi ..65
4.3.4 Penentuan Variasi Konsentrasi Mula-Mula *Methylene Blue* Dalam Air ..66
4.3.5 Isotermal Adsorpsi ..68
BAB V KESIMPULAN ..71
5.1 Kesimpulan ..71
5.2 Saran ..71
DAFTAR PUSTAKA ..73
LAMPIRAN ..81
BIODATA PENULIS ..117

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Beberapa Struktur MOF beserta logam dan ligan pembentuknya 6
Gambar 2.2 Ilustrasi ikatan antara logam dan ligan HKUST-1... 7
Gambar 2.3 Mekanisme pembentukan HKUST-1 8
Gambar 2.4 Struktur kimia kitosan 9
Gambar 2.5 Mekanisme pembentukan nanopartikel Fe_3O_4 dalam kitosan hidrogel secara in-situ 13
Gambar 2.6 Struktur *methylene blue* 14
Gambar 2.7 Difraktogram HKUST-1 20
Gambar 2.8 Difraktogram kitosan 20
Gambar 2.9 Spekra FTIR HKUST-1 22
Gambar 2.10 Spekra FTIR kitosan 23
Gambar 2.11 Skema kerja SEM 24
Gambar 2.12 Morfologi material a) HKUST-1 dan b) kitosan . 25
Gambar 2.13 Termogram HKUST-1 26
Gambar 2.14 Termogram kitosan 27
Gambar 2.15 Tipe kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 29
Gambar 2.16 Isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 HKUST-1 29
Gambar 4.1 Hasil larutan setelah solvotermal (a) HKUST-1(b) HKUST-1(AA) (c) CS(2)/HKUST-1 (d) CS(5)/HKUST-1 dan (e)CS(10)/HKUST-1……. 43
Gambar 4.2 Padatan kristal HKUST-1, HKUST-1(AA), CS(2)/HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1 setelah pengeringan..... 44
Gambar 4.3 Difraktogram XRD material (a) HKUST-1, (b) HKUST-1 (AA), (c)CS(2)/HKUST-1, (d)CS(5)/ HKUST-1, (e)CS(10)/HKUST-1 dan (f) Kitosan . 46
Gambar 4.4 Spektra FTIR material (a)HKUST-1, (b) CS(5)/HKUST-1 dan (c)Kitosan 48
Gambar 4.5 Mikrograf SEM HKUST-1 50
Gambar 4.6 Mikrograf SEM CS(5)/HKUST-1 51
Gambar 4.7 Mikrograf SEM CS(10)/HKUST-1 52
Gambar 4.8 EDX kristal HKUST-1 53
Gambar 4.9 EDX komposit CS(5)/HKUST-1 53

Gambar 4 10 Peta sebaran atom hasil EDX CS(5)/HKUST-1 54
Gambar 4.11 Termogram hasil material sintesis (a) HKUST-1 dan (b) CS(5)/HKUST-1 56
Gambar 4.12 Kurva Isotermal Adsorpsi-Desorpsi N_2 material hasil sintesis 59
Gambar 4.13 Distribusi pori dengan pemodelan BJH 61
Gambar 4.14 Kurva kalibrasi MB 62
Gambar 4.15 Plot variasi waktu kontak pada adsorpsi zat warna MB..... 64
Gambar 4.16 Plot kinetika orde satu semu 65
Gambar 4.17 Plot kinetika orde dua semu..... 66
Gambar 4.18 Plot variasi konsentrasi adsorpsi MB 67
Gambar 4.19 Plot isotermal adsorpsi Langmuir 68
Gambar 4.20 Plot isotermal adsorpsi Freundlich 69

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Jenis-jenis gugus kromofor beserta struktur kimia..... 14
Tabel 4.1 Notasi material hasil sintesis 42
Tabel 4.2 Massa masing-masing material hasil sintesis 44
Tabel 4.3 Puncak karakteristik dan intensitas material 47
Tabel 4.4 Pita serapan material hasil sintesis dan gugus fungsi .. 49
Tabel 4.5 Hasil analisa EDX material hasil sintesis 55
Tabel 4.6 Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa material hasil sintesis..... 57
Tabel 4.7 Luas permukaan, volume pori dan diameter pori pada material hasil sintesis 60
Tabel 4.8 Data kinetika adsorpsi 70
Tabel 4.9 Data isotermal adsorpsi 70

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Skema Kerja 81
LAMPIRAN B. Perhitungan Massa Reaktan 89
LAMPIRAN C. Hasil XRD 91
LAMPIRAN D. Hasil FTIR 94
LAMPIRAN E. Hasil Adsorpsi-Desorpsi N_2 97
LAMPIRAN F. Perhitungan Adsorpsi 103
LAMPIRAN G. Perhitungan Kinetika Adsorpsi 109
LAMPIRAN H. Perhitungan Isotermal Adsorpsi 113

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan sektor industri memberikan dampak yang signifikan terhadap penggunaan zat warna. Berbagai industri seperti industri tekstil, plastik, kertas dan farmasi menggunakan zat warna dalam jumlah besar dan beraneka ragam jenisnya (Chen dkk., 2013). Salah satu jenis zat warna sintetis yang banyak digunakan di industri tekstil yaitu *methylene blue* (MB) karena harganya yang terjangkau. Dalam penggunannya, zat warna MB yang terikat hanya sekitar 5% sedangkan sisanya terbuang sebagai limbah, sehingga kontribusi masuk ke perairan sangat besar. Kontaminan MB tidak hanya memperburuk kualitas air, tetapi juga mengandung efek karsinogenik terhadap manusia (Li dkk., 2013). Oleh sebab itu, pemerintah menetapkan batas konsentrasi maksimum MB yang diperbolehkan melalui keputusan Menteri Lingkungan Hidup (Kep51/MENLH/10/1995) tentang baku mutu limbah cair hanya sekitar 5-10 mg/L.

Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengatasi permasalahan limbah zat warna seperti degradasi fotokatalitik, filtrasi dengan membran dan koagulasi (Du dkk., 2014). Namun, metode-metode tersebut kurang efisien bahkan seringkali menimbulkan persoalan baru bagi lingkungan (Shashikala dkk., 2013). Salah satu metode alternatif yang paling menjanjikan adalah adsorpsi, karena biaya relatif murah, tidak membutuhkan temperatur yang tinggi dan ramah lingkungan (Zeng dkk., 2014). Tantangan awal untuk mendapatkan hasil adsorpsi yang lebih efektif yaitu dengan memilih adsorben yang memiliki kapasitas dan selektivitas tinggi serta dapat diregenerasi (Tanasale dkk., 2012). Sejauh ini, penggunaan adsorben *Metal Organic Framework* (MOF) menunjukkan kemampuannya yang cepat dalam adsorpsi dan daya penyerapan yang tinggi, sehingga MOF MOF menjadi pilihan yang tepat dalam menghilangkan polutan (Loera-Serna dkk., 2012).

Metal Organic Framework (MOF) merupakan kristal berpori yang tersusun atas logam anorganik dan ligan organik yang terikat satu sama lain sehingga membentuk jaringan molekul satu, dua atau tiga dimensi (Batten dkk., 2013). MOF saat ini menarik untuk diteliti karena memiliki keunggulan seperti strukturnya kristalin, stabilitas termal yang baik, ukuran pori seragam dan luas permukaannya besar (Cavka dkk., 2008). Sifat-sifat tersebut sangat potensial untuk diaplikasikan dalam bidang adsorpsi, penyimpanan gas dan katalis heterogen (Li dkk., 2015). Penelitian mengenai potensi MOF untuk adsorpsi saat ini sedang berkembang, salah satu jenis MOF yang telah dimanfaatkan untuk aplikasi adsorpsi adalah *Hongkong University of Science and Technology* (HKUST-1) (Kuppler dkk., 2009).

HKUST-1 pertama kali disintesis Chui dkk. (1999) dan dilaporkan bahwa material tersebut tersusun atas ligan BTC (1,3,5-benzen trikarboksilat) yang berkoordinasi dengan ion tembaga (Cu). Besarnya luas permukaan yang dimiliki oleh HKUST-1 menjadikannya sebagai adsorben yang selektif. Penelitian baru-baru ini yang dilakukan oleh Lin dkk. (2014) telah berhasil mengadsorp *methylene blue* dengan kapasitas adsorpsi sebesar 15,28 µmol/g pada kondisi pH optimum 7. Nilai kapasitas tersebut masih tergolong rendah karena HKUST-1 mayoritas memiliki pori berukuran mikro (Chowdhury dkk., 2009), dimana hal tersebut menyebabkan proses adsorpsi cenderung terbatas karena hanya untuk molekul berukuran kecil. Untuk mengatasi masalah tersebut, perlu adanya modifikasi HKUST-1 (Chowdhury dkk., 2009).

Salah satu modifikasi MOF yang telah berhasil disintesis adalah nanopartikel HKUST-1 yang dilapiskan pada material komposit *Graphene Oxide* (GO)-*Chitosan* (CS) (Samuel dkk., 2019). Berdasarkan penelitian tersebut, material GO-CS@HKUST-1 menghasilkan luas permukaan BET sebesar 947 m^2/g dan diameter pori sebesar 62,10 Å atau setara dengan 6,21 nm. Dari hasil pengukuran adsorpsi-desorpsi N_2, diperoleh kurva isotermal tipe IV yang merupakan ciri dari material mesopori.

Modifikasi MOF lainnya yaitu dengan penambahan kitosan seperti yang dilakukan oleh Yao dkk. (2013). Komposit kitosan/ZIF-8 disintesis secara in-situ dan diuji kinerjanya untuk adsorpsi CO_2. Dari penelitiannya menunjukkan bahwa kitosan/ZIF-8 menghasilkan kinerja adsorpsi yang lebih baik daripada ZIF-8 standar, sehingga hasil tersebut mendukung asumsi bahwa penggunaan kitosan sebagai komposit MOF berpotensi untuk meningkatkan kinerja dari MOF.

Kitosan merupakan polisakarida yang dapat digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan polutan karena adanya gugus amina dan hidroksil (Chang dan Juang, 2004). Gugus amina ($-NH_2$) berfungsi sebagai sisi aktif yang dalam kondisi berair akan menangkap H^+ dari lingkungannya sehingga gugus amina tersebut terprotonasi menjadi NH_3^+. Muatan positif NH_3^+ ini digunakan untuk adsorpsi zat warna anionik. Sebaliknya, untuk adsorpsi zat warna kationik memanfaatkan keberadaan pasangan elektron bebas pada gugus OH dan NH_2 yang bertindak sebagai ligan dan berinteraksi dengan zat warna kationik melalui mekanisme pembentukan ikatan kovalen koordinasi (kompleks) (Tanasale dkk., 2012).

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini dilakukan sintesis HKUST-1 dengan penambahan kitosan secara in-situ. Modifikasi ini diharapkan dapat meningkatkan kinerjanya pada proses adsorpsi *methylene blue* dalam air.

1.2 Rumusan Masalah

Modifikasi kitosan pada material berpori telah banyak dikembangkan. Salah satunya adalah sintesis kitosan/ZIF-8 sebagai adsorben CO_2. Komposit disintesis menggunakan metode in-situ dengan variasi massa kitosan yang ditambahkan sebesar 0,15-1,2 g. Hasilnya menunjukkan bahwa komposit dengan penambahan kitosan 0,30 g memiliki kapasitas adsorpsi CO_2 paling tinggi. Penambahan kitosan dalam jumlah yang banyak dapat merusak struktur MOF, sehingga dari segi pengaplikasiannya menjadi kurang efisien. Oleh karena itu, pada

penelitian ini dilakukan modifikasi HKUST-1 dengan menggunakan kitosan dalam jumlah yang lebih sedikit, dengan harapan dapat menghasilkan komposit kitosan/HKUST-1 dengan kinerja adsorpsi yang baik. Untuk mengamati kinerja adsorpsi dilakukan adsorpsi pada zat warna MB dalam air.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan HKUST-1 yang disintesis dengan metode solvotermal serta komposit kitosan/HKUST-1 dengan metode in-situ, mengetahui pengaruh penambahan kitosan terhadap karakteristik dari komposit kitosan/HKUST-1 yang dihasilkan serta kapasitas, kinetika, dan isotermal adsorpsi dari pengujian adsorpsi zat warna MB.

1.4 Batasan Masalah

Pada penelitian ini dilakukan sintesis HKUST-1 dengan metode solvotermal. Variasi massa kitosan yang ditambahkan yaitu 2, 5, dan 10% terhadap massa yang dihasilkan dari material HKUST-1 dengan pelarut asam asetat (tanpa kitosan). Selanjutnya material komposit kitosan/HKUST-1 digunakan sebagai adsorben pada adsorpsi zat warna kationik MB. Studi adsorpsi meliputi waktu kontak untuk menentukan model kinetika (orde satu semu dan orde dua semu) dan konsentrasi untuk mengetahui model isotermal adsorpsi (Langmuir dan Freundlich).

1.5 Manfaat

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap perkembangan penelitian tentang modifikasi material berpori serta aplikasinya untuk adsorpsi zat warna.

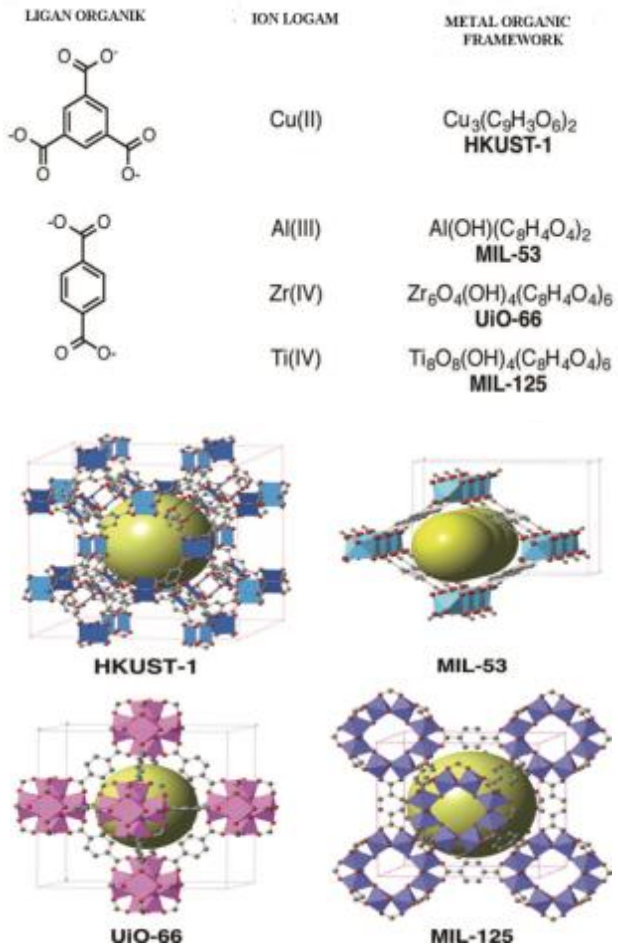
BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metal Organic Framework (MOF)

Metal Organic Framework (MOF) merupakan material kristalin berpori yang terbentuk dari ion logam yang berkoordinasi dengan ligan organik (Li dkk., 2015). Kluster logam pada MOF berperan sebagai titik penghubung sedangkan ligan organik berfungsi sebagai *bridge* (jembatan) yang menghubungkan kluster-kluster logam untuk membentuk kerangka 3 dimensi (Ma Mingyan, 2011).

MOF memiliki banyak sifat menarik diantaranya luas permukaan yang besar, kristalinitas tinggi, ukuran pori yang mudah diatur, struktur yang beragam dan proses sintesisnya yang sederhana. Luas permukaan material MOF berkisar antara 800 hingga 1100 m^2/g dengan volume pori sekitar 0,2-0,8 cm^3/g, namun ada pula yang memiliki volume pori mencapai 1,2 cm^3/g (Rowsell & Yaghi, 2004). Oleh sebab itu, MOF sering digunakan untuk berbagai aplikasi seperti adsorpsi, pemisah atau penyimpan gas dan katalis (Sun dkk., 2014).

Berdasarkan strukturnya, MOF dapat diklasifikasikan menjadi beberapa macam seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.1. Perbedaan struktur masing-masing MOF dipengaruhi oleh ikatan koordinasi antara jenis logam dan ligan yang bervariasi. Apabila diantara logam dan ligan diubah maka akan membentuk sub kelas MOF yang berbeda. Pada umumnya, sumber komponen logam berasal dari garam logam yang mudah larut seperti nitrat, asetat, sulfat dan lain sebagainya, sedangkan ligan organik berasal dari mono-, di-, tri-, atau tetra karboksilat (Czaja dkk., 2009). Logam serta ligan organik tersebut dilarutkan dalam pelarut organik polar yang berfungsi sebagai media kristalisasi dan agen pengarah kerangka. Pelarut ini akan mengisi pori dari MOF, kemudian dapat dihilangkan melalui pertukaran pelarut dan pemanasan untuk membentuk struktur kerangka yang stabil (Zhao dkk., 2008).



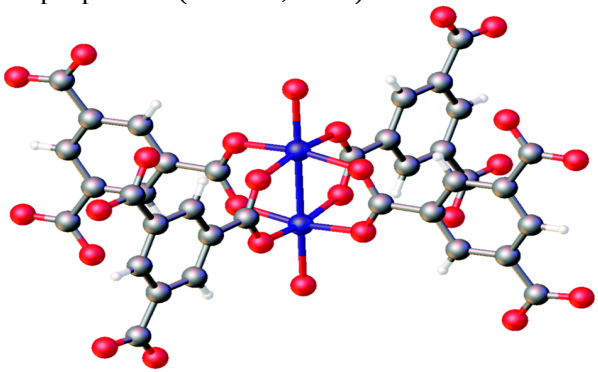
Gambar 2.1 Struktur MOF beserta logam dan ligan pembentuknya (Logan dkk., 2016)

2.2 MOF Tipe HKUST-1

HKUST-1 merupakan salah satu jenis MOF yang tersusun dari tembaga (II) nitrat [$Cu(NO_3)_2$] sebagai atom pusat dan asam trimesat (H_3BTC) sebagai ligan. Berdasarkan penelitian

Chui dkk. (1999) ion tembaga (Cu^{2+}) yang berasal dari atom pusat akan membentuk struktur dimer dan berkoordinasi dengan empat atom oksigen dari ligan BTC dan dengan molekul air (Gambar 2.2). Dari hasil penelitian tersebut diperoleh luas permukaan HKUST-1 sebesar 692,2 m^2/g dengan volume pori 0,333 cm^3/g. Penelitian selanjutnya didapatkan peningkatan luas permukaan BET yaitu mencapai 1615 m^2/g dengan volume pori 0,69 cm^3/g (Chen dkk., 2018).

Selain luas permukaan dan volume pori yang besar, HKUST-1 memiliki beberapa keunggulan lainnya seperti kestabilan struktur yang baik terhadap adsorpsi atau desorpsi air dan kemampuannya untuk mengikat molekul H_2O maupun molekul lainnya yang terkoordinasi dengan ion tembaga, sehingga material HKUST-1 berpotensi besar untuk diterapkan dalam proses adsorpsi polutan (Hu dkk., 2016).

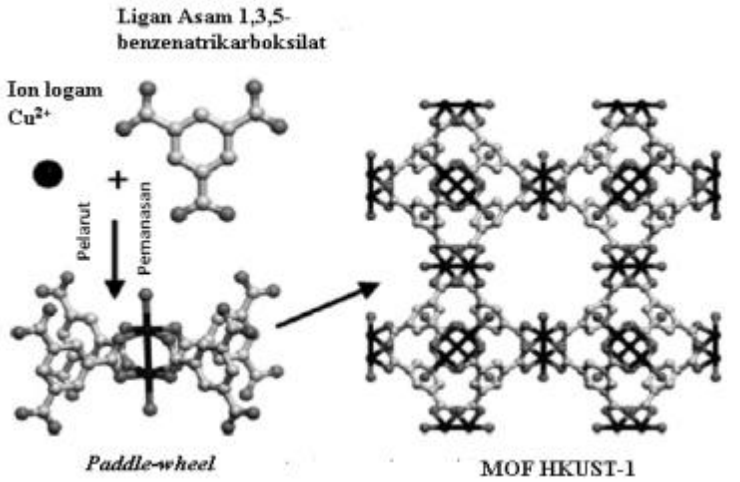


Gambar 2.2 Ilustrasi ikatan antara logam dan ligan HKUST-1, dengan warna biru mempresentasikan atom tembaga warna merah atom oksigen, warna abu-abu atom karbon, warna putih atom hidrogen (Klimakow dkk., 2010)

2.3 Metode Sintesis HKUST-1

Sintesis HKUST-1 dilakukan dengan menggunakan prekursor logam $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dan H_3BTC sebagai ligan organiknya. Mekanisme pembentukan HKUST-1 ditunjukkan

pada Gambar 2.3. Kerangka HKUST-1 tersusun atas unit Cu-tetrakarboksilat dimer yang dikenal dengan nama unit *paddle-wheel*. Proses pemanasan dilakukan dengan tujuan agar terjadi transformasi solvotermal, yang menyebabkan penyusunan padatan material pembentuknya.



Gambar 2.3 Mekanisme pembentukan HKUST-1 (Bordiga dkk., 2007)

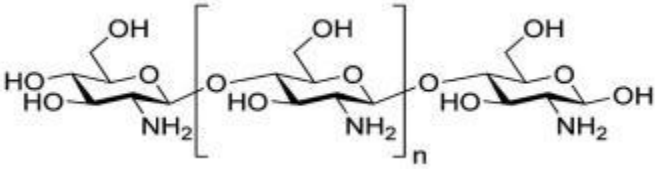
Secara umum metode pembentukan kristal HKUST-1 dapat disintesis dengan menggunakan metode solvotermal. Prinsip dari metode solvotermal yaitu proses sintesis yang menggunakan pelarut selain air. Wang dkk. (2013) menggunakan metode solvotermal untuk sintesis HKUST-1 dan dihasilkan luas permukaan sebesar 993,6 m^2/g. Hal ini disebabkan metode solvotermal merupakan metode sintesis dengan teknik *bottom up*, yaitu teknik sintesis material berukuran nano yang berawal dari atom-atom atau molekul-molekul untuk menjadi kluster yang berukuran lebih besar (Trunschke dkk., 2012).

Metode solvotermal hingga kini terus dikembangkan untuk mendapatkan material dengan kondisi yang optimal. Chowdhury dkk. (2009) telah melakukan sintesis HKUST-1

dengan variasi suhu 140 °C selama 48 jam dan suhu 100 °C waktu 10 jam. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa material HKUST-1 yang disintesis pada kondisi suhu 100 °C selama 10 jam memiliki morfologi lebih teratur dan luas permukaan yang dihasilkan lebih besar. Sebaliknya, material HKUST-1 yang disintesis pada suhu 140 °C selama 48 jam menghasilkan kristal menyerupai bola dan tidak beraturan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, maka proses pembentukan kristal menjadi semakin cepat dan persentase kristalinitas semakin menurun (Choi dkk., 2008). Dengan demikian, faktor suhu dan waktu reaksi pada proses solvotermal mempengaruhi karakteristik material (Clausen dkk., 2005). Selain itu, terdapat beberapa faktor lain seperti pH, perbandingan komposisi reaktan dan pelarut yang digunakan.

2.4 Kitosan

Kitosan merupakan polisakarida rantai lurus yang tersusun oleh monomer glukosamin dan N-asetilglukosamin yang diperoleh dari proses deasetilasi kitin. Keberadaan kitosan tersebar luas di alam dan merupakan senyawa organik yang melimpah kedua setelah selulosa (serat pada sayuran atau buah-buahan). Struktur molekul dari kitosan hampir menyerupai struktur molekul selulosa, hanya saja gugus hidroksil (OH) pada posisi C-2 dari selulosa diganti oleh amina (NH_2). Struktur kitosan tertera pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur kimia kitosan (Shashikala dkk., 2013)

Sifat-sifat kitosan dihubungkan dengan adanya gugus fungsi –NH_2 dan –OH yang terikat pada kitosan. Keberadaan gugus-gugus tersebut menyebabkan kitosan memiliki sisi aktif yang dapat mengikat zat warna pada limbah cair industri. Akan tetapi

meskipun memiliki kemampuan untuk adsorpsi, penggunaan kitosan sebagai adsorben masih sulit digunakan secara langsung karena memiliki daya apung yang tinggi (Sedyadi, 2013). Kitosan memiliki sifat tidak larut dalam air dan beberapa pelarut organik. Kitosan dapat larut dalam asam organik/mineral encer melalui protonasi gugus amina pada pH dibawah 6,5. Pelarut yang baik untuk kitosan adalah asam asetat atau asam cuka dengan konsentrasi sekitar 1-2% (Sugita dkk., 2009).

2.5 Komposit Modifikasi Kitosan

Komposit merupakan penggabungan material dari dua atau lebih komponen yang membentuk suatu material baru dengan sifat fisik tertentu yang lebih baik dari material penyusunnya. Material komposit telah digunakan secara luas dalam berbagai sektor, salah satunya adalah sebagai adsorben. Beberapa tahun ini, penelitian mengenai modifikasi material dengan komposit kitosan banyak menarik perhatian.

Monvisade dan Siriphannon, (2009) melakukan sintesis kitosan yang disisipi montromorillonite (Chi-MMT) dan diuji performanya untuk adsorpsi zat warna kationik basa yaitu *basic blue* 9 (BB9), *basic blue* 66 (BB66) dan *basic yellow* 1 (BY1). Material sodium montromorillonite (Na^+-MMT) dimodifikasi dengan kitosan untuk meningkatkan kinerja adsorpsinya. Dari penelitian tersebut dihasilkan kapasitas adsorpsi pewarna BB9, BB66, BY1 meningkat berturut-turut 48,9; 49,2; 45,9 mg/g dibandingkan dengan sebelum modifikasi kitosan (44,2; 47,9; 25,1 mg/g). Peningkatan ini terjadi karena adanya perbesaran pori-pori dan interaksi elektrostatik antara kitosan dengan zat warna.

Penelitian lainnya yaitu sintesis GO-CS@HKUST-1 yang dilakukan oleh Samuel dkk. (2020). Mula-mula padatan $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ dan kristal HKUST-1 dilarutkan dalam DMF. Kemudian komposit GO-CS ditambahkan dalam campuran larutan tersebut. Campuran dikenai gelombang ultrasonik dengan menggunakan frekuensi 40 kHZ dan daya 24 W selama 50 meni

Selanjutnya campuran tersebut diaduk dan dipanaskan dalam *autoclave* pada suhu 100 °C selama 18 jam. Pada komposit tersebut, nanopartikel HKUST-1 terdistribusi di permukaan GO-CS. Komposit diuji kinerjanya untuk adsorpsi *methylene blue* (MB) dan diperoleh kapasitas adsorpsi yang cukup tinggi yaitu 357,15 mg/g.

2.5.1 Modifikasi Kitosan Secara In-situ

Modifikasi kitosan juga telah dilakukan oleh Yao dkk. (2013) pada material ZIF-8 secara in-situ. Pada penelitian tersebut sintesis dilakukan dengan perbandingan Zn:MeIM sebesar 1:62 dan penambahan kitosan 0,15-1,2 gram. Mekanisme pertumbuhan kristal ZIF-8 dalam kitosan hidrogel yaitu kitosan mengalami protonasi ketika dilarutkan dalam asam asetat atau seng nitrat. Kemudian terjadi pertukaran ion sehingga membentuk kompleks logam-kitosan. Reaksi pembentukan kompleks logam-kitosan dapat dilihat pada persamaan 2.1 dan 2.2. Selanjutnya larutan Hmim ditambahkan dan terjadi pembentukan komposit kitosan/ZIF-8. Komposit yang dihasilkan diuji kinerjanya untuk menangkap gas CO_2 dengan hasil bahwa komposit kitosan/ZIF-8 memiliki kinerja adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan ZIF-8 standar.

$$\text{Kitosan} - NH_2 + H^+ \rightleftharpoons \text{Kitosan} - NH_3^+ \qquad (2.1)$$

$$Zn^{2+} + \text{Kitosan} - NH_3^+ \rightleftharpoons Zn(\text{Kitosan}) - NH_2)^{2+} + H^+ \qquad (2.2)$$

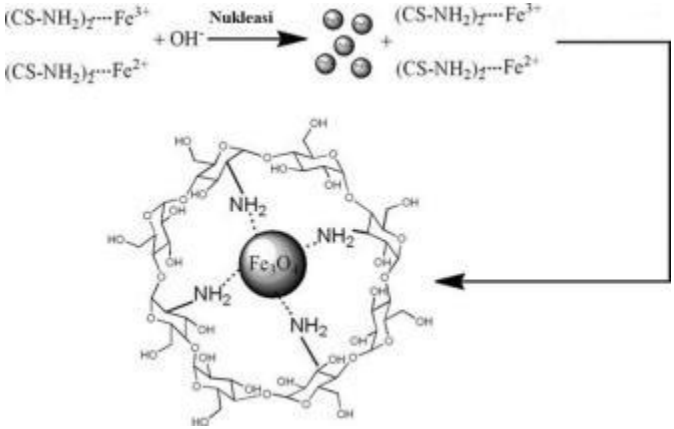
Reaksi 2.1 menunjukkan protonasi gugus amina dari kitosan. Reaksi pada 2.2 mempunyai mekanisme yang sama dengan reaksi 2.1, ketika ion Zn^{2+} ditambahkan, pasangan elektron bebas dari atom N menjadi cenderung berinteraksi dengan ion logam. Interaksi ion logam dengan atom N lebih kuat daripada ikatan antara ion H^+ dengan atom N (protonasi gugus amina). Hal ini dikarenakan kekuatan interaksi elektrostatik antara pasangan elektron bebas dari atom N dengan ion logam polivalen lebih kuat daripada interaksi antara pasangan elektron bebas dari atom N dengan proton monovalen (H^+).Akan tetapi, jika konsentrasi

logam cukup tinggi, daya desak ion logam terhadap kitosan sangat besar. Akibatnya, tidak hanya gugus amina yang berikatan, tetapi gugus hidroksil juga berpengaruh (Jin dan Bai, 2002).

Modifikasi kitosan juga telah dilakukan pada proses mineralisasi nanopartikel magnetit (Fe_3O_4) dalam kitosan hidrogel secara in-situ (Wang dkk., 2009). Dalam proses mineralisasi, komponen organik tidak hanya berperan dalam memperkuat sifat mekanik dari material yang dihasilkan, tetapi juga mengontrol proses mineralisasi seperti memberikan pengaruh pada morfologi kristal. Beberapa penelitian sebelumnya telah melakukan mineralisasi dengan menggunakan media bakteri magnetik. Akan tetapi hasilnya masih terlalu rendah untuk digunakan dalam skala industri. Oleh karenanya, digunakan molekul organik karena dapat berikatan dengan ion besi dan mampu mengontrol pertumbuhan kristal. Molekul organik yang digunakan dalam penelitian Wang dkk. (2009) ini adalah kitosan karena memiliki gugus fungsi OH dan NH_2.

Pembentukan nanopartikel magnetit dilakukan dengan dua tahap. Tahapan pertama adalah dengan membuat komposit magnetit/kitosan terlebih dahulu. Kitosan dilarutkan dalam asam asetat 2% (v/v) sehingga membentuk kitosan hidrogel, kemudian direndam ke dalam larutan $FeCl_3$ dan $FeCl_2$ sebagai sumber ion Fe. Perendaman ini bertujuan agar ion-ion tersebut dapat berdifusi masuk ke dalam kitosan hidrogel dan menghasilkan kitosan yang telah terinduksi ion Fe^{3+} dan Fe^{2+}. Dalam hal ini, kompleks CS-Fe telah terbentuk. Tahapan selanjutnya adalah degradasi komposit magnetit/kitosan oleh H_2O_2 dimana rasio molar amina:H_2O_2 yaitu 1:2.

Prinsip mineralisasi magnetit dalam kitosan hidrogel ditunjukkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Mekanisme pembentukan nanopartikel Fe_3O_4 dalam kitosan hidrogel secara in-situ (Wang dkk., 2009)

Ion Fe^{2+} dan ion Fe^{3+} berdifusi secara bersama-sama ke dalam kitosan hidrogel membentuk kompleks CS-Fe. Kemudian ketika ditambahkan basa, ion-ion tersebut akan berubah dengan cepat menjadi besi(II) dan besi(III) hidroksida. Besi(III) hidroksida akan terdekomposisi dan bereaksi dengan besi(II) hidroksida membentuk Fe_3O_4 di dalam kitosan hidrogel.

2.6 Zat Warna

Zat warna adalah gabungan dari senyawa organik yang memiliki gugus kromofor sebagai penyebab terbentuknya warna dan gugus ausokrom sebagai pengikat warna dengan serat. Gugus kromofor adalah gugus senyawa radikal yang terdiri dari ikatan ganda terkonjugasi yang mengandung elektron terdelokalisasi. Beberapa jenis gugus kromofor dirangkum pada Tabel 2.1.

Gugus ausokrom merupakan suatu gugus fungsi (biasanya jenuh) yang apabila terikat pada kromofor akan mengubah panjang gelombang dan intensitas dari serapan maksimum. Ausokrom terdiri dari golongan kation seperti $–NH_2$, –NHR, $–NR_2$ serta golongan anion seperti –OH, –COOH, $–SO_2OH$ (Rahmat dkk., 2016).

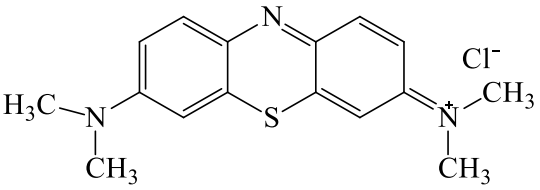
Tabel 2.1 Jenis-jenis gugus kromofor beserta struktur kimianya

Nama gugus	Struktur kimia
Nitroso	NO atau (–N–OH)
Nitro	NO_2 atau NN–OOH
Azo	–N=N–
Etilen	–C=C–
Karbonil	–C=O–
Karbon-Nitrogen	–C=NH; HC=N–
Karbon-Sulfur	–C=S; C–S–S–C–

2.7 *Methylene Blue*

Methylen Blue (MB) merupakan zat warna yang tersusun dari senyawa hidrokarbon aromatik yang bermuatan positif serta bersifat sukar terurai, resisten dan beracun. Senyawa ini memiliki rumus molekul $C_{16}H_{18}ClN_3$ sehingga mudah larut dalam air. Ketika berada dalam larutan, MB membentuk ion $C_{16}H_{18}N_3S^+$ dan ion klorida Cl^-. Terbentuknya ion $C_{16}H_{18}N_3S^+$ berpotensi untuk terikat pada gugus yang bermuatan negatif dari suatu adsorben (Tammi dkk., 2013).

Secara umum MB digunakan sebagai pewarna sutra, kain wol, kain katun, tekstil, kertas, peralatan kantor dan kosmetik. Pewarna ini memiliki berat molekul sebesar 319,86 g/mol dengan warna hijau gelap, tetapi jika dilarutkan dalam air atau alkohol akan berubah menjadi warna biru tua. Struktur MB tertera pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur *methylene blue* (Haque dkk., 2011)

2.8 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses penyerapan adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul atau suatu akibat dari medan gaya pada permukaan adsorben yang menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan (Oscik, 1982). Dalam sistem adsorpsi, istilah adsorbat berarti molekul yang terikat pada bagian antarmuka, sedangkan adsorben adalah permukaan yang menyerap molekul adsorbat.

Pada umumnya adsorpsi terjadi pada bahan-bahan yang memiliki pori, terutama pada dinding pori atau letak tertentu didalam adsorben. Ukuran pori menentukan dapat masuk atau tidaknya suatu molekul terhadap pori tersebut. Molekul-molekul adsorbat yang dapat diadsorpsi adalah molekul yang diameternya lebih kecil dari diameter pori adsorben. Untuk meningkatkan porositas dari adsorben dapat dilakukan dengan aktivasi secara fisika seperti mengalirkan uap air panas ke dalam pori-pori adsorben. Beberapa faktor yang juga dapat mempengaruhi adsorpsi suatu senyawa tertentu yaitu agitasi, karakteristik adsorben, kelarutan adsorbat (Hassler, 1974), ukuran pori adsorben, pH, temperatur dan waktu kontak (Low dkk., 1995).

Berdasarkan interaksi molekular antara permukaan adsorben dan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua jenis, yaitu:

1. Adsorpsi fisik (*Physisorption*)

Adsorpsi fisik terjadi karena adanya gaya Van Der Waals, yaitu gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben, pada adsorpsi fisik adsorbat tidak terikat kuat pada bagian permukaan adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari suatu bagian permukaan ke bagian permukaan lainnya, dan pada permukaan yang ditinggalkan oleh adsorbat yang satu dapat digantikan oleh adsorbat lainnya (multilayer). Adsorpsi ini berlangsung secara cepat dan dapat bereaksi balik (Pashley dan Karaman, 2004).

2. Adsorpsi kimia (*Chemisorption*)

Adsorpsi kimia terjadi karena terbentuknya ikatan kovalen dan ion antara molekul adsorbat dengan adsorben. Ikatan yang terbentuk sangat kuat sehingga membentuk lapisan monolayer.

2.8.1 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi menggambarkan laju penyerapan zat terlarut yang ditentukan dari waktu serapan adsorbat pada lapisan antarmuka dalam proses difusi. Model kinetika adsorpsi dapat dianalisis menggunakan persamaan kinetika adsorpsi orde satu semu yang diturunkan dari persamaan Lagergren (1898) dan orde dua semu yang dilaporkan oleh Ho dan McKay, (2000).

a. Model Kinetika Orde Satu Semu

Persamaan orde satu semu digunakan karena dalam sistem kinetika adsorpsi terdapat dua reaktan yang menentukan, namun salah satu reaktan memiliki konsentrasi yang lebih besar dibandingkan dengan reaktan lain, sehingga dianggap konstan dan seolah-olah hanya dipengaruhi satu reaktan saja (Lagergren, 1898). Persamaan tersebut dirumuskan dalam persamaan 2.3 sebagai berikut:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \qquad (2.3)$$

k_1 adalah konstanta laju orde satu semu (min^{-1}), Q_t adalah kapasitas adsorpsi pada waktu t (mg/g), dan Q_e adalah kapasitas adsorpsi saat kesetimbangan (mg/g). Nilai Q_e dan k_1 diperoleh dari nilai slope dan intersep, melalui grafik antara $\ln(Q_e - Q_t)$ terhadap waktu (t). Nilai koefisien korelasi (R^2) yang diperoleh dari hasil plot grafik digunakan untuk menggambarkan kesesuaian kinetika adsorpsi. Jika nilai R^2 mendekati satu menunjukkan bahwa adsorpsi pada sistem tersebut mengikuti kinetika adsorpsi orde satu semu (Lin dkk., 2014).

b. Model Kinetika Orde Dua Semu

Persamaan kinetika orde dua semu menunjukkan bagaimana laju adsorpsi dari sebuah adsorbat bergantung pada kapasitas penyerapan dari adsorben bukan pada konsentrasi adsorbat (Ho dkk.,2000). Persamaan kinetika adsorpsi orde dua semu dituliskan dalam persamaan 2.4 sebagai berikut:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e 2} + \frac{t}{Q_e} \qquad (2.4)$$

k_2 adalah konstanta laju orde dua semu (g/mg menit). Nilai Qe dan k_2 diperoleh dari nilai slope dan intersep, melalui plot grafik t/Qt terhadap waktu (t). Apabila nilai koefisien korelasi (R^2) mendekati satu menunjukkan bahwa adsorpsi pada sistem tersebut mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu (Lin dkk., 2014).

2.8.2 Isotermal Adsorpsi

Isotermal adsorpsi menggambarkan hubungan antara zat yang teradsopsi oleh adsorben dengan tekanan atau konsentrasi pada kesetimbangan dan temperatur tetap. Adsorben yang baik memiliki kapasitas adsorpsi dan persentase penyerapan yang tinggi. Tipe isotermal adsorpsi yang digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi fase cair maupun padat pada umumnya mengikuti tipe Isoterm Freundlich dan Langmuir (Atkins, 1999).

a. Isotermal Adsorpsi Freundlich

Isotermal Freundlich yaitu proses adsorpsi yang diasumsikan bahwa adsorben memiliki permukaan heterogen, sehingga memungkinkan setiap molekul adsorben mempunyai potensi penyerapan yang berbeda-beda. Proses adsorpsi berlangsung pada lebih dari satu lapisan permukaan (multilayer), dimana ketika permukaan adsorben sudah tertutupi adsorbat maka adsorbat masih dapat menempel di atas lapisan pertama. Model persamaan isotermal Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\text{In } Q_e = \text{In } k_f + \frac{1}{n} \text{In } C_e \qquad (2.5)$$

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).

b. Isotermal Adsorpsi Langmuir

Isotermal adsorpsi Langmuir yaitu proses adsorpsi yang diasumsikan hanya terjadi pada lapisan monolayer, dimana adsorpsi berlangsung pada permukaan spesifik adsorben yang bersifat homogen (Ho dkk., 2000). Pada isotermal adsorpsi Langmuir hanya terbentuk satu lapisan tunggal adsorpsi maksimum, yang berarti bahwa setiap permukaan adsorben hanya dapat menampung satu molekul adsorbat. Aplikasi dari isotermal adsorpsi Langmuir adalah untuk menentukan kapasitas adsorpsi maksimum (Q_m). Model persamaan isotermal Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \text{ x } k_L \text{ x } C_e} \qquad (2.6)$$

Keterangan :
Q_e : Jumlah adsorbat yang teradsorpi (mg/L)
C_e : Konsentrasi adsorbat saat kesetimbangan (mg/L)
Q_m : Kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)
k_L : Konstanta adsorpsi Langmuir (L/mg).

Nilai k_L dan Q_m diperoleh dari perhitungan slope dan intersep, melalui plot grafik antara C_e/Q_e terhadap C_e. Plot $1/C_e$ sebagai sumbu x dan $1/Q_e$ sebagai sumbu y. Nilai koefisien korelasi (R^2) yang diperoleh dari hasil plot grafik digunakan untuk menggambarkan kesesuaian isotermal adsorpsi. Jika nilai R^2 mendekati satu menunjukkan bahwa adsorpsi pada sistem tersebut mengikuti isotermal adsorpsi Langmuir.(Lin dkk., 2014).

2.9 Karakterisasi Material

2.9.1 *X-Ray Diffraction (XRD)*

X-Ray Diffraction atau yang biasa disebut dengan XRD merupakan metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui struktur dan kristalinitas dari suatu padatan. Struktur unsur atau senyawa dapat dianalisis menggunakan XRD karena memiliki pola difraksi tertentu. Pola difraksi tersebut dihasilkan dari ukuran dan bentuk tiap sel, serta nomor atom dan posisi atom dalam sel (Smallman dan Bishop, 2000).

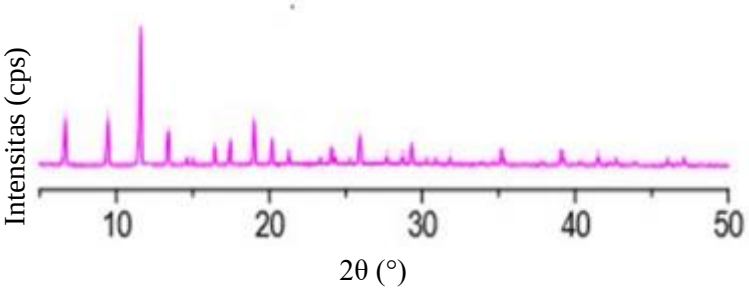
Prinsip dasar dari XRD adalah difraksi gelombang sinar X yang mengalami penghamburan (*scattering*) setelah bertumbukan dengan atom kristal. Ketika sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Sinar X adalah gelombang elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang antara 10-0.01 nm.

Hubungan antara panjang gelombang sinar X, sudut difraksi dan jarak atom-atom kristal mengikuti Hukum Bragg yang didefinisikan sebagai persamaan berikut :

$$n\lambda = 2\,d\sin\theta \qquad (2.7)$$

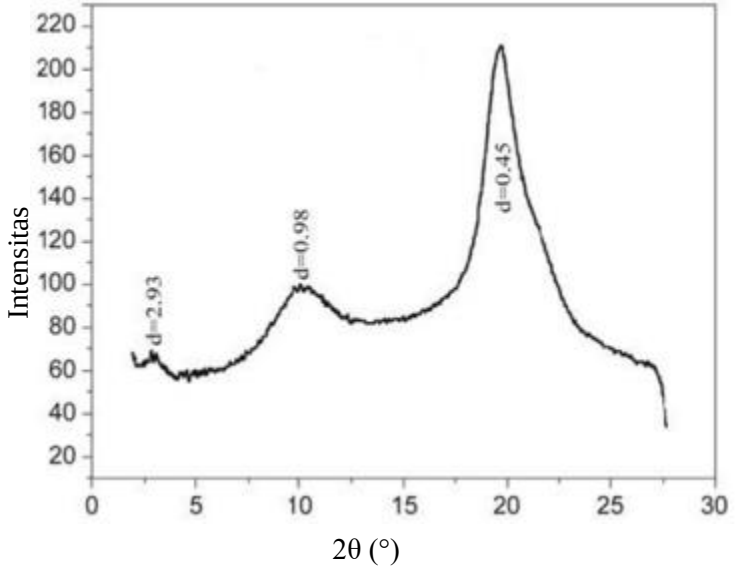
Keterangan :
n = tingkat difraksi (0, 1, 2, 3,…..)
λ = panjang gelombang sinar-X (nm)
d = jarak antara dua bidang kisi (cm)
θ = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Difraktogram HKUST-1 yang dihasilkan dari penelitian Liu dkk. (2012) ditunjukkan pada Gambar 2.7. Beberapa puncak karakteristik muncul pada daerah 6,7° dan 9,6° dengan intensitas sedang, puncak utama pada daerah 11,5° dengan intensitas paling tinggi serta puncak pada daerah 13,4° dengan intensitas lemah.



Gambar 2.7 Difraktogram HKUST-1 (Liu dkk., 2012)

Pola difraktogram material kitosan cenderung memiliki intensitas yang lemah karena kitosan bersifat amorf. Puncak khas kitosan muncul pada daerah 10° dan 20° seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.8 (Kumirska dkk., 2010).



Gambar 2.8 Difraktogram kitosan (Kumirska dkk., 2010)

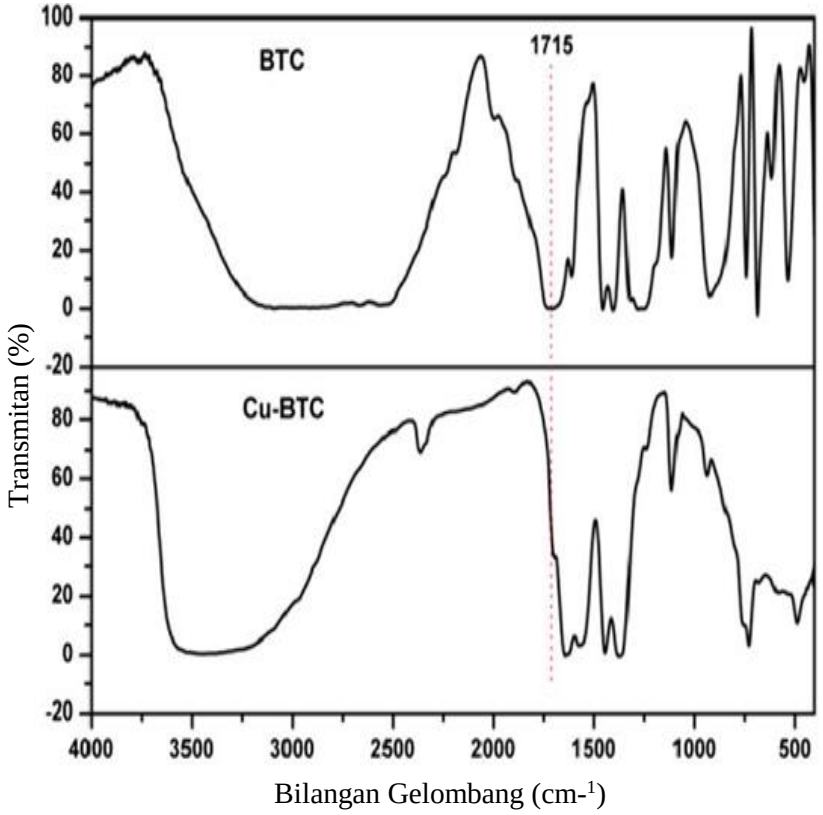
2.9.2 Spektroskopi *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) merupakan metode yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari suatu senyawa dan memberikan informasi dalam memprediksi struktur dari senyawa yang diuji tersebut. Penentuan gugus fungsi menggunakan FTIR dapat dilakukan karena molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi inframerah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut, sehingga tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berbeda pula. Hal ini mengakibatkan setiap molekul memiliki perbedaan karakteristik.

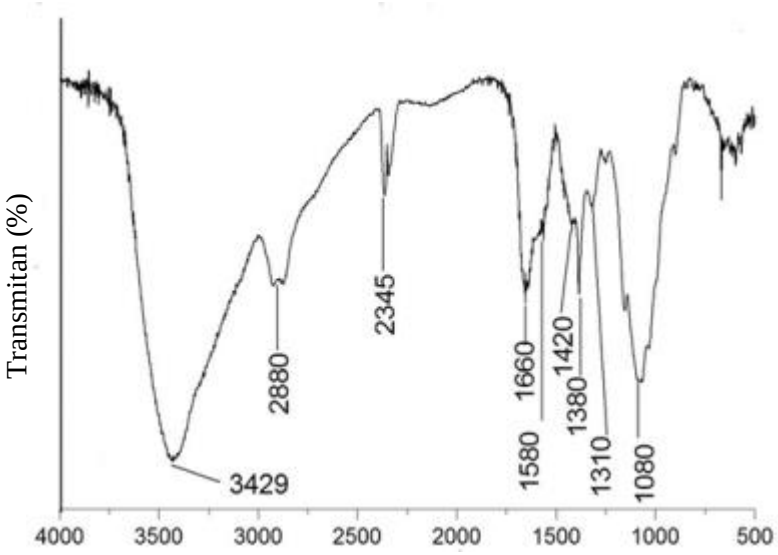
Spektra FTIR dari HKUST-1 ditampilkan pada Gambar 2.9. Setiap perbedaan gugus fungsi dari HKUST-1 menyebabkan munculnya bilangan gelombang tertentu. Pita serapan pada bilangan gelombang 1715 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur C=O karbonil dari ligan BTC, dimana setelah terjadi kompleksasi dengan Cu^{2+} bilangan gelombang tersebut mengalami pergeseran menjadi 1655 cm^{-1}. Hal ini menandakan bahwa gugus C=O telah terdeprotonasi dari ligan H_3BTC. Selanjutnya terdapat pita serapan lebar pada bilangan gelombang 2500-3000 cm^{-1} di spektra BTC yang menandakan adanya gugus O-H karboksilat, dan pada spektra HKUST-1 mengalami pergeseran menjadi 3100-3600 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya H_2O dalam HKUST-1. Tidak adanya pita vibrasi pada daerah 410, 500, 610 dan 615 cm^{-1} menandakan bahwa hasil sintesis telah bebas dari pengotor seperti CuO dan Cu_2O (Kumar dkk., 2013).

Spektra FTIR pada material kitosan juga diamati pada Gambar 2.10. Berdasarkan pengamatan pada gambar tersebut, terdapat pita serapan pada bilangan gelombang 3429 cm^{-1} yang

menandakan adanya gugus NH_2 dan OH. Kemudian pada daerah sekitar 2800-3000 cm^{-1} menandakan adanya vibrasi C-H serta pada daerah 1580 cm^{-1} menandakan adanya vibrasi NH_2. Pita serapan juga terdeteksi pada bilangan gelombang 1310 cm^{-1} dan 1080 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C-O-C dan gugus C-O (Budnyak dkk., 2015).



Gambar 2.9 Spekra FTIR HKUST-1 (Kumar dkk., 2013)

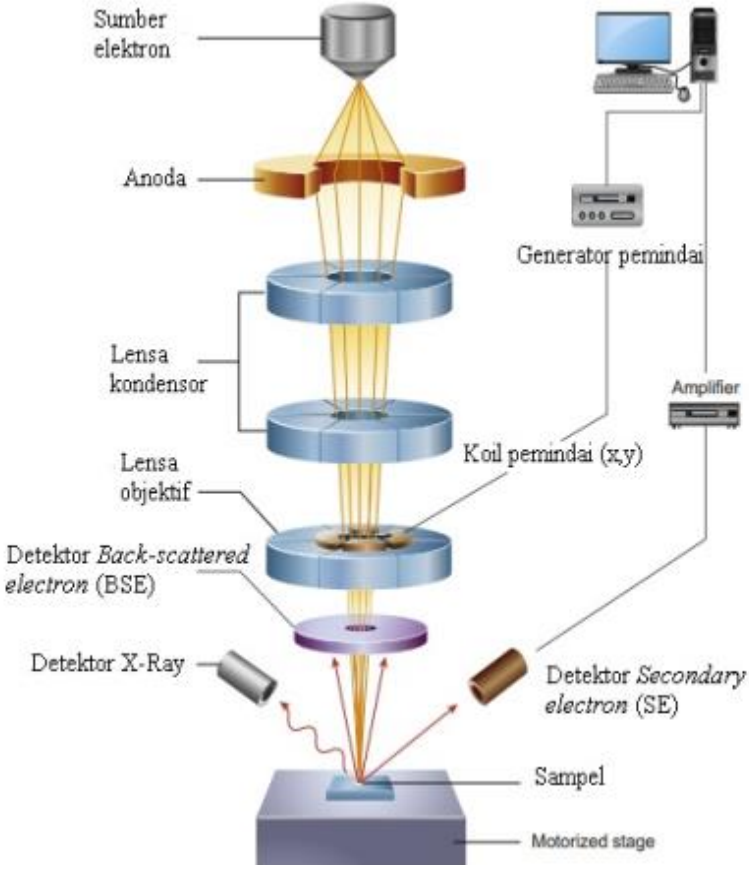


Gambar 2.10 Spekra FTIR kitosan (Budnyak dkk., 2015)

2.9.3 *Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Scanning Electron Microscope merupakan metode analisis yang digunakan untuk mengamati morfologi, topologi, bentuk dan tekstur pada permukaan dari suatu material. Hasilnya dapat dilihat secara langsung berupa *Scanning Electron Micrograph* yang menyajikan gambar atau foto bentuk tiga dimensi. Skema kerja SEM ditunjukkan pada Gambar 2.11, diawali dengan adanya hamburan elektron sekunder karena berinteraksi dengan permukaan padatan. Elektron yang dipancarkan (*electron beam*) melewati lensa elektromagnet, kemudian diarahkan oleh lensa kondensor dan difokuskan pada suatu titik sampel oleh lensa objektif. Elektron tersebut kemudian menuju koil pemindai, untuk difokuskan pada sampel. Hamburan elektron akan ditangkap oleh

detektor *Back Scattered Electron* (BSE) atau *Secondary Electron* (SE) yang kemudian diteruskan untuk dibaca oleh monitor *Cathode Ray Tube* (CTR) dalam bentuk gradasi hitam putih (Smallman dan Bishop, 2000).

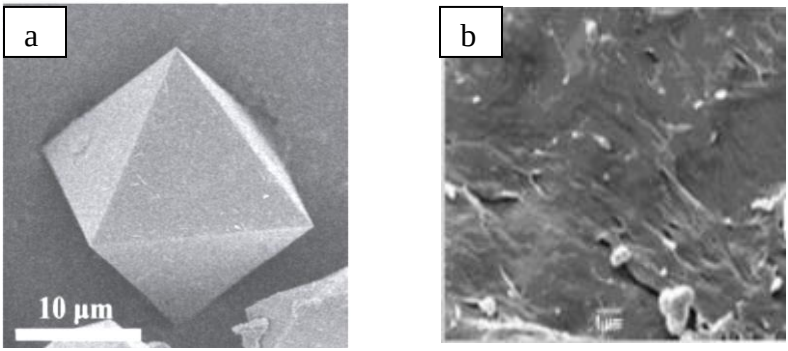


Gambar 2.11 Skema kerja SEM (Inkson, 2016)

SEM juga dilengkapi dengan detektor *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) yang berfungsi untuk mengetahui komposisi unsur

dari sampel yang diuji. Pada analisa EDX, partikel berenergi tinggi (proton, elektron atau sinar-X) ditembakkan pada sampel, sehingga elektron dalam kulit atom akan terlepas. Elektron dari kulit luar yang memiliki energi lebih tinggi akan mengisi kekosongan tersebut. Perpindahan elektron dari energi tinggi ke energi rendah menyebabkan terjadinya pelepasan energi dalam bentuk sinar-X, yang kemudian ditangkap oleh detektor (Goldstein, 2003). Sinar-X yang diemisikan tiap unsur berbeda, sehingga SEM-EDX mampu menganalisis unsur dari suatu sampel (Al, 2009).

Morfologi HKUST-1 dan kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.12. Berdasarkan gambar tersebut, HKUST-1 memiliki bentuk oktahedral dengan ukuran kristal sekitar 15-20 μm (Lin dkk., 2015) dan komposisi penyusun yang terdiri dari 25,57% unsur karbon (C), 34,53% unsur oksigen (O) dan 39,39% unsur tembaga (Cu) (Kumar dkk., 2013). Sementara untuk kitosan sendiri, memiliki morfologi yang tidak berbentuk kristal, tidak rata dan terlihat seperti gumpalan yang kasar.

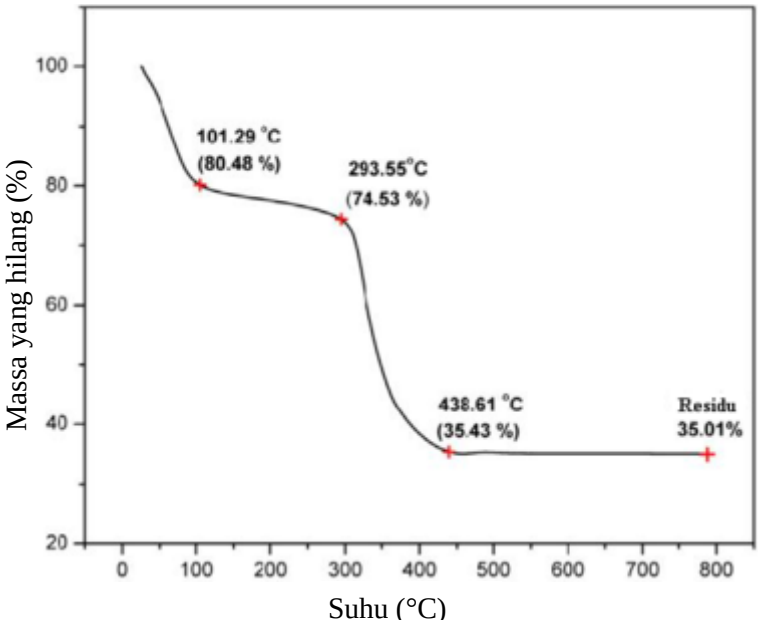


Gambar 2.12 Morfologi material a) HKUST-1 (Lin dkk., 2015) dan b) kitosan (Kumar dan Koh, 2012)

2.9.4 *Thermogravimetric Gravimetric Analysis (TGA)*

Thermogravimetri merupakan suatu teknik untuk menganalisis stabilitas termal dari material yang berdasarkan perubahan massa sebagai fungsi terhadap suhu. Perubahan massa pada TGA terjadi karena adanya proses dekomposisi yaitu pemutusan ikatan kimia, evaporasi yaitu kehilangan atsiri pada peningkatan suhu, reduksi yaitu interaksi bahan dengan pereduksi dan desorpsi (Brown, 2004). Prinsip kerja dari TGA yaitu dengan melakukan pemanasan sampel secara bertahap dengan suhu analisis berkisar antara 25-900 °C.

Termogram HKUST-1 yang disintesis oleh Kumar dkk., (2013) ditunjukkan pada Gambar 2.13 sebagai berikut:

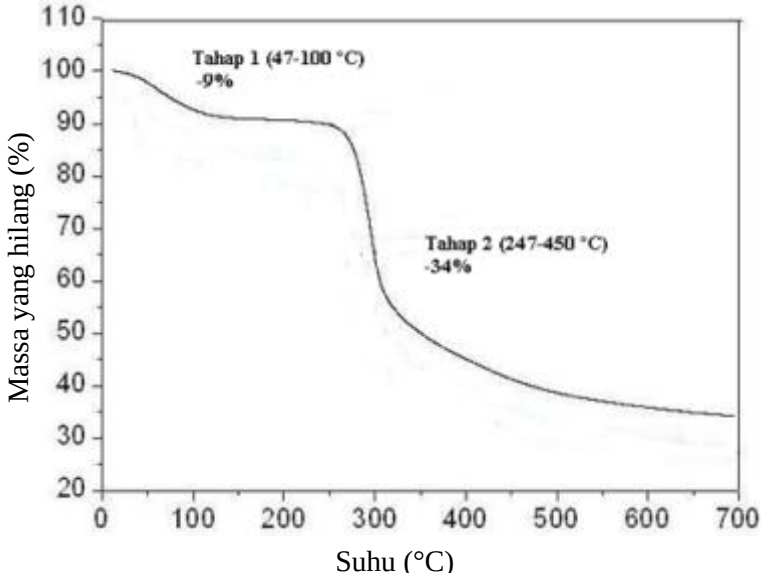


Gambar 2.13 Termogram HKUST-1 (Kumar dkk., 2013)

Berdasarkan gambar tersebut, terjadi penurunan massa sebanyak tiga kali saat dipanaskan hingga suhu 800 °C.Penurunan

massa awal sebesar 19,5% terjadi karena desorpsi penyerapan air secara fisik atau molekul tertentu. Penurunan massa kedua sebesar 6% menandakan lepasnya dua molekul air pada HKUST-1. Kemudian penurunan massa ketiga yang terjadi secara signifikan yaitu sebesar 39% menandakan rusaknya struktur kerangka HKUST-1 karena degradasi ligan organik. Stabilitas termal HKUST-1 terjadi pada rentang suhu 240-380 °C saat rusaknya struktur kerangka HKUST-1.

Termogram material kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.14. Berdasarkan gambar tersebut, pada rentang suhu 47-100 °C, terjadi penurunan massa sebesar 9% yang mengindikasikan hilangnya molekul air. Selanjutnya pada rentang suhu 247-450 °C terjadi penurunan massa sebesar 34% yang menunjukkan bahwa molekul kitosan telah terdegradasi.

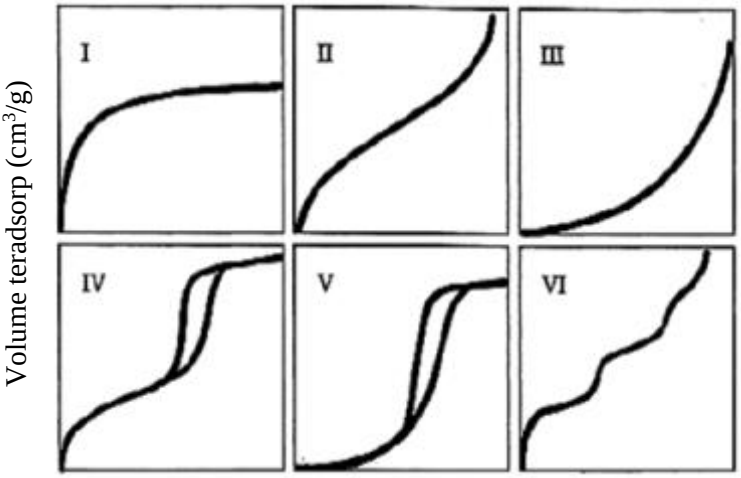


Gambar 2.14 Termogram kitosan (Kumar dan Koh, 2012)

2.9.5 Isotermal Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

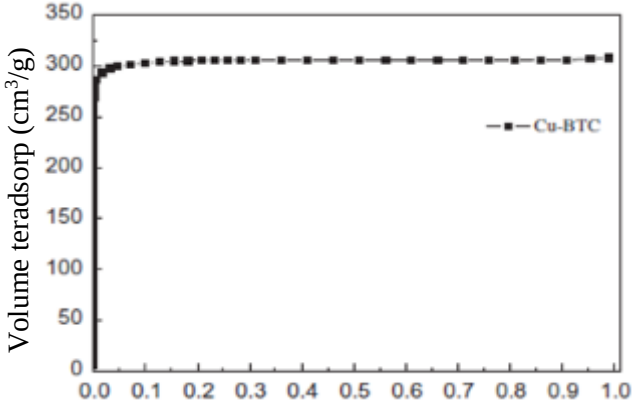
Adsorpsi-desoprsi nitrogen dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui luas permukaan spesifik dan distribusi ukuran pori pada material (Haber dkk., 1995). Luas permukaan diperoleh dari volume adsorpsi monolayer pada tekanan yang relatif rendah, sedangkan ukuran pori ditentukan oleh volume gas dalam pori-pori padatan. Metode perhitungan luas permukaan spesifik yang umum digunakan adalah Brunauer-Emmet Teller (BET). Persamaan BET hanya dapat digunakan untuk adsorpsi isotermal dengan nilai P/P_0 sebesar 0,05–0,3 (Adamson, 1997).

Data analisis isotermal adsorpsi-desorpsi diklasifikasikan menjadi enam tipe kurva, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.15. Keenam tipe tersebut berdasarkan klasifikasi IUPAC memiliki karakteristik tersendiri. Tipe I merupakan tipe isotermal Langmuir untuk padatan mikropori dan terjadi proses monolayer. Pada tipe II menunjukkan tipe untuk padatan yang tidak berpori, sedangkan tipe III menggambarkan adsorpsi untuk material uap, seperti air pada padatan hidrofobik. Pada tipe IV dan V merupakan kurva untuk material mesopori dan dicirikan dengan adanya *loop* histeresis yang menandakan bahwa jumlah gas yang tertinggal ketika desorpsi lebih banyak dibandingkan dengan saat adsorpsi, dimana hal tersebut disebabkan oleh adanya kondensasi kapiler pada permukaan mesopori. Histeresis menunjukkan bahwa jumlah gas yang diadsorpsi berbeda dengan jumlah gas yang didesorpsi. Pada tipe VI menunjukkan adsorpsi untuk material karbon dan proses adsorpsi terjadi lebih dari satu langkah (Adamson dkk., 1997).



Gambar 2.15 Tipe kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 (Adamson dkk., 1997)

Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 dari HKUST-1 ditunjukkan pada Gambar 2.16 sebagai berikut:



Gambar 2.16 Isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 HKUST-1 (Hu dkk., 2014)

Berdasarkan gambar kurva tersebut, dapat dilihat bahwa material HKUST-1 yang disintesis dengan pelarut DMF, etanol dan air mengikuti kurva tipe 1 sehingga material tersebut tergolong dalam mikropori. Berdasarkan metode BET luas spesifik didapatkan sebesar 1189 m^2/g dan volume pori sebesar 0,43 cm^3/g (Hu dkk., 2014).

2.9.6 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis merupakan pengukuran energi cahaya oleh suatu sistem kimia pada panjang gelombang tertentu (Day dan Underwood, 1996). Sinar UV memiliki panjang gelombang berkisar antara 200-400 nm, sedangkan panjang gelombang sinar tampak (visible) yaitu antara 400-750 nm. Spektrofotometer UV-Vis digunakan pada senyawa yang memiliki gugus kromofor, sehingga bisa langsung dilakukan pengukuran absorbansi (Triyati E, 1985).

Cara kerja spektrofotometer UV-Vis dimulai dari sumber cahaya memancarkan sinar polikromatik yang diubah menjadi sinar monokromatik oleh monokromator. Berkas-berkas cahaya dengan panjang tertentu kemudian akan dilewatkan pada sampel yang mengandung suatu zat dalam konsentrasi tertentu. Oleh sebab itu, terdapat cahaya yang diserap (diabsorbsi) dan ada pula yang dilewatkan. Cahaya yang dilewatkan ini kemudian diterima oleh detektor menjadi panjang gelombang dari warna komplementernya. Panjang gelombang yang dihasilkan bergantung pada bagaimana erat elektron terikat di dalam molekul.

Adapun yang melandasi pengukuran spektrofotometer ini adalah hukum Lambert-Beer yang dinyatakan dengan persamaan 2.8 dan 2.9. Hukum Lambert-Beer berbunyi *"Jumlah radiasi cahaya tampak (ultraviolet,inframerah dan sebagainya) yang diserap atau ditransmisikan oleh suatu larutan merupakan suatu fungsi eksponen dari konsentrasi zat dan tebal larutan".*

$$A = -\text{Log } T = -\text{Log } \frac{I_t}{I_0} \qquad (2.8)$$

$$A = a.b.c \text{ atau } A = \varepsilon.b.c \qquad (2.9)$$

dimana I_0 merupakan intensitas cahaya datang, I_t adalah intensitas cahaya yang melewati sampel, A adalah absorbansi (nm), a adalah tetapan absortivitas (mg/L), b adalah tebal kuvet, c adalah konsentrasi larutan yang diukur dan ε adalah tetapan absortivitas molar (L mol^{-1} cm^{-1}).

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah botol timbang, botol semprot, botol duran, gelas beker, gelas ukur, pipet ukur, pipet tetes, labu ukur, kaca arloji, *magnetic stirrer*, termometer, tabung sentrifugasi, penangas minyak dan corong. Peralatan instrumentasi yang digunakan untuk karakterisasi material hasil sintesis adalah *X-Ray Diffraction* (XRD-Philips PW1140/90), *Fourier Transform Infrared* (8400S Shidamazu), *Scanning Electron Microscopy* (SEM, SEM-EDX advanced microanalysis solution), *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA, Perkin Elmer Pyris 1 Analizer), Quantachrome NovaWin *Gas Sorption Instrument* dan untuk uji adsorpsi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis (Genesys 10S).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Tembaga (II) Nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Sigma Aldrich 99%), asam 1,3,5-benzena trikarboksilat (H_3BTC, Sigma Aldrich 98%), asam asetat glasial, aquades, metanol (MeOH, merck 99,8%), etanol (EtOH, merck 99,9%), kitosan komersil ($(C_6H_{11}NO_4)n$, N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich 99,5%), *Methylene blue* (MB) dan Aqua DM.

3.2. Prosedur Percobaan

3.2.1 Sintesis HKUST-1

Sintesis material HKUST-1 dilakukan berdasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan Chowdhury dkk. (2009). Mula-mula sebanyak 2,0772 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dilarutkan dalam 15 mL aqua DM. Pada wadah yang berbeda, 1,0 g H_3BTC dilarutkan dalam 30 mL campuran etanol:DMF dengan perbandingan 1:1(v:v). Masing-masing larutan diaduk selama 15 menit dalam

botol duran. Campuran diaduk kembali dengan magnetic *stirrer* selama 30 menit. Selanjutnya, larutan tersebut dipanaskan dalam oven untuk proses solvotermal selama 10 jam dengan suhu 100 °C. Setelah dipanaskan, campuran didinginkan pada suhu kamar dan didiamkan selama 24 jam. Endapan yang terbentuk kemudian dicuci dengan cara perendaman dengan 20 mL DMF selama 24 jam. Hasil yang diperoleh didekantasi dan direndam dengan 30 mL metanol dalam penangas minyak pada suhu 50-55°C selama 3 hari. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam. Padatan hasil pengeringan ditimbang dan dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan Adsorpsi-Desorpsi N_2.

3.2.2 Sintesis HKUST-1 Dengan Pelarut Asam Asetat

Prosedur pada sintesis HKUST-1 dengan pelarut asam asetat 2% {HKUST-1(AA)} hampir sama dengan sintesis HKUST-1, hanya saja terdapat perbedaan pelarut yang digunakan.

Pembuatan HKUST-1(AA) dimulai dengan membuat larutan asam asetat 2%, yaitu mengencerkan sebanyak 2 mL asam asetat glasial dalam labu ukur 100 mL. Mula-mula padatan $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dilarutkan dalam 15 mL asam asetat 2% yang telah dibuat. Pada wadah berbeda, serbuk H_3BTC dilarutkan dalam 30 mL campuran etanol:DMF. Kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Hasil dari campuran dipanaskan dalam oven selama 10 jam dengan suhu 100 °C. Kemudian, endapan yang diperoleh didinginkan selama 24 jam dan dilanjutkan proses pencucian dengan cara direndam dengan 20 mL DMF selama 24 jam. Selanjutnya, endapan direndam kembali dengan 30 mL metanol dalam penangas minyak pada suhu 50-55 °C selama 3 hari. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam. Padatan yang telah kering, ditimbang dan dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan Adsorpsi-Desorpsi N_2.

3.2.3 Komposit Kitosan/HKUST-1

Sintesis material komposit dilakukan dengan melarutkan kitosan dalam 15 mL larutan asam asetat 2%. Pelarutan dilakukan selama 30 menit dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*. Variasi massa kitosan yang digunakan sebesar 2, 5, 10% terhadap massa HKUST-1-Asam asetat. Setelah terbentuk gel kitosan, gel diaduk dengan ditambahkan padatan $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ untuk proses in-situ. Pada wadah berbeda, dilarutkan H_3BTC dalam 30 mL campuran etanol:DMF dengan perbandingan 1:1(v:v). Kemudian, kedua larutan dicampur dan dimasukkan ke dalam botol duran. Campuran tersebut diaduk dengan selama 30 menit. Setelah pengadukan, campuran dipanaskan pada suhu 100 °C selama 10 jam. Endapan yang diperoleh didinginkan selama 24 jam dan dilanjutkan proses pencucian dengan cara direndam dengan 20 mL DMF selama 24 jam. Selanjutnya, endapan direndam kembali dengan 30 mL metanol dalam penangas minyak pada suhu 50-55 °C selama 3 hari. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam. Padatan yang telah kering, ditimbang dan dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan Adsorpsi-Desorpsi N_2.

3.3. Karakterisasi Material Hasil Sintesis

3.3.1 *X-Ray Diffraction (XRD)*

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya menggunakan *X-Ray Diffraction*. Sumber sinar yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi Cu α (λ = 1,5406 Å), dengan voltase sebesar 40 kV dan arus sebesar 30 mA. Analisis dilakukan pada sudut pendek dengan rentang 2θ dari 5-50°. Hasil karakterisasi yang didapatkan berupa data difraktogram antara intensitas puncak difraksi sampel dengan sudut 2θ. Data yang diperoleh kemudian dicocokkan dengan difraktogram referensi.

3.3.2 *Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Analisa FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada material hasil sintesis. Sebelum dianalisis, sampel

dipreparasi dengan cara digerus dengan KBr pada mortar dengan perbandingan 1:10 hingga homogen. Selanjutnya sampel dibentuk pellet dengan penekan hidrolik dan ditempatkan pada *sample holder* untuk dikarakterisasi FTIR.

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 unsur. Sampel yang akan diuji dilakukan proses *coating* dengan emas (Au) 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 Thermal Gravimetric Analysis

Analisis TGA digunakan untuk mengetahui stabilitas termal dari material hasil sintesis. Sampel ditimbang sebanyak 10 mg kemudian dimasukan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju 10 °C/menit pada suhu 10–900 °C dalam aliran udara.

3.3.5 Isotermal Adsorpsi-Desorpsi N_2

Pengukuran luas permukaan dan distribusi pori dilakukan menggunakan alat *Gas Sorption Instrument*. Sebelum analisa, sampel dipreparasi dengan suhu *degassing* 130 °C dan diperoleh nilai BET untuk perhitungan luas.

3.4. Uji Adsorpsi

3.4.1 Pembuatan Kurva Kalibrasi

Pembuatan kurva kalibrasi digunakan untuk menentukan konsentrasi filtrat setelah proses adsorpsi. Kurva kalibrasi MB dibuat dengan konsentrasi larutan standar 1 hingga 5 mg/L, selanjutnya masing-masing konsentrasi diukur absorbansi larutan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400-750 nm. Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) pada larutan

MB ditentukan dari nilai absorbansi tertinggi. Selanjutnya diplot, dimana sumbu x adalah konsentrasi larutan MB dan sumbu y adalah nilai absorbansi pada λ_{maks}.

3.4.2 Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Pembuatan variasi waktu digunakan untuk mengetahui waktu kontak optimum dalam proses adsorpsi. Uji variasi waktu dilakukan pada semua material hasil sintesis yaitu HKUST-1, HKUST-1-Asam asetat, CS(2)/HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1. Massa adsorben yang digunakan sebesar 10 mg dalam 20 mL larutan MB dengan konsentrasi awal 50 mg/L. Pengujian waktu kontak dilakukan pada suhu ruang dan dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 250 rpm. Variasi waktu yang digunakan adalah 6; 9; 12; 15; 18; 21; 24 dan 27 menit. Setelah proses adsorpsi berlangsung, larutan disentrifugasi dengan kecepatan 1500 rpm selama 10 menit untuk memisahkan adsorben dengan adsorbat. Filtrat hasil adsorpsi selanjutnya diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{maks} 664 nm. Data yang didapatkan diplot antara Qt dengan waktu. Perhitungan Qt menggunakan persamaan 3.1 sebagai berikut:

$$Qt = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \qquad (3.1)$$

Keterangan:
Qt = kapasitas adsorpsi (mg/g)
Ct = konsentrasi akhir adsorpsi pada t tertentu (mg/L)
V = volume adsorbat (L)
W = massa adsorben (g)

3.4.3 Pengaruh Variasi Konsentrasi

Pembuatan variasi konsentrasi adsorbat digunakan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben selama proses adsorpsi. Variasi konsentrasi dilakukan dengan menggunakan larutan MB 25; 50; 75; 100; 125; 150; 175 dan 200

mg/L dengan massa adsorben yaitu 10 mg dalam 20 mL adsorbat. Waktu kontak yang digunakan saat proses adsorpsi adalah waktu optimum yang diperoleh dari uji variasi waktu kontak. Pengujian dilakukan pada suhu kamar dan dengan pengadukan 250 rpm. Setelah proses adsorpsi, larutan disentrifugasi dengan kecepatan 1500 rpm selama 10 menit untuk memisahkan adsorben dengan adsorbat. Filtrat hasil adsorpsi kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{maks} 664 nm. Data yang diperoleh diplot antara Qt dengan waktu. Perhitungan Qt menggunakan persamaan 3.1, sedangkan untuk mendapat %removal dapat dihitung dengan persamaan 3.2 sebagai berikut:

$$\% \text{ removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \qquad (3.2)$$

Keterangan:
C_0 = konsentrasi awal adsorbat (mg/L)
C_e = konsentrasi akhir adsorbat pada saat setimbang (mg/L)

3.4.4 Penentuan Kinetika Adsorpsi

Data hasil adsorpsi dari uji 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 mengacu pada persamaan 2.3. Dari persamaan tersebut kemudian di plot grafik antara ln (Q_e - Q_t) sebagai sumbu y dan t (menit) sebagai sumbu x sehingga dapat ditentukan nilai konstanta kecepatan adsorpsi orde satu semu (K_1) dan Q_e perhitungan (Qe_{cal}).

Untuk persamaan orde dua semu mengacu pada persamaan 2.4, dimana dari persamaan tersebut di plot grafik antara t (menit) sebagai sumbu x dan t/Qt sebagai sumbu y. Nilai Q_e didapatkan dari 1/slope persamaan linier dan K_2 didapatkan dari slope^2/intersep. Nilai koefisien korelasi (R^2) yang diperoleh kemudian digunakan untuk menentukan kesesuaian kinetika adsorpsi.

3.4.5 Penentuan Isotermal Adsorpsi

Data 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 2.6. Dari persamaan tersebut, di plot grafik antara $1/C_e$ sebagai sumbu x dan $1/Q_e$ sebagai sumbu y, sehingga nilai Qm (Kapasitas adsorpsi maksimum) didapatkan dari 1/intersep dan nilai K_L (Konstanta Langmuir) didapatkan dari intersep/slope.

Untuk persamaan isotermal Freundlich dapat ditunjukkan pada persamaan 2.5, dimana dari persamaan tersebut di plot grafik antara ln C_e sebagai sumbu x dan ln Q_e sebagai sumbu y, sehingga nilai K_F (Konstanta Freundlich) didapatkan dari 2,303 log intersep. Nilai koefisien korelasi (R^2) yang diperoleh kemudian digunakan untuk menentukan kesesuaian isotermal adsorpsi

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis material HKUST-1, HKUST-1(AA) dan kitosan/HKUST-1 dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam. HKUST-1 disintesis dengan prekursor tembaga (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) sebagai ion logam pusat, H_3BTC sebagai ligan, dalam pelarut DMF:Etanol:Air. Selanjutnya HKUST-1 disintesis dengan dan tanpa penambahan kitosan ((HKUST-1(AA)) dalam pelarut DMF:Etanol:Asam asetat 2% (1:1:1). Penambahan kitosan pada HKUST-1 dilakukan dengan variasi massa yang ditambahkan sebanyak 2; 5 dan 10%. Material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan instrument XRD, FTIR, SEM-EDX dan TGA, serta diuji kinerjanya sebagai adsorben zat warna *Methylene Blue* (MB) untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dari material tersebut.

4.1 Sintesis Material

Sintesis HKUST-1 dilakukan menggunakan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam sesuai dengan hasil optimasi yang telah dilakukan Chowdhury dkk. (2009). Metode solvotermal dipilih karena memiliki kemampuan untuk mendapatkan material yang lebih seragam dan membuat fase-fase metastabil (Yang dkk., 2013). Dalam penelitian ini, dilakukan penambahan kitosan untuk mendapatkan komposit dengan ukuran mesopori dan meningkatkan interaksi sisi aktif pada material.

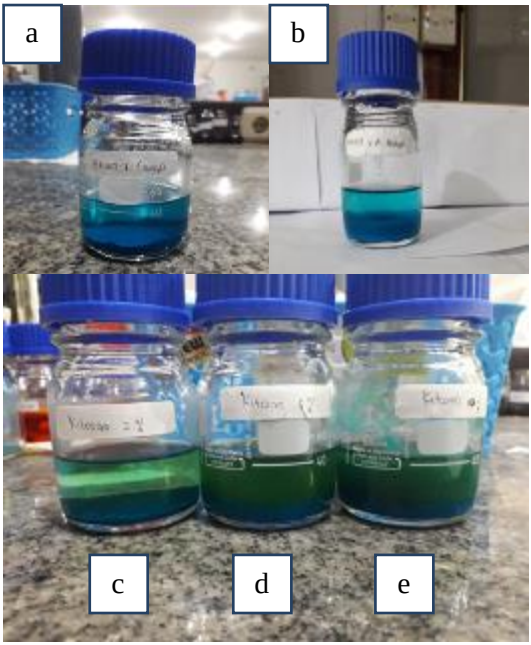
Sintesis HKUST-1 dimulai dari melarutkan padatan $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ yang berwarna biru tua dengan aqua DM. Pada variasi penambahan kitosan secara in-situ, serbuk kitosan terlebih dahulu dilarutkan dalam asam asetat 2% dan diaduk menggunakan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Adanya gugus karboksil dalam asam asetat memudahkan pelarutan kitosan karena terjadi interaksi antara gugus karboksil dengan gugus amina dari keduanya (Dunn dkk., 1997). Setelah

pengadukan, diperoleh hasil berupa gel berwarna kekuningan. Variasi kitosan yang ditambahkan sebesar 2; 5 dan 10%. HKUST-1 dan komposit Kitosan/HKUST-1 dinotasikan seperti pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Notasi material hasil sintesis

Material	Notasi
HKUST-1 (pelarut DMF:Etanol:Air)	HKUST-1
HKUST-1 (pelarut DMF:Etanol:Asam asetat 2%)	HKUST-1(AA)
Kitosan (2%)/HKUST-1	CS(2)/HKUST-1
Kitosan (5%)/HKUST-1	CS(5)/HKUST-1
Kitosan (10%)/HKUST-1	CS(10)/HKUST-1

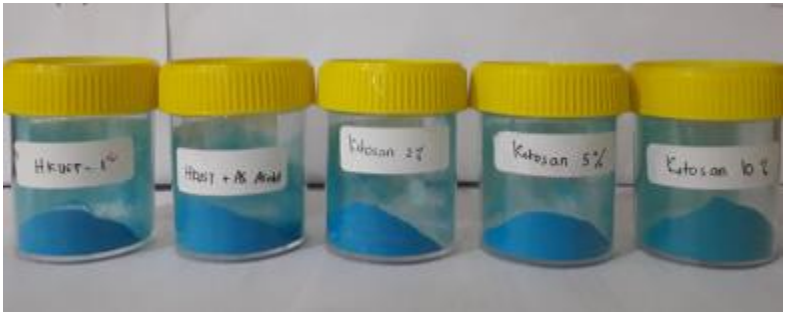
Selanjutnya, padatan H_3BTC yang berwarna putih dilarutkan dengan campuran etanol:DMF. Penggunaan pelarut etanol dan DMF digunakan untuk mempercepat terjadinya deprotonasi ligan H_3BTC agar dapat bereaksi dengan ion logam tembaga. Larutan logam dan ligan kemudian dicampur dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit untuk memperoleh campuran yang homogen. Setelah proses pengadukan, campuran dipanaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 10 jam dalam botol duran tertutup. Hal ini bertujuan agar pelarut yang volatil tidak mudah menguap selama proses solvotermal. Dari hasil pengamatan, larutan yang dihasilkan berwarna biru hingga hijau keruh serta terbentuk endapan biru yang menempel didasar botol (Gambar 4.1). Perbedaan warna yang dihasilkan disebabkan karena adanya penambahan kitosan, dimana semakin banyak kitosan yang ditambahkan, maka larutan menjadi semakin berwarna hijau.



Gambar 4.1 Hasil larutan setelah solvotermal (a) HKUST-1 (b) HKUST-1(AA) (c)CS(2)/HKUST-1 (d)CS(5)/ HKUST-1 dan (e) CS(10)/HKUST-1

Selanjutnya campuran didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang agar terbentuk padatan yang stabil dan mengendap sempurna. Padatan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya dengan cara dekantasi. Kemudian, endapan dicuci dengan cara direndam dalam DMF selama 24 jam untuk melarutkan sisa ligan BTC yang belum bereaksi (Khan dan Jhung, 2009). Setelah 24 jam, campuran didekantasi kembali. Proses pencucian endapan dilanjutkan kembali dengan cara perendaman menggunakan metanol dalam penangas minyak pada suhu 50-55 °C selama 3 hari. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa DMF dan pengotor lain yang masih terjebak dalam kerangka HKUST-1 tanpa mempengaruhi struktur kristal (Chowdhury dkk., 2009).

Proses pemanasan dalam penangas minyak bertujuan untuk mendapatkan panas yang merata, sehingga pengotor yang masih tertinggal dalam padatan HKUST-1 dapat terpisah. Tahapan terakhir adalah pengeringan material dalam oven dengan suhu 100 °C selama 2 jam untuk menghilangkan semua pelarut dan menghasilkan serbuk berwarna biru (Gambar 4.2). Massa material hasil sintesis secara keseluruhan ditunjukkan pada Tabel 4.2.



Gambar 4.2 Padatan kristal HKUST-1, HKUST-1(AA), CS(2)/ HKUST-1, CS(5)/HKUST-1, dan CS(10)/HKUST-1 setelah pengeringan

Tabel 4.2 Massa masing-masing material hasil sintesis

Material	Massa yang dihasilkan (g)
HKUST-1	2,1472
HKUST-1(AA)	2,0205
CS(2)/HKUST-1	1,7516
CS(5)/HKUST-1	1,6825
CS(10)/HKUST-1	1,8021

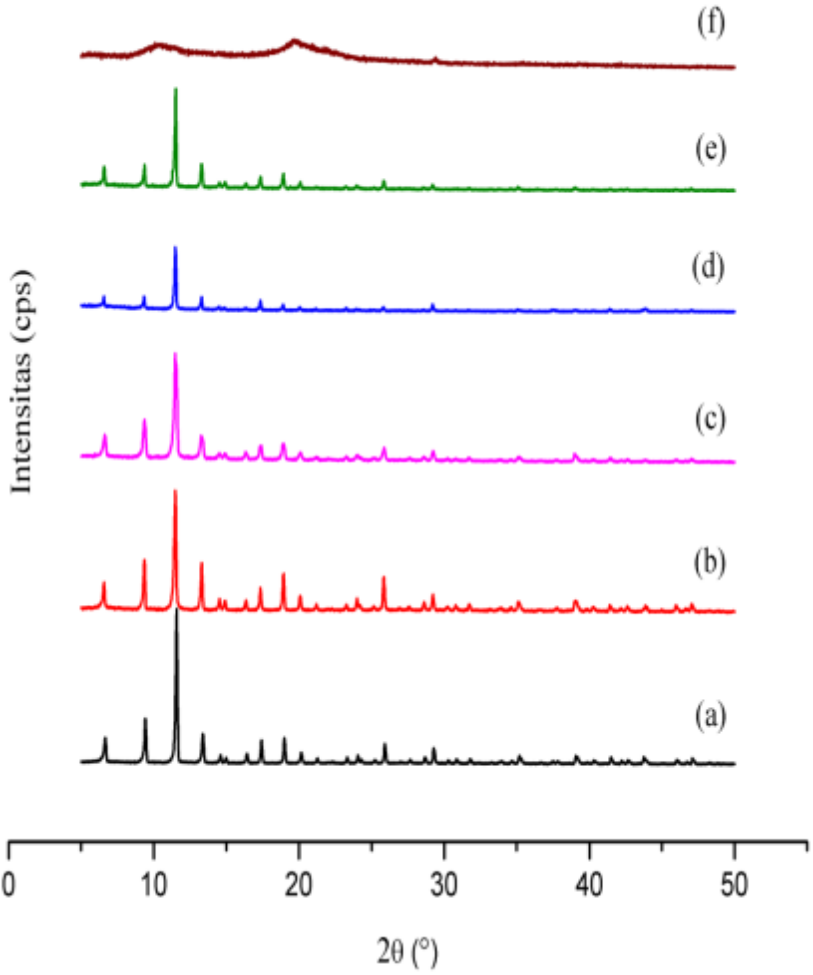
4.2. Karakterisasi Hasil Material

4.2.1 Hasil Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD digunakan untuk mengidentifikasi kristalinitas material hasil sintesis. Identifikasi dilakukan dengan membandingkan setiap puncak yang muncul pada difraktogram hasil sintesis dengan nilai sudut 2θ referensi. Pola difraktogram pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 4.3, dimana puncak karakteristik HKUST-1 muncul pada 2θ sekitar 6,6° dan 9,4° dengan intensitas sedang, 11,5° dengan intensitas paling tinggi dan 13,3º dengan intensitas lebih rendah. Hasil tersebut sesuai dengan puncak karakteristik HKUST-1 yang dilaporkan oleh Liu dkk. (2012), yaitu terdapat puncak pada 2θ sekitar 6,7; 9,6 ; 11,5 dan 13,4°. Kesesuaian difraktogram HKUST-1 hasil sintesis dengan referensi menandakan bahwa kristal HKUST-1 telah berhasil terbentuk.

Difraktogram pada Gambar 4.3 juga menjelaskan puncak karakteristik dari material kitosan yang digunakan pada penelitian ini. Puncak tersebut muncul pada 2θ = 10,3° dan 19,6°. Hasil ini hampir sama dengan referensi XRD kitosan yang dilaporkan oleh Kumirska dkk. (2010), yaitu terdapat puncak pada 2θ = 10° dan 20°.

Pola difraktogram komposit kitosan/HKUST-1 dan HKUST-1(AA) memiliki kesamaan dengan difraktogram HKUST-1. Berdasarkan hasil tersebut, penambahan kitosan dalam jumlah yang sedikit tidak menyebabkan terbentuknya struktur baru dari HKUST-1. Hanya saja terdapat penurunan intensitas puncak seperti yang ditampilkan pada Tabel 4.3, yang mengakibatkan perubahan kristalinitas. Hal ini terjadi karena struktur kitosan yang lebih amorf daripada HKUST-1, sehingga mengakibatkan penurunan kristanilitas dari HKUST-1 (Li dkk., 2013;Yan dkk., 2014). Hasil penelitian ini diperkuat dengan penelitian Chen dkk. (2013), dimana pada sintesis komposit GO-CS hanya menurunkan derajat kristalinitas dari material GO akibat penambahan kitosan. Selain itu, berdasarkan hasil penelitian Yao dkk. (2013) menunjukkan tidak terdapat puncak kitosan pada komposit kitosan/ZIF-8.



Gambar 4.3 Difraktogram XRD material (a) HKUST-1, (b) HKUST-1 (AA), (c)CS(2)/HKUST-1, (d)CS(5)/HKUST-1, (e)CS(10)/HKUST-1 dan (f) Kitosan

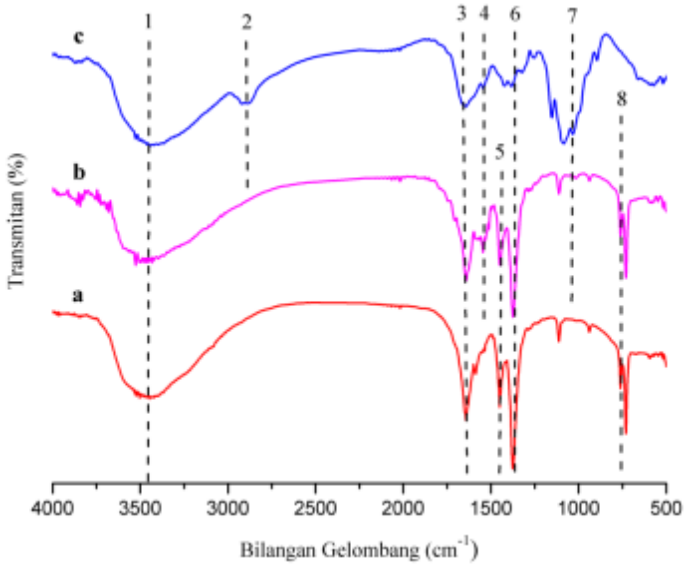
Tabel 4.3 Puncak karakteristik dan intensitas material hasil sintesis

Material	Sudut 2θ			
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3	Puncak 4
HKUST-1	1445,27	2857,33	9902,11	1898,79
HKUST-1(AA)	800,43	1496,80	3779,01	1528,89
CS(2)/HKUST-1	696,66	1222,11	3359,50	514,17
CS(5)/HKUST-1	324,23	377,85	2017,07	387,59
CS(10)/HKUST-1	596,83	639,66	3121,01	749,98

4.2.2 *Hasil Karakterisasi FTIR*

Analisa dengan spektroskopi FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa dari material hasil sintesis. Pada penelitian ini, karakterisasi FTIR dilakukan pada sampel HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan kitosan dengan hasil yang diperoleh berupa spektrum FTIR yang ditampilkan dalam bentuk kurva bilangan gelombang (cm^{-1}) terhadap transmitan (%).

Spektra hasil analisa FTIR material hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.4. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa pita serapan HKUST-1 muncul pada bilangan gelombang 3421 cm^{-1}, 1641 cm^{-1}, 1450cm^{-1}, 1377 cm^{-1} dan 731 cm^{-1} sesuai dengan hasil penelitian Lin dkk. (2014). Pita serapan pada bilangan gelombang 3421 cm^{-1} berasal dari pergeseran bilangan gelombang 2500-3300 cm^{-1}. Pergeseran tersebut menunjukkan gugus –OH dari H_2O yang terikat pada kompleks HKUST-1. Hal ini sekaligus menunjukkan bahwa gugus –OH dari ligan H_3BTC telah hilang. Pita serapan selanjutnya pada bilangan gelombang 1641 cm^{-1} mengindikasikan adanya ikatan C=O karbonil. Pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} terdapat serapan tajam vibrasi ulur C=C aromatik dari struktur benzena pada ligan organik. Pada daerah *finger print* muncul puncak dengan bilangan gelombang 731 cm^{-1}, dimana berdasarkan penelitian Kumar dkk. (2013), spektra ini menunjukkan ikatan Cu-O pada HKUST-1.



Gambar 4.4 Spektra FTIR (a)HKUST-1, (b)CS(5)/HKUST-1 dan (c)Kitosan

Spektra FTIR material kitosan memiliki pita serapan pada bilangan gelombang 3429 cm^{-1} yang menandakan vibrasi OH yang terikat dengan atom karbon. Pada panjang gelombang 2800-3000 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C-H dan bilangan gelombang 1580 cm^{-1} merupakan vibrasi NH_2. Selain itu, terdapat pita serapan pada bilangan gelombang 1310 cm^{-1} dan 1080 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C-O-C asimetris dan vibrasi ulur C-O (Budnyak dkk., 2015).

Secara garis besar, material CS(5)/HKUST-1 memiliki kesesuaian gugus fungsi dengan HKUST-1, tetapi terdapat pengaruh dari kitosan seperti pada daerah serapan 3433 cm^{-1} dan 1535 cm^{-1} yang berturut-turut menunjukkan gabungan vibrasi ulur NH dan OH serta adanya gugus amida. Identifikasi pita serapan material hasil sintesis ditampilkan dalam Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Pita serapan material hasil sintesis dan gugus fungsi

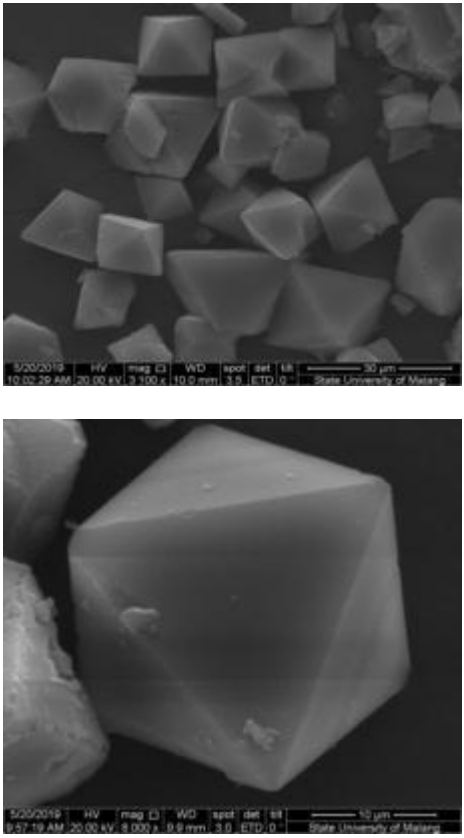
No.	Jenis Ikatan	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		
		HKUST-1	CS(5)/ HKUST-1	Kitosan
1	Vibrasi O-H	3421,83	3433,41	3421,83
2	Vibrasi ulur C-H	-	-	2887,53
3	Vibrasi C=O	1641,48	1643,41	1643,41
4	Vibrasi ulur C-N	-	1545,03	1541,18
5	Vibrasi C=C aromatis	1450,52	1448,59	-
6	Vibrasi ulur C-O	1377,22	1375,29	-
7	Vibrasi ulur C-O-C asimetris	-	1016,52	1033,88
8	Vibrasi ulur Cu-O	731,05	731,05	-
9	Gabungan vibrasi ulur OH dan NH	-	3433,41	3421,83

4.2.3 Hasil Karakterisasi SEM-EDX

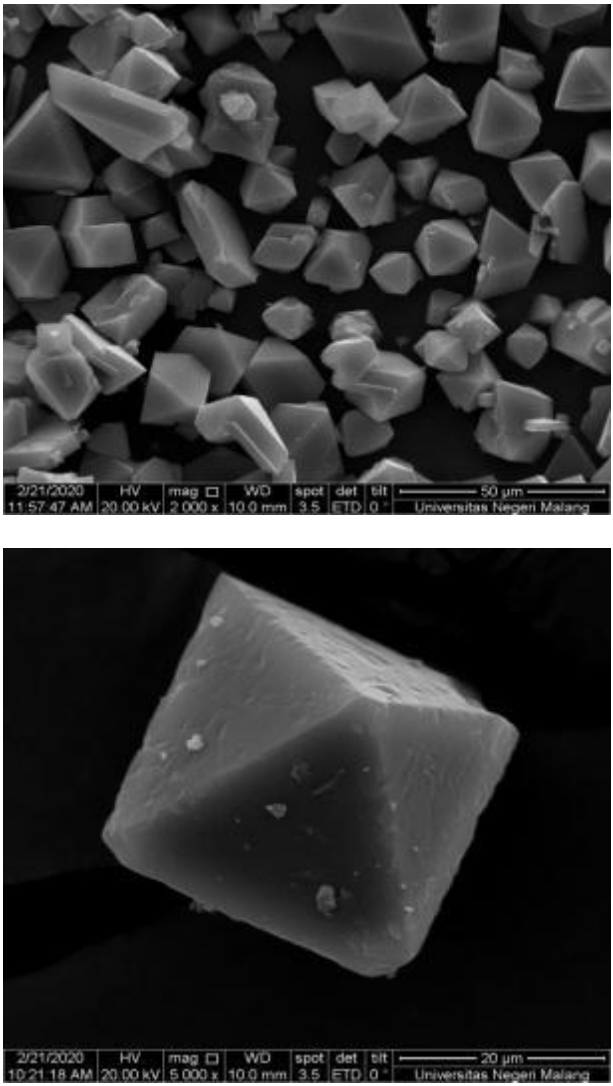
Pada penelitian ini, karakterisasi SEM-EDX dilakukan pada sampel HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1 untuk membandingkan morfologi permukaan material setelah dilakukan penambahan kitosan. Gambar 4.5 memperlihatkan bentuk kristal HKUST-1 berupa oktahedral yang seragam. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Chowdhury dkk. (2009) bahwa HKUST-1 yang disintesis pada suhu rendah akan menghasilkan morfologi yang berbentuk oktahedral dengan tepi yang tajam.

Hasil pengamatan SEM dari CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1 ditampilkan pada Gambar 4.6 dan 4.7. Berdasarkan gambar tersebut, morfologi permukan kristal terlihat lebih kasar dan terdapat partikel-partikel yang berukuran relatif kecil. Adanya distribusi partikel kecil dimungkinkan karena pengaruh penggunaan metode in-situ, dimana pada proses pembentukan kristal HKUST-1 dihalangi oleh kitosan (Wang

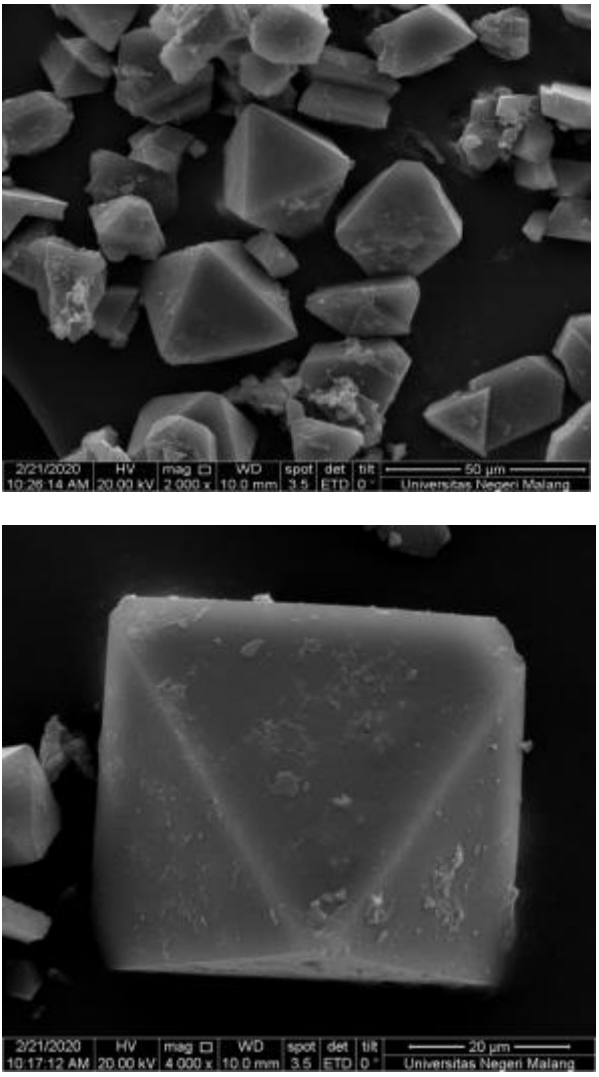
dkk., 2009). Dalam pelarut asam asetat, gugus kitosan terprotonasi serta akan membentuk interaksi logam kitosan dengan ion Cu^{2+} dari HKUST-1. Akibatnya, Cu^{2+} terperangkap dalam agregrasi kitosan (Yao dkk., 2013). Secara fisik, CS/HKUST-1 memiliki bentuk kristal oktahedral, meskipun mayoritas tidak sempurna. Hasil ini mendukung karakterisasi XRD bahwa puncak khas HKUST-1 masih tetap muncul setelah penambahan kitosan, namun intensitasnya menurun. Penurunan intensitas menandakan kristal yang dihasilkan semakin tidak teratur.



Gambar 4.5 Mikrograf SEM HKUST-1

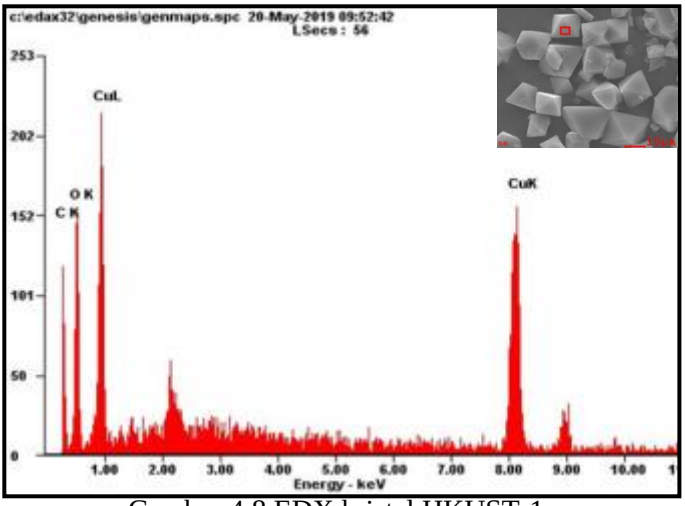


Gambar 4.6 Mikrograf SEM CS(5)/HKUST-1

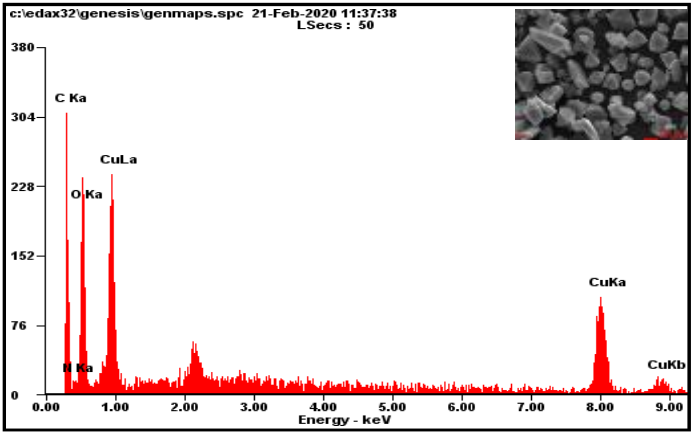


Gambar 4.7 Mikrograf SEM CS(10)/HKUST-1

Analisis selanjutnya dilakukan karakterisasi menggunakan EDX untuk mengetahui perkiraan persen berat dari unsur yang terkandung pada material hasil sintesis. Spektra EDX material HKUST dan CS(5)/HKUST-1 berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan 4.9 sebagai berikut.

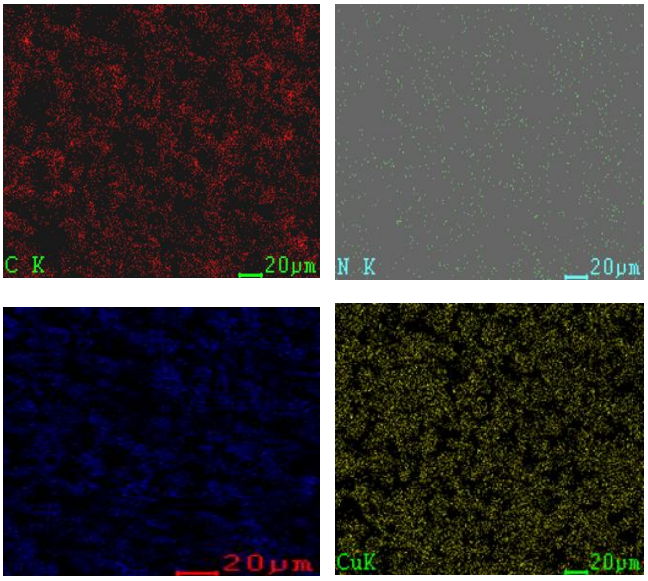


Gambar 4.8 EDX kristal HKUST-1



Gambar 4.9 EDX komposit CS(5)/HKUST-1

Secara umum HKUST-1 tersusun atas unsur Karbon (C), Oksigen (O) dan tembaga (Cu), dimana tembaga berasal dari prekursor $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ serta karbon dan oksigen yang berasal dari ligan H_3BTC. Komposisi unsur penyusun tersebut hampir sama dengan CS(5)/HKUST-1, namun yang membedakan yaitu adanya unsur Nitrogen (N) yang mengindikasikan keberadaan gugus $–NH_2$ dari kitosan. Peta sebaran EDX CS(5)/HKUST-1 dapat dilihat pada Gambar 4.10, dimana unsur N telah ersebar dalam komposit.



Gambar 4 10 Peta sebaran atom hasil EDX CS(5)/HKUST-1

Perbandingan berat komposisi material HKUST-1 dengan CS(5)/HKUST-1 disajikan pada Tabel 4.5. Berdasarkan tabel tersebut, komposisi unsur O mengalami kenaikan sebesar 8% yang menandakan bahwa kitosan telah berada dalam kerangka padatan HKUST-1. Selain itu, terdapat unsur N dengan persentase sebesar 3,55%, sehingga dapat disimpulkan bahwa modifikasi HKUST-1 dengan kitosan berhasil dilakukan.

Tabel 4.5 Hasil analisa EDX material hasil sintesis

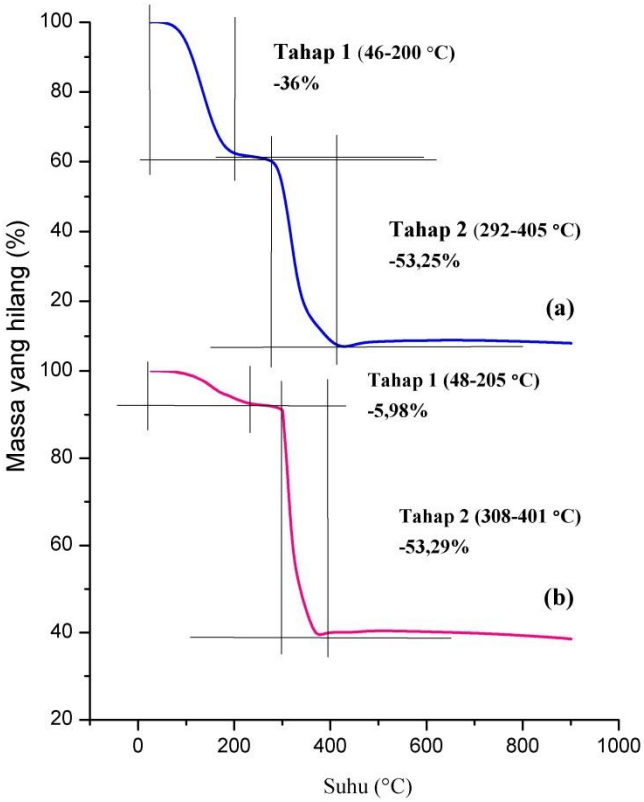
Sampel	Unsur	Berat unsur (%)
HKUST-1	Cu	30,47
	O	18,82
	C	50,72
	N	-
CS(5)/HKUST-1	Cu	29,48
	O	26,82
	C	40,15
	N	03,55

4.2.4 Hasil Karakterisasi TGA

Karakterisasi menggunakan TGA bertujuan untuk mengetahui stabilitas termal dan mengamati jumlah %massa senyawa dalam sampel yang terdekomposisi (mg) pada suhu tertentu. Analisis dilakukan pada rentang rentang suhu 10-900 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi TGA pada sampel HKUST-1 dan CS(5)/HKUST-1 dengan hasil yang diperoleh berupa kurva penurunan %massa senyawa dalam sampel terhadap kenaikan suhu (Gambar 4.11).

Berdasarkan kurva tersebut, terdapat dua tahapan penurunan massa selama proses pemanasan pada masing-masing material hasil sintesis. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lin dkk. (2012). Tahap pertama terjadi penurunan %massa pada HKUST-1 sebesar 36% pada rentang suhu 46-200 °C. Penurunan ini disebabkan karena penguapan molekul air yang teradsorp secara fisik pada permukaan HKUST-1. Saat terpapar udara, HKUST-1 dapat secara langsung mengadsorpsi air kedalam pori-pori. Banyaknya molekul air yang teradsorp dapat berhenti ketika sampel HKUST-1 dipanaskan hingga suhu 110 °C (Chen dkk., 2018; Lin dkk., 2012). Tahap selanjutnya terjadi penurunan massa yang signifikan yaitu sebesar 53,25% pada kisaran suhu 292-

405 °C. Penurunan ini terjadi karena dekomposisi ligan pada gugus karboksilat sehingga menyebabkan rusaknya kerangka HKUST-1 dan terbentuk oksida logam, yaitu CuO (Chowdhury dkk., 2009). Hasil ini menunjukkan bahwa *framework* HKUST-1 tidak stabil pada suhu diatas 405 °C, sehingga dapat dikatakan bahwa suhu tersebut adalah batas kestabilan HKUST-1 dalam mempertahankan kerangkanya.



Gambar 4.11 Termogram hasil material sintesis (a) HKUST-1 dan (b) CS(5)/HKUST-1

Termogram hasil analisis material CS(5)/HKUST-1 tidak jauh berbeda dengan termogram HKUST-1, seperti yang terlihat pada Gambar 4.11. Material CS(5)/HKUST-1 memiliki dua tahapan penurunan massa. Penurunan % massa pertama terjadi pada suhu 48-205 °C sebesar 5,98%. Hal ini disebabkan karena penguapan molekul air pada permukaan kristal dan pelarut asam asetat yang terperangkap dalam pori-pori. Penurunan tahap kedua terjadi secara signifikan sebesar 53,29% pada kisaran suhu 308-401 °C. Hal ini disebabkan oleh rusaknya kerangka HKUST-1 dan dekomposisi ligan organik BTC. Kerusakan struktur tersebut menandakan jika HKUST-1 tidak stabil pada suhu diatas 308 °C. Jika diamati secara teliti pada Tabel 4.6, material CS(5)/HKUST-1 memiliki stabilitas termal lebih tinggi dibandingkan dengan HKUST-1. Hasil yang sama juga didapatkan pada penelitian yang dilaporkan oleh Li dkk. (2019) bahwa HKUST-1 dengan penambahan karbon aktif dapat meningkatkan stabilitas termal komposit.

Tabel 4.6 Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa material hasil sintesis

Hasil		Sampel	
		HKUST-1	CS(5)/HKUST-1
Tahap I	Pengurangan massa	36%	5,98%
	Suhu	46-200 °C	48-205 °C
Tahap II	Pengurangan massa	53,25%	53,29%
	Suhu	292-405 °C	308-401 °C
Stabilitas Termal		292 °C	308 °C

4.2.5 Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

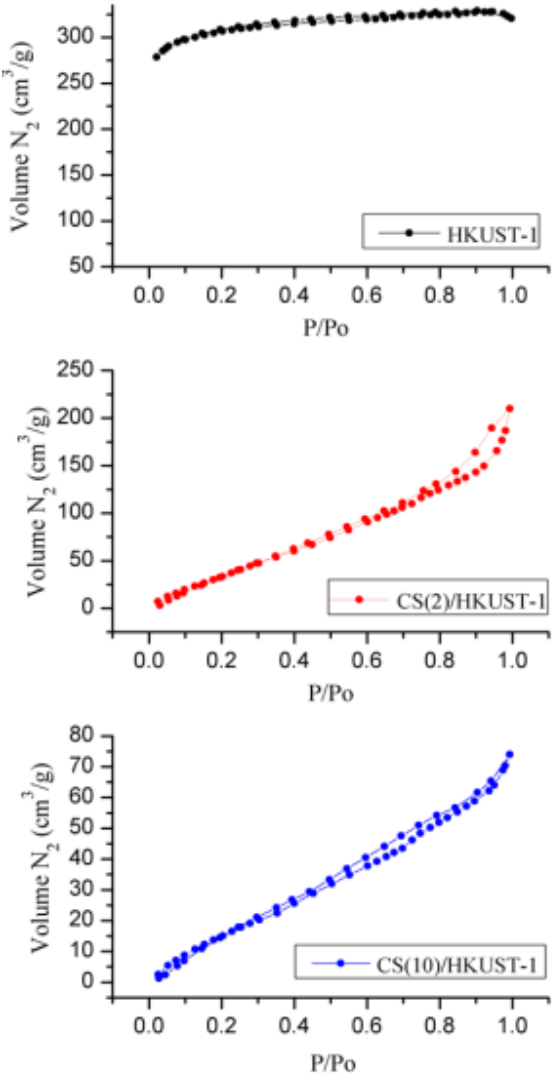
Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen dilakukan untuk menentukan luas permukaan, volume total pori dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Metode yang digunakan dalam

pengukuran luas permukaan adalah metode BET (Brunaur-Emmet-Teller) dimana pada prosesnya yang berfungsi sebagai adsorbat yaitu gas inert N_2 dan material padatan sebagai adsorben. Sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan melalui metode BJH (Barret-Joiner-Halenda), sebagai metode analisa untuk material mesopori dengan diameter pori sebesar 2-50 nm. Hasil analisis kurva isotermal Adsorpsi-Desorpsi N_2 material HKUST-1, CS(2)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1 dapat dilihat pada Gambar 4.12.

Berdasarkan klasifikasi IUPAC, tipe kurva isotermal adsorpsi-desorpsi material hasil sintesis mengikuti pola tipe I dan IV. Pola tipe I ditandai dengan adsorpsi sejumlah gas N_2 dengan kenaikan yang sangat tajam pada monolayer saat tekanan relatif rendah ($P/P_0<0,2$). Hasil yang sama juga diperoleh dari penelitian yang dilaporkan oleh Hu dkk. (2016), dimana adsorpsi N_2 material HKUST-1 cukup tinggi pada tekanan relatif rendah yang menandakan karakteristik material mikropori.

Pada saat tekanan diturunkan hingga $P/P_0 = 0$ dan dimulai proses desorpsi, jumlah nitrogen yang terdesorpsi tidak sama dengan jumlah nitrogen yang teradsorp, sehingga muncul *loop* histeresis pada semua material hasil sintesis. Hal ini mengikuti kurva tipe IV yang menunjukkan adanya material mesopori. Namun *loop* histeresis pada material komposit lebih lebar dibandingkan dengan HKUST-1, yang mengindikasikan bahwa distribusi mesopori lebih dominan

Pada kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 material komposit CS(2)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1, ketika tekanan relatif rendah ($P/P_0<0,2$) peningkatan volume gas yang teradsorp sangat sedikit dan daerah monolayer belum terisi secara penuh. Ketika tekanan relatif dinaikkan ($P/P0>0,4$), terjadi peningkatan volume gas teradsop namun masih sedikit. Hal ini menunjukkan molekul gas N_2 mulai menjenuhi monolayer dan mengisi beberapa bagian di daerah multilayer. Peningkatan tajam volume gas teradsorp mulai terjadi ketika tekanan relatif dinaikkan hingga ($P/P_0=1$). Tekanan tinggi menyebabkan molekul gas teradsorp memenuhi mesopori dalam jumlah yang besar.



Gambar 4.12 Kurva Isotermal Adsorpsi-Desorpsi N_2 material hasil sintesis

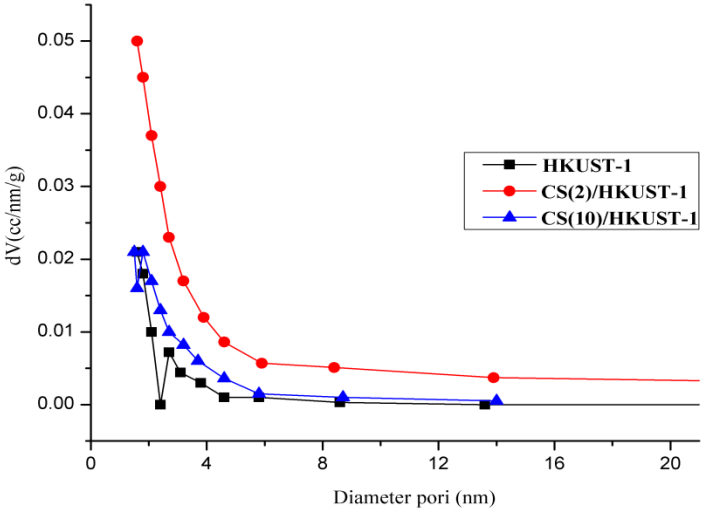
Dari Gambar 4.12 terlihat pula bahwa dengan penambahan kitosan terhadap HKUST-1 menyebabkan kurva isotermal adsorpsi-desorpsi N_2 lebih rendah daripada HKUST-1. Hal ini menunjukkan volume gas N_2 yang teradsorp pada material komposit lebih sedikit akibat luas permukaan yang jauh lebih kecil dari HKUST-1. Hasil tersebut serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Yao dkk. (2013) dimana dengan adanya penambahan kitosan secara in-situ pada kristal ZIF-8 dapat menghasilkan luas permukaan yang lebih kecil dibandingkan dengan ZIF-8 murni. Dari penelitian tersebut diperoleh luas permukaan ZIF-8 sebesar 1118 m^2/g, sedangkan luas permukaan kitosan/ZIF-8 hanya sebesar 268 m^2/g (Yao dkk., 2013). Penurunan luas permukaan dimungkinkan terjadi karena adanya interaksi kitosan dengan logam Cu^{2+} yang menghalangi pori HKUST-1. Data terkait luas permukaan, volume pori serta ukuran pori material hasil sintesis terangkum pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Luas permukaan, volume pori dan diameter pori pada material hasil sintesis

Material	S_{BET} (m^2/g)	Vpori (cm^3/g)	Dpori Rata-rata (nm)
HKUST-1	784	0,03	2,13
CS(2)/HKUST-1	198	0,15	6,57
CS(10)/HKUST-1	41	0,05	5,44

Berdasarkan Tabel diatas terlihat bahwa penambahan kitosan dapat meningkatkan diameter pori rata-rata dari material komposit. Material CS(2)/HKUST-1 memiliki diameter pori yang cukup besar yaitu 6,57 nm. Ukuran diameter pori yang lebih besar daripada HKUST-1 ini menguntungkan untuk proses adsorpsi karena zat warna MB memiliki ukuran molekul sebesar 1,7 x 0,76 x 0.325 nm (Setianingsih dkk., 2018), dimana lebih mudah memasuki bagian dalam pori material komposit. Akan tetapi, penambahan kitosan yang terlalu banyak juga menyebabkan penurunan luas permukaan

spesifik seperti pada material CS(10)/HKUST-1 yang memiliki luas permukaan paling kecil. Dengan karakteristik tersebut, dimungkinkan kemampuan adsorpsi menjadi tidak optimal karena jumlah pori yang tersedia pada material akan semakin sedikit. Distribusi ukuran pori ditunjukkan pada Gambar 4.13



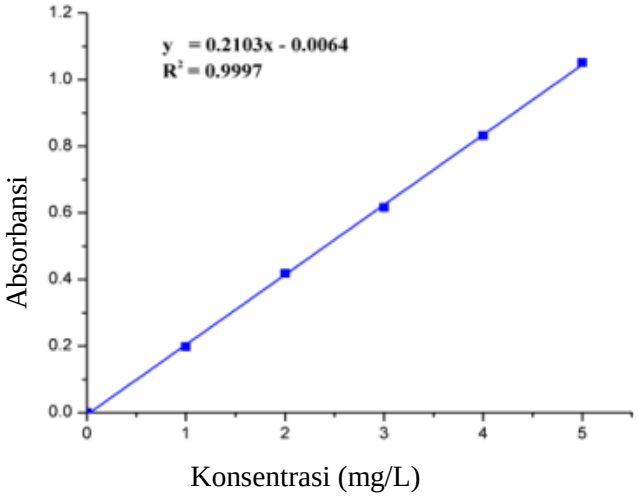
Gambar 4.13 Distribusi pori dengan pemodelan BJH

4.3. Hasil Uji Adsorpsi Zat Warna

Pada penelitian ini, material hasil sintesis diaplikasikan sebagai adsorben zat warna *Methylene blue* (MB) dalam air. Proses adsorpsi dilakukan dalam kondisi yang sama yaitu pada suhu ruang dengan dosis adsorben 10 mg dalam 20 mL adsorbat. Adsorpsi dilakukan pada pH 7 sesuai dengan penelitian Tammi dkk. (2013), yang menyatakan bahwa kondisi optimum kitosan dalam mengadsorpsi MB adalah pada pH 7. Semua material adsorben diaktivasi terlebih dahulu pada suhu 70 °C agar adsorben bekerja secara optimal. Variasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah variasi waktu dan konsentrasi. Variasi waktu digunakan untuk mengetahui waktu setimbang dan kinetika adsorpsi, variasi konsentrasi untuk penentuan isotermal adsorpsi.

4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi

Panjang gelombang maksimum dari larutan *Methylene blue* (MB) digunakan untuk mengukur nilai absorbansi pada masing-masing variasi waktu kontak dan konsentrasi larutan zat warna. Hasil *Scanning* menggunakan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum larutan MB adalah 664 nm, dimana nilai tersebut sesuai dengan apa yang dilaporkan oleh Azhar dkk. (2017). Selanjutnya, pembuatan kurva kalibrasi MB dilakukan pada konsentrasi 1,2,3,4 dan 5 mg/L, kemudian dianalisis menggunakan UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Dari data absorbansi yang diperoleh, dibuat kurva kalibrasi seperti yang tertera pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Kurva kalibrasi MB

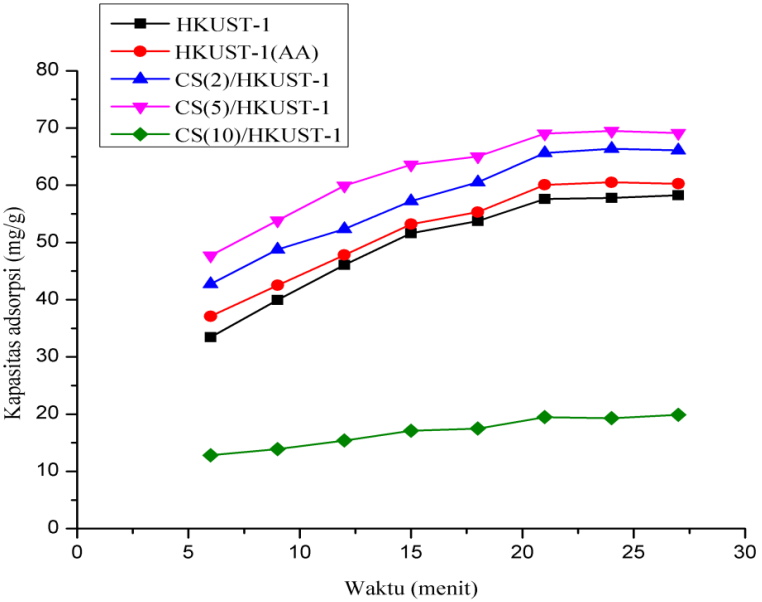
Kurva kalibrasi yang dihasilkan pada Gambar 4.14 memiliki persamaan garis y = 0,2103x - 0,0064 dan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9997. Nilai korelasi ini menandakan keakuratan kurva kalibrasi yang diperoleh antara konsentrasi dengan

absorbansi. Koefisien korelasi dikatakan sempurna jika nilai mendekati +1, apabila koefisien korelasi bernilai nol maka tidak terdapat korelasi pada pengukuran tersebut (Eckschlager, 1972). Melalui persamaan garis yang telah diperoleh, maka konsentrasi filtrat setelah adsorpsi dapat ditentukan.

4.3.2 Penentuan Waktu Setimbang

Pada penelitian ini, adsorben HKUST-1, HKUST-1-Asam asetat, CS(2)/HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1 diuji kinerja adsorpsinya terhadap zat warna *Methylene blue* (MB). Variasi waktu kontak yang digunakan adalah 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 dan 27 menit. Proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan konsentrasi awal 50 mg/L dengan pH larutan MB netral dan pada suhu ruang. Hasil plot grafik antara kapasitas adsorpsi dan waktu kontak ditampilkan pada Gambar 4.15.

Berdasarkan plot grafik pada Gambar 4.15 terlihat bahwa kapasitas adsorpsi mengalami kenaikan pada waktu kontak kurang dari 18 menit. Kemudian, pada waktu kontak 21 sampai 27 menit menunjukkan kapasitas adsorpsi cenderung konstan. Secara umum, kapasitas adsorpsi akan meningkat secara bertahap seiring dengan bertambahnya waktu sampai diperoleh keadaan setimbang. Hal ini dapat terjadi karena pada saat awal proses adsorpsi berlangsung permukaan dari adsorben masih belum terlalu banyak yang berikatan dengan molekul zat warna (Machiril dkk., 2017), sehingga kecenderungan larutan yang terserap adsorben semakin tinggi. Pada saat mencapai titik kesetimbangan, permukaan adsorben tersebut telah terisi penuh oleh ion zat warna. Akibatnya, adsorben dalam kondisi jenuh dan tidak mampu menyerap zat warna lebih banyak lagi. Dari data tersebut dapat disimpulkan waktu optimum pada saat adsorpsi MB adalah 21 menit.



Gambar 4.15 Plot variasi waktu kontak pada adsorpsi zat warna MB

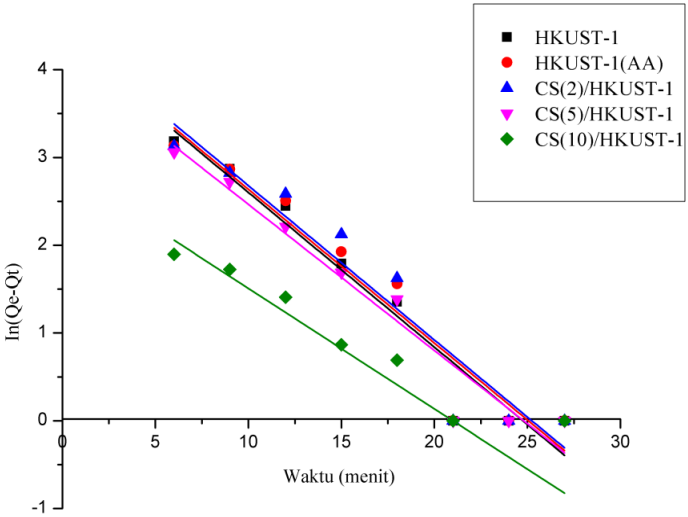
Penyerapan MB terhadap adsorben HKUST-1 dapat terjadi melalui interaksi atom N^+ dari MB dengan gugus karboksilat pada ligan HKUST-1. Zat warna MB sering berada dalam bentuk muatan positifnya sehingga cenderung berikatan dengan sisi adsorben yang bermuatan negatif. Selain itu, ikatan rangkap dua pada HKUST-1 juga dapat berinteraksi $\pi - \pi$ *stacking* dengan cincin benzen dari molekul MB (Lin dkk., 2014).

Material CS(2)/HKUST-1 dan CS(5)/HKUST-1 memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih baik daripada HKUST-1. Hal ini dimungkinkan terjadi karena muatan negatif dari HKUST-1 tidak berinteraksi dengan kitosan, sehingga MB masih dapat teradsorp. Selain itu, besarnya ukuran diameter pori yang dimiliki material komposit memudahkan molekul zat warna lebih bebas berinteraksi dengan sisi aktif dalam pori serta dimungkinkan adanya gugus –OH dari kitosan yang menyebabkan tambahan interaksi dengan atom N pada MB. Akan tetapi, penambahan jumlah kitosan yang terlalu

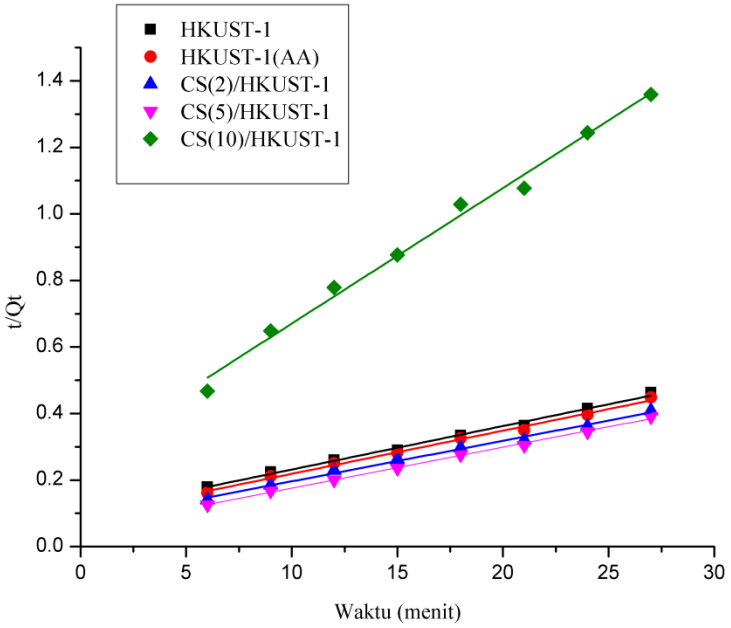
banyak juga menyebabkan penurunan daya adsorpsi. Hal ini dibuktikan dengan hasil adsorpsi paling rendah pada material material CS(10)/HKUST-1.

4.3.3 Kinetika Adsorpsi

Kecepatan reaksi pada masing-masing adsorben dalam mengadsorpsi MB dapat dipelajari dengan menggunakan studi kinetika adsorpsi. Pengujian kinetika adsorpsi dilakukan melalui pendekatan persamaan kinetika reaksi adsorpsi yang paling sesuai dengan membandingkan nilai kuadrat koefisien korelasi (R^2) atau linearitas. Data yang digunakan adalah data hasil variasi waktu kontak. Pada penelitian ini kinetika adsorpsi yang digunakan adalah orde satu semu dan orde dua semu. Plot grafik kinetika adsorpsi orde satu semu dan orde dua semu ditunjukkan pada Gambar 4.16 dan 4.17.



Gambar 4.16 Plot kinetika orde satu semu



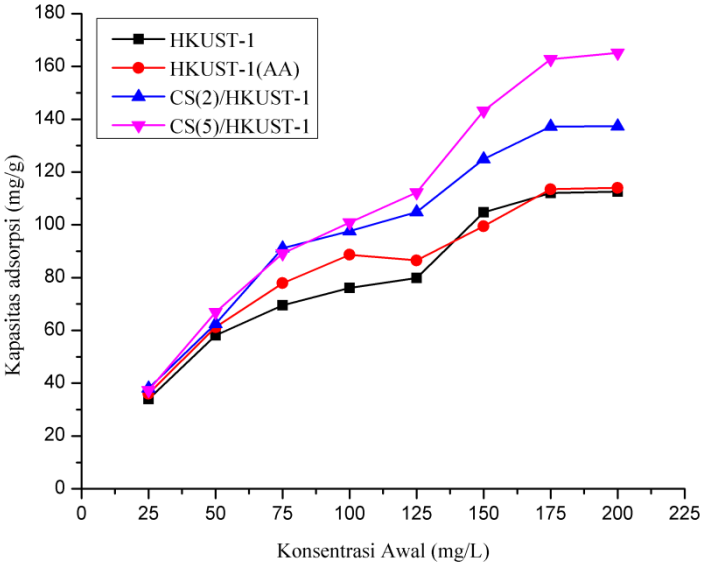
Gambar 4.17 Plot kinetika orde dua semu

Berdasarkan hasil plot kinetika adsorpsi terlihat bahwa nilai R^2 orde dua semu pada semua adsorben memiliki nilai yang lebih tinggi daripada R^2 orde satu semu (Tabel 4.8). Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung secara kimia dan adsorpsi ditentukan oleh dua variabel, yaitu konsentrasi adsorbat dan konsentrasi sisi aktif pada permukaan adsorben.

4.3.4 Penentuan Variasi Konsentrasi Mula-Mula Methylene Blue Dalam Air

Pada penelitian ini, variasi konsentrasi dilakukan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben HKUST-1, HKUST-1-Asam Asetat dan CS/HKUST-1. Variasi konsentrasi mula-mula zat warna MB yang digunakan sebesar 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 dan 200 mg/L. Proses adsorpsi dilakukan pada waktu

optimum yang telah diperoleh yaitu sebesar 21 menit Kondisi adsorpsi dilakukan pada kondisi yang sama yaitu pH larutan netral dengan dosis adsorben 10 mg dalam 20 mL larutan MB. Plot grafik antara kapasitas adsorpsi dengan konsentrasi adsorbat ditampilkan pada Gambar 4.18.



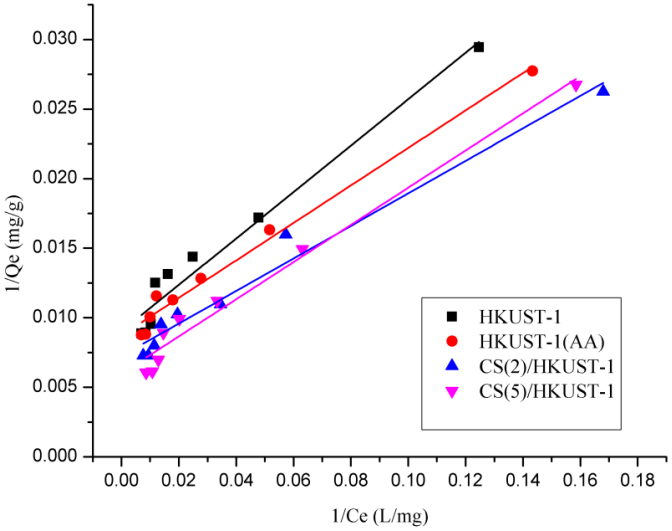
Gambar 4.18 Plot variasi konsentrasi adsorpsi MB

Gambar 4.18 memperlihatkan bahwa kemampuan penyerapan MB meningkat secara signifikan pada konsentrasi awal 25-175 mg/L. Selanjutnya pada konsentrasi 200 mg/L, hasil kapasitas adsorpsi menjadi konstan. Hal ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan MB maka kapasitas adsorpsi yang dihasilkan juga mengalami peningkatan. Peningkatan kapasitas adsorpsi disebabkan adanya penyerapan MB yang berinteraksi dengan sisi aktif yang menempel pada permukaan adsorben (Sari dan Widiastuti, 2010). Ketika adsorben jenuh dan permukaannya terpenuhi oleh adsorbat, maka kapasitas penyerapan

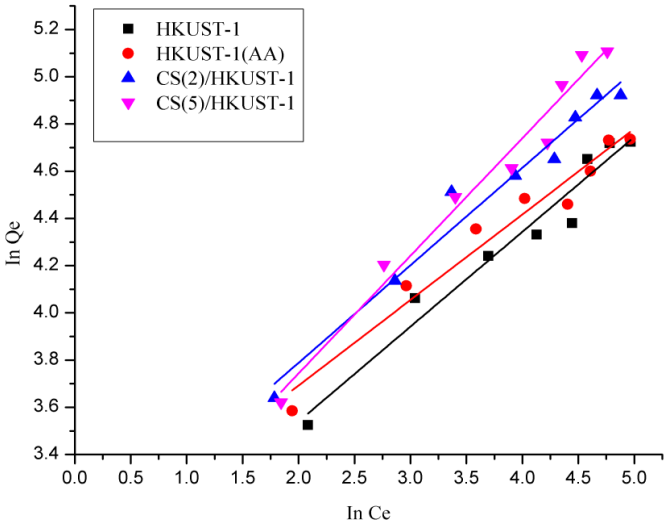
akan konstan dan bahkan mengalami penurunan.Hasil plot grafik menunjukkan bahwa adsorpsi material hasil sintesis terhadap zat warna MB terjadi pada konsentrasi optimum 175 mg/L.

4.3.5 Isotermal Adsorpsi

Dari data hasil variasi konsentrasi selanjutnya digunakan untuk menentukan model isotermal adsorpsi. Hal ini dilakukan untuk mengetahui jenis adsorpsi yang terjadi. Pada penelitian ini isotermal adsorpsi yang digunakan adalah isotermal adsorpsi Langmuir dan isotermal adsorpsi Freundlich. Hasil plot masing-masing isotermal adsorpsi ditunjukkan pada Gambar 4.19 dan 4.20 sebagai berikut.



Gambar 4.19 Plot isotermal adsorpsi Langmuir



Gambar 4.20 Plot isotermal adsorpsi Freundlich

Berdasarkan hasil plot isotermal adsorpsi dapat dilihat bahwa nilai koefisien korelasi (R^2) isotermal Langmuir pada masing-masing adsorben lebih tinggi dibandingkan nilai (R^2) dari isotermal Freundlich seperti yang ditampilkan pada Tabel 4.9. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa proses adsorpsi mengikuti isotermal Langmuir. Model isotermal Langmuir diasumsikan proses adsorpsi terjadi secara monolayer dan adanya interaksi kimia antara adsorben dengan adsorbat. Hasil ini sejalan dengan apa yang dikemukakan oleh Lin dkk. (2014) bahwa pada sistem adsorpsi HKUST-1 dan zat warna MB mengikuti isotermal Langmuir.

Tabel 4.8 Data kinetika adsorpsi

Adsorben	Orde Satu Semu			Orde Dua Semu		
	R^2	Qe_{cal} (mg/g)	k_1 ($menit^{-1}$)	R^2	Qe_{cal} (mg/g)	k_2 (g/mg.menit)
HKUST-1	0,9432	78,610	0,1763	0,9953	76,335	0,00169
HKUST-1(AA)	0,9296	80,567	0,1752	0,9946	76,923	0,00189
CS(2)/HKUST-1	0,9167	84,504	0,1758	0,9943	81,967	0,00199
CS(5)/HKUST-1	0,9425	62,246	0,1665	0,9981	81,300	0,00285
CS(10)/HKUST-1	0,7495	17,828	0,1373	0,9913	24,570	0,00629

Tabel 4.9 Data isotermal adsorpsi

Adsorben	Isotermal Langmuir			Isotermal Freundlich			Referensi
	R^2	Q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	k_f (L/mg)	N	
HKUST-1	0,9647	111,111	0,0539	0,959	15,4375	2,4894	Penelitian ini
HKUST-1(AA)	0,9856	114,943	0,0645	0,9622	19,4433	2,7593	
CS(2)/HKUST-1	0,9729	138,889	0,0615	0,9707	19,3618	2,4224	
CS(5)/HKUST-1	0,9794	166,670	0,0449	0,975	15,6005	2,0072	
Kitosan	-	14,39	-	-	-	-	Shasikala dkk. (2013)
Fe_3O_4/HKUST-1	-	25	-	-	-	-	Zhao dkk. (2015)
UiO-66	-	90,48	-	-	-	-	Mohammadi. (2017)

BAB V
KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini material HKUST-1 maupun HKUST-1(AA) telah berhasil dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C selama 10 jam. Komposit Kitosan/HKUST-1 juga telah berhasil disintesis dengan menggunakan metode in-situ. Keberhasilan sintesis material telah dibuktikan dengan difraktogram XRD dan spektra FTIR material hasil sintesis yang sama dengan HKUST-1 hasil penelitian sebelumnya. Hasil uji adsorpsi terhadap zat warna *methylene blue* menunjukkan waktu optimum pada menit ke-21. Hasil uji adsorpsi terhadap zat warna *methylene blue* menunjukkan bahwa semua material hasil sintesis mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotermal adsorpsi Langmuir. Material CS(5)/HKUST-1 menunjukkan hasil yang paling optimum dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 166,667 mg/g.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu perlu dilakukan studi terkait adsorpsi zat warna dengan menggunakan pewarna anionik untuk dibandingkan dengan hasil adsorpsi pada pewarna kationik.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

Adamson. (1997). *Physical Chemistry of Surface*. New York: John Wiley & Sons.

Atkins, P., dan Paula J.D (1999). *Physical Chemistry*, 9th. New York: W.H. Freeman and Company by Oxford University Press.

Azhar, M. R., Abid, H. R., Sun, H., Periasamy, V., Tadé, M. O., & Wang, S. (2017). One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, *490*, 685–694.

Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, *85*(8), 1715–1724.

Bordiga, S., Regli, L., Bonino, F., Groppo, E., Lamberti, C., Xiao, B., Wheatley, P. S., Morris, R. E., & Zecchina, A. (2007). Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR. Physical Chemistry Chemical Physics, 9(21), 2676–2685.

Brown, M.E. (2004). Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications edisi Ke-2. Kluwer Academic Publisher, New York, USA

Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V. A., Yanovska, E. S., & Kolodynska, D. (2015). Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. *Nanoscale Research Letters*, *10*(1), 1–10.

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, Yipei, Mu, X., Lester, E., & Wu, T. (2018). High efficiency synthesis of HKUST-1 under mild conditions with high BET surface area and CO2 uptake capacity. *Progress in Natural Science: Materials International*, *28*(5), 584–589.

Chen, Yunqiang, Chen, L., Bai, H., & Li, L. (2013). Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(6), 1992–2001.

Choi, J. S., Son, W. J., Kim, J., & Ahn, W. S. (2008). Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered. *Microporous and Mesoporous Materials*, *116*(1–3), 727–731.

Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., & Gumma, S. (2009). Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous and Mesoporous Materials*, *117*(1–2), 406–413.

Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., & Williams, I. D. (1999). A chemically functionalizable nanoporous material [Cu3(TMA)2 (H2O)3](n). *Science*, *283*(5405), 1148–1150.

Clausen, H. F., Poulsen, R. D., Bond, A. D., Chevallier, M. A. S., & Iversen, B. B. (2005). Solvothermal synthesis of new metal organic framework structures in the zinc-terephthalic acid-dimethyl formamide system. *Journal of Solid State Chemistry*, *178*(11), 3342–3351.

Czaja, A. U., Trukhan, N., & Müller, U. (2009). Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, *38*(5), 1284–1293.

Day, R. A., dan Underwood, A.I. (1996). *Quantitative Analysis 5th Edition*. New York. Prentice Hall.

Du, Q., Sun, J., Li, Y., Yang, X., Wang, X., Wang, Z., & Xia, L. (2014). Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off

silica nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *245*, 99–106.

Eckenfelder, W.W., 2000. *Industrial water pollution control. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering*. 3rd ed. McGraw-Hill higher education.

Fajarwati, F. I., Sugiharto, E., Siswanta, D., Indonesia, U. I., & Mada, U. G. (2011). Eksakta: Jurnal Imu-Ilmu MIPA p. ISSN: 1411-1047 e. ISSN: 2503-2364. 36–45.

Goldstein, J. Newbury, D. E., Joy, D.C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition*. US: Springer

Haber, J., Block, J.H. dan Delmon B. (1995). Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1257-1306.

Hassler, J. W. 1974. *Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial, Enviromental*. Chemical Publishing Co. *Inc*. New York.

Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, *185*(1), 507–511.

Ho, Y.S., dan McKay, G. (2000). Pseudo-Second Order Model for Sorption Process. *Proc. Biochem*, *34*(5), 451–465.

Hu, J., Dai, W., & Yan, X. (2016). Comparison study on the adsorption performance of methylene blue and congo red on Cu-BTC. *Desalination and Water Treatment*, *57*(9), 4081–4089.

Inkson, B. J. (2016). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd.

Jin, L., & Bai, R. (2002). Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. Langmuir, 18(25), 9765–99770.

Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2009). Facile syntheses of metal-organic framework Cu3(BTC)2(H2O)3 under ultrasound. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *30*(12), 2921–2926.

Klimakow, M., Klobes, P., Thünemann, A. F., Rademann, K., & Emmerling, F. (2010). Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chemistry of Materials*, *22*(18), 5216–5221.

Kumar, S., & Koh, J. (2012). Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications. *International Journal of Molecular Sciences*, *13*(5), 6103–6116.

Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J., & Stepnowski, P. (2010). Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Marine Drugs*, *8*(5), 1567–1636.

Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., & Zhou, H. C. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, *253*(23–24), 3042–3066.

Lagergren, S. (1898). About The Theory of so-called Adsorption of Soluble Substances. Kungliga Svenska Vatenkap-sakademiens, Handlingar, 24, 1-39.

Lee, Y. R., Kim, J., & Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *30*(9), 1667–1680.

Li, Q. (1992). Application and Properties of Chitosan. *Journal Bioactive and Compatible Polymers*, 7(4), 370-397.

Li, C., Xiong, Z., Zhang, J., & Wu, C. (2015). The Strengthening Role of the Amino Group in Metal-Organic Framework MIL-53 (Al) for Methylene Blue and Malachite Green Dye Adsorption. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *60*(11), 3414–3422.

Li, L., Liu, X. L., Geng, H. Y., Hu, B., Song, G. W., & Xu, Z. S. (2013). A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(35), 10292–10299.

Li, M., Huang, W., Tang, B., Song, F., Lv, A., & Ling, X. (2019). Preparation of a Composite Material AC/Cu-BTC with Improved Water Stability and n-Hexane Vapor Adsorption. *Journal of Nanomaterials*, *2019*.

Lin, S., Song, Z., Che, G., Ren, A., Li, P., Liu, C., & Zhang, J. (2014). Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, *193*, 27–34.

Liu, Q., Jin, L. N., & Sun, W. Y. (2012). Facile fabrication and adsorption property of a nano/microporous coordination polymer with controllable size and morphology. *Chemical Communications*, *48*(70), 8814–8816.

Loera-Serna, S., Oliver-Tolentino, M. A., De Lourdes López-Núñez, M., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas, A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán, H. I., & Flores, J. (2012). Electrochemical behavior of [Cu 3(BTC) 2] metal-organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, *540*, 113–120.

Low, K. S., Lee, C. K., & Tan, K. K. (1995). Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresource Technology*, *52*(1), 79–83.

Ma, Mingyan. (2011). Dissertation: *Preparation and Characterization of Metal Organic Framework for Biological Application*. China: Fakultat Fur Chemie and Biochemie, Ruhr Universitat Bochum.

Machiril, D., Kusumastuti, E., & Jumaeri. (2017). *Interkalasi Montmorilonit dengan Kitosan Serta Aplikasinya sebagai Adsorben Methylene Blue*. *6*(2).

Monvisade, P., & Siriphannon, P. (2009). Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Applied Clay Science*, *42*(3–4), 427–431.

Petit, C., Wrabetz, S., & Bandosz, T. J. (2012). Microcalorimetric insight into the analysis of the reactive adsorption of ammonia on Cu-MOF and its composite with graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(40), 21443–21447.

Oscik, J. (1982). *Adsorption*. New York: John Willey & Sons, Inc.

Pashley, R. M., dan Karaman, M.E. (2004). *Applied Colloid and Surface Chemistry*. USA: John Willey & Sons, Ltd.

Rahmat, N. A., Ali, A. A., Salmiati, Hussain, N., Muhamad, M. S., Kristanti, R. A., & Hadibarata, T. (2016). Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder. *Water, Air, and Soil Pollution*, *227*(4).

Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, *73*(1–2), 3–14.

Samuel, M. S., Suman, S., Kanan, V., Selvarajan, E., Mathimani, T., & Pugazhendhi, A. (2019). Immobilization of Cu3(BTC)2 on graphen oxide-chitosan hybrid composite for the adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, *152*(Vi), 116–125.

Sari, I. P., & Widiastuti, N. (2010). *Adsorpsi methylen blue dengan abu dasar pt.ipmomi probolinggo jawa timur dan zeolit berkarbon*. Prosiding Skripsi Kimia FMIPA ITS.

Sedyadi, E. (2013). *Kajian Adsorpsi Remazol Yellow Fg Oleh Montmorillonit-Kitosan*. 139–152.

Senthil Kumar, R., Senthil Kumar, S., & Anbu Kulandainathan, M. (2013). Efficient electrosynthesis of highly active Cu3(BTC) 2-MOF and its catalytic application to chemical reduction.

Microporous and Mesoporous Materials, *168*, 57–64.

Sibilia, P. (1996). Guide to material characterization and chemical analysis, Second Edition. John Willey-VCH, New York.

Shashikala, M., Nagapadma, M., Pinto, L., & Nambiar, S. N. (2013). Studies On The Removal of Methylene Blue Dye From Water Using Chitosan. *International Journal of Development Research*, *3*(8), 040–044.

Smallman, R., dan Bishop, R. (1999). *Modern physics metallurgy and materials engineering*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Sugita, P., Wukirsa, T., Sjahriza, A & Wahyono, D. (2009). *Kitosan: Sumber Biomaterial Masa depan*. IPB Press.

Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X., & Yu, C. P. (2014). Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *Journal of Hazardous Materials*, *277*, 69–75.

Tammi, T., Suaniti, N., & Manurung, M. (2013). Variasi Konsentrasi Dan Ph Terhadap Kemampuan Kitosan Dalam Mengadsorpsi Metilen Biru. *Jurnal Kimia*, *7*(1), 11–18.

Tanasale, M. F. J. D. P., Killay, A., & Laratmase, M. S. (2012). Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (Portunus sanginolentus L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena. *Jurnal Natur Indonesia*, *14*(1), 165.

Triyati E. (1985). Spektrofotometri Ultra-Violet dan Sinar Tampak Serta Aplikasinya dalam Oseanologi. *Jurnal Oseana*, *X*(1), Hlm. 39-47.

Trunschke, A., Yoshimura, M., Chemistry, M. O., & Wiley, J. (2012). *Synthesis of Inorganic Materials by Solvothermal Methods*. *October 2012*.

Wang, F., Guo, H., Chai, Y., Li, Y., & Liu, C. (2013). The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by “coordination modulation method.” *Microporous and Mesoporous Materials*, *173*, 181–188.

Wang, L., Zhang, J., & Wang, A. (2008). Removal of methylene blue

from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *322*(1–3), 47–53.

Wang, Y., Li, B., Zhou, Y., & Jia, D. (2009). In situ mineralization of magnetite nanoparticles in chitosan hydrogel. *Nanoscale Research Letters*, *4*(9), 1041–1046.

Xie, J., Li, C., Chi, L., & Wu, D. (2013). Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. Fuel, 103, 480–485.

Yan, X., Komarneni, S., Zhang, Z., & Yan, Z. (2014). Extremely enhanced CO2 uptake by HKUST-1 metal-organic framework via a simple chemical treatment. Microporous and Mesoporous Materials, 183, 69–73.

Yang, Y., Shukla, P., Wang, S., Rudolph, V., Chen, X. M., & Zhu, Z. (2013). Significant improvement of surface area and CO2 adsorption of Cu-BTC via solvent exchange activation. *RSC Advances*, *3*(38), 17065–17072.

Yao, J., Chen, R., Wang, K., & Wang, H. (2013). Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8/chitosan composites in chitosan hydrogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, *165*, 200–204.

Zeng, S., Duan, S., Tang, R., Li, L., Liu, C., & Sun, D. (2014). Magnetically separable Ni0.6Fe2.4O4 nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, *258*, 218–228.

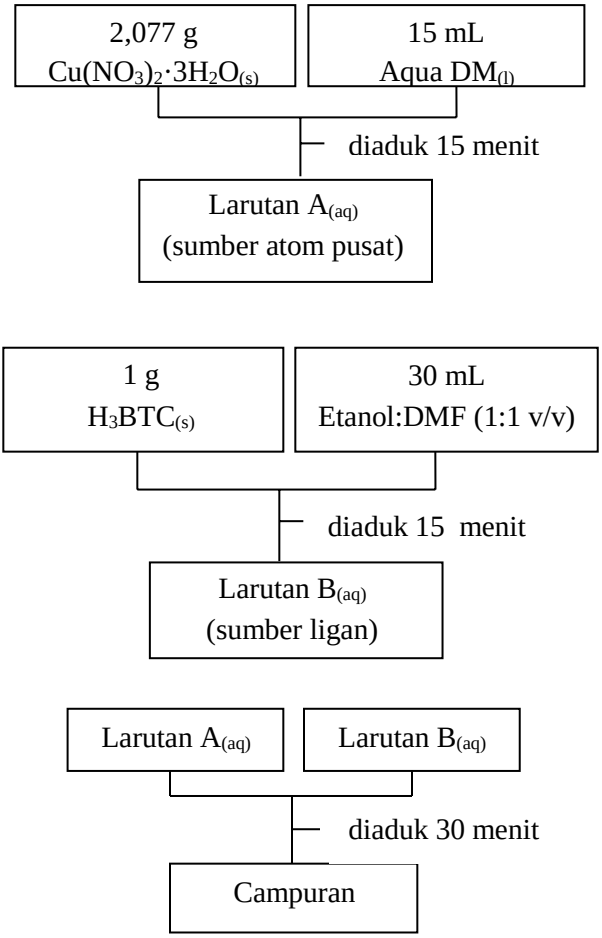
Zhao, D., Yuan, D., & Zhou, H. C. (2008). The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Energy and Environmental Science*, *1*(2), 222–235.

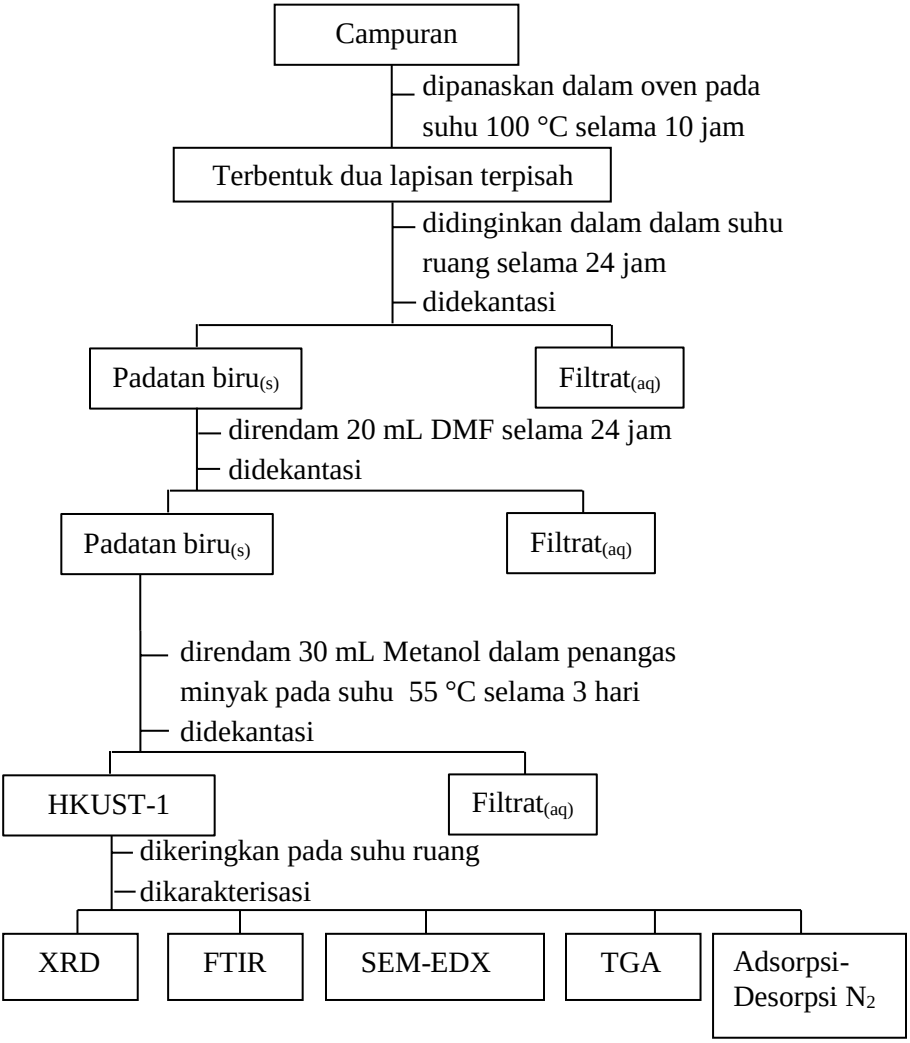
Zhao, X., Liu, S., Tang, Z., Niu, H., Cai, Y., Meng, W., Wu, F., & Giesy, J. P. (2015). Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Scientific Reports*, *5*(January), 1–10.

LAMPIRAN

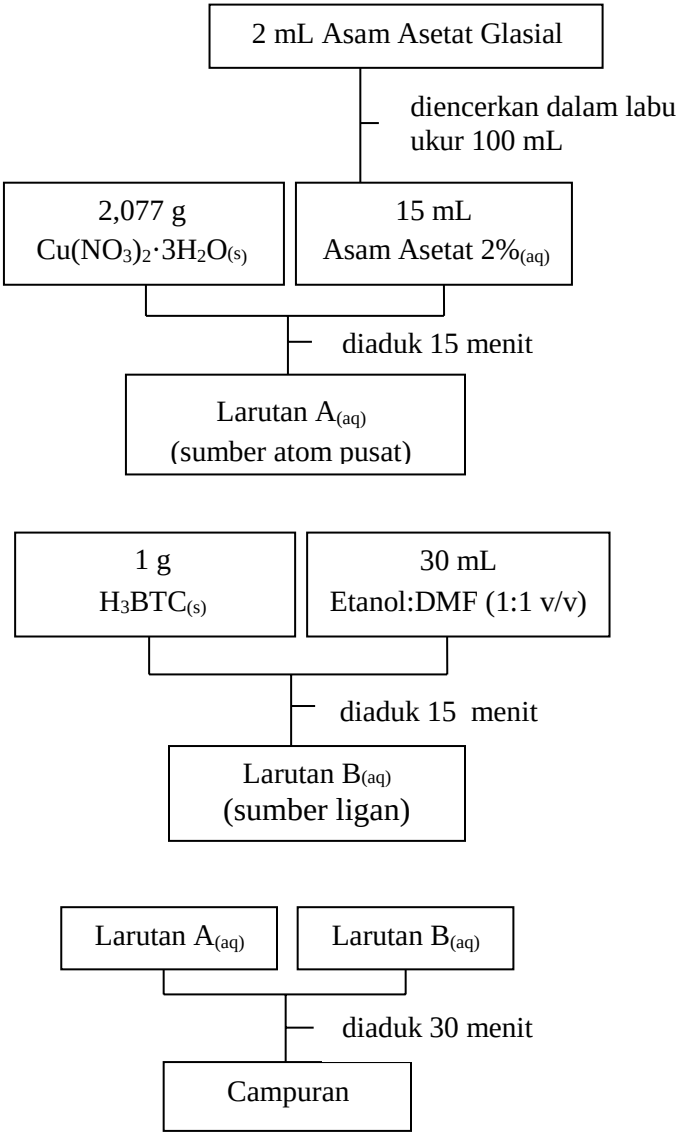
LAMPIRAN A. SKEMA KERJA

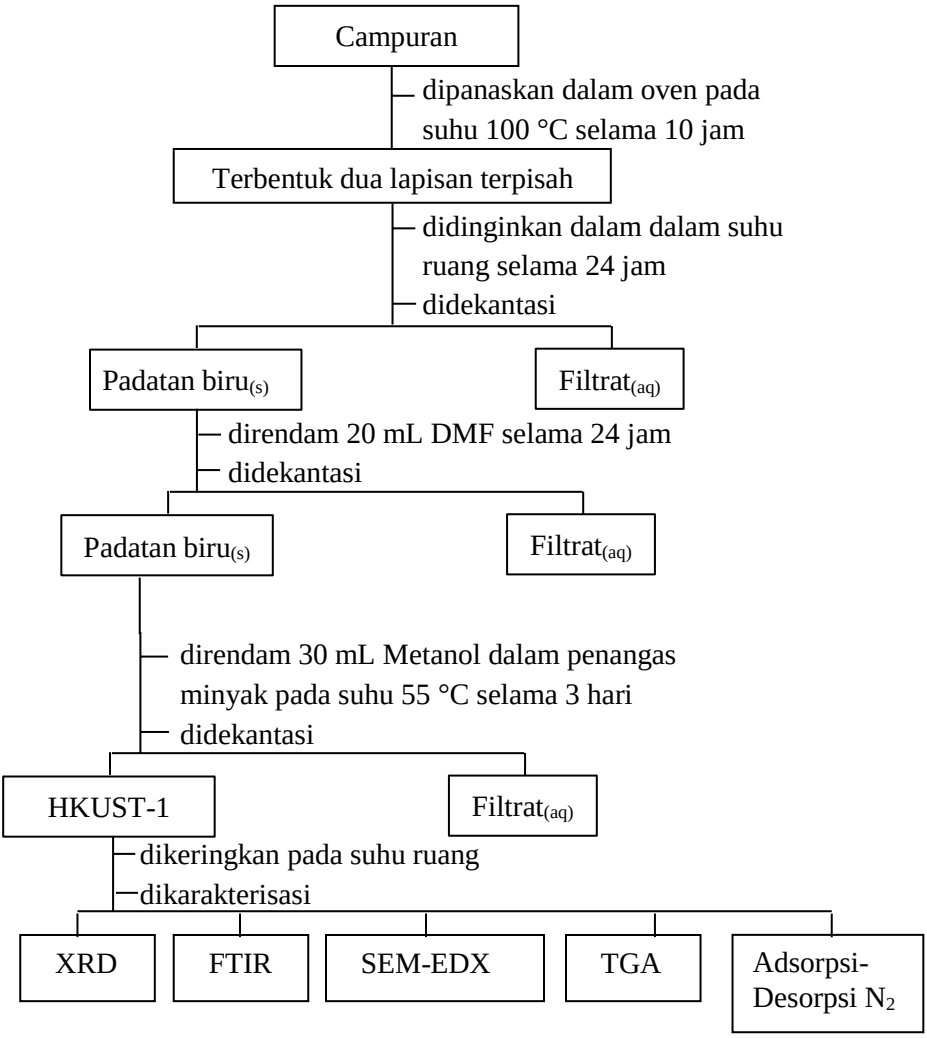
A.1 Sintesis HKUST-1



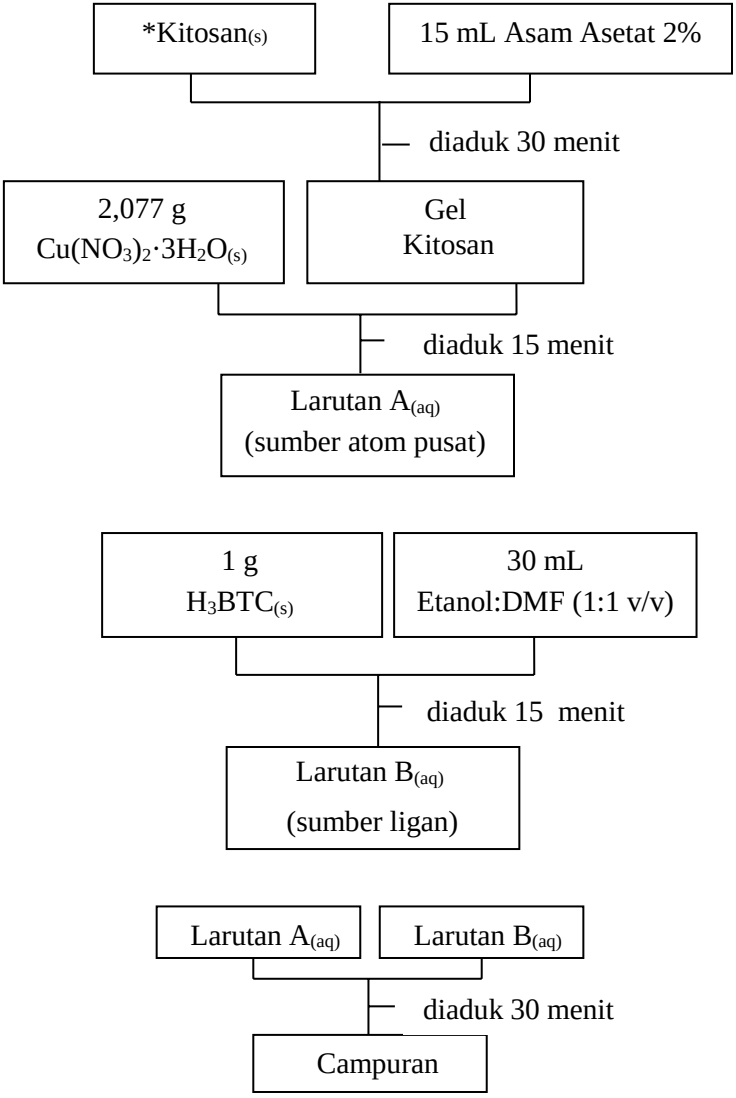

Campuran
dipanaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 10 jam
Terbentuk dua lapisan terpisah
didinginkan dalam dalam suhu ruang selama 24 jam
didekantasi
Padatan biru(s)
Filtrat(aq)
direndam 20 mL DMF selama 24 jam
didekantasi
Padatan biru(s)
Filtrat(aq)
direndam 30 mL Metanol dalam penangas minyak pada suhu 55 °C selama 3 hari
didekantasi
HKUST-1
Filtrat(aq)
dikeringkan pada suhu ruang
dikarakterisasi
XRD
FTIR
SEM-EDX
TGA
Adsorpsi-Desorpsi N2

A.2 Sintesis HKUST-1(AA)

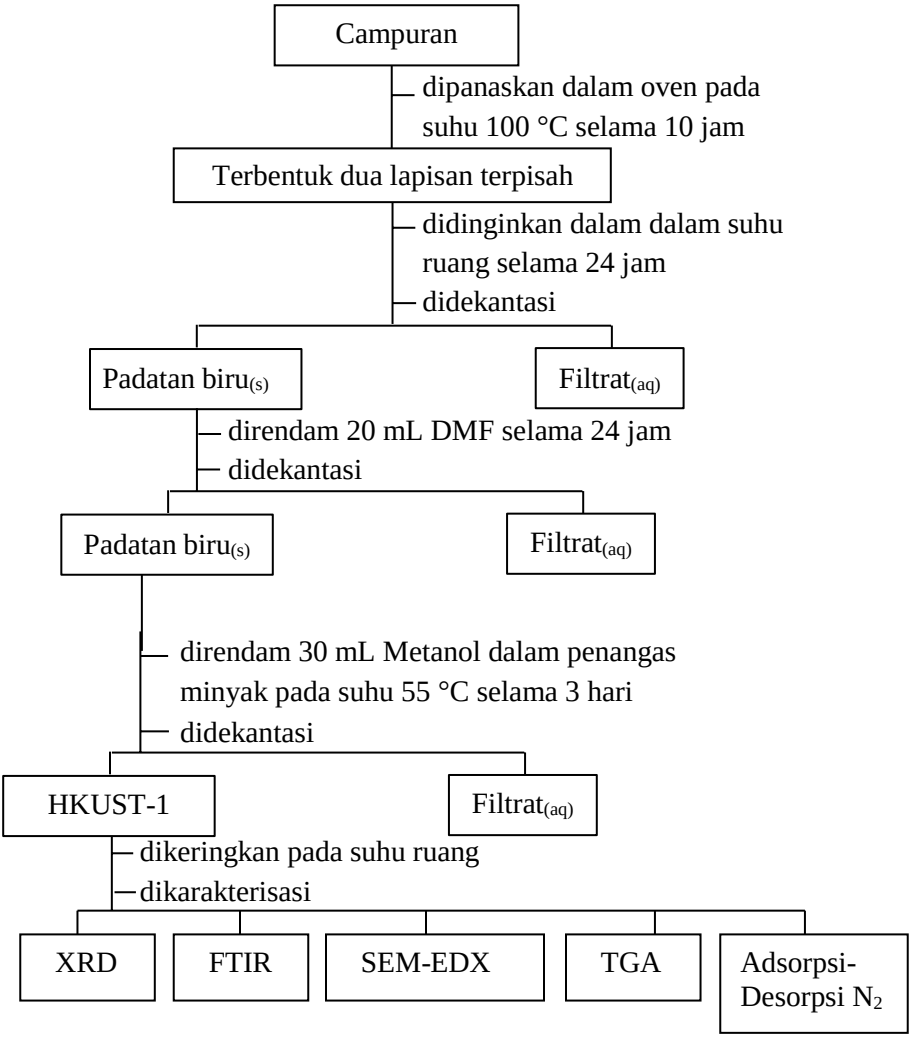



Campuran
dipanaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 10 jam
Terbentuk dua lapisan terpisah
didinginkan dalam dalam suhu ruang selama 24 jam
didekantasi
Padatan biru(s)
Filtrat(aq)
direndam 20 mL DMF selama 24 jam
didekantasi
Padatan biru(s)
Filtrat(aq)
direndam 30 mL Metanol dalam penangas minyak pada suhu 55 °C selama 3 hari
didekantasi
HKUST-1
Filtrat(aq)
dikeringkan pada suhu ruang
dikarakterisasi
XRD
FTIR
SEM-EDX
TGA
Adsorpsi-Desorpsi N2

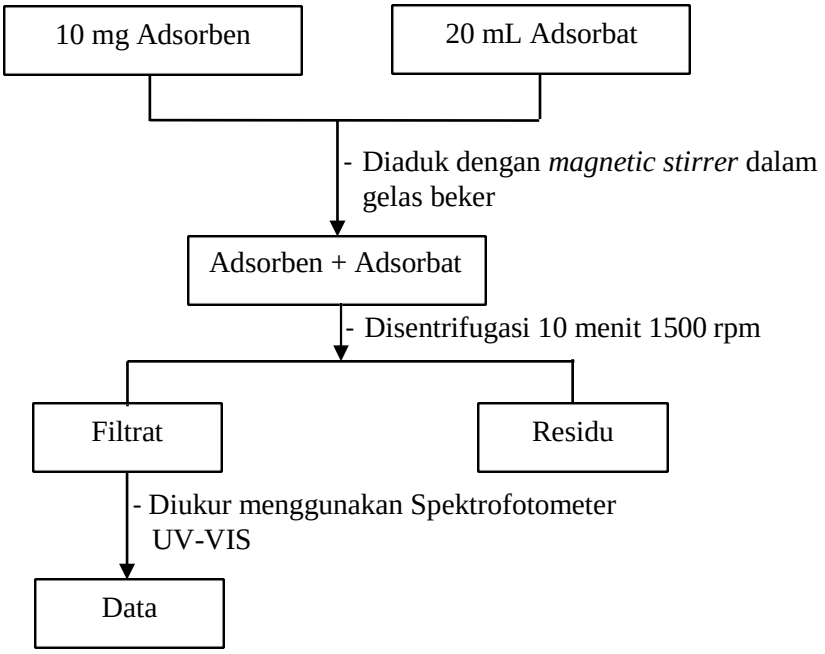
A.3 Sintesis Kitosan/HKUST-1



*dilakukan variasi massa kitosan sebesar 2%, 5% dan 10% terhadap massa HKUST-1(AA)


Campuran
dipanaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 10 jam
Terbentuk dua lapisan terpisah
didinginkan dalam dalam suhu ruang selama 24 jam
didekantasi
Padatan biru(s)
Filtrat(aq)
direndam 20 mL DMF selama 24 jam
didekantasi
Padatan biru(s)
Filtrat(aq)
direndam 30 mL Metanol dalam penangas minyak pada suhu 55 °C selama 3 hari
didekantasi
HKUST-1
Filtrat(aq)
dikeringkan pada suhu ruang
dikarakterisasi
XRD
FTIR
SEM-EDX
TGA
Adsorpsi-Desorpsi N2

A.4 Skema Kerja Adsorpsi



Keterangan :
*Pada penelitian ini dilakukan variasi waktu kontak dan variasi konsentrasi adsorbat
Variasi waktu kontak : 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 dan 27 menit
Variasi MB : 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 dan 200 mg/L
Jenis adsorben yang digunakan : HKUST-1, HKUST-1(AA), CS(2)/HKUST-1, CS(5)/HKUST-1 dan CS(10)/HKUST-1

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

LAMPIRAN B. PERHITUNGAN MASSA REAKTAN

B.1 Komposisi massa reaktan HKUST-1dan HKUST-1(AA)

Mr $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = 241,06 g/mol
Mr H_3BTC = 210,14 g/mol

1.1 Perhitungan

1.1.1 Perhitungan massa logam dan ligan

Jika digunakan 0,0086 mol logam $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, maka massa logam Cu yang dibutuhkan:

Mr $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = mol Cu x Mr $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
= 0,0086 mol x 241,6 g/mol
= 2,077 g

Jika digunakan 0,0048 mol H_3BTC, maka massa H_3BTC yang dibutuhkan:

Massa H_3BTC = mol H_3BTC x Mr H_3BTC
= 0,0048 mol x 210,14 g/mol
= 1,009 g

1.1.2 Pembuatan Komposit Kitosan/HKUST-1

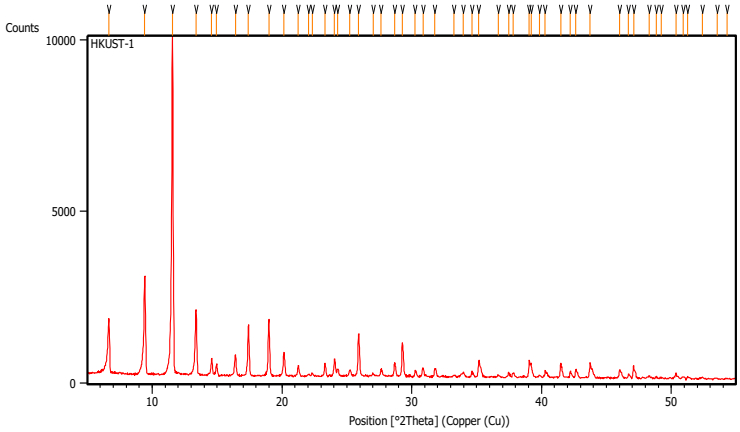
Perhitungan massa kitosan diperoleh dari persen variasi kitosan dikalikan dengan massa HKUST-1(AA) hasil sintesis.

A. Variasi 2% kitosan
   Massa kitosan = 2% x 2,0205 gram
   = 0,04041 gram
B. Variasi 5% kitosan
   Massa kitosan = 5% x 2,0205 gram
   = 0,10102 gram
C. Variasi 10% kitosan
   Massa kitosan = 10% x 2,0205 gram
   = 0,20205 gram

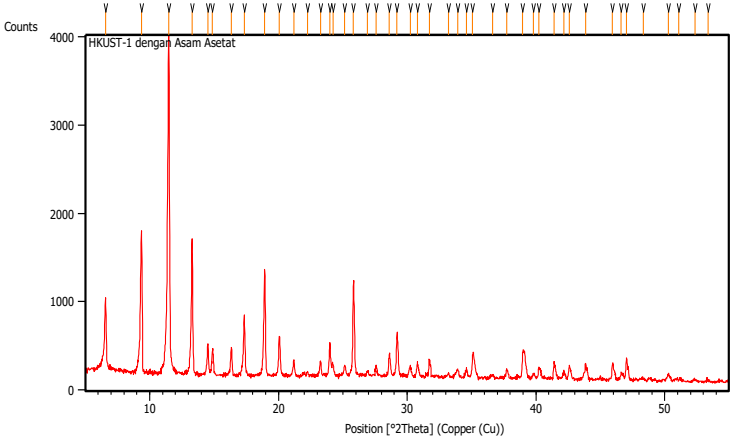
"Halaman ini sengaja dikosongkan"

LAMPIRAN C. HASIL XRD

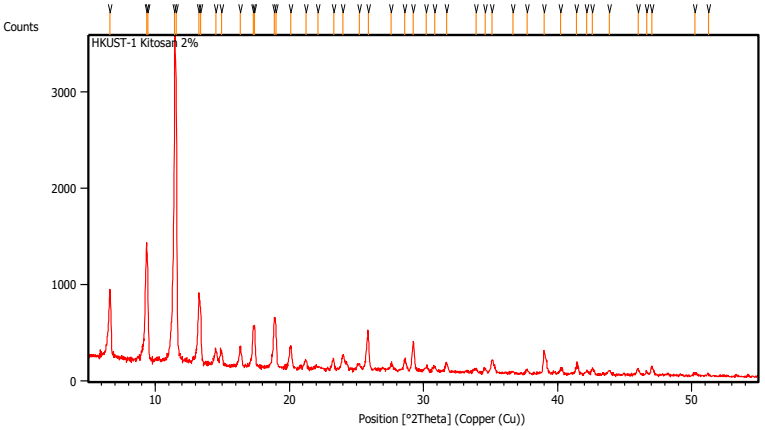
C.1 HKUST-1



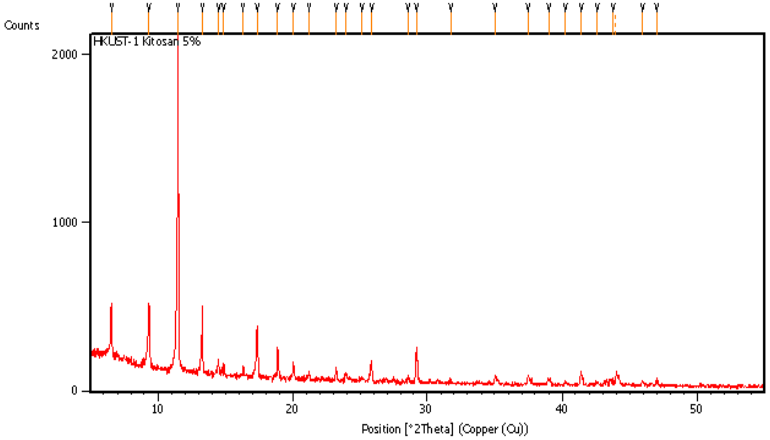
C.2 HKUST-1(AA)



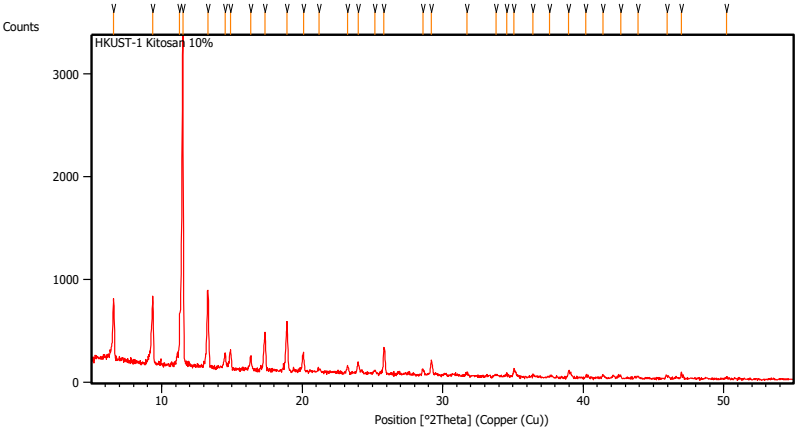
C.3 CS(2)/HKUST-1



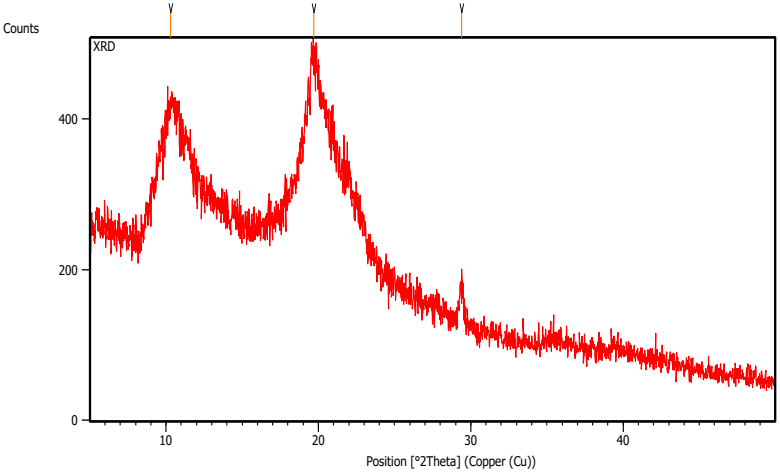
C.4 CS(5)/HKUST-1



C.5 CS(10)/HKUST-1

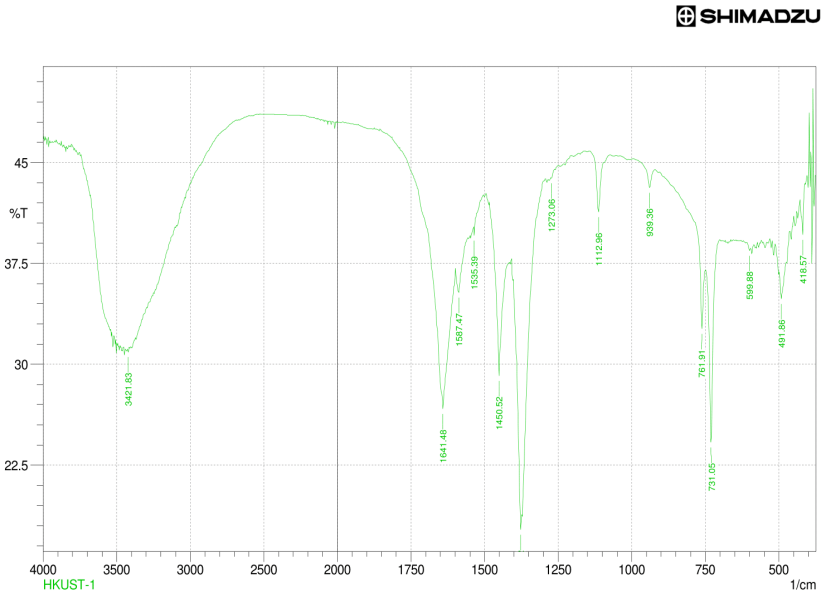


C.6 Kitosan



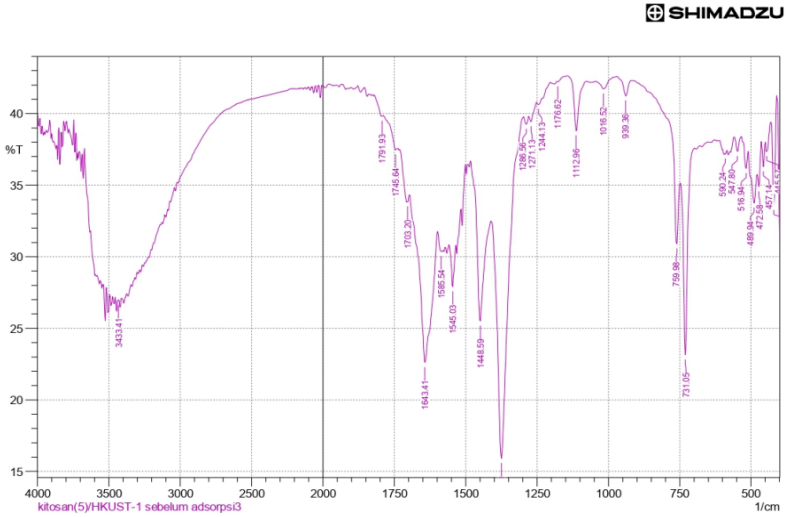
LAMPIRAN D. HASIL FTIR

D.1 HKUST-1



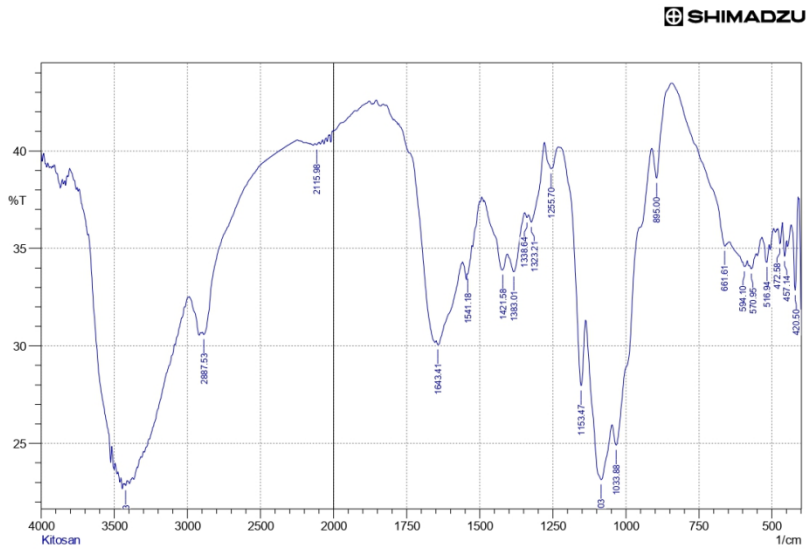
	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	418.57	39.633	3.276	428.21	410.85	6.625	0.234
2	491.86	34.857	1.999	497.65	476.43	9.402	0.265
3	599.88	38.439	0.322	607.6	596.02	4.774	0.019
4	731.05	24.186	13.654	748.41	702.11	21.821	2.45
5	761.91	32.644	4.907	904.64	750.33	59.308	0.485
6	939.36	43.135	1.539	985.66	922	22.401	0.23
7	1112.96	41.326	4.403	1143.83	1074.39	24.368	0.761
8	1273.06	43.851	0.133	1274.99	1263.42	4.116	0.011
9	1377.22	17.719	21.784	1408.08	1300.07	53.569	11.393
10	1450.52	29.136	10.586	1483.31	1419.66	28.439	2.871
11	1535.39	39.567	0.793	1537.32	1504.53	12.528	-0.033
12	1587.47	35.33	2.427	1599.04	1556.61	18.156	0.446
13	1641.48	26.686	12.473	1788.07	1599.04	79.958	7.565
14	3421.83	30.927	0.264	3425.69	3416.05	4.896	0.018

D.2 CS(5)/HKUST-1



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	33.587	6.759	430.14	410.85	8.348	0.742
2	445.57	37.34	0.936	449.43	430.14	8.062	0.109
3	457.14	36.292	1.724	464.86	449.43	6.62	0.138
4	472.58	34.893	1.835	478.36	464.86	6.018	0.168
5	489.94	33.752	2.57	511.15	478.36	14.863	0.531
6	516.94	36.173	1.447	526.58	511.15	6.698	0.16
7	547.8	37.351	1.03	559.38	534.3	10.553	0.126
8	590.24	37.172	0.092	592.17	584.45	3.307	0.005
9	731.05	23.137	12.774	746.48	698.25	23.81	2.65
10	759.98	30.9	4.769	910.43	748.41	64.976	-2.064
11	939.36	41.237	1.18	970.23	920.08	18.881	0.217
12	1016.52	41.728	0.649	1045.45	970.23	28.192	0.172
13	1112.96	38.797	3.682	1143.83	1076.32	25.882	0.768
14	1176.62	42.231	0.058	1180.47	1143.83	13.63	-0.007
15	1244.13	40.626	0.389	1251.84	1203.62	18.53	0.102
16	1271.13	39.433	0.659	1278.85	1251.84	10.752	0.093
17	1286.56	39.267	0.528	1296.21	1278.85	7.005	0.058
18	1375.29	15.914	18.796	1410.01	1298.14	61.15	11.494
19	1448.59	25.51	9.159	1481.38	1411.94	35.58	3.431
20	1545.03	27.887	2.856	1556.61	1535.39	11.301	0.432
21	1585.54	30.367	0.546	1599.04	1577.82	10.866	0.1
22	1643.41	22.6	10.313	1695.49	1599.04	53.506	7.024
23	1703.2	33.845	0.126	1705.13	1697.41	3.615	0.009
24	1745.64	37.466	0.449	1788.07	1737.92	20.661	-0.02
25	1791.93	39.816	0.209	1820.86	1788.07	12.894	0.046
26	3433.41	26.945	0.032	3435.34	3429.55	3.294	0.002

D.3 Kitosan

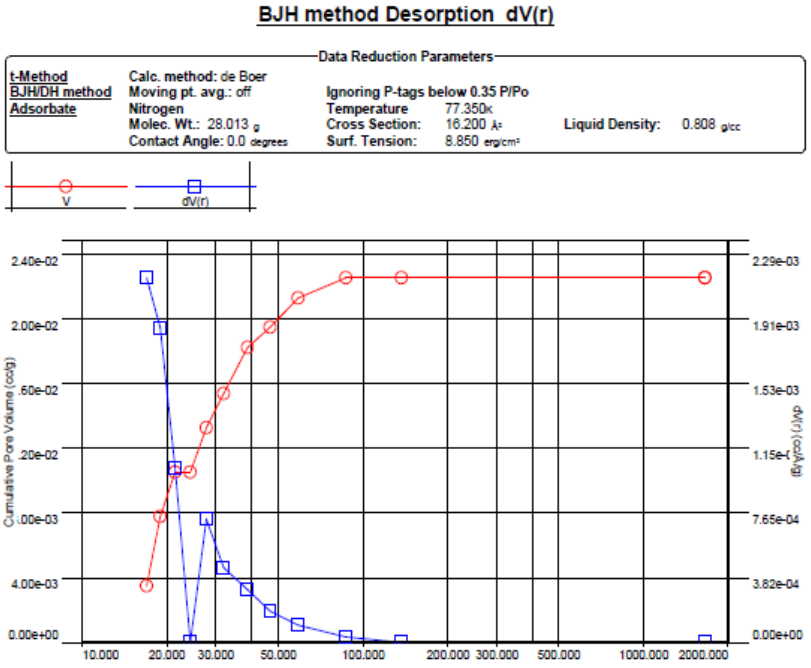


	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420.5	32.849	4.204	434	410.85	10.556	0.542
2	457.14	34.59	1.274	464.86	449.43	6.994	0.121
3	472.58	35.232	0.939	480.29	464.86	6.906	0.091
4	516.94	34.301	1.014	534.3	509.22	11.467	0.153
5	570.95	33.954	0.318	576.74	553.59	10.769	0.049
6	594.1	34.072	0.454	646.17	584.45	28.41	0.153
7	661.61	35.113	0.378	842.92	655.82	75.172	-1.041
8	895	38.601	2.364	912.36	842.92	26.72	0.394
9	1033.88	24.918	2.456	1047.38	912.36	67.449	1.722
10	1084.03	23.138	4.917	1136.11	1049.31	51.758	4.314
11	1153.47	27.965	4.832	1230.63	1138.04	42.329	1.366
12	1255.7	39.087	1.234	1278.85	1232.55	18.628	0.367
13	1323.21	36.353	1.033	1332.86	1278.85	22.899	0.534
14	1338.64	36.578	0.187	1346.36	1332.86	5.88	0.014
15	1383.01	33.797	1.735	1406.15	1346.36	27.347	0.639
16	1421.58	33.891	1.358	1485.24	1406.15	35.633	0.599
17	1541.18	33.685	0.17	1543.1	1525.74	8.067	0.024
18	1643.41	30.058	0.47	1649.19	1558.54	45.009	0.489
19	2115.98	40.312	0.081	2123.7	2098.62	9.88	0.012
20	2887.53	30.583	0.258	2897.18	2247.15	277.108	-16.98
21	3421.83	22.84	0.163	3429.55	3412.19	11.106	0.029

LAMPIRAN E. HASIL ADSORPSI-DESORPSI N_2

E.1 HKUST-1

A. Distribusi Pori BJH



B. Data Adsorpsi Desorpsi N_2

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	**Nitrogen**	**Temperature**	77.350K		
	Molec. Wt.: 28.013 g	**Cross Section:**	16.200 Å²	**Liquid Density:**	0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET	7.841e+02 m²/g
Langmuir surface area	1.160e+03 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area	2.326e+01 m²/g
BJH method cumulative desorption surface area	1.742e+01 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area	2.404e+01 m²/g
DH method cumulative desorption surface area	1.810e+01 m²/g
t-method external surface area	1.798e+02 m²/g
t-method micropore surface area	6.043e+02 m²/g
DR method micropore area	1.139e+03 m²/g

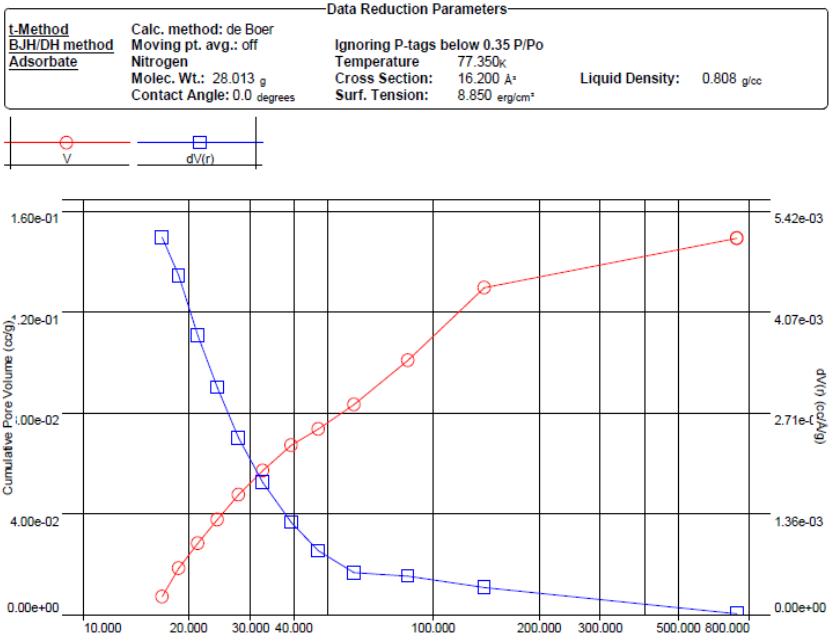
Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 3144.65 Å at P/Po = 0.996951	4.168e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	3.028e-02 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	2.253e-02 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	3.019e-02 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	2.268e-02 cc/g
t-method micropore volume	3.188e-01 cc/g
DR method micropore volume	4.048e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	3.931e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	3.948e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	1.063e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.529e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.698e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.529e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.698e+01 Å
DR method micropore Half pore width	7.229e+00 Å
DA method pore Radius (Mode)	6.100e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	1.754e+00 Å

E.2. CS(2)/HKUST-1
A. Distribusi Pori BJH



B. Data Adsorpsi Desorpsi N_2

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	**Nitrogen**	**Temperature**	77.350k		
	Molec. Wt.: 28.013 g	**Cross Section:**	16.200 Å²	**Liquid Density:**	0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET	9.839e+01 m²/g
Langmuir surface area	2.529e+02 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area	6.617e+01 m²/g
BJH method cumulative desorption surface area	7.075e+01 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area	6.742e+01 m²/g
DH method cumulative desorption surface area	7.235e+01 m²/g
t-method external surface area	9.839e+01 m²/g
DR method micropore area	9.092e+01 m²/g

Pore Volume Data

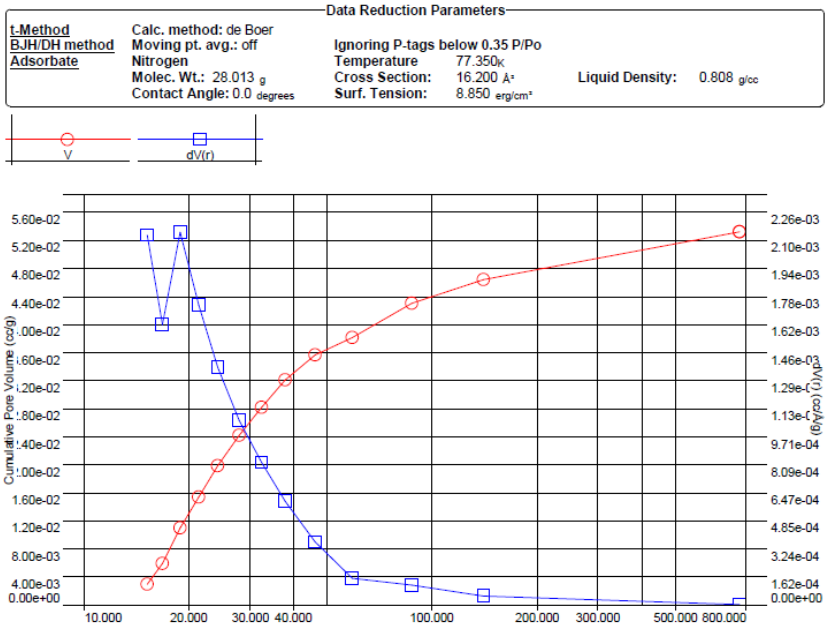
Total pore volume for pores with Radius less than 1293.51 Å at P/Po = 0.992539	1.617e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	1.488e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	1.494e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	1.451e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	1.467e-01 cc/g
DR method micropore volume	3.231e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume	2.067e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume	2.215e-02 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	3.286e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.701e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.677e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.701e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.677e+01 Å
DR method micropore Half pore width	2.899e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	1.320e+01 Å
HK method pore Radius (Mode)	6.287e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	1.163e+01 Å

E.3. CS(10)/HKUST-1

A. Distribusi Pori BJH



B. Data Adsorpsi Desorpsi N_2

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET	4.140e+01 m²/g
Langmuir surface area	1.130e+02 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area	3.178e+01 m²/g
BJH method cumulative desorption surface area	3.249e+01 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area	3.243e+01 m²/g
DH method cumulative desorption surface area	3.323e+01 m²/g
t-method external surface area	4.140e+01 m²/g
DR method micropore area	4.546e+01 m²/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1361.61 Å at P/Po = 0.992916	5.636e-02 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	5.430e-02 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	5.325e-02 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	5.307e-02 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	5.232e-02 cc/g
DR method micropore volume	1.616e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume	9.320e-03 cc/g
SF method cumulative pore volume	9.977e-03 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	2.722e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.531e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.887e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.531e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.887e+01 Å
DR method micropore Half pore width	3.151e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	1.230e+01 Å
HK method pore Radius (Mode)	6.337e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	1.140e+01 Å

LAMPIRAN F. PERHITUNGAN ADSORPSI

F.1 Pembuatan Larutan

A. Pembuatan Larutan Stok MB

Dibuat larutan stok MB 1000 mg/L dengan cara menimbang sebanyak 0,5 gram padatan MB, dan dilarutkan menggunakan aqua DM dalam labu ukur 500 mL hingga tanda batas.

B. Pembuatan Larutan Standar

Larutan standar dibuat dengan mengencerkan larutan stok menjadi konsentrasi tertentu, menggunakan rumus pengenceran:

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$

M1 = Konsentrasi larutan induk (mg/L)
V1 = Volume larutan induk yang dibutuhkan (mL)
M2 = Konsentrasi larutan setelah pengenceran (mg/L)
V2 = Volume pengenceran (mL)

Konsentrasi	**Ml**	**V1**	**M2**	**V2**
1 mg/L	50 mg/L	0,5 mL	1 mg/L	25 mL
2 mg/L	50 mg/L	1 mL	2 mg/L	25 mL
3 mg/L	50 mg/L	1,5 mL	3 mg/L	25 mL
4 mg/L	50 mg/L	2 mL	4 mg/L	25 mL
5 mg/L	50 mg/L	2,5 mL	5 mg/L	25 mL

C. Pembuatan Larutan *Methylene Blue* (MB) 50 mg/L (Variasi Waktu Kontak)

Pembuatan larutan MB 50 mg/L untuk variasi waktu diambil dari larutan stok sebanyak 25 mL dalam labu ukur 500 mL.

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$
$$1000 \text{ mg/L} \times V1 = 50 \text{ mg/L} \times 500 \text{ mL}$$
$$V1 = 25 \text{ mL}$$

D. Pembutan Larutan *Methylene Blue* (MB) (Variasi Konsentrasi)

Konsentrasi	**M1**	**V1**	**M2**	**V2**
25 mg/L	1000 mg/L	2,5 mL	25 mg/L	100 mL
50 mg/L	1000 mg/L	5 mL	50 mg/L	100 mL
75 mg/L	1000 mg/L	7,5 mL	75 mg/L	100 mL
100 mg/L	1000 mg/L	10 mL	100 mg/L	100 mL
125 mg/L	1000 mg/L	12,5 mL	125 mg/L	100 mL
150 mg/L	1000 mg/L	15 mL	150 mg/L	100 mL
175 mg/L	1000 mg/L	17,5 mL	175 mg/L	100 mL
200 mg/L	1000 mg/L	20 mL	200 mg/L	100 mL

F.2 Kurva Kalibrasi

A. Kurva Kalibrasi *Methylene Blue* (MB)

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	0
1	0,198
2	0,418
3	0,616
4	0,832
5	1,052

F.3 Perhitungan Kapasitas Adsorpsi

Kapasitas adsorpsi dan % removal dapat dihitung menggunakan rumus sebagai berikut:

$$Qt = \frac{(C_0\text{-}C_t) \times V}{m} \times FP$$

$$\%Removal = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

$$FP = \frac{\text{Volume filtrat (mL)}}{\text{Volume pengenceran (mL)}}$$

Dimana Qe adalah kapasitas adsorpsi saat kesetimbangan (mg/g), C_0 adalah konsentrasi awal (mg/L), Ce adalah konsentrasi akhir saat kesetimbangan (mg/L), V adalah volume adsorbat (L), m adalah massa adsorben (g) dan FP adalah faktor pengenceran

A. Kapasitas adsorpsi MB (Penentuan Waktu Optimum)

t (menit)	Co (mg/L)	Abs	FP	Ct (mg/L)	Qt (mg/g)	% removal
HKUST-1						
6	50	0,683	10	32,782	33,434	34,437
9	50	0,625	10	29,415	39,971	41,170
12	50	0,559	10	26,277	46,065	47,447
15	50	0,499	10	23,424	51,605	53,153
18	50	0,476	10	22,330	53,728	55,340
21	50	0,434	10	20,333	57,606	59,334
24	50	0,432	10	20,283	57,606	59,524
27	50	0,427	10	20,000	58,252	60,000
HKUST-1(AA)						
6	50	0,652	10	30,699	37,117	38,602
9	50	0,593	10	27,893	42,513	44,213
12	50	0,535	10	25,136	47,816	49,729
15	50	0,476	10	22,330	53,212	55,340
18	50	0,453	10	21,236	55,315	57,527
21	50	0,401	10	18,764	60,070	62,473
24	50	0,396	10	18,526	60,527	62,948
27	50	0,399	10	18,669	60,253	62,663
CS(2)/HKUST-1						
6	50	0,604	10	28,417	42,740	43,167

t (menit)	Co (mg/L)	Abs	FP	Ct (mg/L)	Qt (mg/g)	% removal
9	50	0,593	10	25,373	48,766	49,253
12	50	0,535	10	23,566	52,344	52,867
15	50	0,476	10	21,094	57,240	57,813
18	50	0,453	10	19,429	60,536	61,141
21	50	0,401	10	16,862	65,621	66,277
24	50	0,396	10	16,481	66,374	67,038
27	50	0,399	10	16,624	66,091	66,752
CS(5)/HKUST-1						
6	50	0,556	10	26,134	47,732	47,732
9	50	0,492	10	23,091	53,818	53,818
12	50	0,428	10	20,048	59,905	59,905
15	50	0,389	10	18,193	63,614	63,614
18	50	0,374	10	17,480	65,040	65,040
21	50	0,332	10	15,483	69,035	69,035
24	50	0,327	10	15,245	69,510	69,510
27	50	0,331	10	15,435	69,130	69,130
CS(10)/HKUST-1						
6	50	0,923	10	43,5854	12,829	12,829
9	50	0,912	10	43,0623	13,875	13,875
12	50	0,896	10	42,3015	15,397	15,397
15	50	0,878	10	41,4456	17,109	17,109
18	50	0,874	10	41,2553	17,489	17,489
21	50	0,853	10	40,2568	19,486	19,486
24	50	0,855	10	40,3519	19,296	19,296
27	50	0,849	10	40,0666	19,867	19,867

B. Kapasitas adsorpsi MB (Variasi Konsentrasi)

t (menit)	Co (mg/L)	Abs	FP	Ct (mg/L)	Qe (mg/g)	% removal
HKUST-1						
21	25	0,331	5	8,022	33,956	67,913
21	50	0,434	10	20,942	58,117	58,117
21	75	0,671	12.5	40,264	69,472	46,315
21	100	0,645	20	61,950	76,101	38,050
21	125	0,888	20	85,059	79,881	31,952
21	150	0,815	25	97,646	104,708	34,903
21	175	0,494	50	118,973	112,054	32,015
21	200	0,598	50	143,699	112,601	28,150
HKUST-1(AA)						
21	25	0,287	5	6,976	36,049	72,097
21	50	0,401	10	19,372	61,255	61,255
21	75	0,6	12.5	36,044	77,913	51,942
21	100	0,579	20	55,673	88,654	44,327
21	125	0,853	20	81,731	86,538	34,615
21	150	0,837	25	100,262	99,477	33,159
21	175	0,491	50	118,260	113,481	32,423
21	200	0,595	50	142,986	114,028	28,507
CS(2)/HKUST-1						
21	25	0,244	5	5,953	38,093	76,186
21	50	0,361	10	17,470	62,557	65,059
21	75	0,481	12.5	28,971	91,147	61,373
21	100	0,532	20	51,203	97,594	48,797
21	125	0,757	20	72,601	104,798	41,919
21	150	0,73	25	87,542	124,917	41,639
21	175	0,441	50	106,372	137,256	39,216
21	200	0,546	50	131,336	137,328	34,332

t (menit)	Co (mg/L)	Abs	FP	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	% removal
CS(5)/HKUST-1						
21	25	0,259	5	6,310	37,380	74,760
21	50	0,327	10	15,854	66,954	68,293
21	75	0,498	12.5	29,981	89,147	60,025
21	100	0,515	20	49,586	100,827	50,414
21	125	0,712	20	68,321	112,235	45,343
21	150	0,647	25	77,675	143,218	48,217
21	175	0,384	50	92,820	162,733	46,960
21	200	0,484	50	116,595	165,158	41,702

LAMPIRAN G. PERHITUNGAN KINETIKA ADSORPSI

Perhitungan kinetika adsorpsi didapatkan dari data hasil variasi waktu kontak dengan membuat plot grafik sesuai rumus kinetika adsorpsi orde satu semu dan orde dua semu sebagai berikut:

A. Orde satu semu : $\mathrm{In}(Q_e - Q_t) = \mathrm{In}Q_e - k_1 t$

Dengan Sumbu x = t

Sumbu y = $\ln (q_e - q_t)$

k_1 = -Slope

Qe_{cal} = $e^{intersept}$

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

Dengan Sumbu x = t

Sumbu y = t/Qt

k_2 = $Slope^2$/intersep

Qe_{cal} = 1/slope

A. Orde satu semu

t (menit)	Qe (mg/L)	Qt (mg/g)	Qe – Qt	Ln (Qe – Qt)
HKUST-1				
6	57,606	33,434	24,173	3,185
9	57,606	39,971	17,635	2,870
12	57,606	46,065	11,542	2,446
15	57,606	51,605	6,002	1,792
18	57,606	53,728	3,878	1,355
21	57,606	57,606	0,000	-
24	57,606	57,791	-0,185	-
27	57,606	58,252	-0,646	-

T (menit)	Qe (mg/L)	Qt (mg/g)	Qe – Qt	Ln (Qe – Qt)
HKUST-1(AA)				
6	60,070	37,117	22953	3,133
9	60,070	42,513	17,557	2,865
12	60,070	47,816	12,254	2,506
15	60,070	53,212	6,858	1,925
18	60,070	55,315	4,755	1,559
21	60,070	60,070	0,000	-
24	60,070	60,527	-0,457	-
27	60,070	60,253	-0,183	-
CS(2)/HKUST-1				
6	65,621	42,740	22,881	3,130
9	65,621	48,766	16,855	2,825
12	65,621	52,344	13,277	2,586
15	65,621	57,240	8,380	2,126
18	65,621	60,536	5,085	1,626
21	65,621	65,621	0,000	-
24	65,621	66,374	-0,753	-
27	65,621	66,091	-0,471	-
CS(5)/HKUST-1				
6	69,035	47,732	21,303	3,059
9	69,035	53,818	15,216	2,722
12	69,035	59,905	9,130	2,212
15	69,035	63,614	5,421	1,690
18	69,035	65,040	3,994	1,385
21	69,035	69,035	0,000	-
24	69,035	69,510	-0,476	-
27	69,035	69,130	-0,095	-

T (menit)	Qe (mg/L)	Qt (mg/g)	Qe - Qt	Ln (Qe – Qt)
CS(10)/HKUST-1				
6	19,486	12,829	6,657	1,896
9	19,486	13,875	5,611	1,725
12	19,486	15,397	4,089	1,408
15	19,486	17,109	2,378	0,866
18	19,486	17,489	1,997	0,692
21	19,486	19,486	0,000	-
24	19,486	19,296	0,190	-1,660
27	19,486	19,867	-0,380	-

B. Orde dua semu

T (menit)	Qt (mg/g)	t/Qt
HKUST-1		
6	33,434	0,179
9	39,971	0,225
12	46,065	0,261
15	51,605	0,291
18	53,728	0,335
21	57,606	0,365
24	57,791	0,415
27	58,252	0,464
HKUST-1(AA)		
6	37,117	0,162
9	42,513	0,212
12	47,816	0,251
15	53,212	0,282

T (menit)	Qt (mg/g)	t/Qt
18	55,315	0,325
21	60,070	0,350
24	60,527	0,397
27	60,253	0,448
CS(2)/HKUST-1		
6	42,740	0,140
9	48,766	0,185
12	52,344	0,229
15	57,240	0,262
18	60,536	0,297
21	65,621	0,320
24	66,374	0,362
27	66,091	0,409
CS(5)/HKUST-1		
6	47,732	0,126
9	53,818	0,167
12	59,905	0,200
15	63,614	0,236
18	65,040	0,277
21	69,035	0,304
24	69,510	0,345
27	69,130	0,391

LAMPIRAN H. PERHITUNGAN ISOTERMAL ADSORPSI

Perhitungan isotermal adsorpsi didapatkan dari data hasil variasi konsentrasi adsorbat dengan membuat plot grafik sesuai rumus isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich sebagai berikut:

A. 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/intesep

B. Isotermal Adsorpsi Freundlich: $\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$

Dengan Sumbu x = In C_e

Sumbu y = In Q_e

K_f = $e^{intersep}$

N = 1/slope

A. Adsorpsi Langmuir

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	1/Ce	1/Qe
HKUST-1			
8,022	33,956	0,125	0,0294
20,942	58,117	0,048	0,0172
40,264	69,472	0,025	0,0144
61,950	76,101	0,016	0,0131
85,059	79,881	0,012	0,0125
97,646	104,708	0,010	0,0096
118,973	112,054	0,008	0,0089
143,699	112,601	0,007	0,0089

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	1/Ce	1/Qe
HKUST-1(AA)			
6,976	36,049	0,143	0,0277
19,372	61,255	0,052	0,0163
36,044	77,913	0,028	0,0128
55,673	88,654	0,018	0,0113
81,731	86,538	0,012	0,0116
100,262	99,477	0,010	0,0101
118,260	113,481	0,008	0,0088
142,986	114,028	0,007	0,0088
CS(2)/HKUST-1			
5,953	38,093	0,168	0,0263
17,470	62,557	0,057	0,0160
28,971	91,147	0,035	0,0110
51,203	97,594	0,020	0,0102
72,601	104,798	0,014	0,0095
87,542	124,917	0,011	0,0080
106,372	137,256	0,009	0,0073
131,336	137,328	0,008	0,0073
CS(5)/HKUST-1			
6,310	37,380	0,158	0,0268
15,854	66,954	0,063	0,0149
29,981	89,147	0,033	0,0112
49,586	100,827	0,020	0,0099
68,321	112,235	0,015	0,0089
77,675	143,218	0,013	0,0070
92,820	162,733	0,011	0,0061
116,595	165,158	0,009	0,0061

B. Adsorpsi Freundlich

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ln Ce	Ln Qe
HKUST-1			
8,022	33,956	2,0822	3,5251
20,942	58,117	3,0417	4,0625
40,264	69,472	3,6955	4,2409
61,950	76,101	4,1263	4,3321
85,059	79,881	4,4434	4,3805
97,646	104,708	4,5814	4,6512
118,973	112,054	4,7789	4,7190
143,699	112,601	4,9677	4,7239
HKUST-1(AA)			
6,976	36,049	1,9424	3,5849
19,372	61,255	2,9638	4,1151
36,044	77,913	3,5847	4,3556
55,673	88,654	4,0195	4,4847
81,731	86,538	4,4034	4,4606
100,262	99,477	4,6078	4,5999
118,260	113,481	4,7729	4,7316
142,986	114,028	4,9627	4,7364
CS(2)/HKUST-1			
5,953	38,093	1,7840	3,6400
17,470	62,557	2,8605	4,1361
28,971	91,147	3,3663	4,5125
51,203	97,594	3,9358	4,5808
72,601	104,798	4,2850	4,6520
87,542	124,917	4,4721	4,8276
106,372	137,256	4,6669	4,9218
131,336	137,328	4,8778	4,9224

Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ln Ce	Ln Qe
CS(5)/HKUST-1			
6,310	37,380	1,8421	3,6211
15,854	66,954	2,7634	4,2040
29,981	89,147	3,4006	4,4903
49,586	100,827	3,9037	4,6134
68,321	112,235	4,2242	4,7206
77,675	143,218	4,3525	4,9644
92,820	162,733	4,5307	5,0921
116,595	165,158	4,7587	5,1069

BIODATA PENULIS

Penulis bernama lengkap Lussy Roichatul Jannah, dilahirkan di Sidoarjo, 19 April 1998 yang merupakan anak kedua dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal yaitu di MI Bahrul Huda Candi, SMP Negeri 3 Candi dan SMA Negeri 2 Sidoarjo. Penulis diterima di Departemen Kimia Fakultas Sains dan Analitika Data ITS melalui jalur SNMPTN dengan NRP 01211640000046. Selama kuliah penulis aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu Himpunan Mahasiswa Kimia ITS Sebagai *staff* Departemen SosialMasyarakat (2017-2018) dan *Crew* media resmi pers ITS (ITS Online) (2016-2019). Selain itu penulis merupakan peserta aktif LKMM Pra TD ITS 2016, Pelatihan HACCP dan FSSC 22000. Penulis juga aktif mengikuti mengikuti acara kepanitiaan *Chemistry Week*. Prestasi yang telah dicapai oleh penulis antara lain Finalis LKTIN APPS UNY 2017 dan Semifinalis LKTIN BORN UNEJ 2018. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik dibawah bimbingan Ibu Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D. dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi. Penulis pernah melakukan kerja praktik di PDAM Kota Surabaya. Segala kritik dan saran bagi penulis atas naskah ini dapat dihubungi melalui email lussy.rj@gmail.com.