

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SILIKA MESOPORI Zn-MCM-41
SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA METANIL KUNING DAN
BISMARCK COKLAT R**

*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS SILICA
Zn-MCM-41 AS AN ADSORBENT FOR METHANIL YELLOW AND
BISMARCK BROWN R*

SAMRIANI

H012191012



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2022**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SILIKA MESOPORI Zn-MCM-41
SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA METANIL KUNING DAN
BISMARCK COKLAT R**

Tesis

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar magister

Program Studi

Magister Kimia

Disusun dan diajukan oleh

SAMRIANI

H012191012

Kepada

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2022**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SILIKA MESOPORI
Zn-MCM-41 SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA METANIL KUNING
DAN BISMARCK COKLAT R**

Disusun dan diajukan oleh

SAMRIANI

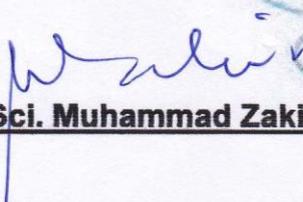
NOMOR POKOK: H012191012

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Ujian Tesis
pada tanggal 27 September 2022

Dan dinyatakan memenuhi syarat

Menyetujui:

Komisi penasehat


Dr. Sci. Muhammad Zakir, M.Si.


Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phill

Ketua Program Studi
Magister Kimia


Dr. Hasnah Natsir, M.Si


Dekan Fakultas MIPA
Universitas Hasanuddin

Dr. Eng Amiruddin, M.Si

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Yang bertanda tangan dibawah ini

Nama : Samriani
NIM : H012191012
Program Studi : Magister Kimia

Dengan ini menyatakan bahwa, tesis berjudul "Sintesis dan Karakterisasi Silika Mesopori Zn-MCM-41 Sebagai Adsorben Zat Warna Metanil Kuning dan Bismarck Coklat R" adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing (Dr. Sci. Muhammad Zakir, M.Si sebagai Pembimbing Utama dan Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil sebagai Pembimbing Pertama). Karya ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam apapun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka tesis ini.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya berupa tesis ini kepada Universitas Hasanuddin.

Makassar, 18 Oktober 2022



Samriani

PRAKATA

Bismillahirrahmanirrahim

Penulisan tesis dengan judul “**Sintesis dan Karakterisasi Silika Mesopori** Segala puji bagi Allah SWT Tuhan seluruh alam atas segala limpahan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan **Zn-MCM-41 Sebagai Adsorben Zat Warna Metanil Kuning dan Bismarck Coklat R**” sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Magister Sains Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.

Limpahan rasa hormat, ucapan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada Bapak **Dr. Sci. Muhammad Zakir, M.Si** selaku Pembimbing Utama dan penasehat akademik serta Ibu **Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phill** selaku Pembimbing Pertama, yang telah meluangkan waktu, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan memberikan ilmu yang begitu berharga sehingga penulis bisa menyelesaikan tesis ini. Ucapan terima kasih juga kepada:

1. Rektor Universitas Hasanuddin, **Prof. Dr. Jamaluddin Jompa, M.Si.**
2. Dekan Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin, **Dr. Eng. Amiruddin, S. Si., M. Si.**
3. Ketua Program Studi Magister Kimia, **Dr. Hasnah Natsir, M.Si.**
4. Tim Penguji Ujian Magister Kimia, **Prof. Dr. Nunuk Hariani Soekamto, S., M.S., almh. Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc., Dr. Djabal Nur Basir, S.Si., M, Si., Dr. Yusafir Hala, M.Si.**
5. Seluruh analis laboratorium di Departemen Kimia FMIPA, Universitas Hasanuddin, **Pak Sugeng, Pak Ikbal, Ibu Fibianthy dan Ibu Tini.**
6. Orang tua penulis, **Ayahanda Mahmud** dan **Ibunda Marwah** serta saudara dan keluarga yang selalu memberi dukungan doa dan motivasi.
7. Rekan peneliti dan teman diskusi **Kak La Kolo, Kak Ida, Kak Sarni, Iin Indriani, Andi Nuraeni, Eka Setiawati, Nur Afni, Elfa Sihaya, Putut Waskito, Rida, Safira, Tenri, Bahrin, Nuritasari Azis dan Triana Febrianti** yang telah bekerja sama dan saling membantu selama penelitian dan penyelesaian tesis ini.
8. Teman-teman magister, **OKS19EN.** Terima kasih atas semua dukungan, semangat, dan persahabatan yang diberikan selama ini.

9. Terima kasih untuk seluruh pihak yang telah berkontribusi dan membantu penulis selama menempuh studi magister yang tidak sempat disebut namanya satu persatu.

Penulis sadar bahwa tesis ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritikan dan saran yang bersifat membangun dari berbagai pihak. Akhirnya, penulis berharap semoga tesis ini dapat memberikan manfaat kepada para peneliti selanjutnya.

Penulis,

Samriani

ABSTRAK

SAMRIANI. Sintesis dan Karakterisasi Silika Mesopori Zn-MCM-41 sebagai Adsorben Zat Warna Metanil Kuning dan Bismarck Coklat R (dibimbing oleh Muhammad Zakir dan Paulina Taba)

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan karakteristik adsorben Zn-MCM-41, waktu kontak optimum, model kinetika, kapasitas dan model isoterm adsorpsi terhadap Metanil Kuning (MK) dan Bismarck Coklat R (BCR) serta kemampuan desorpsinya. Material silika mesopori MCM-41 disintesis menggunakan metode hidrotermal dan penyisipan logam Zn dengan metode impregnasi. Zn-MCM-41 hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Scanning Electron Microscope Energy Dipersive* (SEM-EDS) dan *surface area and pore analyser*. Kemampuan Zn-MCM-41 untuk mengadsorpsi MK dan BCR dipelajari sebagai fungsi waktu dan konsentrasi. Kinetika adsorpsi ditentukan menggunakan model orde satu semu dan orde dua semu. Isoterm adsorpsi ditentukan menggunakan model isoterm Langmuir dan Freundlich. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu optimum optimum MK dan BCR secara berturut-turut adalah 35 dan 250 menit. Model kinetika adsorpsi mengikuti model kinetika orde dua semu dan model isoterm adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir dengan kapasitas maksimum adsorpsi MK 17,5131 mg/g dan BCR 158,7302 mg/g dengan rasio desorpsi MK 30,0565% dan BCR 12,7876%.

Kata Kunci: sintesis, karakterisasi, Zn-MCM-41, adsorpsi, metanil kuning, bismarck coklat R.

ABSTRACT

SAMRIANI. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Zn-MCM-41 as an Adsorbent for Methanil Yellow and Bismarck Brown R (supervised by Muhammad Zakir and Paulina Taba)

This study aims to determine the characteristics of the adsorbent Zn-MCM-41, optimum contact time, kinetic model, capacity and adsorption isotherm model for Methanil Yellow (MK) and Bismarck Brown R (BCR) and their desorption ability. Mesoporous silica material MCM-41 was synthesized using hydrothermal method and Zn metal embedding by impregnation method. The synthesized Zn-MCM-41 was characterized using X-Ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infra Red (FTIR), Scanning Electron Microscope Energy Dispersive (SEM-EDS) and surface area and pore analyzer. The ability of Zn-MCM-41 to adsorb MK and BCR was studied as a function of time and concentration. The adsorption kinetics were determined using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The adsorption isotherm was determined using the Langmuir and Freundlich isotherm model. The results showed that the optimum time for MK and BCR was 35 and 250 minutes, respectively. The adsorption kinetics model followed the pseudo-second order kinetics model and the adsorption isotherm model followed the Langmuir isotherm model with a maximum adsorption capacity of MK 17.5131 mg/g and BCR 158.7302 mg/g with a desorption ratio of MK 30.0565% and BCR 12.7876%.

Keywords: synthesis, characterization, Zn-MCM-41, adsorption, methanil yellow, bismarck brown R.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGANTAR.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
PERNYATAAN KEASLIAN DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA	iv
PRAKATA.....	v
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Material Silika Mesopori.....	5
2.1.1 Sintesis dan Modifikasi Material MCM-41	6
2.1.2 Karakterisasi Material MCM-41	8
2.2 Adsorpsi.....	11
2.2.1 Isoterm Adsorpsi	12
2.2.2 Kinetika Adsorpsi.....	13

2.3	Zat Warna	15
2.3.1	Metanil Kuning.....	15
2.3.2	Bismarck Coklat R.....	17
2.4	Kerangka Pikir	17
2.5	Hipotesis	19
BAB III METODE PENELITIAN.....		20
3.1	Rancangan Penelitian	20
3.2	Waktu dan Tempat Penelitian.....	20
3.3	Alat dan Bahan Penelitian	20
3.3.1	Alat Penelitian	20
3.3.2	Bahan Penelitian	21
3.4	Prosedur Kerja	21
3.4.1	Sintesis Silika Mesopori Zn-MCM-41	21
3.4.2	Karakterisasi Zn-MCM-41.....	22
3.4.3	Pembuatan Larutan Induk MK dan BCR.....	23
3.4.4	Penentuan Panjang Gelombang Maksimum MK dan BCR	23
3.4.5	Pembuatan Larutan Standar Zat Warna MK dan BCR.....	23
3.4.6	Penentuan Waktu Kontak Optimum Adsorpsi MK dan BCR	24
3.4.7	Penentuan Kapasitas Adsorpsi MK dan BCR	24
3.4.8	Desorpsi MK dan BCR dari Zn-MCM-41	25
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		26
4.1	Hasil Sintesis Silika Mesopori Zn-MCM-41.....	26
4.2	Hasil Karakterisasi Silika Mesopori Zn-MCM-41.....	27
4.2.1	Hasil Karakterisasi Menggunakan XRD.....	27
4.2.2	Hasil Karakterisasi Menggunakan FTIR	28
4.2.3	Hasil Karakterisasi Menggunakan SEM-EDS	29

4.2.4 Hasil Analisis Luas Permukaan dan Ukuran Pori dengan Metode BET-BJH	31
4.3 Studi Adsorpsi MK dan BCR	32
4.3.1 Waktu Optimum dan Model Kinetika Adsorpsi MK dan BCR	32
4.3.2 Kapasitas Adsorpsi dan Model Isoterm Adsorpsi MK dan BCR oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	36
4.4 Karakterisasi FTIR Zn-MCM-41 Setelah Adsorpsi MK dan BCR	40
4.5 Studi Desorpsi MK dan BCR dari MCM-41 dan Zn-MCM-41	42
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	44
5.1 Kesimpulan	44
5.2 Saran	44
DAFTAR PUSTAKA.....	45
LAMPIRAN	54

DAFTAR GAMBAR

Nomor	Halaman
1. Rangkaian material M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 dan (c) MCM-50	6
2. Ilustrasi proses pembentukan struktur M-MCM-41	8
3. Pola XRD MCM-41 terkalsinasi dan jenisnya yang dimodifikasi	9
4. Gambar SEM MCM-41 dan M-MCM-41	10
5. Struktur kimia metanil kuning	16
6. Struktur kimia bismarck coklat R	17
7. Kerangka pikir penelitian	18
8. Material MCM-41 dan Zn-MCM-41 hasil sintesis	26
9. Difraktogram MCM-41 dan Zn-MCM-41	27
10. Spektrum FTIR MCM-41 dan Zn-MCM-41.....	28
11. Hasil SEM MCM-41 dan Zn-MCM-41	29
12. EDS MCM-41 dan Zn-MCM-41	30
13. Isoterm adsorpsi-desorpsi N ₂ dari MCM-41 dan Zn-MCM-41	32
14. Jumlah MK yang diadsorpsi oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41 sebagai fungsi waktu	33
15. Grafik kinetika adsorpsi MK oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	34
16. Jumlah BCR yang diadsorpsi oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41 sebagai fungsi waktu	35
17. Grafik kinetika adsorpsi BCR oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	35
18. Jumlah MK yang diadsorpsi oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41 sebagai fungsi konsentrasi	37
19. Grafik isoterm adsorpsi MK oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	37

20. Jumlah BCR yang diadsorpsi oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41 sebagai fungsi konsentrasi	38
21. Grafik isotherm adsorpsi BCR oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	39
22. Spektrum FTIR Zn-MCM-41 sebelum dan setelah adsorpsi MK	40
23. Spektrum FTIR Zn-MCM-41 sebelum dan setelah adsorpsi BCR	40
24. Skema interaksi Zn-MCM-41 dengan MK	41
25. Skema interaksi Zn-MCM-41 dengan BCR	42
26. Rasio desorpsi MK dan BCR dari MCM-41 dan Zn-MCM-41	43

DAFTAR TABEL

Nomor	Halaman
1. Bilangan gelombang dan gugus fungsi MCM-41 dan Zn-MCM-41.....	28
2. Data struktur pori dengan metode BET-BJH	31
3. Nilai parameter kinetika adsorpsi MK oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	34
4. Nilai parameter kinetika adsorpsi BCR oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	36
5. Nilai parameter isoterm adsorpsi MK oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	38
6. Nilai parameter isoterm adsorpsi BCR oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	39
7. Perbandingan bilangan gelombang Zn-MCM-41 sebelum dan setelah adsorpsi MK dan BCR	41

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor	Halaman
1. Skema Sintesis Silika Mesopori MCM-41	54
2. Skema Modifikasi Silika Mesopori MCM-41 dengan Zn	56
3. Pembuatan Larutan Induk MK dan BCR.....	57
4. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum.....	58
5. Pembuatan Kurva Kalibrasi Larutan Standar Zat Warna MK dan BCR	59
6. Penentuan Waktu Kontak Optimum	60
7. Penentuan Kapasitas Adsorpsi.....	61
8. Desorpsi MK dan BCR dari Zn-MCM-41.....	62
9. Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi Larutan Standar Zat Warna MK.....	62
10. Data Penentuan Waktu Optimum dan Kinetika Adsorpsi MK oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	63
11. Data Penentuan Kapasitas dan Isoterm Adsorpsi MK oleh MCM-41 dan Zn-MCM-41	65
12. Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi Larutan Standar Zat Warna BCR	67
13. Data Waktu Optimum dan Kinetika Adsorpsi BCR oleh MCM-41 dan Zn- MCM-41	67
14. Penentuan Kapasitas dan Isoterm Adsorpsi BCR oleh MCM-41 dan Zn- MCM-41	70
15. Penentuan Desorpsi MK dan BCR dari MCM-41 dan Zn-MCM-41	71
16. Hasil XRD	72

17. Hasil FTIR.....	74
18. Hasil SEM-EDS.....	80
19. Hasil BET-BJH.....	84
20. Dokumentasi Penelitian.....	88

DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN

Lambang/singkatan	Arti dan keterangan
MCM-41	<i>Mobile Composition of Matter No. 41</i>
Zn-MCM-41	<i>Zinc Mobile Composition of Matter No. 41</i>
MK	Metanil Kuning
BCR	Bismarck Coklat R
M41S	<i>Mesoporous Silicates</i> , kelompok silika
STAK	Setiltrimetil Amonium Klorida
BET	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penelitian nanoteknologi dan nanosains pada dekade terakhir telah mengalami peningkatan yang signifikan terutama dalam sintesis, karakterisasi, evaluasi sifat dan aplikasi. Salah satu kelas material skala nano yang cukup menarik perhatian peneliti adalah silika mesopori, karena potensinya dalam berbagai aplikasi yang cukup besar.

Pada awal tahun 1990, ilmuwan mensintesis material silika mesopori yang dikenal sebagai kelompok M41S. Istilah M41S digunakan untuk mengelompokkan berbagai jenis MCM (*Mobil Composition of Matter*) (Vartuli dkk., 2008). Berbagai penelitian mengenai material mesopori dari kelompok M41S telah banyak dilakukan. Berdasarkan data dari *database Science Direct* dari tahun 1994 hingga 2018 material mesopori yang paling banyak diteliti adalah MCM-41, karena material mesopori yang lain diketahui tidak stabil secara termal dan sulit diperoleh (Costa dkk., 2020).

Material mesopori berbasis MCM-41 tersusun dari silika amorf dengan pori-pori besar berbentuk saluran silindris. Material MCM-41 memiliki luas permukaan yang tinggi sekitar $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, volume pori lebih besar dari $0,5 \text{ mL/g}$ serta memiliki stabilitas termal, hidrotermal dan hidrolitik yang baik (Sahoo dkk., 2015; Cakiryilmaz dkk., 2019).

Modifikasi silika mesopori dapat dilakukan dengan berbagai cara. Beberapa penelitian yang terkait modifikasi diantaranya fungsionalisasi oleh organosilan (Qin dkk., 2009; Mathew dkk., 2016), impregnasi polimer (Boukoussa dkk., 2018; Abid dkk., 2019) dan inkorporasi atau impregnasi logam (Han dkk., 2014; Shu dkk., 2015; Hachemaoui dkk., 2020).

Beberapa penelitian mengenai MCM-41 yang dimodifikasi dengan logam telah dilakukan. Zhou dkk. (2015) memodifikasi silika mesopori MCM-41 dengan logam Al (Al-MCM-41) untuk adsorpsi metilen biru dengan kapasitas adsorpsi sebesar $277,78 \text{ mg/g}$. Shu dkk. (2015) melaporkan efisiensi adsorpsi metil biru menggunakan Ni-MCM-41 dengan kapasitas adsorpsi $189,04 \text{ mg/g}$. Hachemaoui dkk. (2020) mensintesis silika mesopori MCM-41 dengan metode hidrotermal

yang dimodifikasi dengan logam transisi (Cu, Cr dan Fe) untuk adsorpsi zat warna metilen biru dan *orange G*.

Pada penelitian ini logam yang digunakan adalah logam zink. Zink dilambangkan sebagai Zn yang merupakan logam berat esensial yang pada dasarnya tidak berbahaya (Asria dan Alhamid, 2020). Logam Zn adalah logam transisi blok d divalent deret pertama dengan nomor atom 30 dan konfigurasi elektron d^{10} . Sifat khas logam-logam transisi d adalah kemampuan membentuk kompleks dengan ligan baik anion maupun netral yang bertindak sebagai donor elektron bebas (Hermawati dkk., 2016). Silika mesopori MCM-41 yang dimodifikasi dengan penambahan logam Zn dapat memiliki kapasitas adsorpsi yang besar, sehingga dapat digunakan sebagai adsorben polutan.

Metode adsorpsi merupakan metode yang paling sering digunakan untuk menghilangkan polutan dari sumber polusi yang berbeda. Metode ini dinilai serbaguna, ekonomis, efisien dan mudah digunakan (Santos dkk., 2013; Costa dkk., 2017). Salah satu aplikasi metode adsorpsi adalah dalam penghilangan atau penyerapan zat warna.

Karakteristik adsorpsi dari adsorben berpori dipengaruhi oleh struktur pori dan struktur kimia permukaan seperti gugus aktif. MCM-41 memiliki luas permukaan dan ukuran pori yang besar, serta struktur pori yang seragam sehingga potensial untuk digunakan sebagai adsorben. Namun, menurut Nagappan dkk., (2019) situs aktif pada MCM-41 merupakan situs yang lemah untuk adsorpsi. Oleh karena itu, modifikasi dengan penyisipan logam dapat menambah situs aktif pada MCM-41, sehingga kapasitas adsorpsi dapat ditingkatkan, karena logam transisi dapat berinteraksi dengan zat warna membentuk senyawa kompleks (Hachemoui dkk., 2020).

Zat warna dalam industri tekstil merupakan salah satu bahan baku utama yang memberikan kontribusi besar dalam pencemaran lingkungan. Proses industri melepaskan sekitar 3×10^3 hingga 15×10^4 ton zat warna ke perairan setiap tahun (Zaidi dkk., 2019). Zat warna merupakan pencemar organik yang bersifat *non biodegradable* (Kustomo dan Santosa, 2019). Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo yang merupakan turunan benzena.

Zat warna yang mengandung gugus azo dan umum digunakan adalah metanil kuning (MK) dan bismarck coklat R (BCR). Senyawa azo apabila terlalu lama di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena senyawa tersebut bersifat karsinogen dan mutagenik (Inbaraj dan Chen, 2011). Oleh karena itu,

upaya diperlukan untuk mengurangi atau menghilangkan zat warna tersebut dari lingkungan melalui adsorpsi. Adsorben yang efektif diperlukan untuk mengadsorpsi zat warna MK dan BCR. Silika mesopori Zn-MCM-41 adalah salah satu material yang dapat digunakan sebagai adsorben.

Proses adsorpsi pada penelitian ini dipelajari sebagai fungsi waktu dan konsentrasi. Studi adsorpsi sebagai fungsi waktu memberikan informasi mengenai waktu optimum dan studi adsorpsi sebagai fungsi konsentrasi memberikan informasi mengenai jumlah MK dan BCR yang dapat diadsorpsi oleh Zn-MCM-41. Model kinetika dan isoterm adsorpsi juga diterapkan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi (Dinh dkk., 2018). Proses adsorpsi juga tidak lepas dari proses desorpsi. Proses desorpsi dilakukan untuk mengetahui proses adsorpsi berjalan *reversible* atau *irreversible* (Rapo dan Tonk, 2021)

Berdasarkan uraian tersebut, maka pada penelitian ini sintesis Zn-MCM-41 dilakukan dan diaplikasikan sebagai adsorben zat warna MK dan BCR.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana proses sintesis MCM-41 dan Zn-MCM-41?
2. bagaimana karakteristik adsorben MCM-41 dan Zn-MCM-41 hasil sintesis?
3. berapa waktu kontak optimum dan bagaimana model kinetika adsorpsi dari MCM-41 dan Zn-MCM-41 dalam mengadsorpsi zat warna MK dan BCR?
4. berapa kapasitas adsorpsi dan model isoterm adsorpsi dari MCM-41 dan Zn-MCM-41 terhadap zat warna MK dan BCR?
5. bagaimana proses desorpsi MK dan BCR dari adsorben MCM-41 dan Zn-MCM-41?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. menentukan proses sintesis MCM-41 dan Zn-MCM-41
2. menentukan karakteristik adsorben MCM-41 dan Zn-MCM-41 hasil sintesis,

3. menentukan waktu kontak optimum dan model kinetika adsorpsi MCM-41 dan Zn-MCM-41 dalam mengadsorpsi zat warna MK dan BCR,
4. menentukan kapasitas dan model isoterm adsorpsi MCM-41 dan Zn-MCM-41 dalam mengadsorpsi zat warna MK dan BCR,
5. menentukan rasio desorpsi MK dan BCR dari adsorben MCM-41 dan Zn-MCM-41.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini dapat memberikan informasi mengenai sintesis dan karakterisasi Zn-MCM-41 yang diaplikasikan sebagai adsorben zat warna MK dan BCR. Hasil penelitian dapat dijadikan dasar pertimbangan dalam pengolahan limbah zat warna yang ada di lingkungan serta dapat menjadi bahan rujukan untuk peneliti selanjutnya.

BAB II

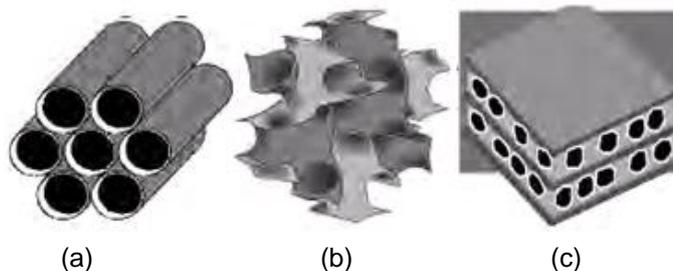
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Material Silika Mesopori

Material berpori dibedakan berdasarkan ukuran porinya. Berdasarkan definisi dari IUPAC material berpori dibagi menjadi tiga kelas utama yaitu, mikropori yang memiliki diameter kurang dari 2 nm, mesopori yang memiliki diameter antara 2-50 nm dan makropori yang memiliki diameter lebih besar dari 50 nm (Cusker dkk., 2003). Material mesopori memiliki struktur yang tertata serta luas permukaan yang besar sehingga memungkinkan difusi dan adsorpsi molekul (Fedeyko dkk., 2006).

Senyawa yang digunakan untuk mensintesis material mesopori diantaranya adalah silika (Xia dan Mokaya, 2003), alumina (Xu dkk., 2009), karbon (Chen dkk., 2009) dan oksida logam transisi (Rao dan Antonelli, 2009). Silika banyak digunakan sebagai bahan utama pada material mesopori, karena sifatnya stabil secara termal, inert dan tidak berbahaya (Nandiyanto dkk., 2009).

Material silika mesopori pertama kali ditemukan pada tahun 1990 oleh peneliti Jepang (Yanagisawa dkk., 1990) kemudian diproduksi di Laboratorium *Mobil Corporation* (Chen dkk., 2009) dan dinamakan sebagai M41S (Vartuli dkk., 2008). Jenis yang telah dikenal luas dari kelompok ini diantaranya MCM-41 dengan struktur heksagonal, simetri grup ruang $P6mm$ dan sistem pori satu arah (Beck dkk., 1992; Kresge dkk., 2004). Material lainnya dari kelompok M41S adalah MCM-48 dengan struktur kubik dan simetri grup ruang $Ia3d$ dengan pori-pori yang saling berhubungan dalam sistem 3 dimensi (Kresge dkk., 2004; Vartuli dkk., 1994). Selain MCM-41 dan MCM-48, MCM-50 juga termasuk ke dalam kelompok material ini. Material ini memiliki struktur pipih, tidak memiliki simetri grup ruang, terdiri atas lapisan silika dengan adanya lapisan ganda surfaktan (Kresge dkk., 2004; Dubois dkk., 1993). Gambar 1 menunjukkan struktur pori silika mesopori kelompok M41S.



Gambar 1. Rangkaian material M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 dan (c) MCM-50 (Vartuli dkk., 2008)

Silika mesopori MCM-41 tersusun atas silika amorf, memiliki struktur teratur dan rongga seragam, membentuk susunan heksagonal dengan luas permukaan yang besar, serta memiliki stabilitas termal yang baik (Beck dkk., 1992). Kelebihan MCM-41 adalah memiliki diameter pori yang dapat diatur melalui berbagai cara, yakni pemilihan surfaktan, penambahan senyawa organik, penambahan logam, dan perubahan parameter reaksi (Zhao dkk., 1996).

2.1.1 Sintesis dan Modifikasi Material MCM-41

Material MCM-41 telah berhasil disintesis dengan menggunakan berbagai metode. Oshima dkk. (2006) dan Taba (2008) mensintesis MCM-41 dengan metode hidrotermal. Mokhonoana dan Coville (2010) membuat MCM-41 pada temperatur kamar, Ortiz dkk. (2012) menggunakan metode sol-gel dalam sintesis MCM-41 dan menghasilkan material MCM-41 dengan pori seragam dan kristalinitas tinggi.

Modifikasi permukaan material mesopori berbasis MCM-41 dapat dilakukan melalui fungsionalisasi mesopartikel dengan gugus anorganik atau organik pada permukaan matriks mesopori. Fungsionalisasi matriks mesopori dapat dilakukan dengan cara *co-condensation* dan *post-synthesis* (Costa dkk., 2020).

Metode *co-condensation* diusulkan oleh Burkett dkk. (1996). Dalam metode sintetik, sumber silika dan zat fungsional seperti ion logam atau spesi organosilan ditambahkan perlahan-lahan dalam media reaksi pada waktu yang sama atau berurutan sehingga mengalami hidrolisis dan terkondensasi di sekitar struktur serta mengarahkan misel. Dengan demikian, agen fungsionalisasi dapat disatukan secara homogen ke dinding luar, serta struktur internal mesopori dari

matriks mesopori, menghasilkan kontrol morfologi mesopartikel yang difungsionalisasikan (On dkk., 2003; Ahmed dkk., 2017).

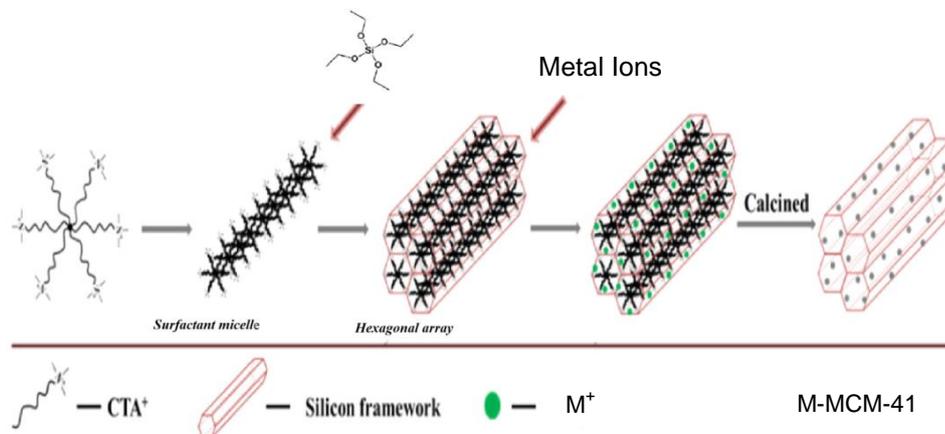
Metode *post-synthesis* terdiri atas impregnasi, pertukaran ion surfaktan dan imobilisasi (On dkk., 2003). Metode impregnasi dapat dilakukan dengan dua cara yaitu impregnasi basah dan impregnasi dengan penguapan. Pada impregnasi basah, volume pelarut yang ditambahkan sama dengan volume porinya. Sedangkan pada impregnasi dengan penguapan, jumlah pelarut yang ditambahkan ke MCM-41 melebihi jumlah porinya (Gleizes dkk., 2004; Garcia dkk., 2007).

Modifikasi material mesopori MCM-41 dengan impregnasi logam telah dilakukan oleh beberapa peneliti dikarenakan metode impregnasi merupakan metode yang paling sederhana. Logam yang ditambahkan diantaranya logam Al (Zhou dkk., 2015; Boukussa dkk., 2017), logam Ni (Shu dkk., 2015; Huang dkk., 2018), logam Ce (Dehghani dkk., 2019), logam Cu, logam Cr, logam Zn dan logam Fe (Dhal dkk., 2019; Guo dkk., 2019; Hachemaoui dkk., 2020).

Logam Zn merupakan logam transisi blok d divalent deret pertama dengan nomor atom 30 dan konfigurasi elektron d^{10} . Sifat khas logam-logam transisi d adalah kemampuan membentuk kompleks dengan ligan baik anion maupun netral yang bertindak sebagai donor elektron bebas (Hermawati dkk., 2016). Ditinjau dari kekuatan asam-basa dalam teori HSAB oleh Pearson, Zn^{2+} merupakan ion logam yang termasuk dalam kelompok menengah (*borderline*) antara asam keras dan asam lunak sehingga dapat berinteraksi baik dengan basa keras maupun basa lunak (Fitriah dkk., 2012). Logam Zn merupakan logam berat esensial. Logam Zn murni pada dasarnya tidak berbahaya (Asria dan Alhamid, 2020).

Struktur material M-MCM-41 (M=logam) (Gambar 2) diperoleh dari penggabungan molekul surfaktan yang berfungsi sebagai *template* untuk pembentukan struktur MCM-41. Pertama, pembentukan misel oleh surfaktan dan kemudian misel teragregasi dan membentuk batang. Setelah itu, penambahan sumber silika menghasilkan penataan mandiri misel dan pembentukan struktur heksagonal. Kemudian, permukaan oligomer silikat elektronegatif akan berinteraksi dengan ion elektropositif pada ekor misel yang kemudian membentuk dinding silika anorganik pada permukaan heksagonal. Ion logam masuk dalam pori-pori yang dibentuk oleh gel silika di bawah pengaruh surfaktan selama reaksi hidrotermal dan membentuk nanopartikel yang terdispersi pada

permukaan dan dinding silika. Selanjutnya kalsinasi dilakukan untuk menghilangkan surfaktan dari struktur (Huang dkk., 2018; Dehghani dkk., 2019; Dhal dkk., 2019).



Gambar 2. Ilustrasi proses pembentukan struktur M-MCM-41

Aplikasi material mesopori fungsionalisasi berbasis MCM-41 pada berbagai bidang telah menarik perhatian para peneliti, terutama pada bidang adsorpsi. Ahmed dkk. (2016) melakukan fungsionalisasi MCM-41 dengan gugus amina dan mengaplikasikannya sebagai adsorben CO_2 . Guo dkk. (2017) mensintesis MCM-41 yang difungsionalisasi dengan kitosan untuk adsorpsi logam Pb(II). Boukoussa dkk. (2017), Zhou dkk. (2015), Shu dkk. (2015) dan Hachemaoui dkk. (2020) melaporkan modifikasi MCM-41 dengan logam untuk adsorpsi zat warna.

2.1.2 Karakterisasi Material MCM-41

a. Karakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Gugus fungsi yang terdapat dalam material Zn-MCM-41 dapat diidentifikasi dengan menggunakan metode FTIR (Hasanah dkk., 2018., Hachemaoui dkk., 2020). FTIR menyajikan beberapa pita serapan khas yang berguna dalam karakterisasi MCM-41. Peregangan ikatan OH molekul air yang teradsorpsi dalam matriks mesopori serta peregangan gugus silan (Si-OH) dapat diamati pada bilangan gelombang 3435 cm^{-1} , vibrasi pita OH dari molekul air pada bilangan gelombang 1647 cm^{-1} , vibrasi Si-O-Si asimetris diamati pada

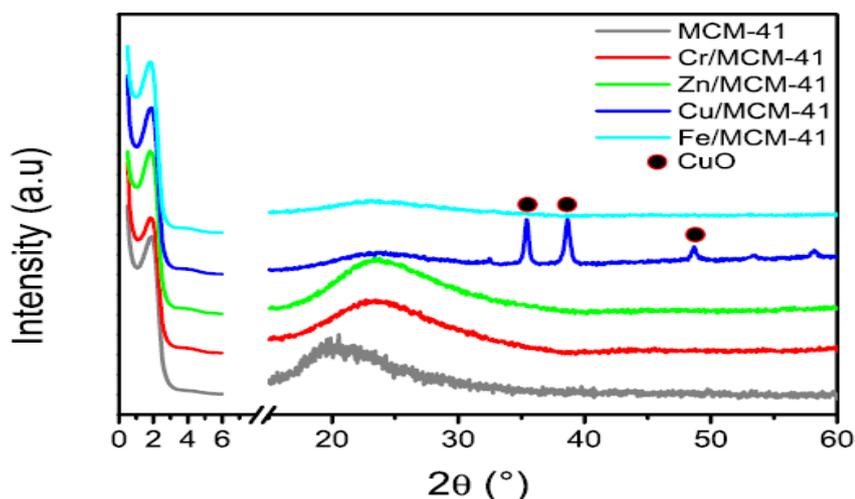
bilangan gelombang 1085 cm^{-1} , vibrasi Si-O-Si simetris pada 802 cm^{-1} (Costa dkk., 2020).

Bilangan gelombang karakteristik akan bergeser ke bilangan gelombang yang lebih kecil dengan penambahan logam. Masuknya logam dalam kerangka MCM-41 meningkatkan jarak T-O-T (T dapat berupa Si atau logam) pada dinding pori yang disebabkan oleh perubahan jari-jari ionik (Hasanah dkk., 2018).

b. Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD)

Karakterisasi dengan menggunakan XRD bertujuan untuk untuk mengetahui struktur kristalit melalui pola difraksi sinar-X (Ridhawati dkk.,2018). Metode XRD dapat memberikan informasi mengenai kristanilitas suatu material tertentu yang mempunyai pola difraksi yang karakteristik. Melalui difraktogram dapat diperoleh data berupa sudut difraksi (2θ), jarak antar bidang (d) dan intensitas puncak (Tengker dan Falah, 2017).

Keberadaan logam transisi di dalam kerangka MCM-41 juga dapat dikonfirmasi dengan XRD (Hasanah dkk., 2018; Hachemaoui dkk., 2020). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hachemaoui dkk., 2020, perbedaan intensitas puncak antara MCM-41 dengan MCM-41 yang dimodifikasi dengan logam transisi ditunjukkan oleh Gambar 3.



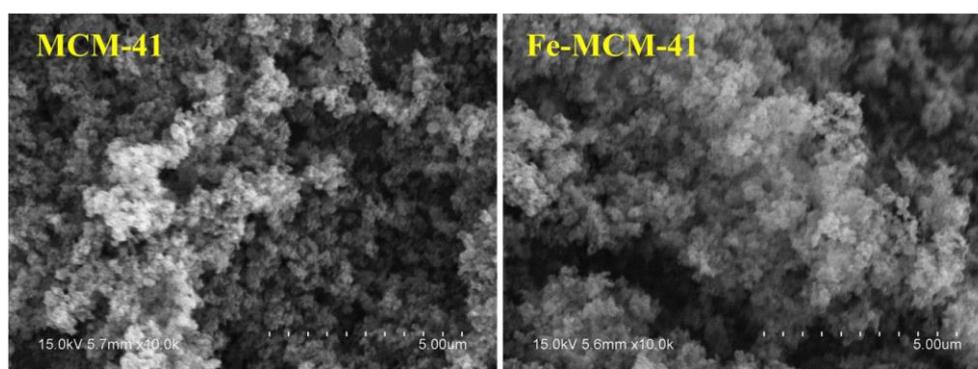
Gambar 3. Pola XRD MCM-41 terkalsinasi dan jenisnya yang dimodifikasi (Hachemaoui dkk., 2020)

Gambar 3 menunjukkan pola XRD pada sudut yang lebih rendah dan lebih tinggi dari sampel yang dikalsinasi. Pola XRD dari semua sampel

menunjukkan puncak (100) karakteristik struktur heksagonal yang mengkonfirmasi pembentukan mesopori silika MCM-41. Semua material mempertahankan strukturnya setelah dimodifikasi oleh logam transisi dan semua sampel memiliki pola XRD yang mirip dengan MCM-41 yang tidak dimodifikasi. Intensitas puncak yang hampir sama untuk semua sampel ini menegaskan bahwa modifikasi MCM-41 dengan logam transisi tidak menyebabkan rusaknya jaringan heksagonal (Hasanah dkk., 2018; Hachemaoui dkk., 2020).

c. Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Karakterisasi silika mesopori menggunakan SEM bertujuan untuk melihat tekstur dan morfologi material (Admi dkk.,2020). Gambar mikroskop elektron dari sampel MCM-41 dan M-MCM-41 (MCM-41 dengan logam) menunjukkan bahwa material ini membentuk kelompok dengan ukuran partikel dan pengaturan yang seragam (Gambar 4). Morfologi permukaan MCM-41 yang dimodifikasi oleh ion logam tidak berubah secara signifikan, dan material ini memiliki ukuran dalam skala nanometer yang tak terhitung jumlahnya (Guo dkk., 2019).



Gambar 4. Gambar SEM MCM-41 dan M-MCM-41(Guo dkk., 2019)

SEM dengan EDX umumnya digunakan untuk berbagai aplikasi termasuk interpretasi keberadaan logam dan distribusinya pada sistem porositas material (Julinawati dkk., 2015). Karakterisasi menggunakan spektroskopi EDX mencakup karakterisasi morfologi dari mikrostruktur dan perbandingan komposisi unsur kimia (Lynch dan Laura, 2017).

d. Karakterisasi Luas Permukaan dengan *Surface Area and Pore Analyzer*

Luas permukaan spesifik, ukuran pori dan distribusi pori dapat ditentukan dengan metode adsorpsi-desorpsi nitrogen. Luas permukaan biasanya dihitung menggunakan data tekanan relatif dengan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Purnawira dkk.,2019). Menurut klasifikasi IUPAC, sebagian besar padatan mesopori menunjukkan salah satu dari enam jenis isotherm adsorpsi. MCM-41 termasuk dalam klasifikasi tipe IV dengan peningkatan volume nitrogen yang teradsorpsi pada tekanan relatif rata-rata (P/P) (Costa dkk., 2017).

Penelitian Hasanah dkk. (2018) MCM-41 dan Zn-MCM-41 merupakan material mesopori dengan diameter pori berturut-turut 31,42 Å dan 35,58 Å. Adanya penambahan logam Zn pada sintesis MCM-41 menyebabkan penurunan luas permukaan pori dari 894,7 m²g⁻¹ menjadi 881,3 m²g⁻¹, peningkatan diameter pori dari 31,42 Å menjadi 35,58 Å yakni meningkat sebesar 4,16 Å, serta peningkatan volume pori dari 0,7028 cm³g⁻¹ menjadi 0,7838 cm³g⁻¹.

2.2 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses penyerapan dimana zat yang terserap terikat pada permukaan partikel adsorben (Putra dkk., 2019). Metode adsorpsi umumnya diaplikasikan pada proses pengolahan air karena metode ini cukup sederhana. Adsorpsi bergantung pada sifat dan struktur adsorben yang melibatkan luas permukaan, bentuk, struktur pori (ukuran dan distribusi pori) dan struktur kimia permukaan. Proses adsorpsi melibatkan interaksi antara adsorben dengan adsorbat. Interaksi yang mungkin terjadi pada permukaan padat diantaranya, interaksi elektrostatis, ikatan koordinasi pada adsorben yang memiliki kation logam, ikatan hidrogen dan interaksi hidrofobik (Zhou dkk., 2015; Fatima dkk., 2019).

Proses adsorpsi dapat dipengaruhi oleh berbagai faktor. Faktor-faktor yang sering dipelajari dalam proses adsorpsi yaitu, pH larutan, konsentrasi awal adsorbat, jumlah adsorben, waktu kontak dan suhu (Sari dkk., 2017; Costa dkk., 2020).

Sifat permukaan adsorben dipengaruhi oleh pH larutan karena mekanisme ionisasi atau disosiasi molekul adsorbat serta interaksi elektrostatis antara permukaan adsorben dengan molekul adsorbat (Fauzia dkk., 2015; Zein

dkk., 2015). Konsentrasi adsorbat memberikan efek positif pada efisiensi adsorpsi. Konsentrasi awal adsorbat memberikan kekuatan pendorong dalam proses transfer molekul antara fasa cair dan padat sehingga mempengaruhi interaksi antara adsorben dan adsorbat (Almeida dkk., 2017; Costa dkk., 2020). Jumlah adsorben merupakan parameter penting yang dapat secara langsung mempengaruhi efisiensi adsorpsi. Peningkatan efisiensi adsorpsi dapat dikaitkan dengan peningkatan ketersediaan situs aktif dari adsorben yang digunakan selama proses adsorpsi. Waktu kontak juga merupakan parameter penting untuk dievaluasi dalam proses adsorpsi, karena laju awal diperlukan hingga kesetimbangan proses adsorpsi serta waktu kontak diperlukan untuk mendapatkan model teoritis kinetika adsorpsi (Santos dkk., 2013; Costa dkk., 2014; Costa dkk., 2015; Costa dkk., 2017).

2.2.1 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi penting untuk menggambarkan interaksi antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben serta distribusi antara fasa cair dan padat dalam keadaan kesetimbangan (Rosales dkk., 2016). Eksperimen isoterm adsorpsi juga dilakukan untuk mengetahui kapasitas maksimal adsorpsi dari molekul adsorbat pada adsorben pada suhu tertentu. Pola adsorpsi (adsorpsi *monolayer* atau *multiple layer*, fisik atau kimiawi) dari adsorbat pada adsorben juga dapat diprediksi dari bentuk kurva isoterm adsorpsi (Chen dkk., 2020).

Dua model isoterm adsorpsi yang sering digunakan adalah model isoterm Langmuir dan model Freundlich. Pada pembuatan grafik untuk persamaan Langmuir dan Freundlich maka jumlah adsorbat yang teradsorpsi harus diketahui (Indihani dkk., 2019). Kapasitas penjerapan, q_e (mg/g) dapat dihitung menggunakan persamaan (1)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

dengan q_e adalah jumlah zat teradsorpsi persatuan massa adsorben (mg/g), C_0 dan C_e berturut-turut adalah konsentrasi awal dan konsentrasi kesetimbangan (mg/L), V adalah volume larutan (L) dan m adalah massa adsorben (g) (Arzani dkk., 2012).

a. Isoterm Langmuir

Model ini digunakan untuk adsorpsi zat terlarut yang membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben. Model ini didasarkan pada hipotesis bahwa ada beberapa situs adsorpsi pada permukaan padatan, setiap situs dapat mengadsorpsi satu molekul. Oleh karena itu, hanya satu lapisan molekul yang dapat teradsorpsi, setiap situs memiliki afinitas yang sama untuk zat terlarut tertentu, dan molekul yang teradsorpsi tidak berinteraksi satu sama lain (Hachemaoui dkk., 2020).

Persamaan isoterm Langmuir adalah diberikan pada persamaan (2) (Mobarak dkk., 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Konsentrasi kesetimbangan ditunjukkan oleh notasi C_e (mg/L), q_e (mg/g) adalah jumlah zat teradsorpsi pada saat kesetimbangan, Q_0 (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi dan K_L adalah konstanta Langmuir.

b. Isoterm Freundlich

Model empiris Freundlich didasarkan pada adsorpsi pada permukaan heterogen (Hachemaoui dkk., 2020). Persamaan isoterm Freundlich diberikan pada persamaan (3) (Mobarak dkk., 2019).

$$\log q_e = \log K_p + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Kapasitas adsorpsi diberikan notasi K_p (mg/g) dan n adalah faktor heterogenitas.

2.2.2 Kinetika Adsorpsi

Analisis kinetika adsorpsi dilakukan dengan beberapa model untuk sistem *liquid-solid*, diantaranya model kinetika orde satu semu dan orde dua semu.

a. Model kinetika orde satu semu

Persamaan kinetika orde satu semu dinyatakan sebagai

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Integrasi pada kondisi $t=0-t$ dan $q_t=0-q_t$,

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = K_1 t \quad (5)$$

dan bentuk linearnya diberikan pada persamaan (6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

dengan q_e (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang terjerap pada waktu kesetimbangan, q_t (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang terjerap pada waktu t , k_1 (mg/g.min) adalah tetapan laju orde satu semu. Nilai q_e dan k_1 didapat dari plot $\ln(q_e - q_t)$ versus t , dengan k_1 slope dan q_e intersep (Bhattacharyya dan Gupta, 2008; Al-Degs dkk., 2006; Crini dkk., 2007; Gupta dan Babu, 2009; Naiya dkk., 2009).

b. Model Kinetika orde dua semu

Persamaan kinetika orde dua semu diberikan pada persamaan (7)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

pada batas $t=0-t$ dan $q_t=0-q_t$, maka bentuk linear dari integrasinya diberikan pada persamaan (8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

parameter q_e (mg/g) dan k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) dihitung dari plot t/q_t versus t , dengan $k_2 q_e^2$ (mg/g.min) adalah laju serapan awal pada $t \rightarrow 0$ (Crini dkk., 2007; Mane dkk., 2007; Anirudhan dan Radhakrishnan, 2008; Gupta dan Bhattacharyya, 2005; Gupta dan Babu, 2009). Plot t/q_t terhadap t , merupakan kurva linier dengan slope = $1/q_e$ dan intersep = $1/k_2 q_e^2$ (Laksaci dkk., 2018).

2.3 Zat Warna

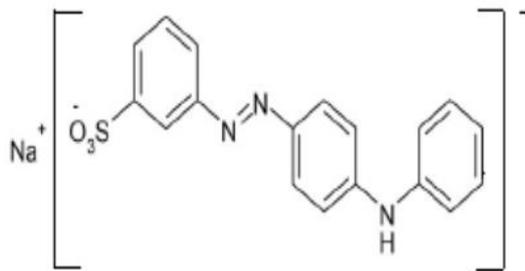
Zat warna yang diperoleh dari sumber daya alam umumnya digunakan hingga tahun 1850, kemudian Perkin pada tahun 1856, mensintesis pewarna pertama (Tariq dkk., 2005). Pewarna telah lama digunakan diberbagai jenis industri seperti pewarnaan, tekstil, kertas, plastik, kulit dan kosmetik (Brown dan De Vito, 1993; Hussein dan Halbus, 2012).

Berdasarkan struktur kimia, pewarna sintetis diklasifikasikan dalam beberapa kategori seperti tripenilmetil, indigo, nitro, fenoltalein, nitrat, antrakuinon dan azo (Marzec, 2014; Piaskowski dkk., 2018; Benkhaya dkk., 2020). Zat warna sintetis memiliki struktur kimia yang kompleks (Anita dkk., 2019). Zat organik tak jenuh yang sering ditemui adalah senyawa hidrokarbon dan turunannya dalam bentuk senyawa aromatik, fenol dan turunannya serta senyawa hidrokarbon yang mengandung nitrogen (Bhernama dkk., 2015).

Molekul zat warna terdiri atas dua gabungan zat organik tak jenuh yaitu kromofor dan auksokrom (Saba dkk., 2016). Kromofor sebagai pembawa zat warna dan auksokrom sebagai pengikat warna dengan serat (Bhernama dkk., 2015). Salah satu jenis gugus kromofor yaitu gugus azo (-N=N-) (Zein dkk., 2019). Jenis zat warna yang mengandung gugus azo ini merupakan zat warna komersial dan serbaguna yang diaplikasikan sekitar 70% dalam industri di seluruh dunia (Benkhaya dkk., 2017). Pewarna azo telah ditemukan mencemari lingkungan akuatik dan telah terbukti bahwa senyawa ini berpotensi menjadi racun atau menyebabkan gangguan endokrin pada organisme akuatik (Soriano dkk., 2014).

2.3.1 Metanil Kuning

Metanil kuning merupakan jenis zat warna yang mengandung gugus azo (Zein dkk., 2019). Struktur metanil kuning memiliki ikatan N=N (Gambar 5) dengan nama kimia Natrium 3-[4-N-penilamino]penilazo]benzenasulfonat dan garam natrium dari metanilazodipenilamina. Metanil kuning dengan warna kuning dibuat dari asam metanilat dan difenilamin (Safni dkk., 2009).



Gambar 5. Struktur kimia metanil kuning (Safni dkk., 2009)

Metanil kuning yang dibuat dari asam metanilat dan difenilamin ini bersifat toksik (Safni dkk., 2009). Zat warna sintetik ini berbentuk serbuk berwarna kuning kecoklatan, larut dalam air, agak larut dalam aseton dan bersifat stabil (Sleiman dkk., 2007). Metanil kuning merupakan senyawa kimia azo aromatik amin yang dapat menyebabkan tumor pada jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan, atau jaringan kulit (Bhernama dkk., 2017).

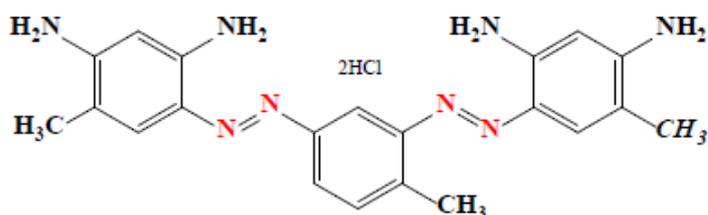
Adsorpsi metanil kuning oleh adsorben berbasis silika dapat dipengaruhi oleh interaksi elektrostatik jika terdapat muatan yang berlawanan antara adsorben dengan adsorbat. Zat warna metanil kuning akan lebih mudah teradsorpsi pada adsorben yang memiliki muatan positif pada permukaannya. Adsorpsi juga dapat dipengaruhi oleh beberapa gaya tarik menarik seperti ikatan hidrogen, gaya *van der waals* dan gaya dipol (Thirunavukkarasa dkk., 2018; Zein dkk., 2020).

Molekul zat warna metanil kuning memiliki beberapa kemungkinan interaksi dengan adsorben MCM-41 yang telah dimodifikasi dengan penambahan logam karena MK memiliki struktur yang kompleks dengan beberapa gugus fungsi seperti $-\text{SO}_3$, $-\text{N}=\text{N}$ dan $-\text{NH}$. Gugus tersebut dapat berinteraksi dengan situs aktif adsorben. Gugus $-\text{SO}_3$ dapat berinteraksi dengan gugus Si-O-M^+ ($\text{M}=\text{logam}$) melalui interaksi elektrostatik, gugus aromatik dapat berinteraksi dengan Si-O-M^+ membentuk kompleks logam, dan gugus $-\text{NH}$ dapat berinteraksi dengan gugus $-\text{Si-OH}$ melalui ikatan hidrogen (Shu dkk., 2015).

Mekanisme adsorpsi zat warna metanil kuning pada suatu adsorben lebih lanjut dapat diketahui melalui kinetika dan isoterm adsorpsi. Hasil penelitian Mathew dkk. (2016) dan Zein dkk. (2020) menunjukkan model kinetika adsorpsi metanil kuning pada adsorben berbasis MCM-41 mengikuti model kinetika orde dua semu dan model isoterm adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir.

2.3.2 Bismarck Coklat R

Zat warna Bismarck coklat R termasuk dalam golongan zat warna kationik *basic* diazo (memiliki dua gugus azo) yang bersifat karsinogenik dan sangat toksik (Fatima dkk., 2019; Mizhir dkk., 2020). Bismarck coklat digunakan di sebagian besar negara sebagai pewarna biologis, pewarna rambut, kulit dan pewarna tekstil (Girolami dan Rousseau, 1985). Struktur kimia dari Bismarck coklat R ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur kimia Bismarck Cokelat R (Kamil dkk., 2014)

Bismarck coklat R memiliki rumus molekul $C_{21}H_{24}N_8 \cdot 2HCl$ dengan nama IUPAC 4-[5-(2,4-Diamino-5-metilpenil)diazenil-2-metilpenil]iazenil-6-metilbenzol-1,3-diamin (Kamil dkk., 2014). Kelarutan Bismarck coklat R dalam air sebesar 11 g/L dengan berat molekul sebesar 461,39 g/mol (Kamil dkk., 2014).

Bismarck coklat R memiliki banyak gugus $-NH$ pada strukturnya, sehingga adsorpsi pada adsorben yang memiliki $-OH$ menyebabkan interaksi antara gugus $-NH$ dengan $-OH$ melalui ikatan hidrogen (Khosravi dkk., 2014). Penelitian terkait adsorpsi Bismarck coklat R oleh Mizhir dkk., (2020) menggunakan adsorben oksida grafena dan Zaidi dkk. (2019) mengadsorpsi Bismarck coklat R menggunakan adsorben ZnO, hasil penelitian menunjukkan bahwa situs aktif adsorben dapat mengadsorpsi ion Bismarck coklat R dan kinetika adsorpsi mengikuti model kinetika orde dua semu sedangkan isoterm adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir.

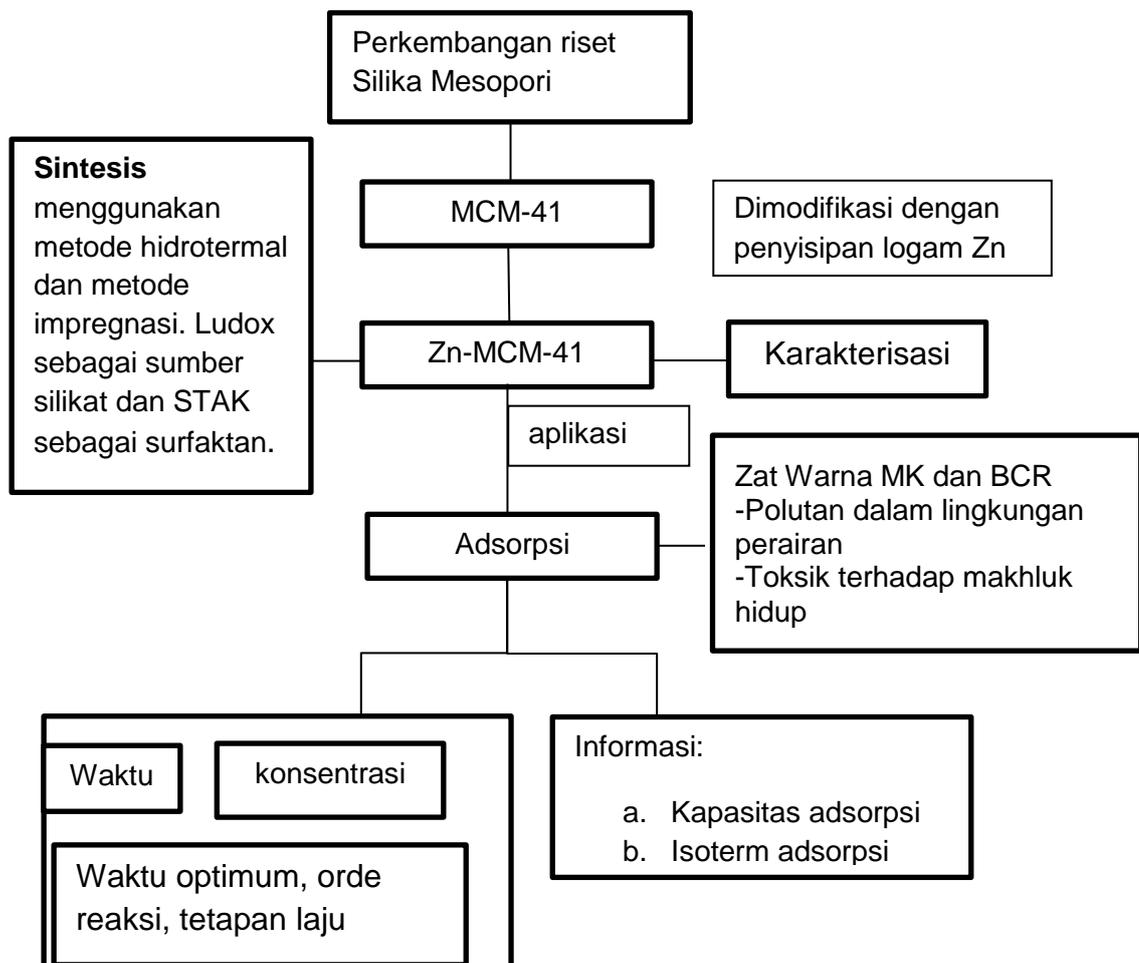
2.4 Kerangka Pikir

Studi dan riset pada bidang nanoteknologi terutama pada material silika mesopori telah mengalami perkembangan yang cukup pesat. Salah satu material silika mesopori yang cukup menarik perhatian para peneliti adalah MCM-41 yang

telah berhasil disintesis dan dimodifikasi dengan berbagai metode. Modifikasi material MCM-41 salah satunya dilakukan dengan cara penyisipan logam pada kerangka MCM-41.

Logam Zn merupakan logam transisi divalent yang dapat disisipkan ke dalam kerangka MCM-41. Adanya logam Zn dalam kerangka MCM-41 menambah gugus aktif yang berperan dalam proses adsorpsi. Logam Zn dapat membentuk ikatan koordinasi dengan gugus aromatik dari zat warna, sehingga material ini berpotensi sebagai adsorben polutan zat warna.

Zat warna merupakan salah satu bahan baku yang digunakan dalam industri tekstil yang kian pesat saat ini. Zat warna yang mengandung gugus azo seperti zat warna metanil kuning dan Bismarck cokelat R banyak digunakan. Kandungan dari zat warna ini berpotensi besar dalam mencemari lingkungan. Proses yang dapat dilakukan untuk mengurangi kandungan bahan organik dari zat warna yaitu dengan proses adsorpsi dengan menggunakan Zn-MCM-41. Skema kerangka pikir diberikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Kerangka pikir penelitian

2.5 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan dalam penelitian ini adalah:

1. material mesopori Zn-MCM-41 dapat disintesis,
2. material mesopori Zn-MCM-41 memiliki karakteristik diameter pori yang besar dan potensial digunakan sebagai adsorben,
3. waktu optimum pada proses adsorpsi zat warna MK dan BCR oleh silika mesopori Zn-MCM-41 dapat ditentukan dan kinetika adsorpsi mengikuti model kinetika orde satu semu atau model orde dua semu,
4. kapasitas adsorpsi zat warna MK dan BCR dapat diperoleh dari model isoterm adsorpsi dan model isoterm mengikuti model isoterm Freundlich atau model isoterm Langmuir,
5. MK dan BCR yang telah diadsorpsi oleh Zn-MCM-41 dapat didesorpsi