

# SINTESIS KOMPOSIT GRANUL GEOPOLIMER-ZEOLIT DARI BAHAN BAKU LOKAL MENGGUNAKAN METODE HIDROTHERMAL SEBAGAI ADSORBEN METILEN BIRU

## *Synthesis of Geopolymer-Zeolite Granule Composite from Local Raw Materials Using the Hydrothermal Method as Methylene Blue Adsorbent*

Rosida<sup>1)</sup>, Zaenal Abidin<sup>1)\*</sup> dan Sri Sugiarti<sup>1)</sup>

1) Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan IPB, Jl. Tanjung Kampus IPB Dramaga Bogor 16680

### ABSTRACT

*Zeolite is known as a cation exchange adsorbent and has high adsorption capabilities. These two functions of zeolite have the opportunity to be a solution in dealing with cationic dye waste. The aim of this research was to determine the CEC value and adsorption capacity of zeolite in adsorbing methylene blue. Zeolite powder is made using local metakaolin and added NaOH or water glass using the hydrothermal method. The powdered zeolite product obtained was mixed with geopolymer to form a composite of small granules and large granules. The results of XRD characterization of the synthetic product obtained from a mixture of metakaolin and NaOH were NaA zeolite, while the addition of water glass resulted in NaX zeolite. Zeolite in powder form or geopolymer-zeolite granule composite shows a high cation exchange capacity (CEC) above 200 cmol/kg. The methylene blue adsorption test on each adsorbent showed that the adsorption capacities of NaA zeolite, NaX zeolite, NaA geopolymer-zeolite small granule and large granule composites, and NaX geopolymer-zeolite small granule and large granule composites were respectively 30.81 mg g<sup>-1</sup>, 32.84 mg g<sup>-1</sup>, 53.29 mg g<sup>-1</sup>, 51.64 mg g<sup>-1</sup>, 38.32 mg g<sup>-1</sup>, 54.22 mg g<sup>-1</sup> and 48.81 mg g<sup>-1</sup>.*

*Keywords: adsorption, geopolymer, granules, hydrothermal, methylene blue, zeolite*

### ABSTRAK

Zeolit dikenal sebagai salah satu adsorben penukar kation dan memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi. Kedua fungsi zeolit tersebut berpeluang menjadi solusi dalam mengatasi limbah pewarna kationik. Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui nilai KTK dan kapasitas adsorpsi zeolit dalam menyerap metilen biru. Zeolit serbuk dibuat menggunakan metakaolin lokal dan ditambahkan NaOH maupun *water glass* dengan metode hidrotermal. Produk zeolit serbuk yang diperoleh dicampurkan dengan geopolimer membentuk komposit granul kecil dan granul besar. Hasil pencirian XRD dari produk sintetis yang diperoleh pada campuran metakaolin dan NaOH ialah zeolit NaA, sedangkan pada penambahan *water glass* dihasilkan zeolit NaX. Zeolit dalam bentuk serbuk maupun komposit granul geopolimer-zeolit menunjukkan kapasitas tukar kation (KTK) yang tinggi di atas 200 cmol/kg. Uji adsorpsi metilen biru pada masing-masing adsorben menunjukkan kapasitas adsorpsi zeolit NaA, zeolit NaX, komposit granul kecil dan granul besar geopolimer-zeolit NaA, serta komposit granul kecil dan granul besar geopolimer-zeolit NaX secara berurutan sebesar 30.81 mg g<sup>-1</sup>, 32.84 mg g<sup>-1</sup>, 53.29 mg g<sup>-1</sup>, 51.64 mg g<sup>-1</sup>, 38.32 mg g<sup>-1</sup>, 54.22 mg g<sup>-1</sup> dan 48.81 mg g<sup>-1</sup>.

Kata kunci: adsorpsi, geopolimer, granul, hidrotermal, metilen biru, zeolit

### PENDAHULUAN

Pewarna sintetik merupakan salah satu bahan yang umum digunakan dalam industri tekstil untuk menghasilkan produk industri yang lebih berkualitas dan estetik. Di Indonesia, industri tekstil dan produk tekstil (TPT) berkontribusi sebesar 6.33% terhadap total produk domestik bruto sektor industri pengolahan nonmigas pada triwulan I tahun 2022 (Kemenperin, 2022). Pertumbuhan industri TPT tersebut berbanding lurus dengan meluasnya penggunaan pewarna sintetik, sehingga terjadi peningkatan produksi pewarna sintetik setiap tahun di seluruh dunia. Selain itu, ketidakstabilan pewarna sintetik pada serat menyebabkan

penggunaan pewarna dalam proses produksi industri tekstil menjadi tidak efektif, sehingga dihasilkan limbah pewarna sekitar 10-15% (Haryono, 2021). Keberadaan limbah tersebut menjadi satu permasalahan jika kadarnya melebihi batas maksimum (5 mg L<sup>-1</sup>) yang dapat ditoleransi oleh lingkungan.

Metilen biru (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S) merupakan salah satu jenis pewarna azo yang banyak diaplikasikan pada bidang industri, diantaranya sebagai pewarna serat (kapas, wol, dan sultra), kertas, dan kayu (Yagub *et al.*, 2014 dan Cusioli *et al.*, 2019). Namun, metilen biru (MB) bersifat toksik, karsinogenik, mutagenik, dan sulit diurai oleh mikroorganisme (Lellis *et al.*, 2019). Selain itu, MB juga mempunyai efek toksisitas terhadap

\*) Penulis Korespondensi: Telp. +6087784710090; Email. abidinzed@apps.ipb.ac.id

kesehatan manusia karena dapat menimbulkan iritasi pada kulit dan saluran pencernaan (Fayazi *et al.*, 2016, Thabede *et al.*, 2020). Untuk mengurangi dampak negatif yang ditimbulkan oleh pemakaian metilen biru tersebut, maka diperlukan pengolahan limbah cair industri tekstil sebelum dibuang ke lingkungan.

Beberapa metode yang digunakan untuk mengolah limbah metilen biru telah dilaporkan, baik menggunakan pendekatan fisika (adsorpsi), kimia (menggunakan metode fenton), maupun pendekatan biologi dengan melibatkan mikroorganisme (Prajaputra, 2019, Abidin *et al.*, 2020, Sanguanpak *et al.*, 2021). Diantara metode-metode tersebut, adsorpsi dikenal memiliki keunggulan pengoperasian yang sederhana dengan biaya yang terjangkau, mudah dikontrol, dan adsorbennya dapat diregenerasi. Zeolit merupakan salah satu adsorben yang memiliki kemampuan sebagai penukar kation dan selektif dalam menjerap molekul maupun ion. Zeolit juga memiliki stabilitas termal yang baik, ramah lingkungan, dan bahan bakunya mudah diperoleh, sehingga zeolit dapat dijadikan sebagai adsorben metilen biru (Krol, 2020).

Berdasarkan asalnya, zeolit dapat dibedakan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetik. Pada penelitian ini digunakan zeolit sintetik karena ukuran pori dan kemampuan adsorpsinya lebih tinggi dibandingkan zeolit alam. Zeolit sintetik memiliki beberapa tipe tergantung komposisi yang digunakan pada proses sintesis. Pembuatan zeolit menggunakan campuran dari metakaolin dan natrium silikat dengan penambahan NaOH 2.5 N dilaporkan dapat menghasilkan zeolit tipe Na-P1, faujasit, dan zeolit X (Trivana *et al.*, 2015). Penggunaan serbuk zeolit Na-P1 yang diperoleh dari material tanah abu vulkanik telah terbukti dapat mengadsorpsi dan mendegradasi metilen biru (Prajaputra, 2019). Namun penggunaan tipe zeolit lainnya sebagai adsorben metilen biru belum banyak dilaporkan. Sementara zeolite A dan X telah diketahui memiliki kapasitas kation yang tinggi dan berpotensi sebagai adsorben pewarna kationik (Breck, 1964, Munthali *et al.*, 2014). Disamping itu, penggunaan zeolit dalam bentuk serbuk dinilai kurang praktis saat diaplikasikan dalam skala besar karena zeolit serbuk dapat tersuspensi dalam limbah cair. Akibatnya, pemisahan antara adsorben dan limbah cair relatif memerlukan waktu yang lebih lama.

Permasalahan ini kemudian diatasi dengan cara adsorben serbuk dibuat dalam bentuk komposit yang dinilai lebih efektif menjerap polutan kationik dalam air (Salam *et al.*, 2020).

Komposit granul zeolit dapat disintesis dengan menambahkan geopolimer yang diperoleh dari campuran metakaolin dan *water glass* ke dalam serbuk zeolit untuk meningkatkan kekuatan mekanik material. Penelitian Catauro *et al.* (2015) telah membuktikan bahwa penggunaan metakaolin dan silika yang diimobilisasi dalam polietilen glikol (PEG) dapat meningkatkan kekuatan mekanik hibrida geopolimer/PEG. Geopolimer dari *fly ash* juga memiliki kemampuan untuk menjerap metilen biru (Novais *et al.*, 2019). Oleh karena itu, pada penelitian ini disintesis zeolit dengan tipe yang berbeda dan dibuat dalam bentuk serbuk dan komposit granul geopolimer-zeolit. Peninjauan kemampuan kapasitas tukar kation (KTK) dan kemampuan adsorpsi dilakukan untuk menyelidiki adsorben yang lebih aplikatif, memiliki KTK, serta daya adsorpsi metilen biru yang tinggi.

## BAHAN DAN METODE

### Alat dan Bahan

Alat digunakan pada penelitian ini adalah wadah plastik, neraca analitik, tabung sentrifugasi, peralatan kaca, shaker, magnetic stirrer, sentrifugasi, oven (Sanyo MOV-212), stirrer (Favorite), X-Ray Diffraction (XRD) Shimadzu-XRD 7000, Atomic Adsorption Spectrophotometer (AAS) Shimadzu AA-7000, dan perangkat lunak Origin Pro 2022. Bahan-bahan yang digunakan berupa metakaolin, NaOH *pro analysis* (p.a.), NaCl p.a., NH<sub>4</sub>Cl p.a., aseton p.a., akuades, dan kertas pH.

### Metode

Kaolin Jombang dimasukkan dalam tungku lokal dan dikalsinasi pada suhu 700 °C selama 6 jam. Setelah itu, metakaolin yang terbentuk didinginkan pada suhu ruang. Metakaolin yang terbentuk digunakan sebagai bahan baku sintesis zeolit. Sampel Z1 dibuat dari campuran 5 g metakaolin dan 60 mL NaOH 2.5 M dan sampel Z2 dari campuran antar 10 g metakaolin, 20 g NaOH, dan 15 g *water glass*. Kedua sampel disintesis mengikuti modifikasi metode Nasief *et al.* (2021) dengan

menambahkan proses *aging* pada suhu 40 °C selama semalam. Setelah sampel *diaging*, sampel dihidrotermal dengan cara dimasukkan ke dalam oven yang diatur pada suhu 100 °C selama 12 jam. Selanjutnya, sampel didinginkan pada suhu ruang, lalu dibilas dengan akuades sampai pH 8. Kemudian sampel dikeringkan, lalu sebagian produk sintetik Z1 dan Z2 yang telah kering digunakan untuk membuat komposit serbuk zeolit dan komposit granul dengan menambahkan geopolimer yang diperoleh dari campuran 0.25 g metakaolin dan 1 g *water glass*. Pembuatan komposit geopolimer-zeolit mengacu pada metode Papa *et al.* (2017). Komposit zeolit serbuk dan komposit granul dengan bahan Z1 diberi kode Z3 dan Z5. Komposit zeolit menggunakan produk Z2 diberi kode Z4 dan Z6. Karakterisasi bahan baku berupa kaolin, metakaolin, dan zeolite sintetik dikarakterisasi menggunakan XRD. Selanjutnya, penentuan kapasitas tukar kation (KTK) adsorben mengacu pada metode Munthali, *et al.* (2014). Adapun adsorpsi metilen biru 25 ppm sampai 300 ppm mengikuti metode Prajaputra (2019) dengan adsorben 0.005 g geopolimer, 0.02 g Z1, 0.02 g Z2, 0.02 g Z3, 0.02 g Z4, 0.025 g Z5, dan 0.025 g Z6.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Produk Zeolit

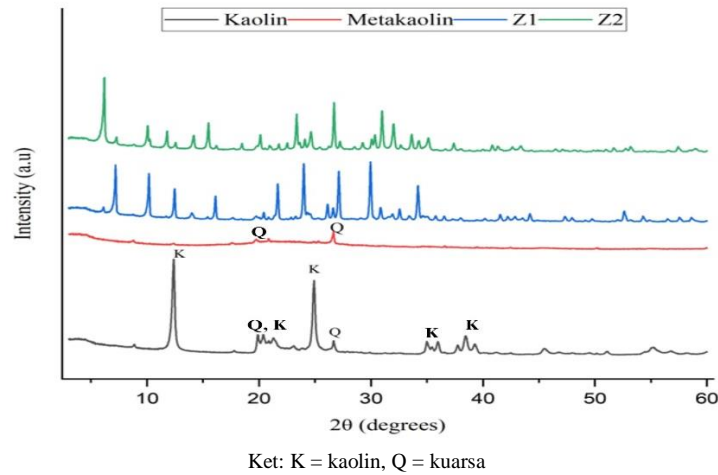
Kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) asal Jombang, Jawa Timur dihidroksilasi dalam skala besar menggunakan tungku lokal menghasilkan metakaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Selanjutnya zeolit disintesis menggunakan campuran metakaolin dengan penambahan konsentrasi NaOH 2.5 M (Z1) dan *water glass* 15 g (Z2). Sampel Z1 dan Z2 pada proses sintesis diberi perlakuan *aging* selama semalaman untuk menghomogenkan

campuran dan meningkatkan pertumbuhan kristal. Hal ini dikarenakan campuran metakaolin dan NaOH mengalami penataan ulang secara struktural dan distabilkan dengan keberadaan ion  $\text{Na}^+$  yang terikat pada struktur dasar zeolit. Yu *et al.* (2018) menyatakan bahwa *aging* dapat mengontrol keseragaman ukuran kristal zeolit yang terbentuk saat proses hidrotermal. Penelitian Maia *et al.* (2019) juga membuktikan bahwa proses *aging* mampu mengurangi waktu kristalisasi dan dapat menghasilkan zeolit setelah hidrotermal 4 jam. Pada penelitian ini, reaksi antara metakaolin dan NaOH tersebut menghasilkan serbuk zeolit yang berwarna kuning (Z1). Sementara penambahan sumber silika (*water glass*) pada campuran metakaolin dan NaOH (Z2) diperoleh zeolit berwarna kuning pucat (Gambar 1). Perbedaan intensitas warna dari kedua produk dapat diasumsikan bahwa telah terbentuk zeolit yang berbeda tipe karena lebih banyak ion  $\text{Si}^{4+}$  yang dapat digantikan oleh ion  $\text{Al}^{3+}$  dalam proses nukleasi zeolit.

Pencirian menggunakan difraksi sinar-X (XRD) menampilkan perubahan fasa dari kaolin menjadi zeolit (Gambar 2). Puncak kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) yang terlihat pada d(001), d(110), d(002), d(130), dan d(311) (JCPDS No. 14-0164) telah hilang setelah proses kalsinasi. Puncak kaolin tersebut digantikan oleh puncak spesifik metakaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) berbentuk punuk pada sudut sekitar 18-30° (Goncalves *et al.* 2022). Kuarsa ( $\text{SiO}_2$ ) dalam kaolin tampil pada d(100) dan d(101) dan semakin kuat intensitasnya setelah terbentuk fasa metakaolin. Puncak perubahan fasa tersebut serupa dengan yang dilaporkan oleh Saikani *et al.* (2020) yang menggunakan kaolin Tatakan, Kalimantan Selatan.



Gambar 1. Produk Zeolit a) metakaolin, b) Z1, c) Z2, d) Z3, e) Z4, f) Z5, g) Z6



Gambar 2. Pola difraktogram kaolin, metakaolin, Z1, Z2

Berdasarkan difratogram (Gambar 2), sampel Z1 memiliki kesesuaian dengan puncak spesifik zeolit NaA dan sampel Z2 memenuhi standar puncak zeolit NaX, sesuai data *joint committee for powder diffraction standard* (JCPDS). Puncak utama zeolit NaA dengan rumus molekul  $\text{Na}_{96}[(\text{AlO}_2)_{96}(\text{SiO}_2)_{96}]\cdot 216\text{H}_2\text{O}$  terlihat pada  $d(200)$ ,  $d(220)$ ,  $d(222)$ ,  $d(420)$ ,  $d(600)$ ,  $d(622)$ ,  $d(642)$ ,  $d(644)$ , dan  $d(664)$  (JCPDS No. 39-0222). Hasil serupa telah dilaporkan oleh Jia *et al.* 2021 yang menegaskan bahwa campuran metakaolin dan NaOH menghasilkan zeolit A setelah dihidrotermal pada temperatur 100 °C. Adapun puncak khas zeolit NaX muncul pada  $d(111)$ ,  $d(220)$ ,  $d(311)$ ,  $d(331)$ ,  $d(533)$ ,  $d(642)$ , dan  $d(822)$  (JCPDS-ICDD No. PDF 00-038-0237). Ukuran rata-rata kristal produk Z1 dan Z1 yang dihitung menggunakan persamaan Scherer secara berturut-turut adalah 43.55 nm dan 37.05 nm.

### Produk Komposit Granul

Geopolimer merupakan material amorf digunakan sebagai bahan pendukung untuk membentuk komposit geopolimer-zeolit. Campuran antara geopolimer dengan zeolit NaA (Z1) maupun zeolit NaX (Z2) dibuat dalam bentuk granul kecil dan granul besar, lalu dikalsinasi selama 2 jam. Hasil yang diperoleh berupa komposit granul kecil dan komposit granul besar geopolimer-zeolit NaA serta komposit granul kecil dan komposit granul besar geopolimer-zeolit NaX. Tampilan keempat komposit menunjukkan warna yang tidak jauh berbeda dengan bahan dasarnya (Gambar 1). Komposit granul kecil dan granul besar geopolimer-zeolit NaA berwarna kuning cerah

hampir sama dengan tampilan serbuk zeolit NaA. Begitu juga dengan komposit serbuk dan komposit granul geopolimer-zeolit NaX berwarna kuning pucat, seperti serbuk zeolit NaX. Hal ini diasumsikan bahwa geopolimer telah tersubstitusi dalam pori zeolit membentuk komposit dan diduga tidak terbentuk komponen baru dalam komposit.

Lain halnya dengan komponen dalam komposit geopolimer-zeolit yang terbentuk dari penumbuhan kristal zeolit dalam matriks geopolimer. Komponen awal berupa geopolimer diubah menjadi campuran zeolit A, zeolit X, zeolit P, dan sodalit. Namun, perubahan komponen tersebut disertai dengan terbentuknya pori sekunder tambahan dari hasil interaksi antara geopolimer dan kristal zeolit. Penambahan pori sekunder tersebut berdasarkan data HRTEM mencerminkan bahwa komposit yang terbentuk memiliki struktur internal yang sangat berpori dan dikaitkan dengan pori interstitial yang terbentuk dan pori struktural kristal zeolit sintetik (Salam *et al.*, 2021).

Komposit granul geopolimer-zeolit menjadi adsorben yang sangat berpori karena didukung oleh keberadaan geopolimer yang turut berkontribusi dalam meningkatkan jumlah dan skala pori komposit. Hal ini selaras dengan pernyataan Papa *et al.* (2017) bahwa terdapat pori-pori yang terhubung dan terdistribusi secara beragam pada permukaan komposit geopolimer-zeolit, sebagai kombinasi dari multiskala pori geopolimer dan mikroporositas zeolit. Kombinasi pori tersebut meningkatkan jumlah sisi aktif dari produk komposit granul geopolimer-zeolit, sehingga kemampuan adsorpsi komposit geopolimer-zeolit dapat lebih tinggi

dibandingkan bahan dasarnya. Hal ini terjadi karena keberadaan geopolimer sebagai material pendukung menjadikan zeolit lebih kuat secara mekanik sehingga luas permukaan, porositas, dan kapasitas adsorpsinya lebih tinggi (Rozeq *et al.*, 2019).

### Kemampuan Tukar Kation

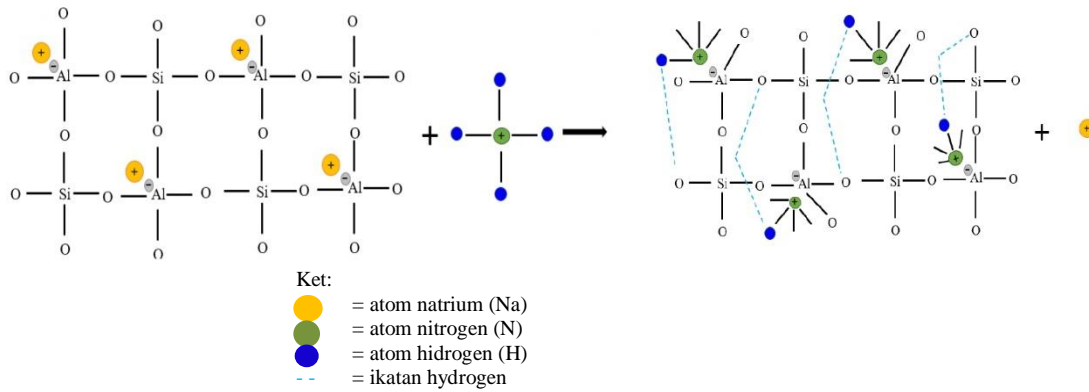
Kemampuan zeolit untuk bertukar kation menjadi aspek utama yang menunjang pengaplikasian zeolit sebagai adsorben. Nilai kapasitas tukar kation (KTK) dipengaruhi oleh faktor nisbah Si/Al, diameter, dan struktur kristal zeolit (Munthali *et al.*, 2014). Penentuan nilai KTK dimulai dari penenuhan adsorben dengan NaCl 1 M, sehingga permukaan dan rongga adsorben dipenuhi oleh ion Na<sup>+</sup>. Kelebihan ion Na<sup>+</sup> yang tidak terikat pada sisi aktif zeolit maupun terjerap dalam pori dihilangkan melalui pembilasan dengan akuades. Selanjutnya, kadar air dalam zeolit NaA, zeolit NaX, komposit granul geopolimer-zeolit NaA dan komposit granul geopolimer-zeolit NaX dihilangkan menggunakan penambahan aseton, serta pengeringan pada suhu ruang. Proses pertukaran kation pada masing-masing adsorben terjadi antara ion natrium (Na<sup>+</sup>) dan ion ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) dapat dilihat pada Gambar 3.

Berdasarkan Gambar 3, sisi aktif adsorben yang dipenuhi oleh ion Na<sup>+</sup> digantikan oleh NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dari larutan NH<sub>4</sub>Cl 1M. Proses pertukaran kation ini dapat terjadi karena perbedaan ukuran kedua ion dan jenis ikatan yang terhubung pada sisi aktif zeolit. Ion Na<sup>+</sup> berukuran 1.9 Å lebih besar dibandingkan dengan ukuran ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1.48 Å). Selain itu, ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tidak hanya terikat secara elektrostatis seperti ion Na<sup>+</sup> melainkan juga diperkuat dengan adanya ikatan hidrogen pada masing-masing sisi aktif zeolit. Kapasitas tukar kation serbuk zeolit NaA, serbuk zeolit NaX,

komposit granul geopolimer-zeolit NaA dan komposit granul geopolimer-zeolit NaX secara berurutan yaitu 247.8 cmol kg<sup>-1</sup>, 244.53 cmol kg<sup>-1</sup>, 275.09 cmol kg<sup>-1</sup>, dan 255.13 cmol kg<sup>-1</sup>. Hasil ini menunjukkan bahwa terdapat KTK serbuk zeolit NaA cenderung lebih tinggi daripada zeolit NaX karena ukuran pori zeolit NaA lebih besar (43.55 nm) daripada zeolit NaX sebesar 37.05 nm.

Nilai KTK zeolit yang diperoleh pada penelitian ini lebih tinggi daripada KTK zeolit sintetik yang dilaporkan oleh Guo, Cui, dan Li (2020) sebesar 160 cmol kg<sup>-1</sup> serta Nowak *et al.* (2021) sebesar 25.40 cmol kg<sup>-1</sup>. KTK zeolit sintetik yang diperoleh juga lebih tinggi dibandingkan KTK zeolit alam tipe klinoptilolit (Wasielowski *et al.*, 2018). Namun, KTK produk zeolit sintetik tersebut masih lebih rendah dibandingkan KTK zeolit komersial 4A sebesar 615 cmol/kg dan faujasit X sebesar 556 cmol/kg (Kabwadza-Corner *et al.*, 2014). Perbedaan KTK zeolit tersebut terjadi karena bahan baku zeolit sintetik pada penelitian ini berasal dari bahan alam dan memiliki material ikutan yang mengurangi tingkat kemurniannya. Material ikutan tersebut berupa kation logam, diantaranya besi (Fe), kalsium (Ca), kalium (K), dan mangan (Mn) (Setiadi, 2016). Akibatnya, jumlah sisi aktif zeolit sintetik lebih sedikit dibandingkan zeolit komersial yang diproduksi menggunakan bahan kimia.

Adapun KTK komposit granul geopolimer-zeolit NaA dan geopolimer-zeolit NaX mengalami peningkatan setelah penambahan geopolimer. Hal ini terjadi karena geopolimer dalam komposit granul turut menyediakan pori berisi kation yang dapat dipertukarkan selama proses pertukaran kation. Selain itu, interaksi antara geopolimer dan kristal zeolit diduga menghasilkan pori baru yang menambah sisi aktif komposit geopolimer-zeolit.



Gambar 3. Proses pertukaran kation  $\text{Na}^+$  dan  $\text{NH}_4^+$

### Adsorpsi Metilen Biru

Evaluasi kemampuan adsorpsi geopolimer, serbuk zeolit NaA (Z1), serbuk zeolit NaX (Z2), komposit granul kecil geopolimer-zeolit NaA (Z3), komposit granul kecil geopolimer-zeolit NaX (Z4) komposit granul besar geopolimer-zeolit NaA (Z5), dan komposit granul besar geopolimer-zeolit NaX (Z6) dilakukan terhadap metilen biru (MB) dengan konsentrasi 25, 50, 100, 150, 200, dan 300 ppm. Berdasarkan hasil interaksi antara metilen biru dengan geopolimer, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, dan Z6 selama 24 jam, diperoleh penurunan kadar metilen biru teradsorpsi seiring dengan peningkatan konsentrasi metilen biru (Tabel 1).

Metilen biru yang terjerap dalam geopolimer lebih sedikit dibandingkan dengan serbuk zeolit NaA dan serbuk zeolit NaX. Hal ini disebabkan oleh sedikitnya sisi aktif geopolimer dibandingkan dengan zeolit dan adanya material ikutan berupa logam pada bahan bakunya. Namun, persentase metilen biru yang terjerap pada kedua tipe zeolit tersebut juga lebih kecil dibandingkan persentase metilen biru yang terjerap pada produk komposit granul geopolimer-zeolit. Hal ini sejalan dengan peningkatan kapasitas adsorpsi komposit granul karena adanya penambahan sisi aktif dari geopolimer dan zeolit. Kapasitas adsorpsi serbuk zeolit NaA sebesar  $32.84 \text{ mg g}^{-1}$  mengalami peningkatan menjadi  $51.64 \text{ mg g}^{-1}$  setelah membentuk komposit granul kecil geopolimer-zeolit NaA. Hal ini terjadi karena geopolimer turut berkontribusi dalam meningkatkan sisi aktif komposit granul kecil. Namun, pada komposit granul besar geopolimer-zeolit NaA kapasitas adsorpsinya mengalami penurunan menjadi  $38.32$

$\text{mg g}^{-1}$  karena luas permukaannya lebih kecil dibandingkan komposit granul kecil.

Berbeda halnya jika dibandingkan dengan komposit granul kecil maupun komposit granul besar geopolimer-zeolit NaX. Kedua komposit granul tersebut memiliki daya jerap yang lebih tinggi terhadap metilen biru dibandingkan komposit granul geopolimer-zeolit NaA, secara berurutan sebesar  $54.22 \text{ mg g}^{-1}$  untuk komposit granul kecil dan  $48.81 \text{ mg g}^{-1}$  untuk komposit granul. Namun, keberadaan geopolimer dalam komposit geopolimer-zeolit NaX pada dasarnya tidak memberikan perubahan signifikan terhadap kapasitas adsorpsi komposit. Sebab geopolimer berfungsi sebagai penunjang zeolit NaX dalam memaksimalkan kapasitas adsorpsi sebesar  $53.29 \text{ mg g}^{-1}$ .

Perbedaan pengaruh adanya geopolimer dalam komposit geopolimer-zeolit NaA maupun komposit geopolimer-zeolit NaX terhadap kemampuan adsorpsi disebabkan oleh adanya pengaturan dan penyesuaian dari kombinasi pori dalam komposit. Ketika pori zeolit NaA dikompositkan dengan geopolimer, maka terbentuk tatanan baru pada pori komposit (Gambar 4). Sebagian besar pori zeolit NaA yang memiliki ukuran mikro akan saling berdampingan dengan pori mikro geopolimer dalam komposit. Adapun zeolit NaX dengan ukuran partikel yang lebih kecil akan saling tumpang tindih dengan mikropori geopolimer dengan ukuran serupa (Papa *et al.* 2017).

Mekanisme adsorpsi metilen biru pada masing-masing adsorben pada penelitian ini ditelaah menggunakan pendekatan isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Model Langmuir digunakan untuk adsorpsi monolayer yang berarti bahwa setiap molekul yang teradsorpsi pada permukaan adsorben memiliki



energi aktivasi adsorpsi yang sama. Adapun isoterm adsorpsi Freundlich menunjukkan bahwa material penjerap memiliki permukaan yang heterogen dan bersifat multilayer. Data isoterm adsorpsi metilen biru menggunakan keenam adsorben ditampilkan pada Tabel 1. Nilai korelasi ( $R^2$ ) yang diperoleh dari persamaan regresi linier menunjukkan bahwa model Langmuir memiliki korelasi yang tinggi ( $R^2 > 0.99$ ) dibandingkan dengan hasil regresi model Freundlich. Oleh karena itu, produk sintetik yang digunakan

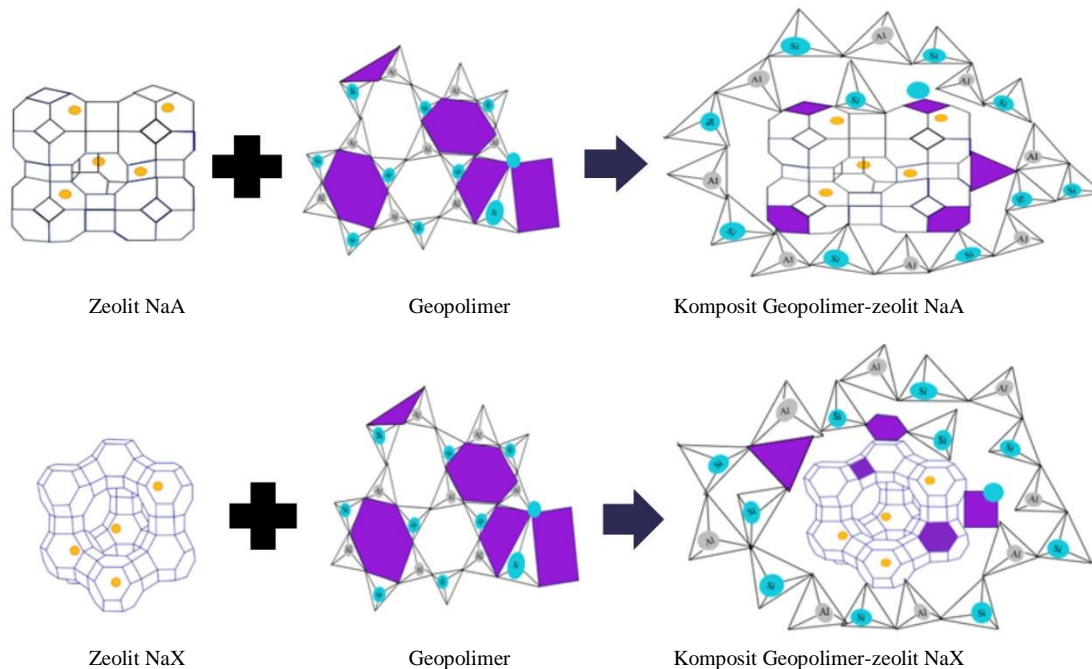
sebagai adsorben metilen biru cenderung mengikuti model Langmuir pada permukaan datar. Kapasitas adsorpsi zeolit NaA, zeolit NaX, komposit serbuk geopolimer-zeolit NaA, komposit granul geopolimer-zeolit NaA, komposit serbuk geopolimer-zeolit NaX, dan komposit granul NaX secara berurutan sebesar  $30.81 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $32.84 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $53.29 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $51.64 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $38.32 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $54.22 \text{ mg g}^{-1}$  dan  $48.81 \text{ mg g}^{-1}$ .

Tabel 1. Persentase metilen biru teradsorpsi dan kapasitas adsorpsi adsorben

a) Persentase metilen biru teradsorpsi							
Metilen biru (ppm)	Adsorben						
	Geopolimer	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
25	35.89	96.01	96.64	98.93	98.44	95.28	94.48
50	32.98	95.16	81.22	93.11	96.65	93.84	93.29
100	21.20	84.90	68.08	91.18	95.25	88.45	91.08
150	16.23	71.91	61.38	87.03	93.31	77.41	86.63
200	13.05	61.88	57.79	83.06	89.83	66.99	82.00
300	9.00	44.16	49.37	74.54	66.84	50.71	58.96

b) Kapasitas adsorpsi dan korelasi regresi linear							
Parameter	Adsorben						
	Geopolimer	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	30.81	32.84	53.55	51.64	38.32	54.22	49.90
$R^2_L$	0.9908	0.9915	0.9974	0.9985	0.9994	0.9989	0.9918
$R^2_F$	0.9572	0.9522	0.9780	0.9796	0.9378	0.9486	0.8040



Ket: kotak berwarna ungu = sisi aktif geopolimer, kotak berwarna putih = sisi aktif zeolit, bulatan berwarna kuning = kation

Gambar 4. Komponen sisi aktif komposit geopolimer-zeolit NaA dan komposit geopolimer-zeolit NaX

### Implementasi Aspek Ketahanan Komposit Granul

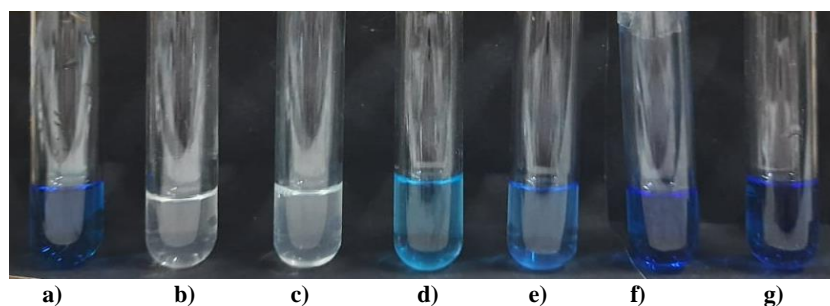
Pemilihan adsorben yang aplikatif untuk menjerap zat warna dilakukan dengan cara simulasi filter menggunakan tabung injeksi berisi adsorben. Metilen biru 25 ppm dialirkan pada tiap tabung injeksi berisi serbuk zeolit NaA (Z1), serbuk zeolit NaX (Z2), komposit serbuk geopolimer-zeolit NaA (Z3), komposit serbuk geopolimer-zeolit NaX (Z4) komposit granul geopolimer-zeolit NaA (Z5); dan komposit granul geopolimer-zeolit NaX (Z6) dengan massa masing-masing adsorben sebesar 1 g. Hasil simulasi aliran metilen biru melalui tabung injeksi berisi adsorben menunjukkan bahwa penggunaan komposit granul terbukti memerlukan waktu yang relatif lebih cepat dibandingkan dengan serbuk zeolit (Tabel 2). Meskipun supernatan yang diperoleh dari penggunaan komposit granul tidak sejernih supernatan yang difiter dengan serbuk zeolit (Gambar 5). Namun supernatan yang dihasilkan dari penggunaan serbuk zeolit lebih keruh dan perlu dilakukan sentrifugasi. Pada skala laboratorium, penggunaan sentrifugasi pada hasil

filtrasi masih mungkin dilakukan, tetapi hal tersebut tidak praktis untuk digunakan dalam skala besar. Sementara penggunaan filter komposit granul kecil dan granul besar geopolimer-zeolit tidak memerlukan penanganan lebih lanjut pada hasil akhir filtrasi. Dengan demikian, penggunaan komposit granul geopolimer-zeolit terbukti aplikatif dalam menjerap metilen biru. Oleh karena itu, komposit granul geopolimer-zeolit layak dijadikan sebagai adsorben alternatif untuk mengurangi limbah zat warna kationik, terutama komposit granul kecil geopolimer-zeolit NaX.

Komposit granul geopolimer-zeolit pada penelitian ini juga diuji aspek ketahanan secara mekaniknya melalui simulasi pengadukan komposit granul geopolimer-zeolit dalam air. Setelah pengadukan sebanyak 120 kali selama 2 menit diperoleh campuran antara air dan komposit granul geopolimer-zeolit tidak mengalami perubahan dan tampak jernih (Gambar 6). Hasil ini dapat dijadikan acuan bahwa komposit granul geopolimer-zeolit memiliki kekuatan mekanik.

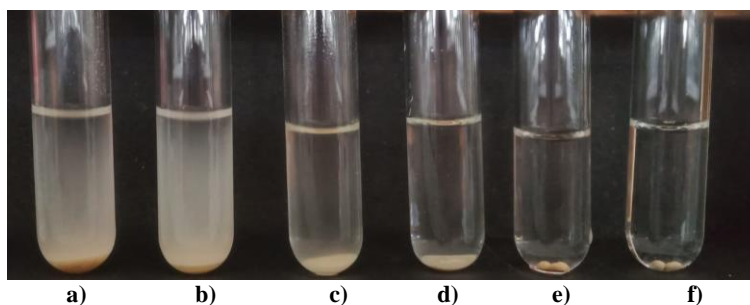
Tabel 2 Simulasi filter pada metilen biru 25 ppm

Adsorben	Waktu Pengaliran (detik)
Serbuk zeolit NaA (Z1)	1080
Serbuk zeolit NaX (Z2)	1157
Komposit serbuk geopolimer-zeolit NaA (Z3)	345
Komposit serbuk geopolimer-zeolit NaX (Z4)	368
Komposit granul geopolimer-zeolit NaA (Z5)	28
Komposit granul geopolimer-zeolit NaX (Z6)	16



Gambar 5. Hasil filtrasi a) metilen biru 25 ppm, b) serbuk zeolit NaA (Z1), c) serbuk zeolit NaX (Z2), d) komposit serbuk geopolimer-zeolit NaA (Z3), e) komposit serbuk geopolimer-zeolit NaX (Z4), f) komposit granul geopolimer-zeolit NaA (Z5), g) komposit granul geopolimer-zeolit NaA (Z6)





Gambar 6. Simulasi uji ketahanan a) serbuk zeolit NaA (Z1), b) serbuk zeolit NaX (Z2), c) komposit serbuk geopolimer-zeolit NaA (Z3), d) komposit serbuk geopolimer-zeolit NaX (Z4), e) komposit granul geopolimer-zeolit NaA (Z5), f) komposit granul geopolimer-zeolit NaA (Z6)

### SIMPULAN

Zeolit dalam bentuk serbuk dan komposit geopolimer-zeolit telah berhasil disintesis menggunakan metode hidrotermal. Metakaolin yang diberi penambahan NaOH 2.5 M menghasilkan produk zeolit NaA sedangkan campuran antara metakaolin, NaOH, dan *water glass* membentuk zeolit NaX. Kapasitas tukar kation zeolit NaA dan zeolit NaX hampir sama, namun kapasitas tukar kation komposit granul geopolimer-zeolit mengalami peningkatan setelah penambahan geopolimer dalam zeolit. Nilai KTK serbuk zeolit NaA, serbuk zeolit NaX, komposit granul geopolimer-zeolit NaA, dan komposit granul geopolimer-zeolit NaX secara berurutan sebesar  $244.44 \text{ cmol kg}^{-1}$ ,  $244.79 \text{ cmol kg}^{-1}$ ,  $275.09 \text{ cmol kg}^{-1}$ , dan  $255.13 \text{ cmol kg}^{-1}$ . Adsorpsi metilen biru menggunakan geopolimer dan produk sintetik cenderung mengikuti model isoterm Langmuir. Kapasitas adsorpsi geopolimer lebih kecil daripada serbuk zeolit NaA dan zeolit NaX. Keberadaan geopolimer pada komposit granul geopolimer-zeolit meningkatkan kapasitas adsorpsi komposit dan menunjang kekuatan mekanik komposit.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan dana penelitian yang diberikan oleh Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) RI.

### DAFTAR PUSTAKA

- Abidin, Z., V. Prajaputra, S. Budiarti, D.T. Suryaningtyas, N. Matsue and M. Sakakibara. 2020. Effect of Alkaline Concentrations on the Synthesis of Volcanic Soil-Based Zeolite for Methylene Blue Removal by Fenton-Like Oxidation Process. *Revista de Chimie (Rev. Chim.)*, 71(12): 47–55.
- Breck, D.W. 1964. ‘Crystalline Molecular Sieves’. *Journal of Chemical Education*, 41(12): 678–89.
- Catauro, M., F. Papale, G. Lamanna and F. Bollino. 2015. Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. *Materials Research*, 18(4): 698–705.
- Cusioli, L.F., H.B. Quesada, A.T.A. Baptista, R.G. Gomes and R. Bergamasco. 2019. Soybean Hulls as a Low-Cost Biosorbent for Removal of Methylene Blue Contaminant. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(2): ep.13328.
- Gonçalves, D.K.C., S.L.B. Lana, R.B.C. Sales, and M.T.P. Aguilar. 2022. ‘Study of Metakaolins with Different Amorphities and Particle Sizes Activated by KOH and  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ’. *Case Studies in Construction Materials*, 16(November 2021): e00778. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00778>.
- Guo, X., X. Cui and H. Li. 2020. Effects of Fillers Combined with Biosorbents on Nutrient and Heavy Metal Removal from Biogas Slurry in Constructed Wetlands. *Science of the Total Environment*, 703: 134788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134788>.
- Haryono. 2021. Kinerja Metode Elektrofotasi Pada Pengolahan Air Limbah Pewarna Tekstil Dispersi. *Jurnal Ilmu dan Inovasi Fisika*, 5(2): 105–15.
- Kabwadza-Corner, P., M.W. Munthali, E. Johan and N. Matsue. 2014. Comparative Study of Copper Adsorptivity and Selectivity toward Zeolites. *American Journal of*

- Analytical Chemistry*, 05(07): 395–405.
- Kemenperin. 2022. 100 Tahun Industri Tekstil, Momentum Tingkatkan Kinerja Industri TPT. Diakses 17 November 2023 dari <https://kemenperin.go.id/artikel/23427/Kemenperin:-100-Tahun-Industri-Tekstil-Momentum-Tingkatkan-Kinerja-Industri-TPT>
- Król, M. 2020. Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals*, 10(7): 1–8.
- Lellis, B., C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, and J.C. Polonio. 2019. 'Effects of Textile Dyes on Health and the Environment and Bioremediation Potential of Living Organisms'. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2): 275–90.
- Maia, A.Á.B., R.N. Dias, Rômulo S. Angélica, and R.F. Neves. 2019. Influence of an Aging Step on the Synthesis of Zeolite NaA from Brazilian Amazon Kaolin Waste. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3): 2924–29. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.021>.
- Munthali, M.W., M.A. Elsheikh, E. Johan and N. Matsue. 2014. Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites. *Molecules*, 19(12): 20468–81.
- Nasief, F.M., M. Shaban, K.A. Alamry, M.R.A. Khadra, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, H.M.A. El-Salam. 2021. Hydrothermal Synthesis and Mechanically Activated Zeolite Material for Utilizing the Removal of Ca/Mg from Aqueous and Raw Groundwater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5): 105834. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105834>.
- Novais, R.M., J. Carvalheiras, D.M. Tobaldi, M.P. Seabra, R.C. Pullar and J.A. Labrincha. 2019. Synthesis of Porous Biomass Fly Ash-Based Geopolymer Spheres for Efficient Removal of Methylene Blue from Wastewaters. *Journal of Cleaner Production* 207: 350–62. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>.
- Nowak, P., B. Muir, A. Solinska, M. Franus and T. Bajda. 2021. Synthesis and Characterization of Zeolites Produced from Low-Quality Coal Fly Ash and Wet Flue Gas Desulphurization Wastewater. *Materials*, 14(6): 1558.
- Papa, E., V. Medri, S. Amari, J. Manaud, P. Benito, A. Vaccari and E. Landi. 2017. Zeolite-Geopolymer Composite Materials: Production and Characterization. *Journal of Cleaner Production*, 171: 76-84.
- Prajaputra, V. 2019. Pengembangan Material dari Tanah Abu Vulkanik Sebagai Penjerap dan Pendegradasi Biru Metilena. IPB University.
- Rożek, P., M. Król and W. Mozgawa. 2019. Geopolymer-Zeolite Composites: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 230: 557–79.
- Salam, M.A., M. Mokhtar, S.M. Albukhari, D.F. Baamer, L. Palmisano, A.A. Al-Hammadi and M.R. Abukhadra. 2021. Synthesis of Zeolite/Geopolymer Composite for Enhanced Sequestration of Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) and Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) Ions; Equilibrium Properties and Realistic Study. *Journal of Environmental Management*, 300(September): 113723.
- Salam, M.A., M.R. Abukhadra and M. Mostafa. 2020. Effective Decontamination of As(V), Hg(II), and U(VI) Toxic Ions from Water Using Novel Muscovite/Zeolite Aluminosilicate Composite: Adsorption Behavior and Mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(12): 13247–60.
- Sanguanpak, S., A. Wannagon and C. Saengam. 2021. Porous Metakaolin-Based Geopolymer Granules for Removal of Ammonium in Aqueous Solution and Anaerobically Pretreated Piggery Wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 297: 126643. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126643>.
- Saukani, M., I. Sholehah, S. Arief and S. Husein. 2020. Karakterisasi Stabilitas Termal Kaolin Tatakan Kalimantan Selatan

*Jurnal Fisika dan Aplikasinya*, 16(1): 29.

- Setiadi, A. 2016. Sintesis Zeolit dengan Kandungan Si/Al Rendah dari Kaolin Menggunakan Metode Peleburan dan Hidrotermal. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 5(3): 164–68.
- Trivana, L., S. Sugiarti and E. Rohaeti. 2015. Sintesis Zeolit dan Komposit Zeolit TiO<sub>2</sub> dari Kaolin serta Uji Adsorpsi-Fotodegradasi Biru Metilena. 11(2): 147–62.
- Wasielewski, S., E. Rott, R. Minke and H. Steinmetz. 2018. Evaluation of Different Clinoptilolite Zeolites as Adsorbent for Ammonium Removal from Highly Concentrated Synthetic Wastewater. *Water (Switzerland)*, 10(5): 1–17.
- Yagub, M.T., T.K. Sen, S. Afroze and H.M. Ang. 2014. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- Yu, S., S. Kwon and K. Na. 2018. Synthesis of LTA Zeolites with Controlled Crystal Sizes by Variation of Synthetic Parameters: Effect of Na<sup>+</sup> Concentration, Aging Time, and Hydrothermal Conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98(2): 411–21. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-018-4850-4>.
-