



Chemical Activation of Bentonite Clay and Its Adsorption Properties of Methylene Blue

Susilawati & Nurul Alam Naqiatuddin

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala
Darussalam 23111, Banda Aceh, Email: susilawatiaceh@yahoo.com

Abstract. Study on adsorbent properties of bentonite such as optimum activation condition, concentration concentration effect of sulphuric acid, activation temperature and activation time on decolorization of methylene blue have been investigated in this paper. The study was started by activation of bentonite with sulfuric acid. The data was analysis by statistical method via Least Significant Difference (LSD) test. The optimum condition of adsorption showed that the concentration of activating agent (sulphuric acid) was 20%, activation temperature at 110 °C and activation time was 30 minutes. At this optimum condition, methylene blue was absorbed by bentonite with 93.30% yield.

Keywords: Bentonite, Methylene Blue, Activation, Decolorization, Adsorption

Pendahuluan

Lempung bentonit merupakan suatu mineral komoditi yang dapat memberikan keuntungan yang banyak, baik bagi pengusaha maupun bagi Negara dalam menambah devisanya. Potensi endapannya cukup banyak tersebar di beberapa daerah di Indonesia, dan umumnya terdapat dalam bentuk Ca-bentonit. Di daerah Aceh, lempung jenis Ca-bentonit ini terdapat dalam jumlah yang sangat besar. Salah satu lokasi yang telah diselidiki oleh personil Kantor Wilayah Departemen Pertambangan dan Energi Banda Aceh yaitu di Daerah Kuala Dewa Kabupaten Aceh Utara [1].

Lempung bentonit dapat dijadikan sebagai adsorben [2]. Penggunaan lempung bentonit sebagai adsorben karena mempunyai beberapa keunggulan yaitu mempunyai struktur berlapis, kemampuan mengembang (*swelling*) dan memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan [3,4]. Struktur bentonit terdiri atas tiga lapisan yang tersusun dari dua lapisan silika tetrahedral dan satu lapisan oktahedral berpusat Al. Diantara lapisan oktahedral dan tetrahedral terdapat kation monovalent dan bivalent, seperti K^+ , Na^+ , Ca^{2+} dan Mg^{2+} [5,6].

Meskipun lempung bentonit sangat berguna untuk adsorpsi, namun kemampuan adsorpsinya terbatas [3,7]. Kelemahan tersebut dapat diatasi melalui

proses aktivasi menggunakan asam. Aktivasi lempung bentonit menggunakan asam menghasilkan situs aktif dan keasaman permukaan lebih besar dibandingkan sebelum aktivasi [3, 8]. sehingga dihasilkan lempung dengan kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi [3, 9].

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi dewasa ini, di samping memberikan dampak positif juga memberikan dampak negatif bagi lingkungan seperti masalah limbah cair industri. Salah satu penghasil limbah cair adalah industri tekstil, terutama dalam proses pewarnaan [10]. Biru metilena adalah salah satu zat warna kationik yang banyak terdapat dalam limbah cair industri tekstil. Zat warna ini merupakan zat warna dasar yang digunakan dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, kain katun dan wol [11,12].

Penggunaan biru metilena dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi kulit bila tersentuh kulit, iritasi saluran pernafasan jika tertelan dan menimbulkan sianosis jika terhirup, selain itu zat warna tekstil bersifat toksik dan *non-biodegradable* [13,14]. Bila pembuangan

limbahnya tidak ditangani secara khusus maka dapat mencemari lingkungan.

Proses penghilangan zat warna dalam limbah cair telah diteliti oleh beberapa peneliti melalui reaksi oksidasi, reaksi anaerob, reaksi fotokatalisis, metode koagulasi, penukar ion, dan ozonasi, akan tetapi metode tersebut membutuhkan biaya yang relatif tinggi [15,16]. Adsorpsi merupakan metode yang sangat efektif dalam pengolahan limbah cair [17], terutama untuk menghilangkan zat warna, karena metode ini relatif sederhana dan mudah dilakukan.

Beberapa peneliti menggunakan karbon aktif untuk mengadsorpsi zat warna dalam limbah tekstil tetapi harganya relatif mahal dan sulit diregenerasi [11,18], sehingga penelitian ini menggunakan Lempung bentonit aktif sebagai adsorben karena di samping mempunyai struktur berlapis dengan kemampuan mengembang [3], juga ketersediaannya melimpah, harganya murah dan dapat diregenerasi [19].

Aktivasi lempung bentonit menggunakan asam sulfat karena asam sulfat memiliki bilangan ekuivalen H^+ lebih tinggi dibanding asam klorida atau asam nitrat [3]. Berdasarkan hal di atas maka pada penelitian ini dipelajari kemampuan daya serap lempung bentonit yang telah diaktifkan terhadap dekolonisasi zat warna biru metilena.

Metodologi

Bahan dan Alat. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Akuades, H_2SO_4 , biru metilena ($C_{16}H_{18}N_3Cl \cdot 3H_2O$ C.I 52015) dan lempung jenis ca-bentonit. Alat yang digunakan yaitu kertas saring, labu ukur, buret digital, *magnetic stirrer*, cawan petri, corong burner, erlemeyer, condensor, oven, penyaring vakum, pH-meter, termokopel, timbangan analitik, waterbath, dan spektrofotometer. Bentonit yang telah aktif dicuci dengan akuades panas sampai keasamannya menjadi netral lalu disaring. Residu pada kertas saring dimasukkan ke dalam cawan petri dan dikeringkan dalam oven pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1-2 jam.

Tahap Analisis. Sebanyak 100 mL larutan biru metilena dengan konsentrasi 1000 ppm dimasukkan

ke dalam erlemeyer dan ditambahkan 2 g bentonit aktif, lalu diaduk selama 30 menit. Kemudian disaring dan filtratnya diuji dengan spektrofotometer pada panjang gelombang maksimum. Prosedur di atas diulangi hingga tiga kali (triplo) untuk masing-masing variabel.

Analisis Data. Data dianalisis secara statistik dengan menggunakan sidik ragam. Untuk membedakan pengaruh dari masing-masing perlakuan digunakan uji beda nyata terkecil (BNT).

Pengaktifan Bentonit. Lempung bentonit yang berasal dari Kuala Dewa Kabupaten Aceh Utara dicuci dengan air untuk menghilangkan tanah dan kotoran, kemudian dikeringkan dan digiling sampai ukuran 80-100 mesh ASTM. Selanjutnya dalam tempat terpisah masing-masing sebanyak 12,5 g bentonit dimasukkan ke dalam erlemeyer dan diaktifkan dengan penambahan H_2SO_4 pada konsentrasi 5, 20, dan 35 %. Temperatur pengaktifan adalah 60, 85, dan $110\text{ }^\circ\text{C}$, sedangkan waktu pengaktifan adalah 10, 30, dan 50 menit.

Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan hasil pengukuran panjang gelombang larutan biru metilena memberikan nilai absorbansi maksimum 0,1308 pada panjang gelombang 662 nm. Nilai ini tidak jauh beda dengan literatur yaitu 664 nm. Oleh karena itu analisis dilakukan pada panjang gelombang 662 nm.

Hasil analisis dekolonisasi larutan biru metilena akibat kombinasi perlakuan konsentrasi H_2SO_4 , temperatur pengaktifan, dan waktu pengaktifan dapat dilihat dalam Tabel 1. Sedangkan hasil analisis sidik ragam dekolonisasi larutan biru metilena dilihat pada Tabel 2, yang menunjukkan bahwa akibat kombinasi perlakuan konsentrasi H_2SO_4 , temperatur pengaktifan dan waktu pengaktifan berpengaruh sangat nyata ($P < 0,01$) terhadap dekolonisasi larutan biru metilena. Untuk melihat pengaruh utama dari ketiga kombinasi tersebut, maka dilakukan uji BNT. Data hasil uji BNT dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 1. Rerata Analisa dari Persentase Dekolorisasi Larutan Biru Metilena Akibat Kombinasi Perlakuan Konsentrasi H₂SO₄, Temperatur Pengaktifan, dan Waktu Pengaktifan

[H ₂ SO ₄] (%)	Temperatur Pengaktifan (°C)								
	60			85			110		
	Waktu Pengaktifan (menit)			Waktu Pengaktifan (menit)			Waktu Pengaktifan (menit)		
	10	30	50	10	30	50	10	30	50
5	84,10	84,35	85,46	85,59	86,05	87,00	88,50	90,15	90,32
	84,15	84,30	85,40	85,55	86,00	87,00	88,48	90,15	90,35
	84,13	84,35	85,45	85,60	86,07	87,05	88,47	90,13	90,35
Rata-rata	84,13	84,33	84,44	85,58	86,04	87,02	88,48	90,14	90,34
20	91,15	91,30	91,40	92,14	92,30	92,45	92,87	93,28	93,15
	91,15	91,25	91,47	92,15	92,25	92,47	92,80	93,30	93,20
	91,10	91,27	91,43	92,10	92,30	92,45	93,00	93,32	93,25
Rata-rata	91,13	91,27	91,43	92,13	92,28	92,46	92,89	93,30	93,20
35	92,35	92,30	92,35	91,90	91,65	91,25	91,00	90,75	90,40
	92,45	92,27	92,14	91,85	91,62	91,15	90,75	90,70	90,45
	92,40	92,25	92,10	91,80	91,65	91,20	90,95	90,72	90,42
Rata-rata	92,40	92,27	92,20	91,85	91,64	91,20	90,90	90,72	90,42

Tabel 2. Analysis of Variance for Decolorisasi -Type III Sums of Squares

Source of Variation	Sum of Squares	d.f	Means Squares	Ratio	Sig Level
MAIN EFFECT					
Konsentrasi	0.0481915	2	0.02409575	74608.464	0.0000
Temperatur	0.0048009	2	0.00240045	7432.574	0.0000
Wwaktu	0.0001722	2	0.00008610	226.532	0.0000
INTERACTIONS					
AB	0.0111124	4	0.00277810	8601.896	0.0000
AC	0.0006029	4	0.00015073	466.690	0.0000
BC	0.0001034	4	0.00002585	80.039	0.0000
ABC	0.0002158	8	0.00002698	83.520	0.0000
RESIDUAL	0.00001744	54	0.00000022963		
TOTAL (CORRECTED)	0.0652165	80			

Tabel 3. Hasil Uji BNT dari Kombinasi Perlakuan Konsentrasi H₂SO₄ (A), Temperatur Pengaktifan (B), dan Waktu Pengaktifan (C) terhadap Persentase Dekolorisasi Larutan Biru Metilena.

[H ₂ SO ₄ ((%))	Temperatur Pengaktifan (°C)								
	B ₁			B ₂			B ₃		
	Waktu Pengaktifan (menit)			Waktu Pengaktifan (menit)			Waktu Pengaktifan (menit)		
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
A ₁	84,13 ^a	84,33 ^b	84,4 4 ^c	85,58 ^d	86,04 ^e	87,02 ^f	88,48 ^g	90,14 ^h	90,34 ⁱ
A ₂	91,13 ^m	91,27 ^o	91,4 3 ^p	92,13 ^s	92,28 ^u	92,46 ^w	92,89 ^x	93,30 ^z	93,20 ^y
A ₃	92,40 ^v	92,27 ^u	92,2 0 ^t	91,85 ^f	91,64 ^q	91,20 ⁿ	90,90 ^l	90,72 ^k	90,42 ^j

Berdasarkan tabel tersebut di atas dapat dilihat bahwa, pada konsentrasi H₂SO₄ 5% dan 20% semakin tinggi temperatur dan semakin lama waktu pengaktifan, maka persen dekolourisasi larutan biru metilena yang dihasilkan semakin besar, tetapi pada konsentrasi 35% terjadi penurunan. Hal ini disebabkan oleh: kualitas atau luas permukaan dari bentonit yang dihasilkan pada proses pengaktifan berbeda-beda. Persen dekolourisasi maksimum diperoleh pada kombinasi perlakuan konsentrasi H₂SO₄ 20%, temperatur pengaktifan 110 °C, dan waktu pengaktifan 30 menit yaitu 93,30 %. Nilai ini berbeda sangat nyata dengan dekolourisasi larutan biru metilena pada kombinasi perlakuan yang lain. Hal ini disebabkan oleh: persen dekolourisasi larutan biru metilena tergantung pada luas permukaan dari bentonit. Luas permukaan dari bentonit ini dipengaruhi oleh konsentrasi H₂SO₄, temperatur pengaktifan, dan lamanya waktu pengaktifan.

Penambahan H₂SO₄ sebagai pengaktif karena asam ini mudah terionisasi dan sangat reaktif terhadap ion-ion yang terdapat pada bentonit. Penambahan H₂SO₄ ini menyebabkan terjadinya pergantian ion-ion K⁺, Na⁺ dan Ca⁺⁺ dengan ion H⁺. Pergantian ini mengakibatkan terjadinya pelepasan ion Al, Mg, Fe dan pengotor-pengotor lainnya dari kisi-kisi struktur kristal bentonit. Hal ini membuat bentonit menjadi lebih *porous*, lebih aktif dan luas permukaannya menjadi lebih besar serta sifat penyerapannya semakin bertambah besar.

Semakin luas permukaan bentonit maka semakin banyak zat warna biru metilena yang teradsorpsi. Persen dekolourisasi maksimum kemungkinan disebabkan oleh luas permukaan dari bentonit telah mencapai kondisi maksimum sehingga penyerapan yang terjadi juga maksimum. Menurut Harjanto

[19], semakin luas permukaan bentonit maka semakin banyak zat-zat kimia yang dapat terbawa (melekat) atau semakin sempurna pori-pori yang terisi, bentonit yang telah diaktifkan mempunyai luas permukaan 100-200 m²/gatau kira-kira dua kali lebih luas dari bentonit alam. Harga ini akan meningkat bila konsentrasi asam yang dipergunakan dalam pengaktifan tersebut makin tinggi. Tetapi pada konsentrasi dan suhu pengaktifan tertentu akan terjadi penurunan kembali.

Di samping itu bentonit yang diaktifkan dengan menggunakan asam sulfat luas permukaannya akan menurun bila konsentrasi asam telah mencapai 25%-35% [20]. Jika konsentrasi terlalu besar akan menyebabkan rusaknya struktur bentonit sedangkan bila konsentrasi terlalu rendah menyebabkan tidak sempurnanya pembentukan situs aktif.

Persen dekolourisasi juga dipengaruhi oleh temperatur dan lamanya waktu pengaktifan. Bila temperatur pengaktifan terlalu rendah akan menurunkan kualitas daripada bentonit karena pembentukan situs aktifnya belum sempurna dan mengakibatkan menurunnya persen dekolourisasi dari larutan biru metilena. Demikian pula bila waktu pengaktifan terlalu lama, maka kualitas dari pada bentonit akan menurun, kemungkinan disebabkan oleh rusaknya struktur bentonit.

Kesimpulan

Kombinasi perlakuan konsentrasi asam sulfat, temperatur pengaktifan, dan waktu pengaktifan bentonit menunjukkan pengaruh sangat nyata ($P < 0,01$) terhadap persentase dekolourisasi larutan biru metilena. Persentase dekolourisasi larutan biru

metilena pada kondisi optimum pengaktifan bentonit 93,30%. Hal ini diperoleh dari hasil uji beda nyata terkecil pada konsentrasi asam sulfat 20% dengan temperatur pengaktifan 110⁰ C, dan waktu pengaktifan 30 menit.

Daftar Pustaka

1. S. Jarot, Penyebaran Endapan Lempung di Provinsi Daerah Istimewa Aceh, Kantor Wilayah Departemen Pertambangan dan Energi, Banda Aceh, 1986.
2. Laila Al-Khatib, 2Feras Fraige, 1Mohammad Al-Hwaiti and 1Omar Al-Khashman Adsorption from Aqueous solution onto Natural and Acid Activated Bentonite, American Journal of Environmental Science, 8 (5), 510-522, (2012).
3. P.Suarya, Adsorpsi Pengotor minyak Daun Cengkeh Oleh Lempung Teraktivasi Asam, Jurnal Kimia, Vol 4, No.1, hal 19-24,(2003)
4. K.Katti, and D. Katti, Effect of Clay-Water Interactions on Swelling in Montmorillonite Clay, Department of Civil Engineering and Construction North Dakota State University, Fargo 2001.
5. Ren Jian-min, Wu Si-wei, Jin Wei, Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from Aqueous Solutions, World Academy of Science, Engineering and Technology Vol:4 -05-23, (2010).
6. R.E. Grim, Clay Mineralogy-Second Edition. Mc.Graw-Hill Book Company, New York, 1968
7. P.Cool, and E.F. Vansant, Pillared Clays : Preparation, Characterization and Application, Molecular Sieves, Springer. 1988.
8. P. Komadel, Chemically Modified Smectites, Slovak Academy of Sciences, Slovakia, Clay Mineral, 38,2003, 127-138.
9. P. Kumar. And R.V Jasra, Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34,1440 – 1448.
10. V.K. Gupta. and Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. J. Environ. Manage., 90: 2313-2342. PMID: 19264388, (2009).
11. F.S. Hashem, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite. Hydrol Current Res 3:143, (2012).
12. J.Yang, K.Qiu, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. Chem Eng J.;165(1):209–17. (2010).
13. F.S. Hachem, Removal of Methylene Blue Magnetite Covered Bentonite Nano-composite Eur. Chem. Bull, 2(8),524-529, (2013).
14. A. Srinivasan and T. Viraraghavan, Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. J. Environ. Manage., 91: 1915-1929, PMID: 20627542, (2010).
15. MH. Erampoush, GR.Moussavi, MT. Ghaneian, S. Rahimi, M. Ahmadian, Removal of Methylene Blue from Textile Simulated Sample Using Tubular Reaktor and TiO₂/UV-C Photocatalytic Process, Iran Journal of Environ Health Sci. & Eng, 8: 35-40, (2011).
16. ZY. Yao, LH. Wang, .H. Qi, Biosorption of Methylene Blue onto tartaric Acid Modified Wheat Bran from Aqueous Solution, Iranian Journal of Health Sci & Eng., 9. 16,(2012).
17. S. Hashemian Modified Sawdust for removal of methyl violet (basic dye) from aqueous solutions. Asian J Chem 21: 3622-3630.(2009).
18. R. McCabe, *Clay Chemistry*, Edisi Kedua, John Wiley & Sons, Inc., Oxford, 1996.
19. S. Harjanto, Lempung, Ziolit, Dolomit dan Magnesit, Direktorat Sumber Daya Mineral, Jakarta, 1987.
20. A. Riyanto, Bahan Galian Industri Bentonit, Direktorat Jenderal Pertambangan Umum, Pusat Penelitian dan Pengembangan Mineral, Bandung, 1994.