

SINTESIS KOMPOSIT LEMPUNG ALAM MAGNETIT SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA METHYLENE BLUE

Synthesis of Natural Clay Magnetite Composite as Adsorbent of Methylene Blue

I Made Sadiana^{*}, Abdul Hadjranul Fatah, Karelius

Prodi Pendidikan Kimia Universitas Palangka Raya
Kampus UPR Jl. H. Timang, Palangka Raya
^{*}e-mail: iwanherman1@gmail.com

ABSTRAK

Sintesis komposit lempung alam magnetit telah dilakukan. Komposit kemudian diaplikasikan sebagai adsorben zat warna *methylene blue* dalam sistem larutan. Sintesis komposit lempung alam magnetit dilakukan dengan aktivasi asam terhadap lempung alam, selanjutnya dikompositkan dengan magnetit menggunakan metode kopresipitasi dengan rasio mol $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ pada temperatur 85°C . Karakterisasi terhadap hasil sintesis dilakukan dengan XRD dan FTIR. Adsorpsi dilakukan menggunakan sistem *batch*, dengan kajian adsorpsi yang dipelajari meliputi pH optimum, kinetika adsorpsi dan kesetimbangan adsorpsi. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa oksida besi Fe_3O_4 (magnetit) dapat terkompositkan dengan lempung alam. Lempung alam teraktivasi dan lempung alam magnetik komposit mampu mengadsorpsi *methylene blue* dalam larutan dengan adsorpsi optimal terjadi pada pH 3. Adsorpsi *methylene blue* oleh kedua jenis adsorben mengikuti persamaan kinetika orde dua semu dengan konstanta laju adsorpsi k_2 untuk lempung alam teraktivasi dan lempung alam magnetik masing-masing sebesar $11,85 \times 10^{-2}$ dan $43,20 \times 10^{-3}$ g/mg.menit. Pola adsorpsi adalah isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi berturut-turut sebesar $1,74 \times 10^{-4}$ mol/g dan $2,79 \times 10^{-4}$ mol/g. Model kinetika reaksi ini menunjukkan bahwa komposit lempung alam magnetit hasil sintesis mampu menyerap *methylene blue* dalam larutan dan mempercepat proses pemisahan partikel adsorben dari larutan dengan medan magnet eksternal.

Kata Kunci: Lempung alam, magnetit, *methylene blue*, dan adsorpsi

ABSTRACT

Synthesis of natural clay magnetite composite has been done. The composite was applied as adsorbent of methylene blue dye in aqueous solution. Natural clay was activated with acid solution, synthesis of natural clay magnetite composite was done by coprecipitation method in the molar ratio $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ at temperature 85°C . Characterization of the synthesis results is done by XRD and FTIR. Adsorption using batch system with the optimum pH, kinetic and equilibrium aspects of adsorption were studied. The characterization results show that iron oxide Fe_3O_4 (magnetite) can be composited with natural clay. The activated and natural clay magnetite composite can adsorb methylene blue dye from aqueous solution, with the optimum adsorption at pH 3. Adsorption of those adsorbent followed the kinetic equation of pseudo order 2 with reaction rate constant for activated and natural clay magnetite composite was 1.68×10^{-3} and 7.13×10^{-3} g/mg.minute. The isotherm adsorption is Langmuir isotherm with adsorption capacity was 1.72×10^{-4} mol/g and 1.84×10^{-4} mol/g. This kinetic reactions model shows that the natural clay magnetite composite is able to adsorb rhodamine B in aqueous solution and accelerated separation of adsorbent from aqueous phase by external magnet field.

Keywords: natural clay, magnetite, composite and adsorption.

PENDAHULUAN

Salah satu contoh zat warna yang banyak digunakan pada industri tekstil adalah *methylene blue*. Dalam proses pewarnaan, senyawa ini hanya tergunakan sekitar 5% sedangkan 95% sisanya akan dibuang kealiran air sebagai limbah (Purwamargapratala *et al.*, 2013).

Keberadaan zat pewarna ini dalam lingkungan khususnya perairan, membutuhkan penanganan yang serius mengingat faktor resiko yang ditimbulkan. Berbagai metode telah dikembangkan untuk mengatasi masalah pencemaran air, salah satunya ialah metode adsorpsi dengan menggunakan sistem *batch*. Metode ini dipilih, karena prosesnya dinilai sederhana, efektif, efisien dan murah (Notodarmojo, 2005).

Penerapan metode adsorpsi dalam prakteknya membutuhkan bahan pengikat atau penyerap kontaminan yang disebut sebagai adsorben. Bahan penyerap yang dapat digunakan salah satunya adalah lempung. lempung alam merupakan mineral yang berasal dari pelapukan kerak bumi yang sebagian besar tersusun oleh batuan feldspatik, terdiri dari batuan granit dan batuan beku. Kalimantan Tengah merupakan salah satu provinsi yang memiliki cadangan lempung cukup besar yaitu sekitar 8.900.352.000 m³. Tersebar di beberapa lokasi, seperti di Kota Palangka Raya, Kabupaten Barito Selatan, Barito Utara dan Gunung Mas. Berdasarkan warna dan tempat pembentukannya, lempung di wilayah

Kalimantan Tengah dikelompokkan menjadi beberapa jenis, yaitu lempung putih, lempung alam dan lempung alam. Perbedaan karakteristik salah satunya disebabkan karena jenis mineral penyusun yang mendominasi dan kehadiran bahan lain yang terkandung di dalamnya, seperti oksida besi dan fragmen batuan. (Amarullah *et al.*, 2002).

Lempung memiliki beberapa kelebihan, yakni sifat mudah mengembang, kapasitas tukar kation yang tinggi, luas permukaan yang besar, stabil secara kimia dan mekanika (Ortega *et al.*, 2013). Sebelum digunakan sebagai adsorben, lempung harus diaktivasi terlebih dahulu untuk melepaskan pengotor-pengotor dari kisi struktur sehingga secara fisik rangkaian struktur (*framework*) memiliki area yang lebih luas. Aktivasi dilakukan melalui dua cara, yaitu aktivasi secara kimia dan fisis. Proses aktivasi secara kimia dilakukan dengan menggunakan larutan asam dan aktivasi secara fisis dilakukan dengan pemanasan (kalsinasi) (Koyuncu, 2007).

Aplikasi lempung sebagai adsorben menggunakan sistem *batch* memiliki kesulitan dalam proses pemisahan fase padat adsorben dari larutan. Pemisahan hanya didasarkan pada proses pengendapan secara alami oleh gaya gravitasi bumi yang tentunya membutuhkan waktu lama untuk proses pemisahan.

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengatasi kesulitan tersebut ialah dengan mengkompositkan bahan magnetik pada lempung sehingga diperoleh komposit

magnetik lempung yang memiliki sifat kemagnetan. Salah satu jenis bahan magnetik yang dapat dikompositkan pada lempung adalah magnetit (Fe_3O_4). Fasa ini membentuk keteraturan ferimagnetik dengan nilai magnetisasi saturasi (M_s) tertinggi yaitu sebesar 92 emu/g. Sintesis komposit magnetik dapat dilakukan melalui metode kopresipitasi. (Lee *et al*, 2004).

Sintesis komposit diharapkan dapat menghasilkan bahan baru yang mempunyai dua sifat utama yaitu, sifat adsorpsi yang berasal dari lempung dan sifat magnet yang berasal dari bahan magnetik yang terkomposit di dalam jaringan struktur lempung. Keberadaan sifat magnet ini diharapkan dapat mempermudah pemisahan fase padat lempung dari larutan setelah proses adsorpsi dapat dilakukan dengan mudah dan cepat menggunakan medan magnet eksternal (Oliviera *et al.*, 2003).

Beberapa penelitian telah dilakukan menggunakan bahan termodifikasi magnetit sebagai adsorben. Penelitian-penelitian tersebut antara lain dilakukan oleh Peng, *et al* (2012) tentang modifikasi asam humat dengan nanopartikel magnetit untuk mengurangi rhodamine B dalam air, menunjukkan bahwa asam humat yang sudah dimodifikasi efektif untuk mengurangi keberadaan rhodamine B dalam air. Penelitian lain tentang bentonit termodifikasi magnetit dan aplikasinya sebagai adsorben Hg(II) (Agnestisia *et al*, 2016) menunjukkan bahwa modifikasi bentonit dengan magnetit mampu meningkatkan kapasitas bentonit

dalam mengadsorpsi Hg(II), serta mempercepat proses pemisahan partikel adsorben dalam larutan dengan magnet eksternal. Berdasarkan pemikiran tersebut, maka penelitian ini akan dikaji mengenai sintesis komposit lempung alam magnetit sebagai adsorben zat warna *methylene blue*.

METODE PENELITIAN

Persiapan Sampel

Lempung alam asal Kecamatan Ampah Kabupaten Barito Timur Kalimantan Tengah, dibersihkan dari pengotor kasar, kemudian dioven pada temperatur 70°C selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan penggerusan dan diayak dengan menggunakan ayakan sehingga lolos 60 mesh. Hasil ayakan yang terdiri dari lempung alam (LK) dikarakterisasi menggunakan instrument FTIR, XRD dan BET.

Aktivasi Lempung Alam

Sebanyak 50 gram lempung alam (LK) yang telah diayak, direfluks dengan 250 mL HCl 3 M selama 3 jam pada temperatur 100°C . Kemudian disaring dan dicuci dengan akuades hingga lolos uji klor menggunakan AgNO_3 0,1 M. Padatan dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C selama 3 jam, digerus dan diayak dengan menggunakan ayakan lolos 60 mesh. Lempung yang telah diaktivasi dengan larutan asam selanjutnya dikalsinasi menggunakan *furnace* pada temperatur 500°C selama 3 jam. Produk lempung alam (A-LK) hasil aktivasi,

selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD dan BET.

Sintesis Komposit Magnetik Lempung

Larutan Fe^{2+} dan Fe^{3+} dibuat dalam volume 100 mL dengan konsentrasi masing-masing sebesar 0,0125 M dan 0,05 M. Kedua larutan dimasukan ke dalam gelas beker 500 mL yang di dalamnya terdapat 2 gram lempung alam hasil aktivasi (A-LP). Campuran diaduk pada temperatur 85°C, kemudian ditambahkan larutan NH_4OH tetes demi tetes hingga pH mencapai 10. Campuran didinginkan selama 3 jam kemudian koloid yang terbentuk dipisahkan dari larutan menggunakan medan magnet eksternal. Padatan dicuci menggunakan akuades dan dioven pada temperatur 110°C selama 2 jam, selanjutnya digerus perlahan-lahan sampai diperoleh bubuk halus. Produk komposit magnetik lempung alam (K-LK) yang telah dihasilkan, dikarakterisasi menggunakan instrument FTIR, XRD.

Uji Adsorpsi Lempung Teraktivasi dan Komposit Magnetik Lempung terhadap Zat Warna

Uji adsorpsi lempung teraktivasi (A-LK) dan komposit magnetik lempung (K-LK) terhadap zat warna *methylene blue* dilakukan dengan menggunakan sistem *batch* melalui 3 tahapan, yaitu penentuan pH optimum, waktu kontak optimum dan kapasitas adsorpsi.

Penentuan pH Optimum

Sebanyak 0,05 gram sampel A-LK dan K-LK masing-masing digunakan untuk mengadsorpsi 50 mL larutan *methylene blue* 50 ppm dengan pH awal 1, 2, 3, 4, 5 dan 6.

Proses dilakukan menggunakan *shaker* selama 3 jam pada temperatur kamar. Konsentrasi *methylene blue* yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan Waktu Kontak Optimum

Sebanyak 0,05 gram sampel A-LK dan K-LK masing-masing digunakan untuk mengadsorpsi 50 mL larutan *methylene blue* 50 ppm pada pH optimum dengan variasi waktu kontak 5, 10, 20, 40, 60, 90, 180 dan 300 menit pada temperatur kamar. Konsentrasi *methylene blue* yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi

Sebanyak 0,05 gram sampel A-LK dan K-LK masing-masing digunakan untuk mengadsorpsi 50 mL larutan *methylene blue* pada pH dan waktu kontak optimum dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm pada temperatur kamar. Konsentrasi *methylene blue* yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

Uji Pemisahan Adsorben dalam Larutan *Methylene Blue*

Larutan *methylene blue* 50 mL masing-masing dimasukan pada 6 buah botol sampel. Kemudian masing-masing botol sampel ditambahkan dengan adsorben A-LK dan K-LK, diaduk dan didiamkan beberapa saat. Botol sampel yang terdapat adsorben K-LK diberi dua perlakuan untuk memisahkan adsorben dengan sistem larutan, yaitu

diberikan medan magnet eksternal dan memanfaatkan gaya gravitasi. Kemudian dibandingkan laju pemisahan adsorben dari sistem larutan untuk kedua perlakuan tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Lempung alam Teraktivasi

Persiapan sampel dilakukan dengan pembersihan lempung alam dari pengotor kasar kemudian dilanjutkan dengan pemanasan. Sampel lempung alam yang telah dipersiapkan, selanjutnya diaktivasi menggunakan larutan asam. Proses perlakuan ini dapat melarutkan pengotor sehingga mulut pori menjadi lebih terbuka yang mengakibatkan permukaan spesifik pori meningkat. Situs aktif juga akan mengalami peningkatan oleh karena itu situs yang tersembunyi menjadi terbuka. Perlakuan dengan cara tersebut cukup efektif untuk meningkatkan aktivitas adsorpsi dari lempung alam (Koyuncu, 2008).

Larutan asam klorida diketahui merupakan asam yang mampu melarutkan senyawa yang bersifat anorganik dan memiliki kemampuan dalam mendonorkan ion hidrogen (H^+) yang digunakan untuk mengimbangi situs negatif yang terdapat pada ruang antar lapis lempung alam. Selama proses aktivasi, pengotor larut dalam fasa cair, kemudian terjadi pertukaran kation K^+ , Na^+ , Mg^{2+} dan Ca^{2+} pada ruang antar lapis lempung alam dengan ion hidrogen (H^+) dari larutan asam.

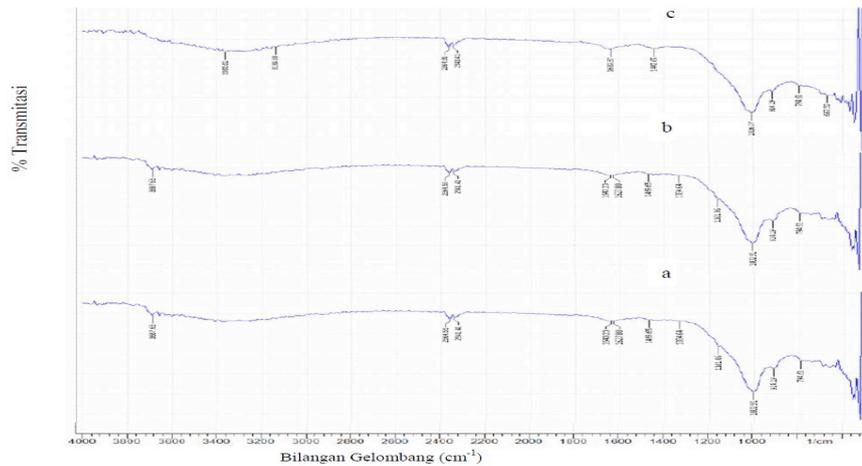
Lempung alam yang telah diaktivasi dengan larutan asam selanjutnya dikalsinasi. Kalsinasi adalah memanaskan padatan pada temperatur tinggi sehingga semua molekul yang teradsorpsi oleh padatan itu lepas. Kalsinasi dilakukan dengan tujuan dapat melepaskan molekul-molekul air, senyawa volatil serta senyawa-senyawa organik yang terperangkap dalam pori-pori padatan dan guna mengkalsinasi lempung yang sudah diaktivasi yaitu untuk menghilangkan logam-logam pengotor yang ada pada didalam lempung alam. Proses kalsinasi bermanfaat untuk menjaga stabilitas termal lempung alam dan memperbesar pori-pori permukaannya.

Data spektra FTIR dari sampel lempung alam, lempung hasil aktivasi dan lempung magnetit hasil sintesis memberikan informasi mengenai jenis-jenis vibrasi gugus fungsional pada sampel yang secara tidak langsung juga mengindikasikan keberadaan mineral lempung dan mineral lain serta adanya senyawa pengotor lain. Spektra FTIR sampel lempung alam, lempung hasil aktivasi dan lempung magnetit hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 1.

Puncak serapan di daerah sekitar $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur $-OH$ yang memiliki perbedaan lingkungan, yaitu $-OH$ yang terikat pada atom Al-oktahedral, pada permukaan silikat atau pada antar lapis. Pita serapan tersebut berkorelasi dengan adanya bilangan gelombang $906,48$; $914,19$; dan $914,19\text{ cm}^{-1}$ masing-masing berturut-turut sampel lempung alam, lempung hasil

aktivasi dan lempung magnetit hasil sintesis. Puncak serapan tajam pada daerah sekitar 1000 cm^{-1} adalah karakteristik vibrasi ulur dari Si-O. Serapan kuat pada daerah 950-

1250 cm^{-1} adalah vibrasi ulur dari M-O (dimana M = Si atau Al dan logam lainnya) yang melibatkan gerakan utama dari atom oksigen Si-O (Eren *et al.*, 2009).



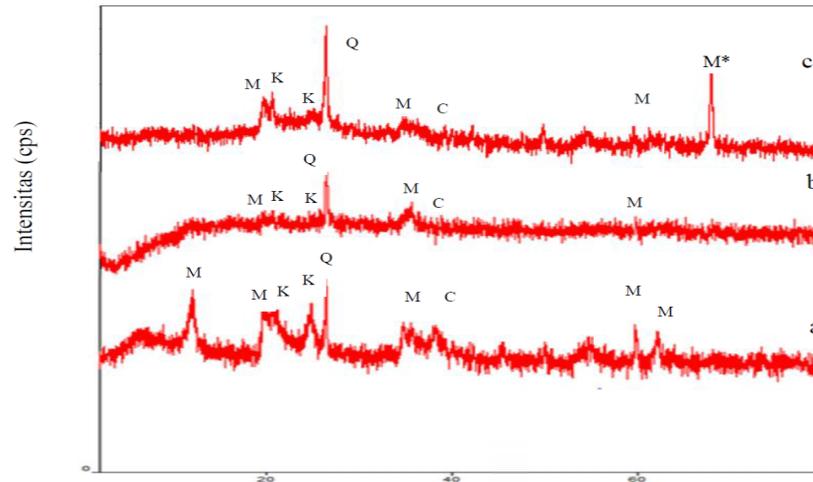
Gambar 1. Spektra infra merah sampel (a) lempung alam, (b) lempung hasil aktivasi dan (c) lempung magnetit hasil sintesis

Terjadinya pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih besar pada lempung alam yaitu $995,20\text{ cm}^{-1}$ dan $906,48\text{ cm}^{-1}$ yang bergeser menjadi $1002,91\text{ cm}^{-1}$ dan $914,19\text{ cm}^{-1}$ pada lempung hasil aktivasi mengidentifikasi terjadinya pengaturan struktur rangka lempung akibat terlepasnya molekul air karena kalsinasi dan aktivasi asam. Hal ini juga memperkuat dugaan semakin homogenya lingkungan dari mineral silika-alumina yang secara tidak langsung menunjukkan berkurangnya mineral dan senyawa pengotor yang ada karena proses kalsinasi dan aktivasi asam (Saikia *et al.*, 2003).

Terjadinya pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih kecil mengidentifikasi pengaturan struktur kerangka yang diakibatkan masuknya oksida besi ke dalam struktur rangka lempung

setelah sintesis. Pergeseran bilangan gelombang $3687,63\text{ cm}^{-1}$ bergeser menjadi $3363,61\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan penurunan intensitas vibrasi ulur Al-OH. Hal ini mengidentifikasi vibrasi Al-O dalam keadaan kurang bebas yang terjadi karena terbentuknya ikatan baru antara oksigen dengan besi yang menyebabkan kompetisi kekuatan ikatan antara Al-O-Fe di ruang antar lapis lempung (Saikia *et al.*, 2003).

Analisis terhadap data difraktogram difraksi sinar-X digunakan untuk memperkuat dugaan tentang mineralogi lempung karena mampu memberikan informasi yang lengkap mengenai komposisi mineral penyusun lempung sebelum dan sesudah perlakuan. Difraktogram sinar-X untuk sampel lempung alam, lempung hasil aktivasi, dan lempung magnetit hasil sintesis disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram XRD sampel (a) lempung alam, (b) lempung hasil aktivasi dan (c) lempung magnetit hasil sintesis (M=Montmorilonit; Q=Kuarsa; C=Cristobalit; K=Koulinit; M*=Magnetit)

Identifikasi komponen penyusun sampel dilakukan dengan membandingkan antara posisi puncak intensitas difraksi (2θ). Difraktogram sinar-X pada Gambar 2 menunjukkan lempung alam tersusun atas monmorilonit, kaolinit, cristobalit, dan kuarsa. Difraktogram sinar-X pada Gambar 2 menunjukkan perbedaan yang terjadi antara puncak-puncak lempung alam, lempung hasil aktivasi. Proses kalsinasi dan aktivasi asam berpengaruh pada struktur lempung, yang ditunjukkan dengan hilangnya puncak-puncak pada difraktogram lempung alam. Hilangnya puncak-puncak, kaolinit, dan kristobalit disebabkan proses metakaolinisasi sehingga struktur kristalnya berubah menjadi amorf. Pada difraktogram lempung hasil aktivasi masih terdapat puncak kuarsa yaitu pada $2\theta = 26,468^\circ$ meskipun bergeser dari sudut 2θ lempung alam yaitu $26,42^\circ$. Puncak kuarsa masih memiliki intensitas yang tinggi terjadi karena struktur kuarsa relatif stabil terhadap pemanasan suhu tinggi. Bai (2010) menyatakan bahwa struktur kristal kuarsa

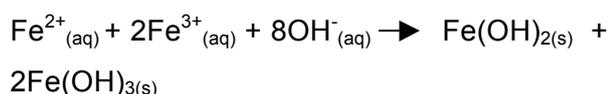
akan mengalami kerusakan apabila dikalsinasi dengan temperatur di atas 1000°C dan akan terbentuk mullite. Masih tingginya intensitas kuarsa mengindikasikan bahwa lempung alam perlu dimurnikan terlebih dahulu. Proses aktivasi asam dalam hal ini hanya berfungsi menghilangkan pengotor tetapi tidak mengurangi kuantitas kuarsa dalam lempung.

Struktur kristal dari kuarsa tetap muncul pada lempung hasil aktivasi dan lempung magnetit hasil sintesis. Hal ini terjadi karena mineral kuarsa tidak akan rusak pada pemanasan maupun karena proses kopresipitasi Fe_3O_4 dalam lempung hasil aktivasi.

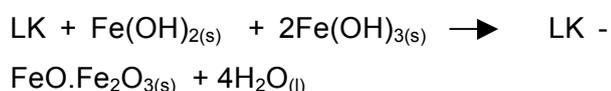
Difraktogram lempung magnetit hasil sintesis seperti terlihat pada gambar 2c menunjukkan munculnya puncak-puncak baru pada sudut 2θ yaitu pada $19,72^\circ$; $26,02^\circ$ dan $68,020^\circ$. Hal ini diperkirakan karena struktur lempung telah mengalami perubahan akibat proses dimasukkannya oksida besi ke dalam struktur antar lapis

lempung. Pola puncak baru yang muncul diduga merupakan akibat adanya oksida besi yang menempel pada permukaan lempung yang amorf menghasilkan bidang difraksi yang kemudian menghamburkan sinar datang dari sinar-X yang direkan oleh detektor (Azhara *et al.*, 2016).

Sintesis komposit lempung alam magnetit dilakukan dengan menginteraksikan secara serempak lempung alam dengan larutan yang mengandung Fe^{2+} dan Fe^{3+} pada rasio mol 1 : 2, dengan konsentrasi 0,0125 M dan 0,025 M. Rasio mol 1 : 2 merupakan stoikiometri yang dibutuhkan dalam pembentukan $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ pada ruang antar lapis lempung alam. Ion-ion ini akan mengalami proses kopresipitasi dengan penambahan basa NH_4OH yang berfungsi untuk pembentukan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Persamaan reaksi sebagai berikut (Lee *et al.*, 2004)



Selanjutnya dilakukan penyaringan endapan dan pencucian menggunakan akuades untuk menghilangkan ion-ion sisa berupa kation dan anion terlarut. Tahap berikutnya adalah pemanasan yang diperlukan dalam proses dehidrasi sehingga terbentuk $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ atau yang lebih sering disebut dengan Fe_3O_4 sebagai partikel magnetit (Lee *et al.*, 2004). Persamaan reaksi adalah sebagai berikut:



Ion-ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} yang masuk ke dalam ruang antar lapis lempung alam terjadi melalui proses pertukaran ion atau terjerap pada permukaan lempung alam yang bermuatan negatif. Menurut Notodarmojo (2005), pertukaran kation salah satunya dipengaruhi oleh muatan ion. Muatan ion yang besar cenderung menggantikan ion dengan muatan yang lebih kecil. Fe^{3+} memiliki muatan yang lebih besar jika dibandingkan dengan kation H^+ yang terdapat di ruang antar lapis lempung alam teraktivasi sehingga Fe^{3+} dapat dengan mudah menggantikan kation-kation tersebut. Demikian pula dengan ion Fe^{2+} yang dapat mengalami pertukaran ion atau menempel pada permukaan kuning yang bermuatan negatif. Fe^{2+} dan Fe^{3+} selanjutnya akan membentuk $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ketika ditambahkan larutan NH_4OH . Setelah mengalami pemanasan, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ teroksidasi menjadi magnetit (Fe_3O_4) sehingga dihasilkan lempung alam yang memiliki sifat kemagnetan.

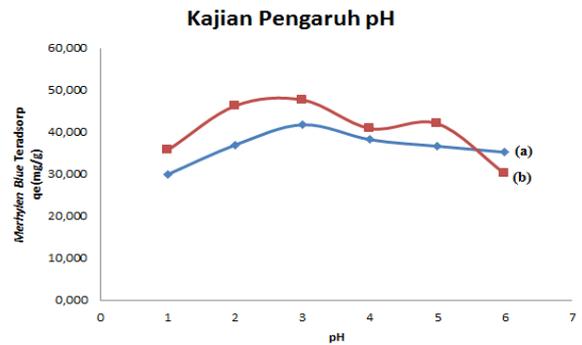
Pada tahap modifikasi lempung alam dengan magnetit akan di kajian pengaruh konsentrasi molar $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ dan pengaruh temperatur sintesis terhadap ketahanan struktur dasar lempung alam dan jenis oksida besi yang terbentuk. Cara menguji adanya magnetit di dalam lempung yaitu dengan medan magnet eksternal. Berdasarkan hasil pengamatan visual, warna padatan lempung alam magnetik yang berwarna hitam juga dapat digunakan untuk menentukan jenis oksida besi yang terbentuk. Jika terbentuk

oksida besi fasa magnetit (Fe_3O_4) maka padatan akan berwarna hitam sedangkan jika terbentuk oksida besi fasa maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) maka padatan akan berwarna coklat.

Uji adsorpsi terhadap *methylene blue* dilakukan dengan kajian pengaruh pH, kinetika adsorpsi dan kesetimbangan adsorpsi terhadap lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit. Penentuan pH optimum merupakan salah satu parameter penting dalam mengontrol proses adsorpsi. Harga pH larutan dapat mempengaruhi muatan permukaan adsorben dan spesies adsorbat. Kajian pengaruh pH pada lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit dilakukan pada beberapa variasi pH yaitu 1, 2, 3, 4, 5 dan 6. Adsorpsi dilakukan dalam 50 ml larutan *methylene blue* pada konsentrasi 50 ppm dengan 0,05 gram lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit pada waktu kontak 3 jam. Konsentrasi *methylene blue* yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

Adapun hasil kajian pengaruh pH terhadap adsorpsi *methylene blue* pada kedua jenis adsorben dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3 dapat diamati bahwa kemampuan adsorpsi dari kedua jenis adsorben menunjukkan kemiripan. Terlihat bahwa adsorpsi baik oleh lempung alam teraktivasi maupun lempung alam termodifikasi magnetit mulai terjadi secara signifikan pada pH 1-3 namun pada pH 4, 5 dan 6 justru mengalami penurunan untuk

lempung alam teraktivasi maupun untuk lempung alam termodifikasi magnetit.

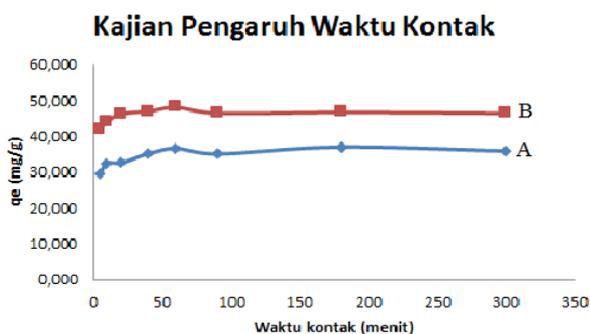


Gambar 3. Adsorpsi *methylene blue* oleh (a) lempung alam teraktivasi dan (b) lempung alam magnetit sebagai fungsi pH.

Hal ini disebabkan karena pada pH rendah ($\text{pH} < 3$), keberadaan proton dari ion H^+ akan semakin dominan yang mengakibatkan situs aktif adsorben akan terprotonasi. Hal ini menyebabkan semakin kecilnya peluang spesies *methylene blue* berinteraksi dan mengalami ikatan elektrostatis dengan situs aktif dari permukaan lempung alam. Fenomena yang sama juga ditunjukkan oleh lempung alam termodifikasi magnetit terhadap adsorpsi *methylene blue*. Sedangkan pada pH 3, yaitu pH optimum adsorpsi untuk kedua adsorben terjadi peningkatan kemampuan adsorpsi yang signifikan. Hal ini diduga terjadi karena pada pH tersebut sebagian besar *methylene blue* berada dalam keadaan kationik sehingga meningkatkan interaksi elektrostatis dengan permukaan lempung yang bermuatan negatif. Kapasitas adsorpsi yang lebih besar pada lempung alam termodifikasi magnetit diduga karena magnetit yang berada pada ruang antar lapis lempung juga memiliki peran mengadsorpsi *methylene blue*, karena

magnetit merupakan oksida besi yang memiliki titik isoelektrik yang cenderung bermuatan negatif pada $\text{pH} < 5$.

Parameter lain yang perlu dipelajari pada proses adsorpsi adalah kinetika adsorpsi. Kinetika adsorpsi lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit terhadap *methylene blue* berhubungan konstanta laju adsorpsi (k), yang memberikan gambaran mengenai seberapa cepat proses adsorpsi mencapai kesetimbangan. Kajian kinetika adsorpsi dilakukan dengan menggunakan lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit sebanyak 0,05 gram dalam 50 ml larutan *methylene blue* dengan konsentrasi 50 ppm pada $\text{pH} 3$. Variasi waktu yang digunakan adalah 5, 10, 20, 40, 60, 90, 180, 300. Hasil adsorpsi terhadap pengaruh waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik hubungan antara waktu adsorpsi dengan *methylene blue* teradsorpsi/gram (a) lempung alam teraktivasi dan (b) lempung alam termodifikasi magnetit.

Pola adsorpsi *methylene blue* untuk kedua jenis adsorben pada beberapa variasi waktu dapat diamati pada Gambar 4. Terdapat kemiripan antara pola adsorpsi

untuk kedua jenis adsorben. Terlihat bahwa adsorpsi *methylene blue* dalam jumlah yang relatif banyak terjadi pada menit-menit awal. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa waktu kesetimbangan lempung alam termodifikasi magnetit relatif lebih cepat jika dibandingkan dengan lempung alam teraktivasi. Lempung alam teraktivasi telah mencapai kesetimbangan pada waktu 60 menit sedangkan pada lempung alam termodifikasi magnetit tercapai pada waktu 60 menit. Sesuai dengan konsep, bahwa semakin lama waktu adsorpsi yang diperlukan antara adsorben dengan zat terlarut maka akan semakin banyak zat yang teradsorpsi, tetapi jumlah zat terlarut yang diadsorpsi akan mencapai nilai batas pada waktu tertentu dimana adsorben tidak mampu lagi mengadsorpsi karena terjadi kejenuhan pada permukaan adsorben tersebut. Pada saat itu lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit sudah mencapai kesetimbangan antara laju adsorpsi dengan desorpsi.

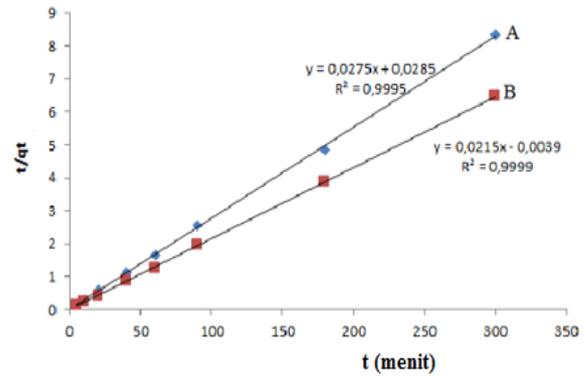
Pada waktu pengadukan 300 menit konsentrasi zat warna *methylene blue* teradsorpsi mengalami penurunan karena ikatan gugus yang terdapat dalam adsorben dengan gugus zat warna *methylene blue* makin melemah dan akhirnya lepas kembali ke dalam larutan. Sehingga hanya gugus yang berikatan kuat dengan adsorben yang masih dapat berikatan atau disebut proses desorpsi. Selain itu, dikarenakan faktor pengadukan yang berpengaruh dan faktor shaker yang terlalu cepat atau rpmnya terlalu

cepat. Dimana yang awalnya terikat, menjadi terlepas ikatannya kemudian terikat kembali lalu terlepas kembali dan tidak dapat terikat kembali karena ikatannya lemah. Ikatan lemahnya dipengaruhi oleh keberadaan *zwitter ion*. Dimana keberadaan *methylene blue* mengalami perubahan muatan. Dalam hal ini, ikatan yang terjadi bukan ikatan kimiawi yang sangat kuat tetapi hanya berdasarkan gaya elektrotatis. Maka demikian, dapat disimpulkan bahwa waktu optimum untuk lempung alam teraktivasi adalah 60 menit dan untuk lempung alam termodifikasi magnetit yaitu 60 menit.

Hasil penelitian selanjutnya diuji dengan menggunakan model kinetika adsorpsi yang didasarkan pada rumusan kinetika adsorpsi orde satu (Santoso) dan orde satu semu (Lagergen) dan orde dua semu yang dikemukakan oleh Ho dan McKay (1999). Harga konstanta laju adsorpsi orde dua semu pada Gambar 5. disajikan dalam Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Parameter kinetika orde dua semu

Material	Parameter Adsorpsi*	
	k_2 (g/mg.menit)	R^2
lempung alam teraktivasi	$11,85 \times 10^{-2}$	0,9999
lempung alam termodifikasi magnetit	$43,20 \times 10^{-3}$	0,9995



Berdasarkan harga koefisien korelasi terlihat bahwa grafik adsorpsi orde dua semu untuk kedua jenis adsorben lebih linier jika dibandingkan dengan grafik orde lainnya. Dari harga koefisien korelasi tersebut dapat disimpulkan bahwa adsorpsi *methylene blue* oleh lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit merupakan model kinetika adsorpsi orde dua semu dengan harga konstanta laju k_2 untuk lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit masing-masing sebesar $11,85 \times 10^{-2}$ g/mg.menit dan $43,1982 \times 10^{-3}$ g/mg.menit.

Model kinetika reaksi ini menunjukkan bahwa laju adsorpsi setara dengan kuadrat konsentrasi *methylene blue* divalen yang diekspresikan dengan $(q_e - q_t)^2$.

Kesetimbangan Adsorpsi

Penentuan pola adsorpsi terhadap *methylene blue* dilakukan pada variasi konsentrasi yaitu 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan 50 ppm dalam 50 ml larutan *methylene blue* dengan 0,05 lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit. Adsorpsi dilakukan pada pH 3 dan waktu kontak 60

menit untuk lempung alam teraktivasi dan 60 menit untuk lempung alam termodifikasi.

Berdasarkan data yang diperoleh grafik pola isoterm Langmuir dan Freundlich.

Tabel 2. Parameter kesetimbangan adsorpsi

Material	Parameter Adsorpsi Langmuir				Parameter Adsorpsi Feundlich		
	B (mol/g)	Km (L/mol)	E (Kj/mol)	R ²	B	n	R ²
lempung alam Teraktivasi	$1,74 \times 10^{-4}$	37991,4	26,13	0,9893	1,73	1,331	0,9927
lempung alam Termodifikasi Magnetit	$2,79 \times 10^{-4}$	95005,3 1	28,39	0,9974	3,29	1,221	0,9961

Dengan demikian dapat diasumsikan bahwa situs aktif pada permukaan adsorben bersifat homogen yang berarti bahwa satu ion *methylene blue* menempati satu situs aktif dan tidak ada adsorpsi lebih lanjut yang dapat dilakukan pada situs tersebut. Semakin tinggi koefisien korelasi untuk model Langmuir mempnaturaliksi bahwa cakupan ion *methylene blue* mungkin *monolayer*.

Uji Pemisahan Adsorben dalam Larutan *Methylene Blue*

Uji pemisahan dilakukan pada kedua jenis adsorben, yaitu pada adsorben lempung alam teraktivasi dan lempung alam termodifikasi magnetit. Setelah digunakan dalam proses adsorpsi *methylene blue* adsorben lempung alam teraktivasi dibiarkan mengendap secara alami oleh gaya gravitasi bumi. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben lempung alam termodifikasi magnetit. Hanya saja, proses pemisahan adsorben ini dibantu dengan medan magnet eksternal. Berdasarkan uji pemisahan yang dilakukan, diperoleh bahwa setelah 2 menit, lempung alam termodifikasi magnetit telah terpisah dari dalam larutan *methylene blue*.

Hal yang berbeda justru ditunjukkan oleh lempung alam teraktivasi yang masih terdispersi didalam larutan dan baru terpisah setelah waktu 38 menit. Hal tersebut menunjukkan bahwa lempung alam termodifikasi magnetit menerima respon terhadap medan magnet eksternal sehingga dapat terpisah dengan mudah dan cepat dari larutan. Selain itu, partikel magnetit memiliki ukuran yang lebih kecil sehingga memiliki respon magnetik yang lebih tinggi.

KESIMPULAN

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa magnetit dapat dikompositkan pada permukaan lempung hasil aktivasi. Uji adsorpsi lempung teraktivasi dan lempung alam magnetit terhadap zat warna *methylene blue* mencapai kondisi optimum pada pH 3. Kajian kinetika adsorpsi dan kesetimbangan adsorpsi menunjukkan bahwa adsorpsi *methylene blue* oleh lempung alam teraktivasi dan lempung alam magnetit mengikuti orde dua semu dengan isoterm adsorpsi Langmuir. Sintesis lempung alam magnetit mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi dan

mempercepat proses pemisahan adsorben dari larutan menggunakan medan magnet external.

DAFTAR PUSTAKA

- Agnestisia, R., Suyanta, & Narsito. 2016. *Bentonit Termodifikasi Magnetit dan Aplikasinya sebagai Adsorben Hg(II)*. *Indo. J. Chem.* **10**(1): 8-25.
- Amarullah, D., Margani, Saksono, Priatna, Priono & Sudiro. 2002. *Inventarisasi dan Evaluasi Endapan Batubara Kabupaten Barito Selatan Dan Barito Utara Provinsi Kalimantan Tengah*. Kolokium Direktorat Inventarisasi Sumber Daya Mineral. (DIM) TA.
- Azhara, S. U., Setianto, & D. Hidayat. 2016. Simulasi XRD Zinc Oxide Terdoping Menggunakan Metode Laue. *Jurnal Material dan Energi.* **6**(2): 7–13.
- Bai, J. 2010. Fabrication and Properties of Porous Mullite Ceramic from Calcines Carbonaceous Kaolin and α -Al₂O₃. *J. Ceramic Inter.* **36**: 673-678.
- Eren, E., B. Afsin, & Y. Onal. 2009. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *J. Hazard Mat.* **161**: 677-685.
- Koyuncu, H. 2007. Adsorption Kinetics of 3-Hydroxybenzaldehyde on Native and Activated Bentonite. *App. Clay. Sci.* **38**: 279–287.
- Lagergren, S. 1989. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar.* **24**: 1-39.
- Lee, S.J., J.R. Jeoung, S.C. Shin, J.C. Kim, & J.D. Kim. 2004. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Maghemite Nanoparticles prepared by Coprecipitation Technique. *Magnetism, Magnetic Mater.* **282**: 147-150.
- Notodarmojo, S., 2005, *Pencemaran Tanah dan Air Tanah*. ITB press. Bandung
- McKay, G. & Y.S. Ho. 1999. *Process Biochem.* **34**(5): 451-465.
- Oliveira, L.C.A., R.V.R.A. Rios, J.D. Fabris, K. Sapag, V.K. Garg, & R.M. Lago, 2003, Clay – iron Oxide Magnetic Composites for The Adsorption of Contaminants In Water. *Appl. Clay Sci.* **22**: 169-177.
- Ortega, E., Ramos, & Flores-Cano. 2013. Binary Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution Onto Natural Clays. *J. Chem. Enginee.* **225**: 535–546.
- Peng, L., P. Qin, M. Lei, Q. Zeng, H. Song, J. Yang, J. Sahao, B. Liao, & J. Gu. 2012. Modifying Fe₃O₄ Nanoparticles With Humic Acid for Removal of Rhodamine B in Water. *J. Hazard. Mater.* **209-210**: 193-198.
- Purwamargapratala, Y., S. Yusuf, & Ridwan. 2013. *Degradasi Metilen Biru dengan Komposit TiO₂SiO₂Fe₃O₄*. Seminar Nasional IX SDM Teknologi Nuklir Yogyakarta. Yogyakarta
- Saikia, N.J., D.J. Bharali, P. Sengupta, D. Bordoloi, R.L. Goswamee, P.C. Saikia, & P.C. Borthakur. 2003. Characterization, Beneficiation and utilization of a Kaolinit Clay from Assam, India. *App. clay Sci.* **24**: 93-103.