

LAPORAN
HIBAH PENELITIAN FKIP



**MODIFIKASI DAN KARAKTERISASI LEMPUNG AKTIF
UNTUK MENDEGRADASI ZAT WARNA *METHYLENE BLUE***

TIM PENELITI

Ketua : Dr. Sri Lestari, M.Si
Anggota :
1. Prof. Dr. Mukhamad Nurhadi, M.Si
2. Muflihah, S. Pd, M.Si
3. Ratna Kusumawardani, S.Si, M.Pd

UNIVERSITAS MULAWARMAN
November 2021

HALAMAN PENGESAHAN

IDENTITAS PENGUSUL	
Ketua Peneliti a. NIDN b. Nama Lengkap c. Pangkat/Jabatan d. Email Pengusul e. ID Sinta	: 0009027004 : Dr. Sri Lestari, M.Si: : Penata Tkt I / Lektor : sri_les_tari1970@yahoo.co.id : 6738310
Anggota Peneliti (1) a. NIDN b. Nama Lengkap c. Pangkat/Jabatan d. Email Pengusul e. ID Sinta	: Prof. Dr. Mukhamad Nurhadi, M.Si : 0015046903 : Lektor Kepala / Guru Besar : nurhadi1969@yahoo.co.id : 6013517
Anggota Peneliti (2) a. NIDN b. Nama Lengkap c. Pangkat/Jabatan d. Email Pengusul e. ID Sinta	: 0014047908 : Muflihah, S.Pd. M.Si : Penata Muda Tkt I / Lektor : ikha.sulistyoprabowo@gmail.com : 6024154
Anggota Peneliti (3) a. NIDN b. Nama Lengkap c. Pangkat/Jabatan d. Email Pengusul e. ID Sinta	: 0022028306 : Ratna Kusumawardani, S.Si, M.Pd : Penata Tkt I / Lektor : nana_chemistry@yahoo.com : 6043112

Samarinda, November 2021

Mengetahui,
Dekan


Prof. Dr. H. Muh. Amir M., M.Kes
NIDN. 196010271985031003

Ketua Peneliti,


Dr. Sri Lestari, M.Si
NIDN. 0009027004

DAFTAR ISI

Halaman Judul.....	i
Halaman Pengesahan	ii
DAFTAR ISI.....	iii
ABSTRCT	iv
I. LATAR BELAKANG	
1.1 Latar Belakang Kajian.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Urgensi Penelitian.....	3
1.5 Inovasi yang Ditawarkan.	4
1.6 Rencana Capaian.....	4
II. TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 Roadmap Penelitian	4
2.2 Lempung.....	5
2.3 Adsorben	5
2.4 Proses Aktivasi	6
2.5 Adsorpsi	7
2.6 Zat Warna (Dye)... ..	7
III. METODE PENELITIAN.....	8
3.1 Rancangan Penelitian.....	8
3.2 Preparasi Sampel.....	8
3.3 Aktivasi Sampel.....	8
3.4 Karakterisasi	8
3.5 Degradasi zat warna (Dye)... ..	9
IV. RESULT AND DISCUSSION.....	11
4.1 Physical properties.....	11
4.2 Effect of contact time.....	15
4.3 Adsorption of kinetic and thermodynamic.....	16
4.4 Effect of initial concentration.....	22
V. CONCUSIONS.....	23
DAFTAR PUSTAKA.....	24

ABSTRACT

Bledug Kuwu is one of the geological phenomena as a mud volcano that occurs in Kuwu, Purwodadi, Grobogan, Central Java, Indonesia. The evaluation of Bledug Kuwu's clay as one of the adsorbents for synthetic dyes has been carried out. The preparation of the adsorbent started with washing the clay with distilled water, followed by activation with a solution of hydrochloric acid (1M) under mechanistic stirring for overnight. The C-H and O-H groups found on the clay adsorbent could attract methylene blue by dispersion forces and hydrogen bonding. Hydrochloric acid activation process for clay can increase surface area from 49 to 70 m^2g^{-1} , meanwhile, reducing the average crystal size from 48.3 to 43.4 nm. The dye removal capacity increased from 34 to 40 mg g^{-1} in corresponding to the increase of the temperature from 30 to 50 $^{\circ}\text{C}$. The results showed that the equilibrium adsorption capacity of activated Bledug Kuwu's clay reached 99% in an adsorption time of 20 min. The kinetic models of methylene blue adsorption onto BKC and ABKC adsorbents follow the pseudo-second order and the adsorption process is spontaneous with free energy (ΔG) as $-23.519 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Keywords: Clay; Methylene blue; Adsorption; Kinetic; Thermodynamic

I. LATAR BELAKANG

1.1 Latar Belakang Kajian

Setiap tahun, lebih dari 100.000 jenis zat warna sintetis dari industri tekstil, kertas, karet, plastik, kulit, kosmetik, farmasi, dan makanan dibuang sebagai limbah cair dalam volume besar. Methylene blue adalah sejenis pewarna sintetis, yang banyak digunakan pada kertas pewarna, sebagai pewarna rambut sementara, dan untuk mewarnai kapas dan wol (Mahmoodi, N. M. dkk, 2011). Pembuangan limbah pewarna cair dari industri ke lingkungan (sungai dan danau) dapat menyebabkan konsekuensi serius terhadap lingkungan dan kesehatan makhluk hidup. Air limbah berwarna di lingkungan dapat menyebabkan kemandulan tanah, peningkatan jumlah kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam air, dan berkurangnya daya tembus cahaya yang dapat mempengaruhi proses fotosintesis tanaman air (Wanyonyi, W.C., dkk, 2013; Kumar, P.S.dkk 2011). Selain itu, penelitian juga menunjukkan bahwa banyak zat warna sintetis yang berbahaya bahkan karsinogenik, yang dapat menimbulkan bahaya serius bagi kesehatan makhluk hidup, seperti peningkatan detak jantung, muntah, syok, sianosis, ikterus, quadriplegia, dan nekrosis jaringan pada manusia (Wanyonyi, W.C., dkk, 2013) ; Nigam, P.dkk, 2000).

Banyak peneliti telah menyelidiki penggunaan berbagai metode dalam menghilangkan zat warna sintetis dari air limbah untuk mengurangi dampaknya terhadap lingkungan. Di antara metode yang telah digunakan untuk membuang zat warna sintetis dalam pengolahan air limbah adalah metode fisikokimia, kimia, dan biologi seperti koagulasi dan flokulasi (Wawrzkievicz, M., dkk, 2019; Park, C., Lee, M dkk, 2007); adsorpsi (Crini, G., 2006; Karaoglu, M.H., 2010), ozonasi (Peng, Q dkk, 2017), elektrokimia (Wawrzkievicz, M dkk, 2019), dekolonisasi jamur (Wang, L., 2012), dekomposisi mikrobiologis atau enzimatik (Kusumawardani, R., dkk, 2019).

Adsorpsi adalah metode fisikokimia untuk mengolah limbah cair yang dengan cepat menjadi terkenal karena efisiensinya yang telah terbukti dan potensinya yang besar sebagai cara untuk menghasilkan limbah berkualitas (Muthukumar, M., dkk, 2004). Adsorpsi pada umumnya menggunakan karbon aktif. Karbon aktif adalah contoh adsorben, yang efektif dan banyak digunakan untuk membuang zat warna sintetis dalam pengolahan air limbah (Sikaily, A.E dkk, 2006; Wanyonyi, W.C., dkk, 2014). Namun, biaya aplikasi komersialnya masih sangat tinggi (Sikaily, A.E dkk, 2006). Hal ini mendorong banyak peneliti untuk mencoba bahan alternatif yang lebih murah dan lebih efisien, seperti sisa pertanian (Nigam, P., dkk, 2000), mineral lempung (Mahmoodi, N.M. dkk, 2011; Park, C., dkk, 2007), kulit kacang mete (Kumar, P.S dkk, 2011), abu terbang (Zawahry, M.M.E dkk, 2004), gambut (Karaoglu, M.H dkk,

2010), kuning kulit markisa (Alinsafi, A dkk, 2005), tulang ikan (Belessi, V.dkk, 2009), bubuk kayu dan lignin (Wanyonyi, W.C. dkk, 2014, Wang, R., dkk, 2014).

Penelitian tentang pemanfaatan lempung sebagai adsorben telah banyak dilakukan, seperti pemanfaatan lempung untuk mengadsorpsi polutan organik (Dwipayani dan Notodarmodjo, 2013), logam berat (Manohar, dkk., 2006; Daniel, dkk., 2012), Iodium (Machfud dan Rusmini, 2017), dan ion fosfat (Sinta, dkk., 2015; Darmadinoto, dkk., 2019). Selain itu lempung juga stabil secara kimia, murah dan ketersediaannya melimpah di alam (Manohar, dkk., 2006). Untuk meningkatkan kemampuan lempung sebagai adsorben perlu dilakukan aktivasi yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor dan membuka ruang *interlayer*. Aktivasi dapat dilakukan baik secara fisika maupun kimia (Manohar, dkk., 2006; Sari, dkk., 2015).

Dalam penelitian ini, kami telah menyiapkan adsorben dari lempung (*Clay*) yang berasal dari Bledug Kuwu. Bledug Kuwu merupakan fenomena unik dan langka. Fenomena itu terletak di Desa Kuwu, Kecamatan Kradenan, Kabupaten Grobogan, Jawa Tengah, tepatnya sekitar 28 kilometer ke arah timur dari Kota Purwodadi. Keunikan dari fenomena Bledug Kuwu adalah letupan-letupan lumpur yang membumbung dengan ketinggian rata-rata 3 meter. Oleh masyarakat sekitar, lumpur hasil muntahan di Bledug Kuwu dimanfaatkan untuk membuat garam yang dipakai dalam pembuatan krupuk karak. Menurut Lestari, dkk. (2019), daerah Bledug Kuwu merupakan daerah letupan-letupan lumpur dan memiliki memiliki permeabilitas yang rendah. sehingga pada daerah tersebut memiliki tekstur tanah yang lempung. Letupan-letupan lumpur tersebut banyak mengandung garam, gas serta mineral pada tanah (Siregar dan Siregar, 2016).

Pada penelitian ini akan dilakukan membandingkan aktivitas Bledug Kuwu antara yang belum diaktivasi dengan yang telah diaktivasi ditinjau dari segi kinetika dan termodinamikanya. Aktivasi dilakukan dengan metode sederhana yaitu dengan mengaktivasi lempung dengan larutan asam klorida (HCl, 1M) selama 24 diaduk (*stirrer*). Dalam penelitian ini, akan dilakukan berbagai variasi perlakuan antara lain

variasi waktu kontak, pH, suhu dan perbandingan massa adsorben dengan volume adsorbat.

1.2 Rumusan Masalah

Cemaran zat warna sintetis seperti halnya methylene blue ke lingkungan sangat berbahaya terhadap keberlangsungan ekosistem dan hidup manusia. Untuk mengurangi efek negatif dari cemaran zat warna sintetis di lingkungan khususnya di perairan, diperlukan adsorben yang murah, efektif dan memiliki daya adsorpsi yang tinggi. Maka bagaimana memanfaatkan lumpur (Clay) dari hasil fenomena alam menjadi adsorben yang murah, efektif dan memiliki daya adsorpsi yang tinggi terhadap zat warna sintetis methylene blue.

1.3 Tujuan Penelitian

Terdapat tiga tujuan penelitian, yaitu:

- 1.3.1 Memodifikasi dan mengkarakterisasi lumpur teraktivasi oleh asam klorida sebagai adsorben untuk mengadsorpsi pencemar zat warna sintetis.
- 1.3.2 Mengaplikasikan adsorben untuk mendegradasi zat warna methylene blue.
- 1.3.3 Mengevaluasi ditinjau dari segi kinetika dan termodinamika dari proses adsorpsi.

1.4 Urgensi Penelitian

Lumpur (*clay*) adalah salah satu precursor untuk menyiapkan adsorben. Adsorben dari lumpur (*clay*) dapat disiapkan dari lumpur (*clay*) yang diperoleh dari Bledug Kuwu, Grobogan Jawa Tengah. Bledug Kuwu ini merupakan salah satu fenomena alam yang belum banyak dimanfaatkan orang sebagai adsorben zat warna tekstil, dimana zat warna ini dapat memberikan dampak negatif terhadap lingkungan. Oleh karena itu, peneliti ingin memanfaatkan Bledug Kuwu ini sebagai adsorben zat warna tekstil. Dimana Bledug Kuwu ini terdapat secara alami dan berada dalam jumlah banyak serta murah. Bledug Kuwu ini akan dibandingkan antara yang alami dengan yang telah dimodifikasi dengan diaktivasi asam. Harapannya dengan adanya modifikasi dapat meningkatkan kemampuannya dalam menyerap zat warna tekstil

secara signifikan, karena dengan aktivasi dapat melarutkan pengotor-pengotor yang terdapat di dalam lempung dan dapat meningkatkan situs aktif dari Bledug Kuwunya. Luaran dari penelitian ini, adanya publikasi hasil penelitian ke jurnal internasional yang terindeks scopus dan mengikuti konferensi internasional, dengan demikian dapat mengangkat kelebihan bangsa Indonesia dengan fenomena uniknya.

1.5 Inovasi yang Ditawarkan

Pemodifikasian lumpur (*clay*) dari Bledug Kuwu Grobogan Jawa Tengah Indonesia untuk mengadsorpsi/mendegradasi zat warna (*dye*) belum banyak dilakukan. Dalam penelitian ini ditawarkan proses pemodifikasian lumpur (*clay*) melalui aktivasi kimia (larutan asam klorida, 1 M). Aktivasi kimia menggunakan larutan asam klorida diharapkan mampu melakukan dealuminasi dan meningkatkan situs aktif adsorben, sehingga dihasilkan adsorben yang murah, efektif dan memiliki daya adsorpsi yang tinggi terhadap zat warna tekstil *Methylene Blue*.

1.6 Rencana Capaian

No	Jenis Luaran		Indikator Capaian
1	Publikasi Ilmiah	Internasional	Published
2	Pemakalah dalam temu ilmiah	Internasional	Terlaksana
3	TKT		2

II. TINJAUAN PUSTAKA`

2.1 Roadmap Penelitian

Penelitian yang akan dilakukan ini sesuai dengan Rencana Induk Pengembangan Inovasi Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (RIPI-P2M) Universitas Mulawarman Tahun 2019-2024, Pola Ilmiah Pokok (PIP) Universitas Mulawarman yaitu hutan tropis lembab dan lingkungannya dan roadmap FKIP Unmul. Adapun topik riset berdasarkan 3 dimensi substansi pengembangan HTLL yang sesuai dengan penelitian ini adalah dimensi entitas lingkungan fisik, dengan topik penelitian eksplorasi, pemanfaatan dan penggunaan sumber daya alam dan lingkungan. Topik penelitian ini termasuk dalam kelompok penelitian kimia material

dan lingkungan dengan pengembangan teknologi ramah lingkungan berbasis pemanfaatan sumber daya alam di area hutan Tropis Lembab dan Lingkungannya.

2.2 Lempung (Clay)

Menurut L.D Wesley (1972), lempung adalah satu istilah yang dipakai untuk menyatakan tanah yang berbutir halus yang memiliki sifat kohesi, plastisitas, tidak memperlihatkan sifat dilatasi dan tidak mengandung jumlah bahan kasar yang berarti, sedangkan fraksi lempung merupakan bagian berat butir-butir dari tanah yang lebih halus dari 0,002 mm. Perilaku tanah lempung sangat dipengaruhi oleh sifat-sifat partikel-partikel lempung secara individual dan air pori. Tipikal tanah lempung secara alami dapat dilihat dari kadar air, angka pori dan berat unit. Kadar air (w) adalah perbandingan antara berat air dan berat butiran padat dari volume tanah yang diselidiki yang dinyatakan dalam bentuk persen. Angka pori (e) didefinisikan sebagai rasio antara volume pori dengan volume bahan padat yang selalu dinyatakan dalam satu desimal. Berat unit adalah berat tanah dibagi dengan berat volumenya, dimana berat unit dari suatu massa tanah dapat dinyatakan dalam pengertian berat unit total (ρ) berat unit kering (ρ_a) dan berat unit basah (ρ_b).

Tanah lempung mempunyai sifat plastisitas yang disebabkan adanya mineral lempung yang dikandungnya. Besarnya plastisitas tanah adalah selisih antara batas cair dan batas susutnya. Partikel-partikel lempung mempunyai muatan listrik negatif. Untuk mengimbangi muatan negatif yang timbul partikel lempung menarik ion muatan positif dari garam yang ada dalam air porinya. Pada waktu air ditambahkan pada lempung, kation-kation dan anion-anion mengapung disekitar partikelnya. Molekul air merupakan molekul yang dipolar, yaitu atom hidrogen tidak tersusun simetri di sekitar atom-atom oksigen. Hal ini berarti bahwa satu molekul air merupakan batang yang mempunyai muatan positif dan negatif pada ujung yang berlawanan atau dipolar (2 kutub) (Hary Christady, 1992).

2.3 Adsorben

Menurut Saragih (2008), adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida. Kebanyakan adsorben adalah bahan-bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding berpori-pori atau pada letak-letak tertentu di dalam partikel itu. Oleh karena berpori-pori biasanya

sangat kecil maka luas permukaan dalam menjadi beberapa orde besaran lebih besar daripada permukaan luar dan bisa mencapai 2000m/g. Pemisahan terjadi karena perbedaan bobot molekul atau karena perbedaan polaritas yang menyebabkan sebagian molekul melekat pada permukaan tersebut lebih erat daripada molekul lainnya. Adsorben yang digunakan secara komersial dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu kelompok polar dan non polar (Saragih,2008).

2.3.1 Adsorben polar disebut juga hydrophilic. Jenis adsorben yang termasuk ke dalam kelompok ini adalah silika gel, alumina aktif, dan zeolit.

2.3.2 Adsorben non polar disebut juga hydrophobic. Jenis adsorben yang termasuk kedalam kelompok ini adalah polimer adsorben dan karbon aktif.

2.4 Proses Aktivasi

Pengaktifan karbon aktif merupakan hasil kerja aktivator yang memberikan ion-ion dan menyerapkan ke dalam bahan baku sampai menjadi karbon aktif. Metode aktivasi ada 2 macam yaitu (Mira R Adinata, 2013):

2.4.1 Aktivasi secara fisika

Aktivasi secara fisika dilakukan dengan memasukkan bahan baku pada reaktor suhu tinggi (600–1000 °C) dan proses ini terjadi saat karbon bereaksi dengan uap air/udara dimana akan dihasilkan oksida karbon yang tersebar pada permukaan karbon secara merata. Terbentuknya struktur pori di dalam material karbon tersebut merupakan hasil kerja aktivator.

2.4.2 Aktivasi secara kimia

Aktivasi secara kimia dilakukan dengan pengisian bahan kimia seperti $ZnCl_2$, $CaCl_2$, H_2SO_4 , dan $NaOH$. Prinsip kerjanya adalah pengikisan karbon menggunakan bahan kimia untuk mengintensifkan proses aktivasi tersebut dapat dilakukan dengan pemanasan. Pada cara ini aktivasi yang digunakan reagen sebagai bahan kimia dimana sebelum proses karbonisasi dilakukan, dengan demikian cara aktivasi kimia ini lebih mudah dilakukan. Menurut Othmer, 1940, bahan kimia yang baik digunakan adalah $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, HNO_3 , $ZnCl_2$, H_2SO_4 , dll.

2.4.3 Impregnasi

Metode impregnasi memiliki tiga tahap yaitu (1) pengontakan larutan yang mengandung situs aktif yang akan dilekatkan dipermukaan adsorben. (2)

pengeringan hingga situs aktif melekat pada permukaan adsorben dan (3) aktivasi termal melalui proses kalsinasi. (Parego, 1997)

2.5 Adsorpsi

Menurut Ketaren (1986), adsorpsi merupakan suatu peristiwa fisik pada permukaan suatu bahan yang tergantung dari spesifik affinity antara adsorben dan zat yang diadsorpsi. Menurut Saragih (2008), Adsorpsi dapat diklasifikasikan menjadi adsorpsi fisik dan kimia. Adsorpsi fisik terjadi karena adanya gaya Van Der Waals dan bersifat reversibel. Adsorben yang digunakan dalam adsorpsi fisik harus memiliki luas permukaan yang luas sebagai tempat terkumpulnya solute. Sedangkan adsorpsi secara kimia biasanya bersifat irreversibel. Karena molekul-molekul dalam zat padat tiap-tiap arah sama maka gaya tarik menarik antara satu molekul dengan yang lain di sekelilingnya adalah seimbang. Sebab daya tarik yang satu akan dinetralkan oleh yang lain yang letaknya simetris. Lain halnya yang ada di permukaan, gaya-gaya tersebut tidak seimbang karena pada suatu arah di sekeliling tersebut tidak ada molekul lain yang menariknya. Akibatnya zat tersebut akan mempunyai sifat menarik molekul-molekul gas atau solute ke permukaannya. Faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah (Saragih, 2008)

- 2.5.1 Jenis adsorben
- 2.5.2 Macam zat yang diadsorpsi
- 2.5.3 Konsentrasi masing-masing zat
- 2.5.4 Luas permukaan
- 2.5.5 Temperatur

2.6 Zat Warna (dye)

Zat warna (dyes) adalah bahan yang tidak lepas dari proses industri. Hampir 9000 zat warna yang telah ada didaftar indeks dan banyaknya permintaan terhadap zat warna tersebut berasal dari industri tekstil, kertas, kosmetik, plastik, makanan dan rokok. Selama ini industri tekstil memiliki ranking tertinggi untuk penggunaan zat warna (Intan dan Nurul, 2009). Zat warna tekstil merupakan zat warna sintesis yang tidak ramah lingkungan dan sulit tergradasi secara alami. Selain itu zat warna tekstil juga bersifat toksik dan karsinogenik. Zat warna yang sering digunakan pada industri tekstil ialah methylene blue yang merupakan senyawa aromatik heterosiklik kationik.

Konsentrasi methylene blue nilai ambang batas yang diperbolehkan dalam perairan sekitar (5-10) mg/L (Ni Putu, dkk, 2016).

III. METODE PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

Penelitian ini direncanakan akan dilaksanakan selama 1 tahun di laboratorium Kimia Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Mulawarman. Secara lengkap rancangan penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.1.

3.2 Preparasi Sampel

Lumpur lempung (clay) diambil dari daerah Bledug Kuwu Grobogan Jawa Tengah. Lumpur dicampur dengan air destilasi disertai pengadukan. Selanjutnya didiamkan sampai mengendap lalu dilakukan penyaringan. Pencucian dengan air destilasi ditujukan untuk memisahkan lumpur dengan pengotor lainnya. Lempung yang sudah dicuci dikeringkan di oven semalaman. Lumpur kering dihaluskan dan diayak dengan ayakan berukuran 200 mesh.

3.3 Aktivasi Sampel

Proses aktivasi kimia dilakukan dengan larutan asam klorida 1 M. serbuk lempung direndam dengan larutan asam klorida (HCl, 1 M) sambil dilakukan pengadukan (*stirring*) selama semalaman. Selanjutnya dilakukan penyaringan dan pencucian dengan air destilasi sampai sisa larutannya ber pH netral. Lempung di oven semalaman setelah kering digerus dan diayak dengan ayakan berukuran 200 mesh. Selanjutnya serbuk lempung teraktivasi siap digunakan sebagai adsorben.

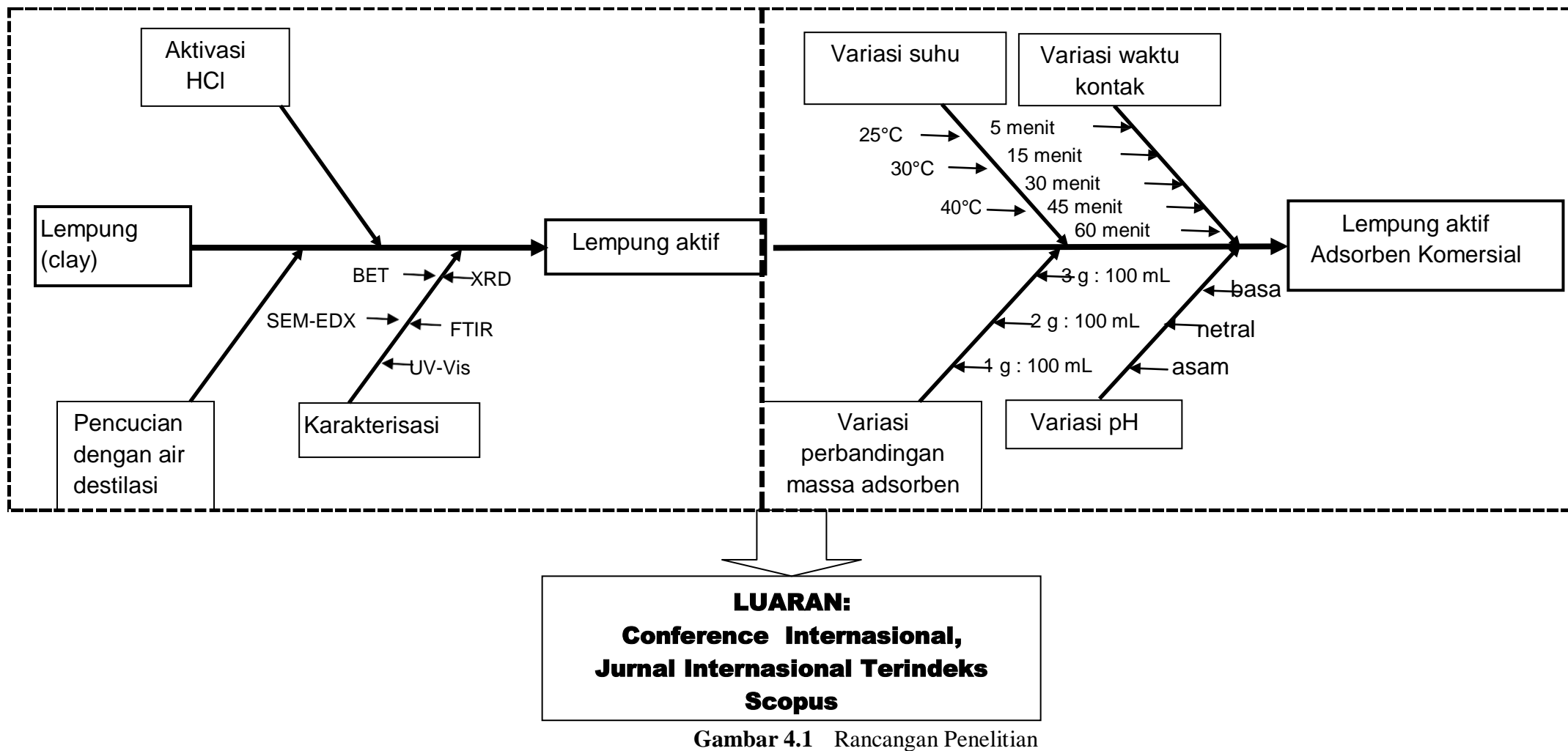
3.4 Karakterisasi Adsorben

Sampel yang telah diaktivasi, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR) untuk mengetahui kelompok gugus fungsi yang terbentuk dipermukaan adsorben. Difraktometer sinar-X (XRD) untuk mengetahui sifat kristalin dari padatan adsorben. Adsorpsi-desorpsi gas nitrogen untuk menentukan luas permukaan BET. Scanning Electron Mikroskopi (SEM-EDX) untuk menentukan morfologi permukaan padatan adsorben dan unsur-

unsur yang terkandung didalamnya. TGA untuk mengukur jumlah dan laju kecepatan perubahan massa sampel.

3.5 Degradasi Zat Warna (Dye)

Kemampuan adsorben lempung teraktivasi asam untuk mendegradasi zat warna dilakukan dengan sampel zat warna sintetis yaitu methylene blue dengan konsentrasi 100 mg L^{-1} . Adapun variasi yang diamati yaitu pengaruh waktu kontak, pH, jumlah padatan adsorbent, pengaruh suhu adsorpsi dan kinetika proses adsorpsi. Aktivitas adsorben ditentukan menggunakan UV-vis.



Gambar 4.1 Rancangan Penelitian

IV. RESULT AND DISCUSSION

4.1. Physical properties

The FTIR spectra of BKC and ABKC were measured at 400 – 4000 cm^{-1} are shown in Figure 1. Both of the absorption bands around 3010 – 3095 cm^{-1} and 675 – 995 cm^{-1} indicated the functional group C–H of alkene and aromatic ring. Absorption band around 3500 – 3600 cm^{-1} that correlated with functional group O–H of monomer carboxylate acid and monomer alcohol (phenol). The absorption band around 2500 – 2700 cm^{-1} that correlated with the functional group O–H of carboxylate acid with hydrogen bonding and the absorption band around 2800 – 2970 cm^{-1} that indicated as functional group C–H of alkane lose after activation process with hydrochloric acid solution. Base on the FTIR spectra, BKC adsorbent was dominated absorption band around 2512, 1798, 1425 and 700 – 995 cm^{-1} which correlated with calcium carbonate/calcite compound[27]. After hydrochloric acid activation process the intensity absorption band of calcite decreased due to it leaching when washed with distillate water.

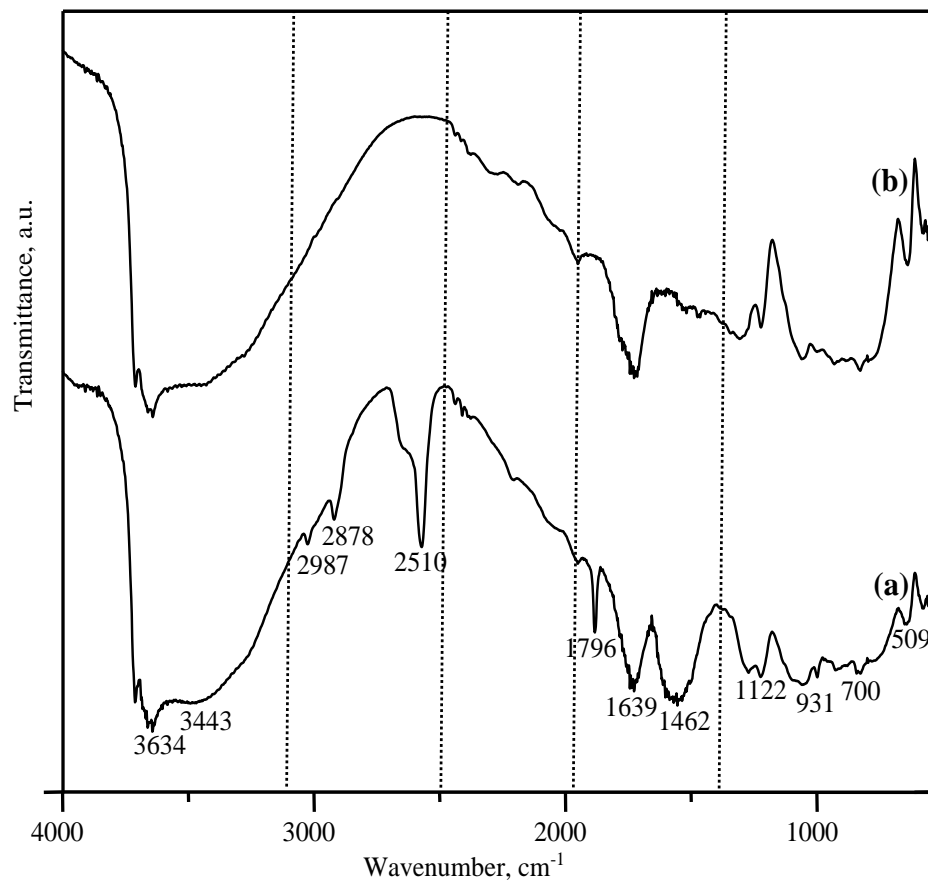


Figure 1. FTIR spectra of (a) BKC, and (b) ABKC

The XRD pattern which illustrated the crystallinity was measured at 2θ ($^{\circ}$) from 7 to 60. The XRD pattern of BKC and ABKC samples are shown in Figure 2. Both samples were dominated by calcite which identified with the diffraction peaks at $2\theta = 29.3, 31.7, 36.0,$

39.4, 43.2, 47.6, 48.6, and 57.4 , which corresponded to (104), (006), (110), (113), (202),

(018), (116), and (122) sets of planes. The average size of calcite in BKC and ABKC is predicted using the the Debye-Scherrer equation [17, 28]:

$$V \cdot T = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

where T is the average of crystal size, K is the shape factor (0.9), λ is the X-ray wavelength (0.15406 nm), β is the line broadening at full width at half maximum (FWHM = 0.1700 (BKC) and 0.1890 (ABKC)) on the range $2\theta = 29.33$ scale in radians and θ is the Bragg angle of the peak in degrees. The average crystal size of calcite was estimated to be 48.3 nm (BKC) and 43.4 nm (ABKC). Also both samples consist the quartz which investigated by diffraction peaks at $2\theta = 26.6$. The activation process with hydrochloric acid can cause the calcite leaching which investigated by the decreasing of the peaks intensity of calcite after activation process and the particle size become small.

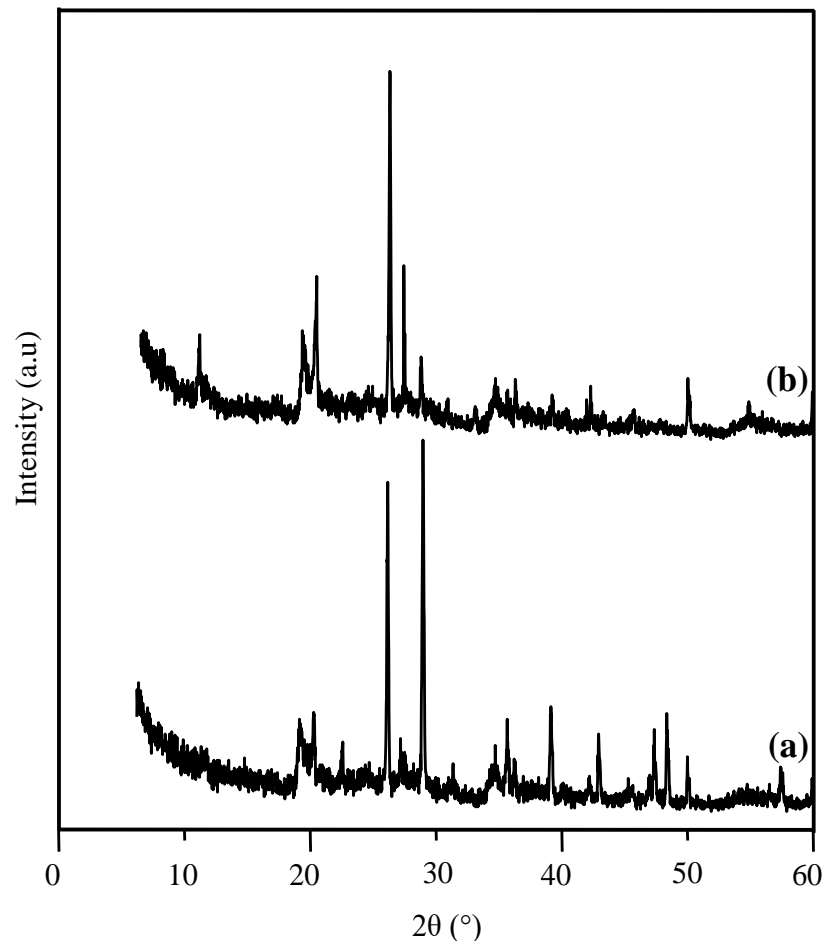


Figure 2. XRD pattern of (a) BKC, and (b) ABKC

The SEM images of BKC and ABKC samples are exhibited in Figure 3. Both samples showed roughness surface morphology. The hydrochloric acid activation process and sequential washing with distillate water can cause the particle size become small and many elements (Na, Cl and K) leaching from the samples. The elements in

the BKC and ABKC are depicted with SEM-EDX result in Table 1. Based on EDX results, the activation process by using HCl has caused leaching of several alkali metals from the Bledug Kuwu clay, including K, Na, Ca ions. Surprisingly, the loss of Cl ion is also detected and this might due to its dissolution with the alkali metals in the preparation process.

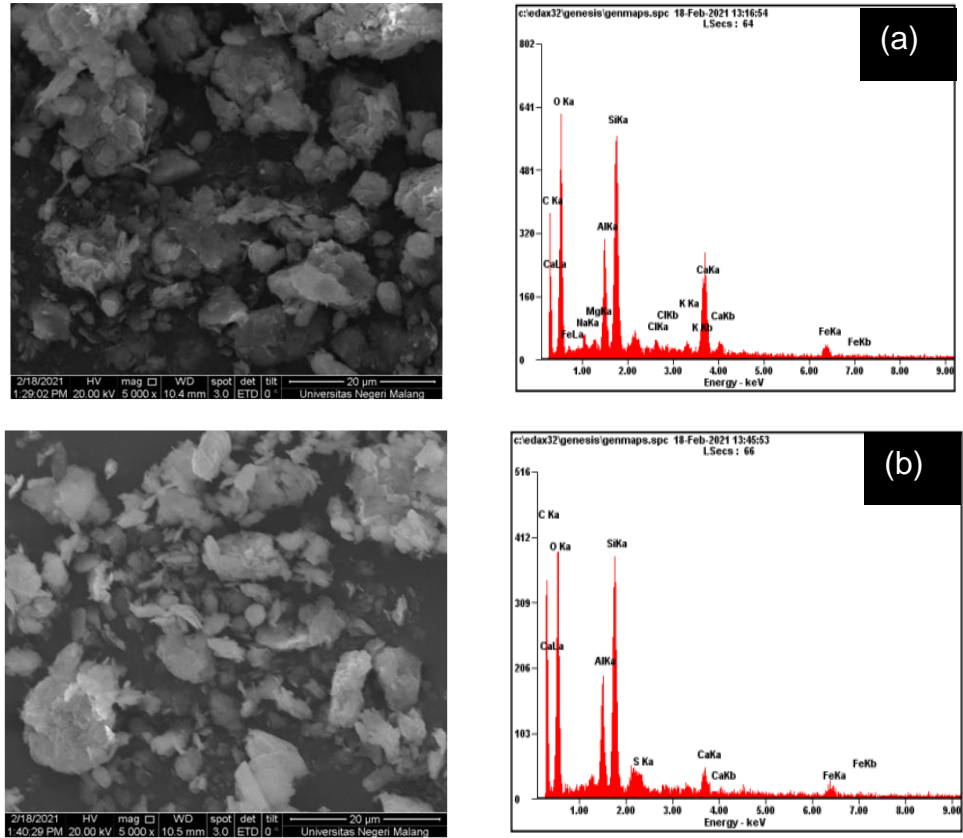


Figure 3. SEM-EDX Image of (a) BKC, and (b) ABKC

Table 1 Elements analysis of adsorbents using SEM-EDX.

Adsorbent	Element concentration (wt. %)										
	C	O	Na	Mg	Si	Al	Cl	K	Ca	Fe	S
Bledug Kuwu Clay (BKC) Activated	23.6	43.9	1.5	0.8	12.2	6.3	0.6	0.7	7.8	2.5	-
Bledug Kuwu Clay (ABKC)	32.7	43.0	-	0.9	11.9	5.9	-	-	1.8	2.4	1.4

Figure 4 shows nitrogen adsorption-desorption isotherms of BKC and ABKC. All isotherms of catalysts were Type IV in the IUPAC classifications, which are a typical isotherm for mesoporous materials. The isotherms of both adsorbent exhibited clear hysteresis loops in the relative pressure range ~ 0.453 - 0.991 (BKC) and ~ 0.453 - 0.993 (ABKC). The BET surface area, pore-volume, and mean pore size of BKC and ABKC were obtained from the nitrogen adsorption-desorption analysis. The complete data are listed in Table 2. The pore size distribution of BKC and ABKC indicated that the presence of uniform mesopores such as 2.3 and 2.5 nm, respectively. The BET surface area and pore volume showed the following values; $48.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0.056 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ for BKC and $69.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0.087 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ for ABKC, respectively. The complete data are shown in Table 2. It can be seen that the BET surface area and pore volume drastically increased when BKC was activated with hydrochloric acid solution to be ABKC.

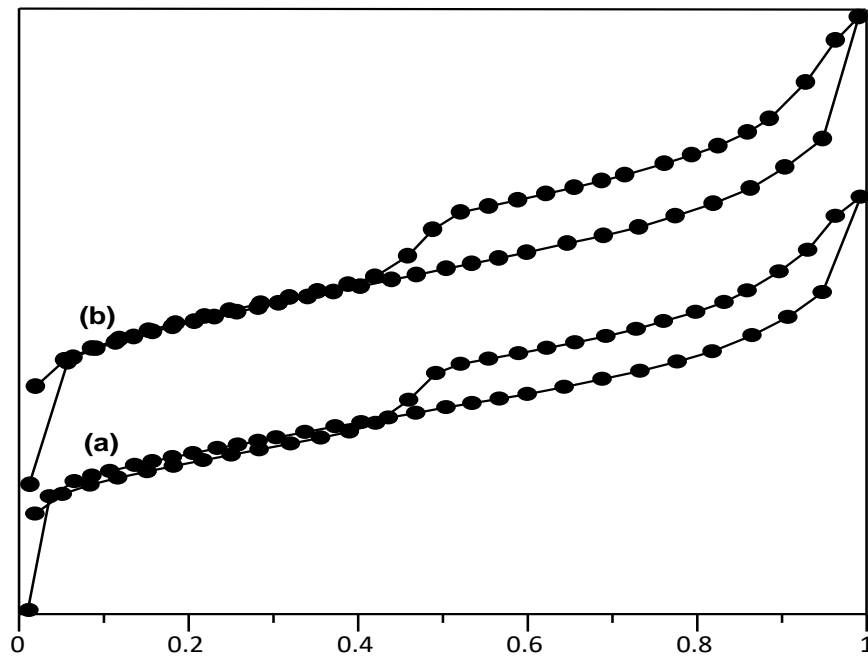


Figure 4. Isotherm BET of (a) BKC, and (b) ABKC

Table 2 Physical properties of the adsorbents

Samples	BET surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g) $\times 10^{-2}$	Mean pore size (nm)
BKC	48.8	5.62	2.3
ABKC	69.9	8.72	2.5

4.2. Effect of contact time

The effect of contact time on the adsorption of methylene blue on BKC and ABKC adsorbents is displayed in Figure 5. These results indicated that the equilibrium

adsorption was reached within 5 min for BKC with dye adsorbed $\sim 98 \text{ mg L}^{-1}$ and within 20 min for ABKC with dye adsorbed $\sim 99 \text{ mg L}^{-1}$. Both adsorbents rapidly adsorbed methylene blue within the first 5 min of contact time with adsorption capacity of 98% for BKC and 86% for ABKC. The amount of dye removal by BKC is lower than of ABKC, most probably caused by the surface area of ABKC larger than BKC. The small sizes of the pores of BKC might have hindered the effective adsorption of the methylene blue onto the surface of the adsorbent.

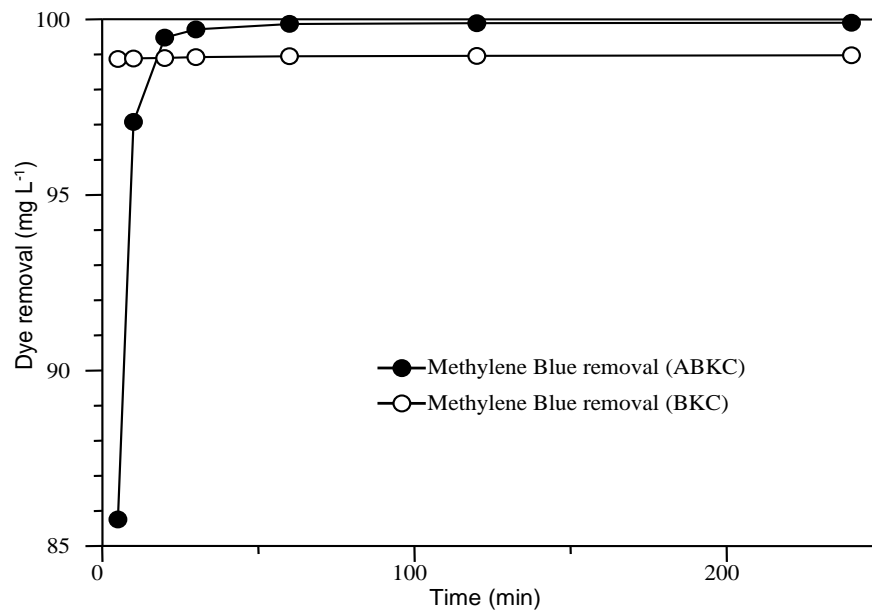


Figure 5. Effect of contact time on the amount of dye removal on BKC and ABKC. Conditions: (pH: 6.9, concentration methylene blue 100 mg L^{-1} , weight adsorbent 62.5 mg, at 30°C)

4.3. Adsorption of kinetic and thermodynamic

The first-order and the pseudo-second-order kinetic models were used to explain the adsorption kinetic of methylene blue adsorption onto BKC and ABKC adsorbent. Lagergren have introduced the first-order kinetic model base on the sorption capacity of adsorbent. It is expressed as[29]:

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 t \quad (5)$$

where k_1 (g/mg.h) is the rate constant for Lagergren first-order, q_e and q_t are the amounts of dye adsorbed per gram of adsorbent (mg/g) at equilibrium and any time t . The value of k_1 and $q_{e,cal}$ can be determined from slope and intercept from plot $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

The pseudo-second-order kinetic model is also based on the sorption capacity of the adsorbent. The pseudo-second-order kinetic model was introduced by Ho, Y. S., McKay, G, with the equation is expressed as[30]:

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} + \frac{t}{q_{e,cal}} \quad (6)$$

where k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) is the rate constant for pseudo-second-order, q_e and q_t are the amounts of dye adsorbed per gram of adsorbent (mg g^{-1}) at equilibrium and any time t . The value of k_2 and $q_{e,cal}$ can be calculated from intercept and slope from the plot t versus t/q_t .

The adsorption kinetic models of methylene blue adsorption onto BKC and ABKC adsorbent were investigated using pseudo-first-order and pseudo-second order kinetics models. The complete results are described in Figure 6 and 7 and also in Table 3. Based on the experiment results, the dyes removal onto BKC and ABKC adsorbent did not follow the first-order reaction model due to the correlation coefficients $R^2 \ll 1.000$ and the dyes removal capacity calculated ($q_{e,cal}$) \ll the dyes removal capacity experimental ($q_{e,exp} = 39.589 \text{ mg g}^{-1}$ for BKC; and 39.959 mg g^{-1} for ABKC).

Otherwise, the parameters kinetic models showed good compliance with the pseudo-second order. This was proven by the correlation coefficients (R^2) for linear plots for methylene blue removal on to BKC and ABKC adsorbent were 1.000 and dyes removal capacity calculated ($q_{e,cal} = 39.525 \text{ mg g}^{-1}$ for BKC and 40.000 mg g^{-1} for ABKC) almost equal with the dyes removal capacity experimental ($q_{e,exp} = 39.589 \text{ mg g}^{-1}$ for BKC; and 39.959 mg g^{-1} for ABKC). The experimental data for dyes removal onto on to BKC and ABKC adsorbents fit the pseudo-second order kinetic model which similar with previous research the kinetic applications for dyes removal from aqueous solution using activated carbon from *Eichornia crassipes*, and activated carbon from cashew nut shell [31].

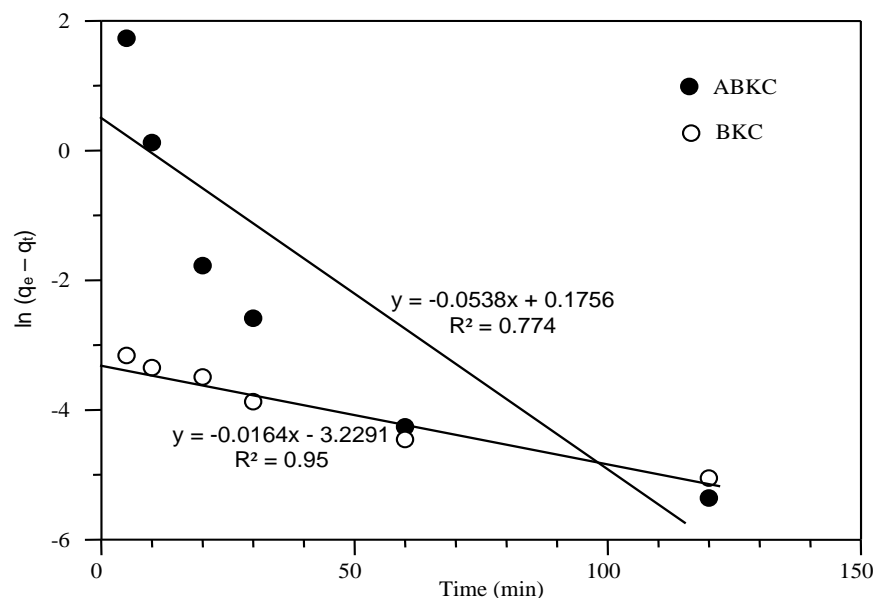


Figure 6. First order kinetic models of dye removal on BKC and ABKC

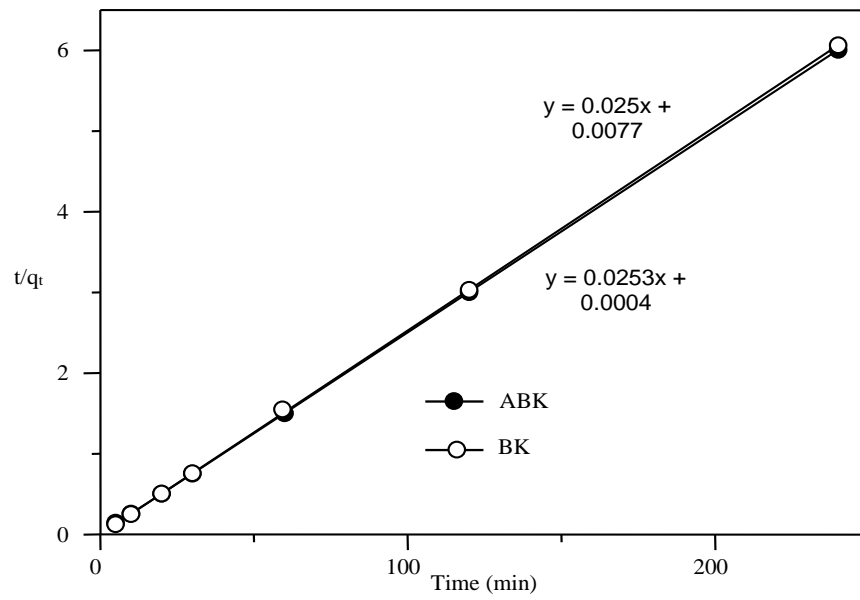


Figure 7. Pseudo second order kinetic models of dye removal on BKC and ABKC

Table 3 First order and Pseudo second order kinetics for methylene blue dyes adsorption on BKC and ABKC adsorbents

Adsorbent	Temp (°C)	First Order			Pseudo Second Order			$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)
		$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	
BKC	30	0.0396	0.0164	0.950	39.525	0.0158	1.000	39.589
ABKC	30	1.1920	0.0538	0.774	40.000	3.2467	1.000	39.959

Table 4. Thermodynamic parameters data

Adsorbent	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔG (kJ/mol)			E_a (kJ/mol)
			30 °C	40 °C	50 °C	
ABKC	-8.604	0.0477	-23.042	-23.519	-23.995	51.193

The activation energy (E_a) for adsorption process onto ABKC adsorbent was investigated using the Arrhenius equation. The equation is given as[32-33]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

rate constant (k), Arrhenius activation energy (E_a , kJ mol^{-1}), temperature of the adsorption medium (K), the ideal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) and the Arrhenius factor (A), respectively. The Arrhenius activation energy was determined from slope of plotting $\ln k$ versus $1/T$. The methylene blue adsorption onto ABKC was performed at varying temperature 30, 40 and 50 °C. The rate constant from every process was proposed such as $3.246 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (at 30 °C); $8.333 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (at 40 °C); and $11.364 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (at 50 °C). The slope from the plotting $\ln k$ vs $1/T$ was used to determine activation energy and the activation energy (E_a) value is $51.192 \text{ kJ mol}^{-1}$,

The thermodynamic parameters free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were determined at different temperature in the designed experiments. The value changes of ΔH and ΔS of adsorption were determined with the Van't Hoff's equation[33-34]:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

with K_C is the equilibrium constant which calculated by the equation:

$$K_C = \frac{c_1}{c_2} \quad (9)$$

where T , R , C_1 and C_2 are temperature (K), the gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), the quantity of methylene blue dye adsorbed per unit mass of adsorbent and the concentration of methylene blue dye in aqueous phase, respectively. The linier plot of $\ln K_C$ versus $1000/T$ was used to determine of ΔS and ΔH which calculated from the slope and intercept. The positive value of ΔS indicates that the increase in randomness of ongoing process. The negative value of ΔH indicates that the adsorption process is exothermic in nature. Futhermore, the value of ΔG was calculated with follow the equation as[35-36]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

The feasibility and spontaneity of adsorption process was shown by the negative value of ΔG at each temperature.

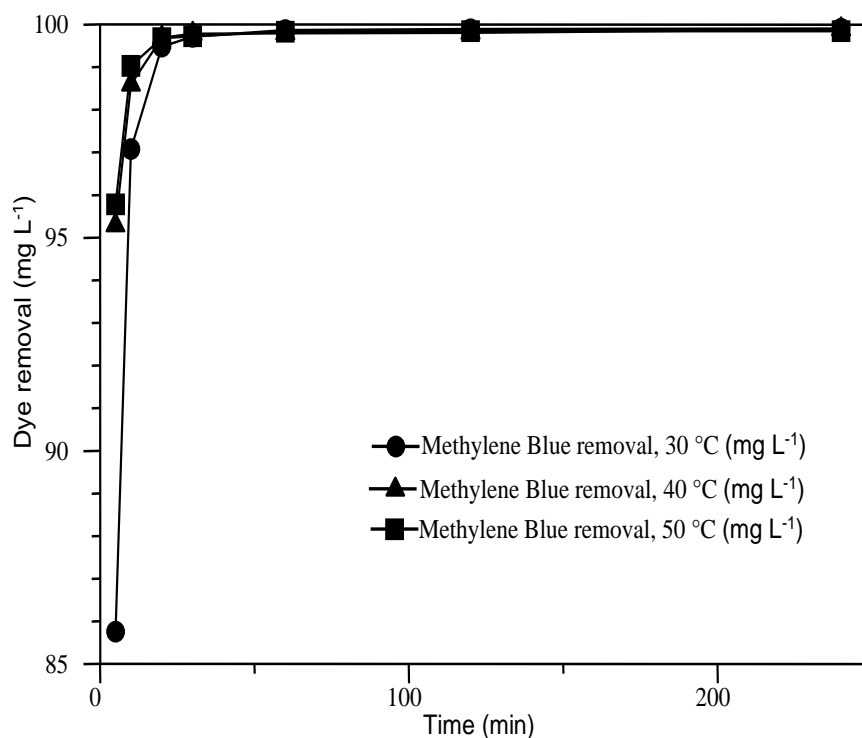


Figure 8. The effect of contact time on methylene blue removal on ABKC Conditions: (pH: 6.9, MB: 100 mg L⁻¹, weight of adsorbent: 62.5 mg, at 30, 40 and 50 °C)

Based on Figure 8, the effect of temperature on the dye removal capacity onto ABKC adsorbent was used to investigate thermodynamic parameters. The dyes removal capacity at varying temperatures increased from 34.3 to 39.96 mg g⁻¹ (at 30 °C), 38.11 to 39.96 mg g⁻¹ (at 40°C) and 38.31 to 39.93 mg g⁻¹ (at 50°C). It can be clearly seen that by increasing the temperature, the dye removal capacity of dye also increased slowly and reached optimum at almost ~40 mg g⁻¹. The increasing of dye removal capacity when the adsorption temperature increase was as evident that the adsorption of both dyes onto ABKC adsorbent was endothermic in nature.

The Van't Hoff's plot from equation 8 was used to determine the thermodynamic parameter value of free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS). The ΔH and ΔS are calculated based on the slope and intercept. Furthermore, ΔH and ΔS were used to determine ΔG according to equation 8. The complete data of thermodynamic parameter adsorption test onto ABKC are listed in Table 4. The values of ΔH , ΔS and average value of ΔG were -8.604 kJ mol⁻¹, 0.048 kJ mol⁻¹ K⁻¹ and -23.519 kJ mol⁻¹, respectively. Negative value of ΔH indicates that the dye adsorption process onto ABKC adsorbent is exothermic in nature. The increasing in degree of system irregularities was identified by the positive value of ΔS . The feasibility and spontaneity of ongoing dyes adsorption process onto ABKC adsorbent was shown by the negative value of ΔG .

4.4. Effect of initial concentration

The effect of initial synthetic dye concentrations on the adsorption are shown in Figure 9. The adsorption amount of methylene blue increased when the initial concentration of methylene blue increased. At equilibrium, the amount methylene blue adsorbed increased from 79.6 to 135.8 for BKC and 79.6 to 153.9 for ABKC when the initial concentration of methylene blue increased from 200 to 600 mg L⁻¹. It is hypothesized that the increasing concentration acted as an increasing driving force to overcome all mass transfer resistances of the methylene blue dye molecules between the aqueous and solid phase, leading to an increasing equilibrium sorption until saturation was achieved. A similar trend was also reported with methylene blue onto roots, stems and leaves with methylene blue concentrations of 0.80 to 8.0 mg L⁻¹ [1]. Based on the adsorption results from various methylene blue concentrations, a series of data were obtained and then processed to determine the adsorption capacity using the Langmuir isotherm equation as follows[37]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times K_{ads}} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{\max}} \quad (11)$$

with graphs of $\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$, then the maximum adsorption capacity (q_{\max}) was calculated from the slope and intercept values, where q_e is the number of synthetic dye adsorbed (mg/g), C_e is the final concentration of methylene blue (mg/L) and K_{ads} is the Langmuir adsorption constant (mg/L). From the intercept, the maximum adsorption capacity (q_{\max}) were obtained as 116.3 mg g⁻¹ for BKC and 153.8 mg g⁻¹ for ABKC. From slope the Langmuir adsorption constant (K_{ads}) were obtained as 2.205 for BKC and 1.625 for ABKC. The effectiveness of methylene blue adsorption was investigated by the following linear forms of Freundlich isotherm. The Freundlich isotherm is expressed as follows [13]:

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e \quad (12)$$

where k_f is the roughly a measure of adsorption capacity and n is the effectiveness indicator of adsorption. Figure 9 can determine n and k_f which calculated from slope and intercept of linear plot $\log C_e$ vs $\log q_e$. The value of n and k_f were 11.7 and 77.6 for BKC and 11.2 and 98.5 for ABKC, respectively. Due to the value $n > 1$, it can be concluded that the adsorption of methylene blue onto BKC and ABKC adsorbent were effective.

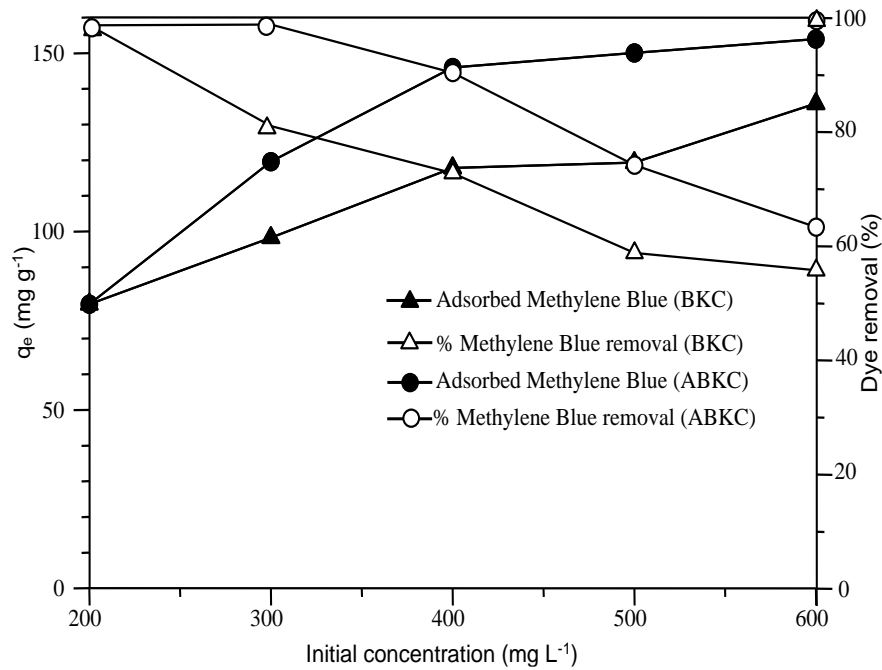


Figure 9. The effect of initial synthetic dye concentration

V. Conclusions

The experiments of clay and activated clay from Bledug Kuwu as adsorbents have been conducted for removing of methylene blue. The clay from Bledug Kuwu was dominated by calcite and silicate. The C-H and O-H groups found on the clay adsorbent could attract methylene blue by dispersion forces and hydrogen bonding. Hydrochloric acid activation process for clay can increase surface area from 49 to 70 m²g⁻¹, meanwhile, reducing the average crystal size from 48.3 to 43.4 nm. It is found that the activated Bledug Kuwu's clay (ABKC) gave the highest adsorption capacity compared to raw clay (BKC). The adsorption capacity and adsorption capacity maximum were 99 mg L⁻¹ and 153 mg g⁻¹ (ABKC); 98 mg L⁻¹ and 116 mg g⁻¹ (BKC), respectively. The kinetic models of methylene blue adsorption onto BKC and ABKC adsorbent follow the pseudo second order and the adsorption process is spontaneous with free energy (ΔG) as -23.519 kJ mol⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem. Eng. Process.*, 44, 461-470. DOI: 10.1016/j.cep.2004.06.010
- Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., Trapalis, C. (2009). Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 170, 836-844. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.045
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001
- Daniel, S. B., Siregar, J. M., dan Lubis, M. T. (2012) Penggunaan Tanah Bentonit sebagai Adsorben Logam Cu, *Jurnal Teknik Kimia USU*, 1(1): 1—4.
- Darmadinata, M., Jumaeri., dan Sulistyaningsih, T. (2019) Pemanfaatan Bentonit Teraktivasi Asam Sulfat sebagai Adsorben Anion Fosfat dalam Air, *Indonesian Journal of Chemical Science*, 8(1): 1—8.
- Dwipayana, A., dan Notodarmodjo, S., (2013), Penggunaan Lempung sebagai Adsorben dan Coagulant AID dalam Penyisihan COD Limbah Cair Tekstil, *Jurnal Teknik Lingkungan*, 12 (2):130—139.
- Karaoglu, M.H., Dogan, M., Alkan, M. (2010). Removal of Reactive Blue 221 by Kaolinite from Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 1534-1540. DOI: 10.1021/ie9017258
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Sathishkumar, K. (2011). Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(1), 149-155. DOI: 10.1007/s11814-010-0342-0
- Kusumawardani, R., Nurhadi, M., Wirhanuddin, Gunawan, R., Nur, H. (2019). Carbon- containing Hydroxyapatite Obtained from Fish Bone as Low-cost Mesoporous Material for Methylene Blue Adsorption. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 14(3), 660-671. DOI: 10.9767/bcrec.14.3.5365.660-671
- Lestari D., Wahida I.F., Karina Y.D., Rozaq D.A., dan Hisyam G.I., 2019, Analisa fenomena geografi fisik pada pengukuran proses dan hasil proses bentang alam Jawa Tengah, *Majalah Pembelajaran Geografi*, 2(1), 110-118
- Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M. (2011). Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*, 272, 187-195. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.023

Machfud, N. Dan Rusmini, (2017), Pengaruh Waktu Interaksi Bentonit

Teraktivasi Terhadap Daya Serap Iodium, *Indonesian Chemistry and Application Journal (ICAJ)*, 1 (1): 1-8

Manohar, D. M., Noeline, B. F., ad Anirudhan, T. S. (2016), Adsorption Performance of Alpillared Bentonite Clay for the Removal of Cobalt (II) from Aqueous Phase, *Journal of Applied Clay Science*, 31(1): 194—206.

Muthukumar, M., Sevakumar, N. (2004). Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluent by ozonation. *Dyes and Pigments*, 62, 221-228. DOI: 10.1016/j.dyepig.2003.11.002

Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-sate fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.*, 72, 219-226. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00123-6

Park, C., Lee, M., Lee, B., Kim, S.-W., Chase, H.A., Lee, J., Kim, S. (2007). Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by *Funalia trogii*. *Biochem. Eng. J.*, 36, 59-65. DOI: 10.1016/j.bej.2006.06.007

Peng, Q., Yu, F., Huang, B., Huang, Y. (2017). Carbon-containing bone hydroxyapatite obtained from tuna fish bone with high adsorption performance for Congo red. *The Royal Soc. Chem.*, 17, 26968. DOI: 10.1039/C6RA27055G

Sari, M., Muchtar, A., dan Sophia, M. (2015) Pemanfaatan Lempung Desa Gema Teraktivasi H₂SO₄ untuk Peningkatan Mutu Minyak Goreng Curah, *JOM FMIPA*, 2(1): 1—8.

Sikaily, A.E., Khaled, A., Nemr, A.E., Abdelwahab, O. (2006). Removal of Methylene Blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. *Chem. Ecol.*, 22, 149-157. DOI: 10.1080/02757540600579607

Sinta, I. N., Suarya, P., dan Santi (2015), Adsorpsi Ion Fosfat oleh Lempung Teraktivasi Asam Sulfat (H₂SO₄), *Jurnal Kimia*, 9(2): 217—225.

Siregar S. dan Siregar N.I., 2016, Analisis dan Pemanfaatan Unsur Belerang dan Salinitas Lumpur Bledug Kuwu di Desa Kuwu, Kecamatan Kradenan, Kabupaten Grobongan, Jawa Tengah, *POSITRON*, 4(1), 40 – 42

Wang, L. (2012). Application of activated carbon derived from waste bamboo culm for the adsorption of azo disperse dye: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Environ. Manag.*, 102, 79-87. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.02.019

Wang, R., Cai, X., Shen, F. (2014). TiO₂ hollow microspheres with mesoporous surface: Superior adsorption performance for dye removal. *Applied Surface Sci.*, 305, 352- 358. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.089

Wanyonyi, W. C., Onyari, J. M., dan Shiundu, P. M., (2013) Adsorpsi of Methylene Blue dye from Aqueous Solution Using *Eichhornia crassipes*. *Bull Environ Contam Toxicol*.

Wanyonyi, W.C., Onyari, J.M., Shiundu, P.M. (2014). Adsorption of Congo Red

Dye from Aqueous Solution Using Roots of Eichhornia Crassipes: Kinetic and

Equilibrium Studies Energy Procedia, 50, 862-869.
DOI: 10.1016/j.egypro.2014.06.105

Wawrzekiewicz, M., Polska-Adach, E., Hubicki, Z. (2019). Application of titania based adsorbent for removal of acid, reactive and direct dyes from textile effluents. Adsorption, 25, 621–630. DOI: 10.1007/s10450-019-00062-0

Zawahry, M.M.E., Kamel, M.M. (2004). Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by Eichhornia Crassipes. Water Research, 38, 2967-2972. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00526-7