

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE USING ZEOLITE X SYNTHETIZED FROM KAOLIN BANGKA

Nefi Marni¹⁾, dan Ryenanda Dimas Aditya^{2)*}

¹⁾Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Bung Hatta, Gunung Pangilun, Padang, 25173, Indonesia ;

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 Dec 2020,

Revised xx xxx 2021,

Accepted xx xxx 2021

Available online xx xxx 2021

Keywords:

- ✓ Bangka Kaolin
- ✓ Adsorption
- ✓ Methylene Blue
- ✓ Zeolite-X

*corresponding author:

ulfahnad71@gmail.com

Phone: +62 895-2447-3568

ABSTRACT

Zeolite is a micro porous aluminosilicate mineral that has a wide specific surface area. Its wide surface area causes zeolite to be commonly used as an adsorbent. Zeolite synthesis was carried out using a dealumination process, namely mixing metakaolin resulting from kaolin calcination at a temperature of 750°C for 2 hours, with HCl then mixed with NaOH solution with various concentrations of NaOH 1.3 N, 1.5 N and 1.7 N. The NaOH concentration might determine the type of zeolite obtained. The adsorption of methylene blue using zeolite-X synthesized kaolin from Bangka Belitung with initial concentration variations between 20, 30, 40, and 50 mg/L and contact time 90 min. The analysis of the kinetics adsorption equation shows that the adsorption process of methylene blue follows Freundlich isothermal equation and Langmuir.

Keywords : Bangka Kaolin, adsorption, Methylene Blue, and zeolite-X

ABSTRAK

Zeolit adalah mineral aluminosilika berpori mikro sehingga memiliki permukaan spesifik yang luas. Permukaannya yang luas menyebabkan zeolit umum digunakan sebagai adsorben. Sintesis zeolit dilakukan dengan proses dealuminasi, yaitu mencampurkan metakaolin hasil kalsinasi kaolin pada suhu 750 °C selama 2 jam, dengan HCl kemudian dicampur dengan larutan NaOH dengan variasi konsentrasi NaOH, yaitu 1,3 N, 1,5 N dan 1,7 N. Konsentrasi NaOH dapat mempengaruhi jenis zeolit yang diperoleh. Adsorpsi Methylene Blue menggunakan kaolin Bangka telah dilakukan dengan variasi konsentrasi awal 20, 30, 40, 50 mg/L dengan waktu kontak 90 menit. Analisa persamaan kinetika adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi metilen biru mengikuti persamaan isoterm Freundlich dan Langmuir.

Kata kunci : Kaolin Bangka, adsorpsi, Methylene Blue, dan zeolit-X

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat dengan struktur berbentuk kerangka dan mempunyai pori berukuran molekul. Struktur zeolit terdiri dari kerangka tiga dimensi SiO₂ dan Al₂O₄ tetrahedral. Zeolit sintesis memiliki aplikasi yang lebih luas dibandingkan zeolit alam karena kemurniannya dan juga rasio Si/Al dapat dimodifikasi agar sesuai dengan aplikasi tertentu. Zeolit X merupakan salah satu jenis zeolite sintetik yang biasa digunakan dalam pemisahan gas-gas dan pemurnian limbah karena memiliki rasio Si/Al yang rendah, sehingga menyebabkan zeolit X memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan zeolite A dan zeolite Y (Hedin dkk., 2013). Belakangan ini, telah dilakukan upaya untuk mendapatkan bahan yang lebih hemat biaya sebagai adsorben untuk pemurnian air limbah. Kaolin dari Bangka yang merupakan tanah liat alami berbiaya rendah dan ketersediaannya berlimpah telah dipelajari sebagai adsorben untuk menghilangkan zat warna

(Orjioko N., 2014). Dalam bentuk larutan, pewarna menghasilkan kation berwarna yang dapat ditangkap oleh zeolit X dan kaolin melalui proses pertukaran ion. Mikropori zeolite X yang lebar membuatnya berguna untuk pemurnian dan penghilangan warna.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Alat-alat yang digunakan untuk pembuatan zeolite X sintetis yaitu Oven, Neraca analitik, Gelas ukur 100 ml dan 250 ml, Furnace, Aluminium foil, X-Ray Diffraction (XRD), Pipet takar, Botol HDPE, Erlenmeyer, Gelas piala, Spektrofotometer UV-Vis, Tisu, Spatula, Batang pengaduk, Pipet tetes, Pencetak pelet zeolit, Cawan porselin. Bahan-bahan yang digunakan adalah Methylene Blue, Kaolin, HCl, Kertas saring, Aquadest, Natrium Hidroksida

Prosedur Pembuatan Zeolit Bubuk

Sampel kaolin terlebih dahulu dikalsinasi pada suhu 750°C selama 2 jam dan terkonversi menjadi metakaolin. Metakaolin didealuminasi selama 6 jam dengan asam klorida pekat (HCl) dalam rasio stoikiometri 20 gram metakaolin dengan jumlah HCl (divariasikan 13; 15; 17; dan 19 ml). Dibuat larutan NaOH dengan variasi 1,3 M; 1,5 M; 1,7, larutan NaOH dipindahkan kedalam Erlenmeyer ukuran 250 ml dan ditambahkan aquades hingga tanda batas lalu dihomogenkan. Kemudian metakaolin yang telah didealuminasi ditambahkan dengan larutan NaOH dan dihomogenkan selama 15 menit. Lalu di kristalisasi didalam oven pada suhu 90°C selama 24 jam. Setelah proses kristalisasi, zeolit disaring dengan menggunakan pompa vakum sambil dibilas dengan aquadest hingga tidak licin lagi. Setelah itu zeolit yang didapatkan dioven sampai kering pada suhu 65°C selama 48 jam.

Prosedur Pembuatan Zeolit Pelet

Zeolit bubuk dan metakaolin dicampur dengan perbandingan 7:3 dan diaduk sampai homogen, campurkan kedua bahan lalu tambahkan larutan NaOH 37%, diaduk hingga adonan kalis secara merata dan selanjutnya dicetak. Adonan berbentuk pelet kemudian dilakukan penuaan pada suhu ruang selama 40 jam. Kemudian zeolit dikristalisasi pada suhu 90°C selama 28 jam. Kemudian dicuci dengan aquadest sampai air pencuci zeolit pelet pH 9 dan tidak licin lagi. Zeolit pelet selanjutnya dikalsinasi di *furnace* pada temperatur 750°C selama 2 jam.

Uji efektivitas zeolit X sebagai adsorben dalam pemurnian *Metylene Blue*

Ditimbang *Metylene Blue* sebanyak 0,05 gram dalam 50 ml untuk 1000 ppm sebagai larutan induk, kemudian diencerkan lagi menjadi 20; 30; 40; dan 50 ppm dalam 50 ml sebagai larutan absorbat. Ditimbang zeolit X sebanyak 0,5 gram, kemudian dikontakkan dengan larutan absorbat selama 90 menit. Setelah itu, sampel disaring untuk memisahkan filtrat dan absorbannya dengan menggunakan kertas saring. Kemudian diambil filtratnya dan dianalisis daya adsorpsinya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan Panjang gelombang maksimum 665 nm.

Prosedur Analisa

a. Analisa XRD

Dikeringkan zeolit X pelet hasil sintesa didalam oven dengan suhu 65°C. Dihaluskan zeolit X pelet yang telah kering menggunakan lumpang dan alu. Diletakkan sampel yang sudah siap uji kedalam mesin XRD. Dilakukan uji sinar X-Diffraction.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Kinerja Zeolit Bubuk

Hasil uji kinerja zeolit bubuk dapat dilihat pada **Tabel 1**

Tabel 1. Hasil Uji Kinerja Zeolit Bubuk

Variasi	HCl 13 ml	HCl 15 ml	HCl 17 ml	HCl 19 ml
NaOH 1,3 M	1,911	0,963	2,332	2,437
NaOH 1,5 M	1,542	0,200	0,358	0,779
NaOH 1,7 M	-0,589	-0,695	-0,405	-0,668

Dari hasil uji kinerja zeolit bubuk dapat dilihat hasil yang memiliki nilai adsorpsi yang baik terdapat pada variasi NaOH 1,7 M: HCl 15 ml dengan nilai adsorpsi sebesar -0,695 mg/L. Pada sintesis zeolit menggunakan larutan NaOH, dimana larutan NaOH dalam reaksi campuran bertindak sebagai aktivator di dalam pelarutan garam silikat dan alumina. Semakin besar konsentrasi NaOH yang diberikan maka silika yang diperoleh akan bertambah. Hasil perolehan produk silika terbaik didapat pada variasi konsentrasi NaOH 1,7 M sebesar -0,695 mg/L dengan massa zeolit 0,5 gram. Perlakuan NaOH ini menyebabkan peningkatan kapasitas adsorpsi sehingga variasi massa berpengaruh dalam perolehan silika. Semakin banyak massa zeolit yang digunakan maka akan semakin sedikit silika yang diperoleh, dikarenakan filtrat yang teradsorpsi. (Syafriadi, dkk., 2021).

Uji Kinerja Zeolit Pelet, Zeolit Bubuk dan Kaolin

Berikut hasil adsorpsi pada kaolin, zeolit bubuk dan zeolit pelet dapat dilihat pada **Tabel 2**

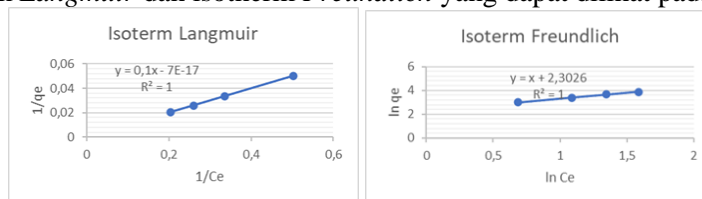
Tabel 2 Hasil Adsorpsi Kaolin, Zeolit Bubuk dan Zeolit Pelet

Konsentrasi Metilen Biru (20 ppm)	Adsorpsi		
	Kaolin	Zeolit Bubuk	Zeolit Pelet
	-0,274	-0,695	0,121

Hasil uji kinerja adsorpsi yang menghasilkan nilai adsorpsi yang baik terdapat pada zeolit bubuk dengan nilai adsorpsi yaitu sebesar -0,695 mg/L. Dari hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa zeolit bubuk memiliki nilai adsorpsi lebih baik dari pada kaolin karena pada sintesis zeolit menggunakan metakaolin yang telah dikalsinasi dengan temperatur 750°C, pada proses kalsinasi terjadi penguapan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal kaolin sehingga jumlah pori-pori dan luas permukaan spesifiknya bertambah (Ertan & Akicioglu- Ozkan, 2005).

Penentuan Isotherm Adsorpsi

Berikut grafik isotherm *Langmuir* dan isotherm *Freundlich* yang dapat dilihat pada **Gambar 1**



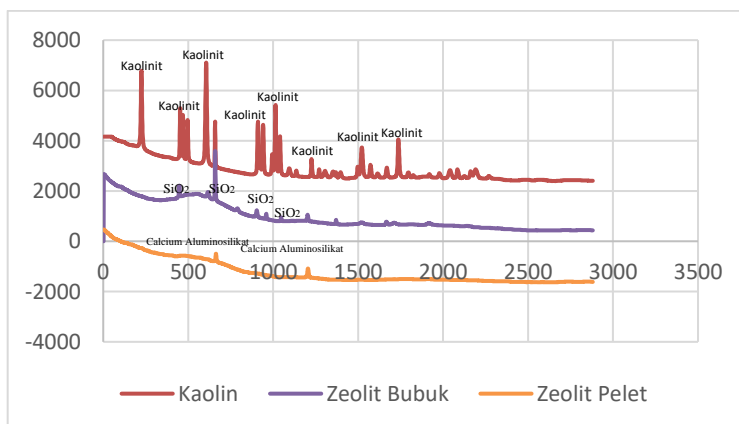
Gambar 1. Kurva Adsorpsi Isotherm *Langmuir* dan Isotherm *Freundlich*

Dari **Gambar 1.** dapat dilihat masing-masing persamaan linier persamaan Isotherm *Langmuir*, dan isotherm *Freundlich* menunjukkan korelasi yang cukup kuat yaitu R^2 sebesar 1 mg/g pada persamaan *Langmuir* dan *Freundlich*. Mekanisme adsorpsi zat warna metilen biru oleh zeolit hasil sintesis dengan kapasitas adsorpsi metilen biru sebesar 0,999 mg/g dengan isotherm *Langmuir*. Penelitian terdahulu dengan menggunakan kaolin kapasitas Adsorpsi metilen biru sebesar 52,76 mg/g dengan Isotherm *Langmuir* (Mauni, dkk., 2018).

Karakterisasi Kaolin, Zeolit Bubuk dan Zeolit Pelet

Analisa XRD

Adapun hasil difraktogram XRD kaolin dan zeolit sintesis dapat dilihat pada **Gambar 2.**



Gambar 2 Difraktogram XRD Kaolin dan Sintesis Zeolit Bubuk dan Zeolit Pelet

Hasil XRD kalsinasi kaolin Belitung menunjukkan kaolin tersusun dari *kaolinite* sebagai bahan utama dengan *peak-peak* tertinggi pada $2\theta = 12,048^\circ$; $24,634^\circ$; dan $38,177^\circ$ serta quartz dalam jumlah kecil yang ditunjukkan pada $2\theta = 26,369$. Kaolin yang telah diubah menjadi metakaolin melalui proses kalsinasi menunjukkan puncak difraktogram yang landai atau dapat dikatakan bahwa metakaolin yang diperoleh berbentuk amorf. Hal ini dikarenakan kalsinasi atau pemanasan yang menguapkan H_2O dan melepaskan ikatan OH^- pada kaolin, sehingga kaolin yang kristalin menjadi lebih amorf. Metakaolin yang diperoleh digunakan untuk sintesis zeolit. Pada difraktogram zeolit bubuk hasil sintesis, pola difraksi yang dihasilkan memiliki puncak-puncak yang meruncing tajam, dimana puncak-puncak itu muncul pada $2\theta = 19,6618^\circ$; $25,2436^\circ$; $34,7118^\circ$; $36,5523^\circ$; $39,447^\circ$; $44,5730^\circ$; dan $50,1164^\circ$. Adapun pada zeolit pelet memiliki 2 puncak yang meruncing tajam yang muncul pada $2\theta = 26,7955^\circ$ dan $44,6404^\circ$.

Analisis XRF

Hasil Analisa XRF Kaolin dan Metakaolin dapat dilihat pada **Tabel 3**

Tabel 3 Hasil Analisa XRF

Komponen	Kaolin	Metakaolin	Zeolit Bubuk	Zeolit Pelet
	Kadar (%)	Kadar (%)	Kadar (%)	Kadar (%)
Al ₂ O ₃	34,458	37,99	31,639	29,59
SiO ₂	57,365	53,37	59,431	58,565
P ₂ O ₅	3,407	0,03	3,083	5,864
K ₂ O	2,223	1,63	1,69	1,915
Fe ₂ O ₃	2,33	1,98	2,133	2,44

Hasil tabel XRF kaolin dan metakaolin menunjukkan adanya logam Al, Si, K, Ti, dan Fe. Analisa kuantitatif masing-masing logam mengungkapkan bahwa rasio Si/Al dari metakaolin tersebut sebesar 1,49. Pengotor metakaolin yang utama adalah Oksida logam seperti Fe₂O₃, dimana oksida logam ini dapat mempengaruhi struktur zeolit X yang terbentuk karena logam Fe tidak hanya mempengaruhi warna permukaan zeolit tetapi jika kadarnya terlalu tinggi maka dapat ikut serta membentuk inti kristal zeolit menggantikan logam Si atau Al dalam kerangka tetrahedral zeolit.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian pembuatan sintesis zeolit X dari kaolin Bangka yang telah dilakukan dapat disimpulkan Pada sintesis zeolit pengaruh variasi konsentrasi NaOH terhadap komposisi senyawa kimia silika menunjukkan semakin besar konsentrasi NaOH yang digunakan maka akan meningkatkan perolehan silika. Pada sintesis zeolit penggunaan asam klorida (HCl) mengalami penurunan Al pada zeolit, dengan lepasnya atom Al yang semakin banyak mengakibatkan kemampuan adsorpsi zeolit mengalami peningkatan. Dari hasil uji kinerja zeolit yang baik terdapat pada zeolit bubuk dengan larutan adsorbat 20 ppm dengan hasil adsorpsi yaitu sebesar -0,695mg/g. Pada isotherm adsorpsi memperlihatkan korelasi yang cukup kuat yaitu R² sebesar 1 mg/g pada persamaan *Langmuir* dan persamaan *Freundlich*. Berdasarkan uji analisa XRD dan XRF sintesis zeolit dari kaolin yang terbentuk bukanlah zeolit X. Hal ini ditunjukkan dengan perbandingan dari zeolit hasil sintesis dengan zeolit X standar pada Analisa XRD.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kontributor utama dalam karya tulis ilmiah ini menyampaikan terimakasih kepada Kepala Laboratorium Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Bung Hatta, Padang, yang telah memberikan fasilitas untuk terlaksananya penelitian serta dosen pembimbing penelitian dan tim penelitian atas kerjasama dan dukungan dalam penelitian maupun pengujian di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- Adeoye, J. B., Omoleye, J. A., Elizabeth O. M., 2017, "Synthesis of Zeolite from Kaolin Using Novel Method of Dealumination" International Journal of Applied Engineering Research ISSN 0973-4562, pp. 755-760.
- Andriyani, D. 2015. Bab II. Tinjauan Pustaka (Adsorpsi), (Online), (<http://eprints.polsri.ac.id/1883/3/03.20BAB20II.pdf>, diunduh tanggal 19 desember 2021).

- Alkan, M., Hopa, Ç., Yilmaz, Z., dan Güler, H. 2005. The Effect of Alkali Concentration and Solid/Liquid Ratio on The Hydrothermal Synthesis of Zeolite NaA From Natural Kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86 (1): 176-184
- Amelia, hermawati, L., dan Ismaryata. 2003. Kegunaan zeolit termodifikasi sebagai penyerap anion. Laporan Penelitian Semarang: UNDIP
- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., dan Díaz, I. 2015. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* 215 : 29-36
- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., dan Díaz, I. 2016. Conventional Versus Alkali Fusion Synthesis of Zeolite A from Low Grade Kaolin. *Applied Clay Science*. 132-133: 485-490.
- Andari, N. D. (2019). Fotokatalis TiO₂- zeolit untuk degradasi metilen biru. *Chemistry Progress*, 7(1)
- Badan Pusat Statistik. 2007. Potensi cadangan kaolin di Indonesia.
- Bambang P, dkk, (1995) Pemanfaatan Zeolit Alam Indonesia sebagai Adsorben Limbah Cair dan Media Fluiditas dalam Kolom Fluidisasi dalam Penelitian Dwita Srihapsari, 2006, Penggunaan zeolit Alam yang Telah Diaktivasi dengan Larutan HCL untuk Menyerap Logam-logam Penyebab kesadahan Air, Universitas Negeri Semarang.
- Barrer, R.M. 1982, *Zeolite and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves*. Academic Press,
- Baheri, B., Ghahremani, R., Peydayesh, M., Shahverdi, M., & Mohammadi, T. (2016). Dye removal using 4A-zeolit/polyvinyl alcohol mixed matrix membrane adsorbents: preparation, characterization, adsorption, kinetics, and thermodynamics. *Research on Chemical Intermediates*, 42(6), 5309-5328.
- Fereja WM, Dinbore WT, Benti G. Treatment of coffee processing wastewater using Moringa stenopetala seed powder: Removal of turbidity and chemical oxygen demand. *Cogent Food Agric* 2020;6(1):1-14. DOI: doi.org/10.1080/23311932.2020.1816420
- Syafriady et al., 2021. Pengaruh Variasi Konsentrasi NaOH pada Zeolit Alam Lampung terhadap Produk Silika <https://www.researchgate.net/publication/357618286>
- Ismael IS. Synthesis and characterization of zeolite-x obtained from kaolin for adsorption of Zn(II). *Chin J Geochem* 2010;29:130–136. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11631-010-0130-x>
- Kwakye-Awuah B, Von-Kiti E, Nkrumah I, Ikyreve R, Radecka I, Williams C. Parametric, equilibrium, and kinetic study of the removal of salt ions from Ghanaian seawater by adsorption onto zeolite-x. *Desalin Water Treat* 2016;57(45):1-10. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1128361>
- Ma Y, Yan C, Alshameri A, Qiu X, Zhou C, Li D. Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Adv Powder Technol* 2013;25(2):495-499. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2013.08.002>
- Purbasari et al., *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, Vol. 17(1) 2021, 105-112. (Kajian Dehidroksilasi Termal Kaolin menjadi Metakaolin menggunakan Analisis Termogravimetri)
- Suryawan, I., Afifah, A., & Prajati, G. (2018). Adsorpsi warna metylen blue menggunakan powder dan granular activated carbon biji binjai (*Mangifera Caesia*). *JTERA (Jurnal Teknologi Rekayasa)*, 3.
- Wardani, A.R., (2014), “Sintesis Zeolit-X Berpendukung Serat Gelas sebagai Material Penyerap CO₂ : Variasi Waktu Perendaman dan Konsentrasi NaOH pada Aktivasi Serat Gelas”, Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.
- Wantoputri, N. I., Notodarmojo, S., & Helmy, Q. (2019, June). Reactive Black-5 Removal by Ozonation as Post Treatment. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 536, No. 1, p. 012083). IOP Publishing.
- Widiastuti, N., Hidayah, M.Z., Praseyoko, D dan Fansuri, H., (2014), “ Synthesis of Zeolite X-Carbon from Coal Bottom Ash for Hydrogen Storage Material”, *Advanced Materials Letters*.