

Adsorpsi Metilen Biru dan Kongo Merah pada Zeolit-A Hasil Sintesis dari Abu Dasar Batubara

Nurul Widiastuti^{1*}, Mochammad Harits Fachruddin², Endang Purwanti Setyaningsih³,
Taufik Qodar Romadiansyah⁴

^{1,2,3,4}Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data, Institut Teknologi Sepuluh Nopember

*nurul_widiastuti@chem.its.ac.id

Abstract

The adsorption of methylene blue and congo red dye using zeolite-A synthesized from coal bottom ash and its comparison from synthetic materials has been studied with initial concentration variations between 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 and 220 mg/L and contact time 10-100 min with pH 6-7. Adsorption equilibrium time was achieved at contact time of 70-80 minutes for methylene blue dye and 40-50 minutes for congo red dye. Increased adsorption capacity significantly lead to methylene blue with maximum adsorption capacity achieved up to 67.57 mg/g and 70.73 mg/g, adsorption capacity on congo red adsorbate achieved 39.43 mg/g and 41.50 mg/g each for zeolite A from coal bottom ash and its comparison. The analysis of the kinetics adsorption equation shows that the adsorption process of methylene blue and congo red dye follows second-order pseudo kinetics model, but adsorption of methylene blue follows Freundlich isothermal equation, while adsorption of congo red follows Langmuir isothermal equation. The study of adsorption thermodynamics related to the effect of time and adsorbate concentration revealed that the adsorption capacity of methylene blue was higher than congo red. Adsorption process occurs endothermally and spontaneously at methylene blue and congo red dye.

Keywords : Coal bottom ash, adsorption, congo red, methylene blue, and zeolite-A

Abstrak

Adsorpsi zat warna metilen biru dan kongo merah menggunakan zeolite-A dari abu dasar batubara dan bahan murni telah dilakukan dengan variasi konsentrasi awal 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, dan 220 mg/L dan waktu kontak 10-100 menit dengan pH 6-7. Waktu kesetimbangan adsorpsi dicapai pada waktu kontak 70-80 menit untuk metilen biru dan 40-50 menit untuk kongo merah. Peningkatan kapasitas adsorpsi secara signifikan terjadi pada adsorbat metilen biru dengan kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 67,57 dan 70,73 mg/g, pada adsorbat kongo merah sebesar 39,43 dan 41,50 mg/g masing masing untuk adsorben zeolit-A dari abu dasar batubara dan pembandingnya. Analisa persamaan kinetika adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi metilen biru dan kongo merah mengikuti model kinetika orde dua semu, tetapi adsorpsi metilen biru mengikuti persamaan isoterm Freundlich, sedangkan adsorpsi kongo merah mengikuti persamaan isoterm Langmuir. Studi termodinamika adsorpsi terkait pengaruh waktu dan konsentrasi adsorbat menyatakan bahwa kapasitas adsorpsi metilen biru lebih tinggi dibandingkan kapasitas adsorpsi kongo merah. Proses adsorpsi terjadi secara endotermik dan spontan baik pada metilen biru maupun kongo merah.

Kata kunci : Abu dasar batubara, adsorpsi, kongo merah, metilen biru, dan zeolit-A

1. Pendahuluan

Air limbah yang mengandung zat warna dihasilkan oleh industri tekstil, percetakan dan pembuatan kertas. Industri tekstil merupakan salah satu industri yang menggunakan zat warna dalam jumlah besar [1]. Pada industri tekstil dikenal 3 jenis zat warna yaitu, anionik, kationik dan non-anionik. Penggunaan zat warna kationik dan anionik pada industri tekstil salah satunya adalah metilen biru [2] dan kongo merah [3]. Pewarna tersebut umumnya mengandung bahan-bahan sintetis yang bersifat toksik, susah terdegradasi dan bahkan karsinogenik [4].

Beberapa teknologi telah digunakan untuk penghilangan zat warna dari limbah industri seperti, flokulasi [5]; elektrokoagulasi [6]; fotodegradasi [7]; adsorpsi [8]; iradiasi, penukar ion, dan membran [9]. Pengolahan secara fisik dengan metode adsorpsi dianggap sebagai salah satu metode paling efektif serta penerapannya yang luas [10].

Zeolit merupakan material anorganik yang digunakan dalam berbagai aplikasi penting seperti katalisis, pertukaran ion dan adsorpsi [11]. Zeolit memiliki struktur alumina-silika terhidrogenasi dari logam alkali maupun alkali tanah, beserta kerangka yang tersusun dari tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 , yang dihubungkan oleh atom oksigen [12]. Material tersebut memiliki luas permukaan spesifik, serta ukuran pori yang dapat di atur [13]. Strukturnya terdiri atas kerangka tiga dimensi, memiliki kisi bermuatan negatif. Muatan negatif diimbangi oleh kation yang akhirnya dapat ditukarkan dengan jenis kation tertentu yang ada dalam larutan pewarna [14].

Zeolit-A lebih banyak di sintesis karena memiliki kapasitas pertukaran kation yang cukup tinggi, yaitu sekitar 347 meq/100 g serta diameter pori yang relatif besar yaitu sekitar 4,2 Å, sehingga banyak digunakan dalam proses adsorpsi dan pertukaran ion [15]. Zeolit-A sangat berpotensi diaplikasikan menjadi adsorben karena mempunyai stabilitas termal yang tinggi, sehingga sangat berpotensi untuk diaplikasikan dalam pemisahan pewarna metilen biru (kationik) dan kongo merah

(anionik) [16]. Namun, berdasarkan penelitian yang sudah pernah dilakukan oleh Chunfeng dkk (2009) [4] dan Abbas dkk (2017) [17] zeolit-A yang disintesis dari abu layang (*fly ash*) hanya memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 25,98 mg/g untuk adsorpsi metilen biru serta zeolit-A dari bahan murni hanya memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 2 mg/g untuk adsorpsi kongo merah.

Zeolit-A umumnya disintesis menggunakan bahan murni atau sintetis seperti natrium aluminat dan natrium silikat dengan biaya yang tinggi. Oleh karena itu, perlu dicari alternatif bahan awal yang murah dan melimpah untuk sintesis zeolit-A diantaranya tanah liat [18], kaolin [19], dan abu batubara [20]. Kandungan SiO_2 dan Al_2O_3 yang tinggi pada abu layang dibandingkan abu dasar menyebabkan zeolit-A banyak disintesis dari bahan abu layang. Selain itu, abu dasar juga mengandung sisa karbon yang cukup tinggi, serta pengotor lainnya seperti oksida-oksida dari besi. Faktor-faktor tersebut menjadikan tantangan dalam mensintesis zeolit dari abu dasar, sehingga membuat penelitian pengembangan abu dasar masih sangat rendah dibandingkan abu layang karena kandungan berbagai pengotor pada abu dasar dapat mengganggu proses sintesis zeolit-A.

Zeolit-A secara umum dapat disintesis dengan metode hidrotermal dalam autoklaf untuk proses kristalisasi. Pada penelitian ini zeolit-A disintesis dengan waktu dan suhu hidrotermal selama 12 jam dan 100°C dari abu dasar batubara perusahaan semen dan bahan murni sebagai pembandingnya. Selain itu, pada penelitian ini diuji kapasitas adsorpsi zeolit yang dihasilkan untuk adsorpsi pewarna metilen biru dan kongo merah, serta dipelajari kinetika adsorpsi, isoterm adsorpsi dan parameter termodinamika yang diperoleh untuk desain *scale up* proses adsorpsi.

2. Metoda Penelitian

2.1. Identifikasi Komposisi Kimia serta Fasa Mineral dari Abu Dasar Batubara

Penelitian ini diawali dengan mengidentifikasi komposisi kimia serta fasa mineral dari abu dasar batubara. Abu dasar yang digunakan untuk sintesis zeolit diberikan beberapa perlakuan yaitu diayak dengan ukuran 60 mesh untuk memperoleh partikel abu dasar yang halus dan berukuran sama. Abu dasar yang halus tersebut kemudian dipanaskan pada suhu 110 °C selama 3 jam untuk menghilangkan kandungan air yang terdapat pada abu dasar, kemudian di biarkan dalam desikator agar menjadi dingin. Selanjutnya abu dasar dianalisa menggunakan instrument *X-Ray Fluorescence* (XRF) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk menentukan komposisi unsur-unsur kimia serta fasa mineral yang terkandung pada abu dasar batubara.

2.2. Pemisahan Unsur Fe pada Abu Dasar Batubara

Pemisahan kandungan unsur besi (Fe) pada abu dasar batubara dilakukan dengan menggunakan magnet ferrit atau magnet besi. Abu dasar diletakkan dalam wadah plastik yang cukup luas, kemudian magnet ferrit diposisikan pada bagian atas abu dasar agar unsur besi terangkat. Abu dasar harus di aduk secara simultan agar pemisahan unsur Fe merata pada seluruh bagian abu dasar.

2.3. Pemisahan Unsur Ca pada Abu Dasar Batubara

Pemisahan unsur kalsium (Ca) pada abu dasar batubara dilakukan menurut penelitian yang pernah dilakukan oleh Chareonpanich dkk [21]. Abu dasar bebas Fe atau abu dasar dengan kandungan unsur Fe yang rendah di timbang sebanyak 5 gram dan di masukkan dalam larutan asam klorida (HCl 12 M) sebanyak 150 mL. Campuran tersebut di aduk selama 6 jam sambil dipanaskan pada suhu 100-110 °C dengan *hot plate* untuk memaksimalkan proses pemisahan unsur Ca dari abu dasar. Kemudian campuran tersebut di saring untuk memisahkan residu dari

filtratnya, kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 105 °C selama 1 jam.

2.4. Sintesis Zeolit-A dari Abu Dasar

Sintesis Zeolit-A dari abu dasar tanpa menggunakan komposisi karbon dilakukan menurut metode yang dilaporkan oleh Yanti [22]. Metode tersebut dimulai dengan proses ekstraksi unsur Si dan Al yang terkandung pada abu dasar PT. Petrokimia Gresik. Abu dasar batubara dengan kandungan unsur Fe dan Ca yang rendah dicampurkan dengan padatan NaOH yang sudah dihaluskan dengan perbandingan massa NaOH/Abu Dasar = 1,2 kedalam krusibel kuarsa hingga rata pada tepi dindingnya dan didiamkan selama 30 menit. Campuran tersebut kemudian dileburkan melalui pemanasan pada suhu 750°C selama 1 jam dalam *muffle furnace*. Setelah peleburan, campuran didinginkan dalam desikator, kemudian di gerus hingga halus dan dibuat suspensi dengan penambahan 12 mL/g air demineralisasi. Campuran tersebut di aduk dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) dengan laju sekitar 500 rpm selama 2 jam dan di peram (*aging*) selama 2 jam dalam botol polipropilen pada suhu kamar. Setelah diperam, campuran disaring dengan kertas saring *whatman 41* dan disimpan ekstrak supernatan larutan dari abu dasar batubara sebagai sumber Si dan Al.

Ekstrak tersebut kemudian dibuat *slurry* aluminosilikat dengan komposisi molar relatif $1,926\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan penambahan larutan $\text{NaAlO}_2\text{-NaOH}$ sebagai sumber Al untuk mengatur rasio molar Si/Al agar sesuai dengan komposisi molar dari material zeolit-A. Campuran (*slurry*) dimasukkan dalam reaktor hidrotermal (*stainless autoclave*) yang tertutup rapat untuk proses kristalisasi hidrotermal pada suhu 100 °C selama 12 jam. Setelah perlakuan hidrotermal, padatan hasil kristalisasi dipisahkan dengan kertas saring *whatman 42* dari filtratnya, dicuci dengan air demineralisasi sampai pH sekitar 9-10. Kemudian padatan dikeringkan pada suhu 105 °C selama 24 jam, selanjutnya padatan hasil sintesis yang telah kering didinginkan dalam

desikator dan kemudian ditimbang.

2.5. Sintesis Zeolit-A dari Bahan Murni

Zeolit-A dalam penelitian ini disintesis dari dua jenis prekursor yaitu dari bahan murni dan abu dasar batubara perusahaan semen. Sintesis zeolit-A dengan bahan murni dalam penelitian ini dilakukan untuk membandingkan kemampuan adsorpsi zat pewarna dari zeolit-A yang disintesis dari abu dasar batubara. Pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit-A dengan perbandingan komposisi molar $3,165 \text{ Na}_2\text{O} : 1$

$\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,926 \text{ SiO}_2 : 128 \text{ H}_2\text{O}$ [23]. Tahap pertama diawali dengan menimbang padatan NaOH sesuai komposisi molar, kemudian dilarutkan dengan air demineralisasi. Larutan NaOH yang terbentuk dibagi rata ke dalam dua botol polipropilen (A dan B) yang berbeda. Larutan NaOH A digunakan sebagai media pelarut NaAlO_2 , sedangkan larutan NaOH B digunakan sebagai media pelarut Na_2SiO_3 , masing-masing botol polipropilen A dan B diaduk hingga homogen dengan waktu kurang lebih 10 menit pada suhu ruang. Kemudian, kedua larutan dicampur dan diaduk kembali selama 12 jam.

Tahap berikutnya yaitu larutan prekursor zeolit (*slurry*) di masukkan dalam reaktor hidrotermal (*stainless steel autoclave*) yang tertutup rapat dengan suhu 100°C selama 12 jam. Padatan hasil hidrotermal disaring dan dicuci dengan air demineralisasi secara berulang hingga kondisi pH filtratnya mencapai sekitar 9. Setelah itu, residu hasil filtrasi dikeringkan dalam oven dengan suhu 100°C selama 12 jam dan dilakukan pendinginan dalam desikator hingga mencapai suhu ruang. Kemudian padatan hasil sintesis ditimbang.

2.6. Karakterisasi Hasil Sintesis

Karakterisasi material zeolit-A yang dihasilkan meliputi XRF, ICP-AES, XRD, SEM, dan BET. Karakterisasi menggunakan *X-Ray Fluorescence* (XRF) digunakan untuk menentukan komposisi unsur-unsur kimia serta fasa mineral yang terkandung pada abu dasar batubara. Analisa menggunakan ICP-AES digunakan untuk menentukan konsentrasi

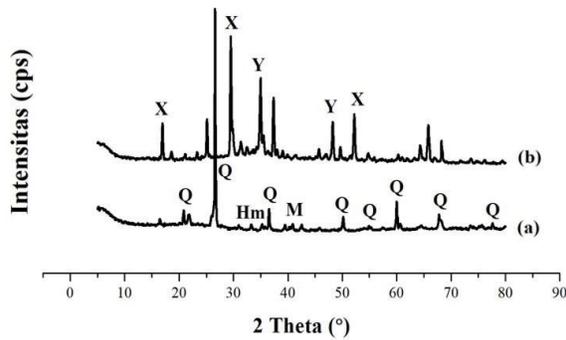
unsur Si, Al, dan Na pada ekstrak abu dasar batubara. Uji Difraksi sinar-X (XRD) digunakan untuk menganalisa fasa mineral dari abu dasar serta fasa kristalin dari zeolit-A yang disintesis dari abu dasar batubara perusahaan semen. Karakterisasi *Scanning Electron Microscope* (SEM) digunakan untuk mengetahui bentuk morfologi kristal zeolit-A. Sementara pengujian Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen (BET) digunakan untuk mengetahui luas permukaan dan karakteristik pori dari zeolit-A.

3. Hasil Penelitian

3.1. Ekstrak Si dan Al pada Abu Dasar Batubara

Penelitian ini diawali dengan analisa komposisi unsur-unsur kimia dari abu dasar batubara perusahaan semen dengan instrumen XRF. Penentuan komposisi unsur-unsur kimia yang terkandung pada abu dasar sangat penting karena untuk mengetahui kandungan prosentase berat unsur Si dan Al sebagai komponen utama untuk sintesis zeolit.

Pemisahan unsur Fe dan Ca mampu menurunkan kandungan unsur Fe pada abu dasar batubara sebesar 22,89% dan kandungan unsur Ca sebesar 4,36%. Penurunan komposisi tersebut menunjukkan bahwa unsur Ca dalam fasa kalsium oksida (CaO) telah bereaksi dengan larutan HCl 12 M membentuk CaCl_2 yang mudah larut dalam air. Kandungan unsur Fe yang masih tersisa dalam abu dasar juga ikut bereaksi dengan larutan HCl 12 M membentuk FeCl_3 . Sebaliknya, dengan unsur Si dan Al yang bertambah masing-masing sebesar 20,3% dan 5,1% karena pengotor-pengotor yang telah larut oleh larutan HCl 12 M. Pemisahan unsur Fe dan Ca serta peleburan pada abu dasar ditunjukkan oleh difraktogram pada Gambar 1, di mana setelah pemisahan unsur Fe dan Ca menunjukkan fasa kuarsa (SiO_2) semakin banyak serta muncul puncak baru yaitu mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Proses peleburan abu dasar dapat mengubah fasa kristalin berupa SiO_2 dan Al_2O_3 menjadi fasa amorf berupa garam natrium silikat dan natrium alumina silikat sebagai komponen utama penyusun zeolit [24].

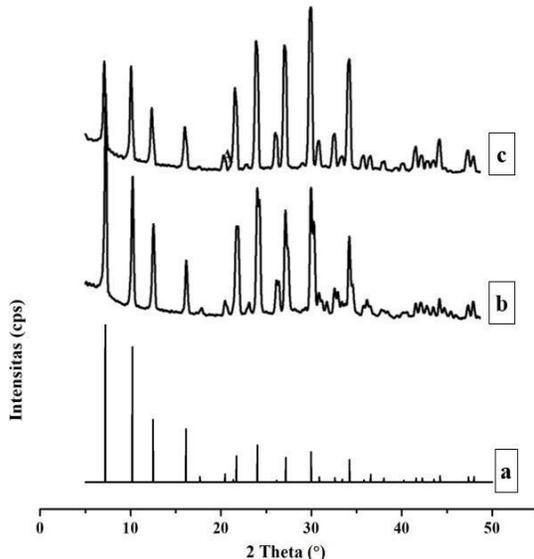


Gambar 1. Difraktogram abu dasar batubara (a) setelah pemisahan unsur Fe dan Ca (b) setelah peleburan dengan alkali (Q= kuarsa; Hm= hematit; M= mullit; X= natrium silikat; Y= natrium aluminasilikat).

3.2. Karakterisasi Zeolit-A Hasil Sintesis

3.2.1 Hasil Karakterisasi XRD

Kedua material Zeolit-A hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui struktur kristal zeolit yang terbentuk. Difraktogram hasil sintesis dibandingkan dengan standar JCPDS dengan kode 00-039-0233 tentang standar difraktogram zeolit-A. Zeolit-A dari bahan murni memiliki kristalinitas sebesar 94,22%, sedangkan zeolit- A dari abu dasar batubara memiliki kristalinitas sebesar 86,49%. Pada Gambar 2 menunjukkan difraktogram dari padatan zeolit- A yang telah disintesis.



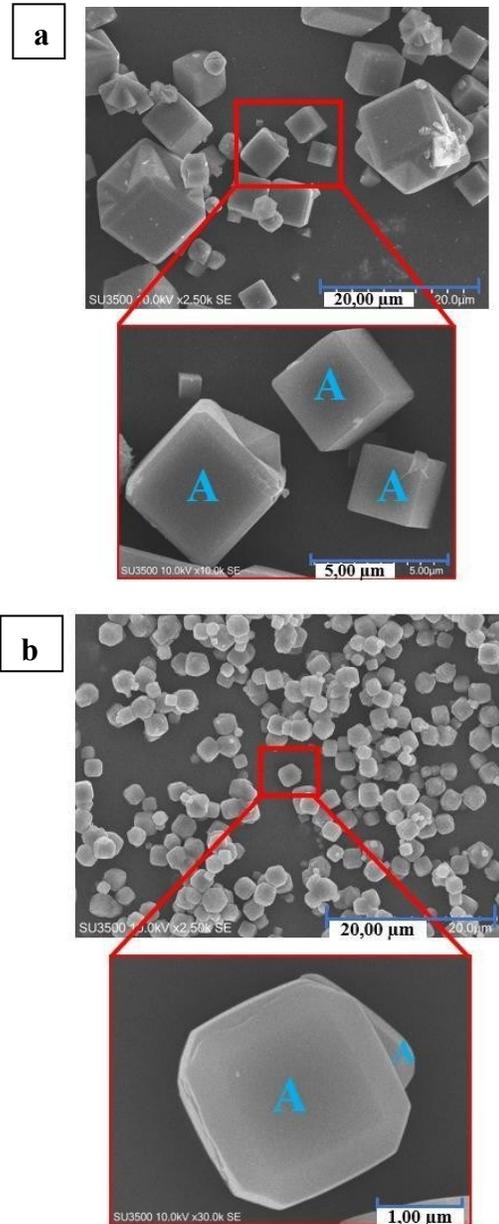
Gambar 2. Difraktogram Zeolit-A (a) Standar JCPDS (00-039-0233) (b) bahan alam abu dasar batubara (c) bahan murni.

Berdasarkan Gambar 2, zeolit-A dari bahan murni memiliki kristalinitas yang lebih

tinggi dibandingkan zeolit-A dari abu dasar batubara. Hal tersebut disebabkan intensitas puncak-puncak dari zeolit-A bahan murni lebih tinggi dari zeolit-A abu dasar batubara.

3.2.2 Hasil Karakterisasi SEM

Morfologi dan bentuk kristal dari zeolit yang telah disintesis dianalisa menggunakan SEM. Hasil analisa menggunakan SEM tersebut ditunjukkan pada Gambar 3.

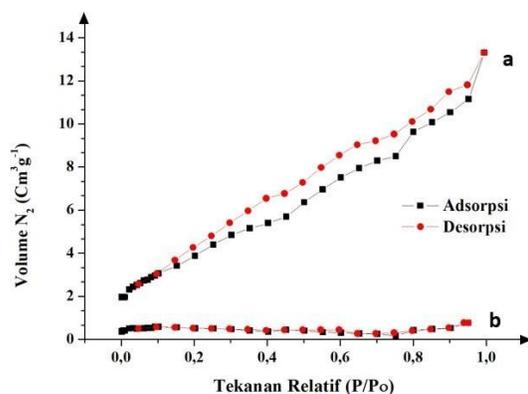


Gambar 3. Mikrograf SEM (a) Zeolit-A dari abu dasar batubara (b) Zeolit-A dari bahan murni (A= Zeolit-A).

Berdasarkan Gambar 3, kristalinitas dari zeolit-A bahan murni cukup tinggi karena tidak ada komponen lain yang ikut bereaksi selama proses sintesis berlangsung serta menggunakan bahan awal 100% bahan sintetik. Sementara itu, pencitraan gambar SEM pada zeolit-A dari abu dasar batubara menunjukkan kristalinitas yang rendah jika dibandingkan dengan zeolit-A bahan murni karena menggunakan bahan ekstrak peleburan abu dasar batubara yang tidak 100% bahan sintetik. Zeolit-A abu dasar batubara menunjukkan kristal kubus yang memiliki distribusi ukuran partikel antara 3-4 μm dengan tingkat kecacatan kristal yang sedikit lebih tinggi dari zeolit-A bahan murni. Sedangkan zeolit-A dari bahan murni memiliki distribusi ukuran partikel 3 μm .

3.2.3 Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi N_2

Analisis adsorpsi-desorpsi gas nitrogen (N_2) dilakukan untuk mengetahui luas permukaan serta karakteristik spesifik dari pori pada zeolit-A hasil sintesis baik dari bahan murni maupun abu dasar batubara. Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi zeolit-A dari bahan murni dan abu dasar batubara dapat dilihat pada Gambar 4.



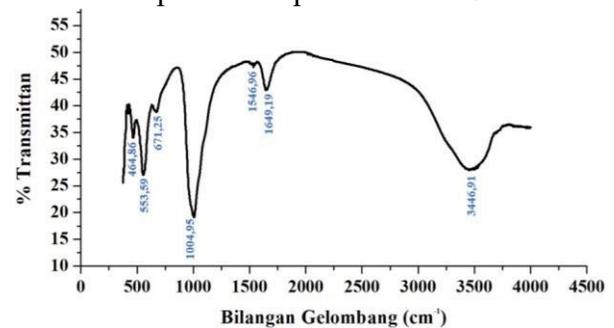
Gambar 4. Grafik adsorpsi-desorpsi N_2 pada (a) Zeolit0A dari bahan murni (b) Zeolit-A dari abu dasar batubara.

Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi material zeolit-A dari bahan murni dan zeolit-A dari abu dasar batubara menunjukkan kurva tipe I menurut hasil klasifikasi IUPAC. Hal ini sesuai dengan penelitian yang pernah dilaporkan oleh Xiao dkk (2017) [25] bahwa

zeolit NaA menunjukkan kurva tipe I pada isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen. Kurva tipe I ini menunjukkan ciri khas di mana terjadi kenaikan volume gas N_2 teradsorpsi pada tekanan yang relatif rendah yang menunjukkan bahwa zeolit-A dari abu dasar memiliki karakteristik pori berukuran mikro (mikropori) [26].

3.2.4 Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi N_2

Analisa menggunakan instrumen spektroskopi inframerah dilakukan untuk mengamati struktur molekul zeolit-A. Analisa dilakukan dengan metode pelet menggunakan padatan KBr. Pada penelitian ini karakterisasi dilakukan pada rentang bilangan gelombang 400 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} . Spektrogram hasil sintesis material zeolit-A dari abu dasar batubara dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Spektrogram FTIR pada zeolit-A dari abu dasar batubara.

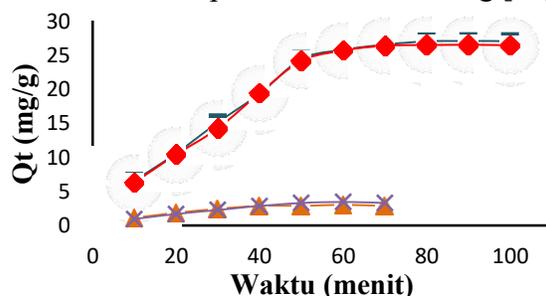
Gambar 5 menunjukkan spektrogram infra merah dari zeolit-A dari abu dasar batubara yang direkam pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} yang merupakan spektra khas untuk zeolit-A. Pada spektrogram inframerah zeolit-A dari abu dasar batubara terdapat pita yang teramati pada bilangan gelombang 464,86 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk dari (Si-O-Si) atau (O-Si-O), 553,59 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk cincin *double* segi empat, 671,25 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetri dari (Si-O-Al) dan 1004,95 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri dari (Si-O-Al). Hasil ini sama dengan penelitian yang dilaporkan oleh Loiola dkk (2012) [27] yang melakukan pengujian FTIR terhadap zeolite-A dan diperoleh hasil spektra infra merah pada daerah bilangan gelombang 467 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk dari (Si-O-Si) atau

(O-Si-O), 557 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk cincin *doublet* segi empat, 671 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur simetri (Si-O-Al) dan 1001 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri dari (Si-O-Al).

3.3. Studi Adsorpsi Zat Warna

3.3.1 Pengaruh Waktu Kontak

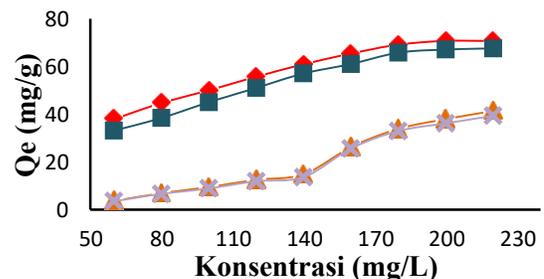
Studi pengaruh waktu kontak pada zeolit-A baik dari abu dasar batubara maupun abu dasar batubara dengan adsorbat pewarna metilen biru menggunakan variasi waktu antara 10-100 menit. Sedangkan untuk adsorbat kongo merah menggunakan variasi waktu antara 10-70 menit. Pada Gambar 6 menunjukkan kurva adsorpsi yang diperoleh dari penelitian ini bersifat tunggal, cukup landai hingga adanya titik jenuh yang mengindikasikan adanya kemungkinan penutupan monolayer pada permukaan adsorben oleh molekul adsorbat [28]. Pada proses adsorpsi metilen menunjukkan kapasitas adsorpsi yang meningkat secara signifikan seiring bertambahnya waktu kontak. Sedangkan, pada proses adsorpsi kongo merah menunjukkan kapasitas adsorpsi yang meningkat sedikit atau tidak seberapa signifikan seiring bertambahnya waktu kontak. Hal ini terjadi karena secara teori pada saat awal proses adsorpsi banyak ruang pada permukaan adsorben yang masih kosong, sehingga dengan bertambahnya waktu kontak antara adsorben dengan adsorbat, semakin banyak yang teradsorpsi adsorbat zat warna dan kapasitas adsorpsi meningkat hingga tercapai keadaan konstan pada waktu setimbang [29].



Gambar 6. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi Metilen Biru dan Kongo Merah. (■ = Zeolit-A abu dasar pada Metilen Biru, ▲ = Zeolit-A bahan murni pada Kongo Merah, X = Zeolit-A abu dasar pada Kongo Merah, ◆ = Zeolit-A bahan murni pada Metilen Biru).

3.3.2 Pengaruh Konsentrasi Adsorbat

Zat warna metilen biru dan kongo merah dilakukan proses adsorpsi dengan variasi konsentrasi awal sebesar 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, dan 220 mg/L. Kondisi adsorpsi kedua zat warna dilakukan pada kondisi yang sama yaitu pH normal (6-7), temperatur $\pm 30^\circ\text{C}$ dengan dosis adsorben 20 mg/20 mL. Pada zat warna metilen biru menggunakan waktu 70 menit untuk zeolit-A dari bahan murni, sedangkan untuk zeolit-A dari abu dasar batubara menggunakan waktu 80 menit. Sementara itu, pada zat warna kongo merah menggunakan waktu 40 menit untuk zeolit-A dari bahan murni, sedangkan untuk zeolit-A dari abu dasar batubara menggunakan waktu 50 menit.



Gambar 7. Pengaruh konsentrasi awal terhadap kapasitas adsorpsi Metilen Biru dan Kongo Merah. (■ = Zeolit-A abu dasar pada Metilen Biru, ▲ = Zeolit-A bahan murni pada Kongo Merah, X = Zeolit-A abu dasar pada Kongo Merah, ◆ = Zeolit-A bahan murni pada Metilen Biru).

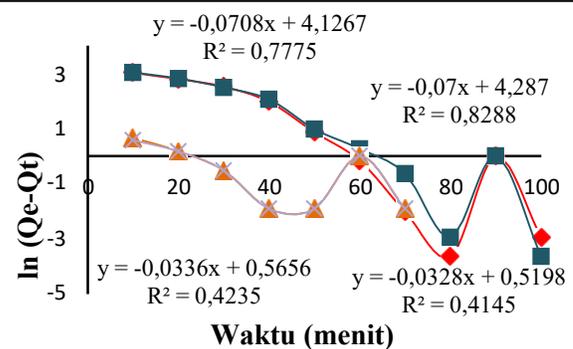
Berdasarkan Gambar 7, zeolit-A dari bahan murni memiliki nilai kapasitas adsorpsi lebih besar pada pewarna metilen biru jika dibandingkan dengan zeolit-A dari abu dasar batubara yaitu sebesar $41,50\text{ mg/g}$. Nilai tersebut mengalami kenaikan sebesar $5,24\%$ dari nilai kapasitas adsorpsi zeolit-A dari abu dasar batubara yang hanya mencapai $39,43\text{ mg/g}$. Untuk pewarna kongo merah, nilai kapasitas tertinggi didapatkan pada adsorben material zeolit-A dari bahan murni dengan nilai sebesar $70,73\text{ mg/g}$. Hasil ini meningkat sebesar $4,67\%$ dari pada nilai zeolit-A dari abu dasar batubara yang hanya mencapai $67,57\text{ mg/g}$. Nilai kapasitas tertinggi didapatkan pada adsorben material zeolit-A dari bahan murni dengan nilai sebesar $70,73\text{ mg/g}$. Hasil ini meningkat sebesar $4,67\%$ dari pada nilai

zeolit-A dari abu dasar batubara yang hanya mencapai 67,57 mg/g. Berdasarkan analisa adsorpsi-desorpsi nitrogen, adsorben zeolit-A dari bahan murni memiliki ukuran pori yang lebih besar (3,20 nm) yang dapat mengindikasikan zat warna metilen biru dengan ukuran diameter rata-rata mencapai 1,051 nm mampu teradsorp hingga kedalam permukaan pori adsorben [30].

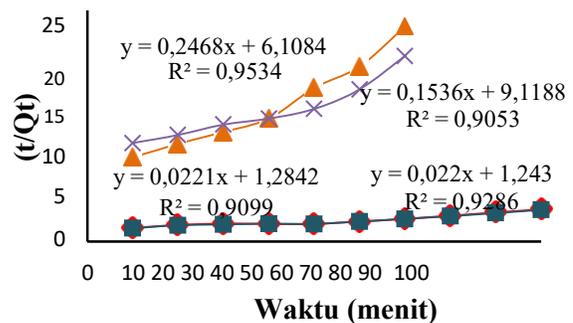
3.3.3 Kinetika Adsorpsi

Studi terkait kinetika dari proses adsorpsi metilen biru dan kongo merah bertujuan untuk mengetahui model kinetika adsorpsi yang digunakan dalam eksperimen. Kinetika adsorpsi pada penelitian ini ditinjau dari segi orde satu semu dan orde dua semu.

Pada Gambar 8 dan 9 menunjukkan plot orde satu semu dan orde dua semu terhadap adsorpsi metilen biru dan kongo merah. Nilai koefisien korelatif pada semua jenis adsorben mengikuti tren model orde dua semu pseudo Ho untuk proses adsorpsi pada pewarna metilen biru dan kongo merah. Karena nilai koefisien korelasi yang didapat dari persamaan grafik model orde dua semu lebih tinggi dibandingkan nilai koefisien korelasi dari persamaan model orde satu semu dan difusi intra partikel. Adsorben zeolit-A baik dari bahan murni maupun abu dasar batubara memiliki nilai koefisien korelasi (R^2) masing-masing 0,9099 dan 0,9286 terhadap zat warna metilen biru, serta 0,9534 dan 0,9053 terhadap zat warna kongo merah. Hal ini menunjukkan kesesuaian dengan penelitian yang pernah dilaporkan oleh Chunfeng dkk (2009) [4] bahwa zeolit-A yang disintesis dari *fly ash* mengikuti tren model orde dua pseudo Ho untuk adsorpsi zat warna metilen biru. Begitu pula dengan Abbas dkk (2017) [17] juga melaporkan bahwa zeolit-A dari bahan murni mengikuti tren model orde dua pseudo Ho untuk adsorpsi zat warna kongo merah.



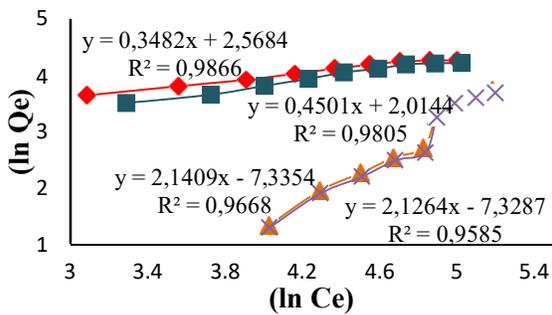
Gambar 8. Plot kinetika Orde Satu Semu (■ = Zeolit-A abu dasar pada Metilen Biru, ▲ = Zeolit-A bahan murni pada Kongo Merah, X=Zeolit-A abu dasar pada Kongo Merah, ◆=Zeolit-A bahan murni pada Metilen Biru).



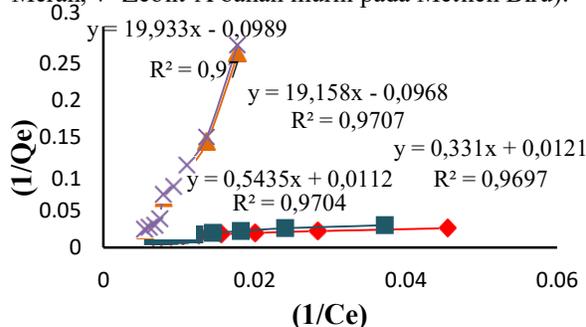
Gambar 9. Plot kinetika Orde Dua Semu (■ = Zeolit-A abu dasar pada Metilen Biru, ▲ = Zeolit-A bahan murni pada Kongo Merah, X=Zeolit-A abu dasar pada Kongo Merah, ◆=Zeolit-A bahan murni pada Metilen Biru).

3.3.4 Isoterm Adsorpsi

Studi terkait isoterm adsorpsi juga dibahas dalam penelitian ini. Isoterm Langmuir dan Freundlich digunakan untuk menggambarkan sistematika adsorpsi dalam sistem. Berdasarkan Gambar 10 dan 11 didapatkan nilai koefisien korelasi (R^2) plot Langmuir lebih tinggi yaitu sebesar 0,97 dan 0,9707 terhadap zat warna kongo merah pada setiap adsorben masing-masing zeolit-A dari bahan murni dan abu dasar. Sedangkan nilai koefisien korelasi (R^2) plot Freundlich lebih tinggi yaitu sebesar 0,9866 dan 0,9805 terhadap zat warna metilen biru pada setiap adsorben masing-masing zeolit-A dari bahan murni dan abu dasar. Pada adsorpsi kongo merah diasumsikan adsorpsi terjadi secara monolayer (terbentuk satu lapisan molekul adsorbat pada sisi permukaan adsorben) dan terjadi interaksi secara kimia antara adsorben zeolit-A baik dari bahan murni maupun abu dasar batubara dengan adsorbat kongo merah.



Gambar 10. Plot isotherm Freundlich (■ = Zeolit-A abu dasar pada Metilen Biru, ▲ = Zeolit-A bahan murni pada Kongo Merah, X=Zeolit-A abu dasar pada Kongo Merah, ◆=Zeolit-A bahan murni pada Metilen Biru).



Gambar 11. Plot isotherm Langmuir (■ = Zeolit-A abu dasar pada Metilen Biru, ▲ = Zeolit-A bahan murni pada Kongo Merah, X=Zeolit-A abu dasar pada Kongo Merah, ◆=Zeolit-A bahan murni pada Metilen Biru).

Sedangkan pada adsorpsi metilen biru diasumsikan adsorpsi terjadi secara multilayer (terbentuk lebih dari satu lapisan molekul adsorbat pada sisi permukaan adsorben) dan terjadi interaksi secara fisika antara adsorben zeolit-A baik dari bahan murni maupun abu dasar batubara dengan adsorbat metilen biru.

4. Kesimpulan

Zeolit-A telah berhasil disintesis dari abu dasar batubara PT. Petrokimia Gresik serta bahan murni. Hasil pengujian oleh zeolit-A dari abu dasar batubara memiliki kapasitas adsorpsi 67,57 mg/g dan 39,43 mg/g masing-masing untuk metilen biru dan kongo merah. Sedangkan, zeolit-A dari bahan murni memiliki kapasitas adsorpsi 70,73 mg/g dan 41,50 mg/g. Hasil adsorpsi menunjukkan material hasil sintesis lebih efektif digunakan sebagai adsorben metilen biru. Dari dua jenis adsorben hasil sintesis, adsorpsi pada kedua jenis zat warna mengikuti kinetika adsorpsi orde dua semu. Untuk adsorpsi metilen biru pada kedua jenis adsorben mengikuti isotherm

adsorpsi Freundlich, sedangkan pada adsorpsi kongo merah dengan kedua jenis adsorben mengikuti isotherm adsorpsi Langmuir.

5. Saran

Pada penelitian selanjutnya yang berkaitan tentang sintesis zeolit-A berbahan abu dasar dari perusahaan semen disarankan untuk melakukan beberapa variasi, misalnya rasio NaOH/abu dasar atau asal abu dasar batubara untuk mengetahui kondisi adsorpsi optimal pada zat warna.

6. Daftar Pustaka

- [1] Z. Derakhshan, M. A. Baghapour, M. Ranjbar, and M. Faramarziyan, "Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone: kinetics and equilibrium studies," 2013.
- [2] R. Rahmi and L. Lelifajri, "Influence of heat treatment on eggshell particles as low cost adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution," *Rasayan J. Chem.*, vol. 10, pp. 634–642, Jun. 2017, doi: 10.7324/RJC.2017.1021736.
- [3] J. Shu, Z. Wang, Y. Huang, N. Huang, C. Ren, and W. Zhang, "Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu₂O nanoparticles: kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis," *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 338–346, 2015.
- [4] W. Chunfeng, L. I. Jiansheng, W. Lianjun, S. U. N. Xiuyun, and J. HUANG, "Adsorption of dye from wastewater by zeolites synthesized from fly ash: kinetic and equilibrium studies," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 3, pp. 513–521, 2009.
- [5] Z. Yang *et al.*, "A novel approach for methylene blue removal by calcium dodecyl sulfate enhanced precipitation and microbial flocculant GA1 flocculation," *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 1–13, 2016.
- [6] M. S. Mahmoud, J. Y. Farah, and T. E. Farrag, "Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes," *Egypt. J. Pet.*, vol. 22, no. 1, pp. 211–216, 2013.
- [7] M. A. Ahmed, M. F. A. Messih, E. F. El-Sherbeny, S. F. El-Hafez, and A. M. M. Khalifa, "Synthesis of metallic silver nanoparticles decorated mesoporous SnO₂ for

- removal of methylene blue dye by coupling adsorption and photocatalytic processes,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 346, pp. 77–88, 2017.
- [8] K. Rida, S. Bouraoui, and S. Hadnine, “Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 83, pp. 99–105, 2013.
- [9] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [10] A. Ahmad, M. Rafatullah, and M. Danish, “Removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions using treated sawdust of sissoo wood as an adsorbent,” *Holz als Roh- und Werkst.*, vol. 65, pp. 429–436, 2007.
- [11] V. Garshasbi, M. Jahangiri, and M. Anbia, “Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 393, pp. 225–233, 2017.
- [12] A. A. Pour, S. Sharifnia, R. NeishaboriSalehi, and M. Ghodrati, “Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 26, pp. 1246–1253, 2015.
- [13] A. Kongnoo, S. Tontisirin, P. Worathanakul, and C. Phalakornkule, “Surface characteristics and CO₂ adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash,” *Fuel*, vol. 193, pp. 385–394, 2017.
- [14] M. Qiu, C. Qian, J. Xu, J. Wu, and G. Wang, “Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite,” *Desalination*, vol. 243, no. 1–3, pp. 286–292, 2009.
- [15] M. Sarioglu, “Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–11, 2005.
- [16] B. Said, T. Cacciaguerra, F. Tancret, F. Fajula, and A. Galarneau, “Size control of self-supported LTA zeolite nanoparticles monoliths,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 227, pp. 176–190, 2016.
- [17] A. M. Abbas, Y. I. Mohammed, and T. A. Himdan, “Adsorption kinetic and thermodynamic study of congo red dye on synthetic zeolite and modified synthetic zeolite,” *Ibn AL-Haitham J. Pure Appl. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 54–72, 2017.
- [18] H. Auer and H. Hofmann, “Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 97, no. 1, pp. 23–38, 1993.
- [19] C. D. Williams and C. L. Roberts, “A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites,” *Fuel*, vol. 88, no. 8, pp. 1403–1416, 2009.
- [20] S. Rayalu, S. U. Meshram, and M. Z. Hasan, “Highly crystalline faujasitic zeolites from flyash,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 77, no. 1–3, pp. 123–131, 2000.
- [21] M. Chareonpanich, O. Jullaphan, and C. Tang, “Bench-scale synthesis of zeolite A from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 1, pp. 58–63, 2011.
- [22] Y. Yanti, “Sintesis Zeolit-A dan Zeolit Karbon Aktif dari Abu Dasar PLTU Paiton dengan Metode Peleburan,” *Inst. Teknol. Sepuluh Nop. Surabaya*, 2009.
- [23] S. Mintova, *Verified syntheses of zeolitic materials*. Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.
- [24] S. A. L. B. Cu II, “Pemanfaatan Limbah Abu Dasar Batubara sebagai Bahan Dasar Sintesis Zeolit dan Aplikasinya.”
- [25] Y. Xiao *et al.*, “Mechanism on solvent-free crystallization of NaA zeolite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 201–209, 2017.
- [26] P. Kunecki, R. Panek, M. Wdowin, and W. Franus, “Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 166, pp. 69–78, 2017.
- [27] A. R. Loiola, J. Andrade, J. M. Sasaki, and L. R. D. Da Silva, “Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 367, no. 1, pp. 34–39, 2012.
- [28] A. Iryani, M. M. Ilmi, and D. Hartanto, “Adsorption study of congo red dye with ZSM-5 directly synthesized from bangka kaolin without organic template,” *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.*, vol. 13, no. 4, pp. 832–839, 2017.
- [29] D. Karadag, “Modeling the mechanism,

- equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis," *Dye. Pigment.*, vol. 74, no. 3, pp. 659–664, 2007.
- [30] A. R. Abbasi, M. Karimi, and K. Daasbjerg, "Efficient removal of crystal violet and methylene blue from wastewater by ultrasound nanoparticles Cu-MOF in comparison with mechanosynthesis method," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 37, pp. 182–191, 2017.