

STUDI ADSORPSI-DESORPSI ANION FOSFAT PADA BENTONIT TERMODIFIKASI CTAB
*Adsorption-Desorption Studies of Phosphate on CTAB Modified Bentonite*Syarifah Rabiatul Adawiah^{1*}, Sutarno², Suyanta²¹Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, Alauddin State Islamic University of Makassar,
Kampus 2 Jl. H. M. Yasin Limpo No.36 Samata, Kab. Gowa, Sulawesi Selatan²Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
Gadjah Mada University, Bulaksumur Yogyakarta 55281*Corresponding Author: ivhe07@gmail.com

Received: 2020-8-1

Received in revised: 2020-8-5

Accepted: 2020-9-28

Available online: 2020-9-30

Abstract

Adsorption-desorption studies of phosphate on CTAB modified bentonite have been investigated. The results were characterized by FT-IR spectrometer to determine the functional groups in bentonite and X-ray diffractometer to determine the type of minerals in the bentonite. Adsorption was conducted by shaking 10 mg adsorbent in 5 mL adsorbate solution at optimum condition of pH, contact time and concentration. Furthermore, desorption studies was conducted on 5 mL medium of both water and citric acid 0.33 M and using 6.5 mg of adsorbent which has adsorbed phosphate. The results showed that the bentonite has been successfully modified with CTAB. The adsorption capacity of phosphate is 0.028 mmol g⁻¹. Desorption studies showed that the solubility percentage of phosphate anion in citric acid was 0.33 M (73.33%) greater than in water (57.81%) which is a requirement for the use of slow release fertilizers (SRF).

Keywords: CTA-bentonite, adsorption, desorption, phosphate, SRF.

Abstrak (Indonesian)

Telah dilakukan studi adsorpsi-desorpsi anion fosfat pada bentonit termodifikasi CTAB. Hasil modifikasi dikarakterisasi dengan menggunakan spektrometer FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi dalam bentonit dan difraktometer sinar-X untuk mengetahui jenis mineral yang terkandung dalam bentonit. Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan adsorben sebanyak 10 mg digojog dalam 5 mL larutan adsorbat pada kondisi pH, waktu dan konsentrasi optimum. Selanjutnya, studi desorpsi dilakukan pada medium air dan asam sitrat 0,33 M sebanyak 5 mL dengan menggunakan 6,5 mg adsorben yang telah mengadsorp anion fosfat. Hasil karakterisasi menunjukkan sampel bentonit telah berhasil termodifikasi dengan asam dan CTAB. Studi adsorpsi menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi fosfat adalah 0,028 mmol g⁻¹. Studi desorpsi menunjukkan bahwa Persentase kelarutan anion fosfat dalam asam sitrat 0,33 M (73,33%) lebih besar dibanding dalam air (57,81%) yang merupakan syarat untuk penggunaan pupuk lepas lambat.

Kata Kunci: CTA-Bentonit, adsorpsi, desorpsi, fosfat, SRF.

PENDAHULUAN

Air merupakan bahan yang vital bagi makhluk hidup, karena itu kebersihan air dari berbagai polutan sangatlah penting. Namun, pada kenyataannya pencemaran air merupakan salah satu masalah utama dengan berbagai dampak pada kehidupan di dunia. Hal ini terutama disebabkan oleh pencemaran industri dan aktivitas antropogenik (Khatri dkk., 2016).

Air yang kaya nutrisi atau yang mengandung konsentrasi biogenik yang tinggi menyebabkan terjadinya eutrofikasi. Unsur utama dalam masalah eutrofikasi adalah fosfor yang berlebihan, namun dilain pihak, fosfor adalah makronutrien yang sangat penting untuk pertumbuhan organisme di sebagian besar ekosistem. Selama beberapa tahun terakhir, eutrofikasi menjadi ancaman serius karena memicu pertumbuhan pesat alga dan *cyanobacteriae* sehingga

menurunkan kualitas air (Lu dan Liu, 2010; Yoon dkk., 2014; Axinte dkk., 2015; Indarto dkk., 2019). Hal ini mengakibatkan keanekaragaman hayati yang terbatas, kurangnya oksigen terlarut, populasi ikan yang berkurang dan mempersulit proses pemurnian air (Ruzhitskaya dan Gogina, 2017; Awual, 2019). Oleh karena itu, sangat penting dilakukan penghilangan fosfat dari limbah cair sebelum dibuang ke danau dan sungai demi keberlangsungan kehidupan seluruh ekosistem (Radheshyam dkk., 2016; Tian dkk., 2018).

Saluran air limbah industri dan perumahan adalah sumber utama yang mencemari waduk yang mengandung fosfor, yang berasal sekitar 30-50% dari kotoran manusia dan sekitar 50-70% dari penggunaan deterjen (Ruzhitskaya dan Gogina, 2017). Selain itu, Industri pupuk juga menghasilkan sejumlah besar limbah fluorida dan fosfat (Dolar dkk., 2011). Permasalahannya adalah tidak semua fasilitas penjernihan air domestik dan industri memiliki kemampuan mengatasi pencemaran fosfat dengan tuntas, sehingga perlu memikirkan cara lain untuk menghilangkan komponen biogenik dari air limbah industri dan perumahan (Ruzhitskaya dan Gogina, 2017).

Berbagai metode penghilangan fosfat telah dilakukan, diantaranya adalah presipitasi kimia dengan garam kalsium, aluminium dan besi yang dianggap metode yang paling efektif dan terkini. Namun, terkendala pada pengelolaan dengan biaya yang tinggi serta produk imobilisasi berupa lumpur fosfat dengan kandungan fosfor yang relatif tinggi. Hal ini akan menimbulkan masalah baru karena penanganannya jauh lebih rumit, sehingga metode ini tidak dikembangkan secara luas (Radheshyam dkk., 2016; Karageorgiou dkk., 2007). Selain itu, metode biologis dan presipitasi kimia umumnya tidak cocok untuk penghilangan fosfat dengan konsentrasi rendah, sedangkan reverse osmosis prosesnya membutuhkan biaya yang mahal (Pawar dkk., 2016; Lu dkk., 2013). Oleh karena itu, perlu dikembangkan metode yang efektif untuk menghilangkan fosfat yang berlebihan dari air limbah, terutama pada konsentrasi rendah dengan biaya terjangkau.

Adsorpsi adalah metode yang banyak digunakan untuk menghilangkan kontaminan. Untuk keperluan industri, adsorben harus memenuhi syarat seperti efisien, ekonomis, tidak berbahaya, dan mudah dimodifikasi (Maa dkk., 2012; Gok dkk., 2010; Nurhadini dkk. 2017; Laura dkk., 2019; Rahayu dkk., 2020). Adsorpsi adalah salah satu metode yang menarik perhatian untuk penghilangan fosfat pada air karena dianggap metode yang sederhana, lebih ekonomis, pengelolaannya mudah, paling efektif

karena selektivitasnya yang tinggi bahkan pada konsentrasi fosfor yang relatif rendah serta sederhana (Loganathan dkk., 2014; Tang dkk., 2012; Xie dkk., 2014). Selain itu, fosfor yang teradsorpsi dapat diperoleh kembali atau dengan kata lain terdesorpsi jika jumlah fosfor yang teradsorpsi tinggi dan dilakukan metode desorpsi yang sesuai (Xie dkk., 2014).

Karbon aktif merupakan salah satu adsorben yang efisien, namun memiliki keterbatasan kapasitas adsorpsi terhadap beberapa polutan, biaya pengelolaan yang tinggi dan proses regenerasinya pun sulit (Maa dkk., 2012; Nguyen dkk., 2014 ; Gok, 2010). Lempung memenuhi semua syarat sebagai adsorben yang baik untuk diaplikasikan pada industri. Oleh karena itu, lempung dapat dijadikan salah satu alternatif adsorben pengganti untuk karbon aktif karena memiliki luas permukaan yang besar, kapasitas tukar kation yang tinggi, stabilitas kimia dan mekanis yang baik, tidak beracun, struktur berlapis, serta murah karena kelimpahannya (Sen dan Gomez, 2011; Ma dkk., 2012; Toor dkk., 2015; Zhang dkk., 2019).

Pada beberapa tahun terakhir, mineral alam sebagai adsorben untuk penanganan air limbah menempati posisi yang tak tergantikan. Diantara mineral lempung yang ada, bentonit mendapat perhatian lebih besar sebagai adsorben karena kapasitas adsorpsinya yang tinggi dan lebih murah (Zhang dkk., 2019). Bentonit adalah salah satu mineral lempung yang kandungan utamanya montmorilonit (Huang dkk., 2017). Montmorilonit adalah mineral yang paling sering digunakan sebagai adsorben yang merupakan lempung dengan kisi kristal 2:1 yang terdiri dari dua lembar lapisan silika tetrahedral mengapit satu lembar alumina oktahedral dengan rumus umum $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Lembaran-lembaran yang bersambung antara satu lapisan dengan lapisan lain yang berikatan secara lemah memungkinkan terjadinya interkalasi air dan molekul pada lapisan interlayer, sehingga bisa menyebabkan terjadinya *swelling* atau mengembang (Park dkk., 2011). Struktur lamelar dari sel kristal montmorillonit mengandung beberapa kation, seperti Cu^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , dan lain-lain, namun sangat tidak stabil sehingga lebih mudah terjadi pertukaran kation. Oleh karena itu, bentonit memiliki kinerja yang baik dalam menyerap kontaminan kationik melalui pertukaran kation (Huang, 2017). Modifikasi permukaan mineral lempung oleh kation organik atau surfaktan menyebabkan peningkatan kapasitas adsorpsi (Gok dkk., 2010; Anirudhan, 2015).

Modifikasi bentonit alam biasanya dilakukan dengan pencucian asam ataupun interkalasi dengan surfaktan kationik seperti CTAB (*cetyltrimethyl ammonium bromide*) atau HDTMA (*Hexadecyltrimethyl ammonium bromide*), sebagai upaya untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Aktivasi dengan asam memberikan dua efek, pertama adalah menghilangkan kation-kation yang dapat dipertukarkan seperti Na^+ dan Ca^{2+} dengan proton yang berasal dari asam pengaktivasi. Aktivasi dengan asam sulfat atau asam klorida menghilangkan kation kalsium dari permukaan dan tepi lapisan, sehingga meningkatkan muatan negatif secara keseluruhan. Kedua adalah penghilangan kation-kation seperti Al^{3+} (dealuminasi), Mg^{2+} dan Fe^{2+} yang berada pada lapisan tetrahedral dan oktahedral, namun gugus SiO_4 pada lembaran tetrahedral tetap dipertahankan (Stuedel dkk., 2009; Komadel, 2016). Aktivasi dengan asam meningkatkan luas permukaan, porositas, dan jumlah situs asam (Wang dkk., 2013; Stojiljković dkk., 2015). Pemilihan asam sulfat sebagai asam pengaktif disebabkan asam sulfat merupakan asam mineral dengan jumlah ekuivalen asam (H^+) lebih banyak dari asam mineral lain yang umum digunakan seperti asam nitrat dan asam klorida, sehingga lebih efektif untuk mengaktivasi permukaan bentonit (Suarya, 2012). Bentonit yang diaktivasi H_2SO_4 dapat menyebabkan luas permukaannya semakin besar dikarenakan pengotor dalam bentonit yang menyebabkan pori-pori bentonit tertutup berkurang, sehingga lebih terbuka dan ruang kosong dalam bentonit menjadi lebih besar (Sari dan Koestiari, 2015). Selain itu harga asam sulfat lebih murah dibanding dengan asam klorida serta sifat asamnya tidak sekeras asam klorida (Komadel, 2016). Modifikasi bentonit oleh kation organik (seperti surfaktan kationik, kuaterner surfaktan amonium) akan mengubah sifat permukaan dari hidrofilik menjadi hidrofobik (Guo dkk., 2012). Beberapa studi tentang modifikasi bentonit dengan surfaktan menunjukkan kapasitas adsorpsi meningkat terhadap senyawa anionik (Utami 2014; Hidayati, 2011). Struktur tiga dimensi dari bentonit mendukung dilakukannya interkalasi surfaktan kationik pada permukaan luarnya sehingga akan ada bagian bentonit yang menangkap kation dan anion serta molekul netral pada bagian inti hidrofobiknya yang menjadikan bentonit mampu digunakan sebagai adsorben multifungsi (Alkaram dkk., 2009). Namun, dalam penelitian ini fokus pada adsorbat berupa anion, yaitu fosfat.

Pertumbuhan dan kualitas tanaman terutama bergantung pada jumlah pupuk dan sumber air (Qin

dkk., 2012). Pupuk adalah komponen utama dalam perencanaan panen yang maksimal dan dianggap sebagai persyaratan untuk industri pertanian (Karunarathna dkk., 2019). Pupuk berperan penting dalam peningkatan produksi tanaman dunia setiap tahun. Salah satu masalah lingkungan yang menjadi perhatian secara global adalah penggunaan pupuk konvensional yang tidak efisien. Hal ini menyebabkan kurangnya asupan nutrisi bagi tanaman berupa unsur hara yang dapat berakibat terhadap kualitas panen dan timbulnya kekhawatiran akan terjadinya pencemaran lingkungan dengan pemakaian pupuk secara berlebihan. Pupuk lepas lambat adalah solusi efisiensi pupuk (Wang dkk., 2012; Andelkovic dkk., 2018). Pupuk lepas lambat telah menarik minat yang luar biasa karena kemampuannya dalam mengatasi masalah efisiensi pupuk konvensional yang rendah. Pupuk lepas lambat yaitu pupuk yang ditempelkan dalam material pembawa atau bahan pelapis yang sesuai (An dkk., 2020). Pupuk dalam bentuk *slow release fertilizer* (SRF) dapat mengoptimalkan penyerapan hara oleh tanaman dan mempertahankan keberadaan hara dalam tanah, karena SRF dapat mengendalikan pelepasan unsur sesuai dengan waktu dan jumlah yang dibutuhkan tanaman (Yerizam dkk., 2017).

Adanya potensi terlepasnya kembali anion-anion yang telah teradsorpsi pada material yang dimanfaatkan sebagai adsorben, menjadi suatu ketertarikan untuk memanfaatkan material tersebut untuk dijadikan material kontrol dalam aplikasi pupuk lepas lambat sehingga mengefisienkan penggunaan pupuk. Dengan demikian, syarat untuk menjadi material kontrol pupuk lepas lambat harus mampu menjerap sebanyak-banyaknya adsorbat yang kemudian akan dilepaskan lagi secara perlahan-lahan dari waktu ke waktu selama fase pertumbuhan tanaman sesuai kebutuhan tanaman akan unsur hara tersebut (Khitome dkk., 1998). Uraian yang telah dikemukakan menjadi dasar dilakukannya studi adsorpsi-desorpsi anion fosfat pada bentonit termodifikasi yang merupakan kontaminan utama dalam perairan namun juga merupakan komponen unsur hara yang dibutuhkan tanaman. Dari studi yang dilakukan, dapat ditentukan kapasitas adsorpsi bentonit termodifikasi surfaktan kationik terhadap limbah anionik serta kemungkinan bentonit termodifikasi dimanfaatkan sebagai material kontrol untuk aplikasi pupuk lepas lambat. Dengan demikian, selain dapat mengatasi masalah lingkungan dengan cara adsorpsi juga adanya manfaat lanjutan yakni berperan penting dalam aplikasi pupuk lepas lambat.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan antara lain botol kaca berkapasitas 25 mL dan 150 mL, *ball pipette*, alat-alat gelas dari laboratorium, *shaker* (osk), pH meter (Horiba F-52), oven digital (Fischer Scientific 655K), neraca analitik (Mettler Tolendo), *hot plate*, spektrometer UV-Vis (Optima SP-300). Peralatan untuk karakterisasi material meliputi difraktometer sinar-X (XRD Shimadzu 6000) dan spektrometer FT-IR (Shimadzu Prestige-21). Bahan yang digunakan antara lain bentonit alam dari Thailand, bentonit teraktivasi dan termodifikasi dari penelitian sebelumnya (Utami dkk., 2014), NH_4VO_3 , $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$, HNO_3 68%, H_2SO_4 96%, HCl 37%, asam sitrat dan akuades, semua diperoleh dari Merck kecuali akuades yang diproduksi oleh CV. Progo Mulyo, kertas saring Whatmann 42.

Prosedur kerja

Studi Adsorpsi

Kajian pengaruh pH adsorpsi fosfat.

Proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan 10 mg adsorben dimasukkan ke dalam botol kaca berkapasitas 25 mL kemudian ditambahkan 5 mL adsorbat dengan konsentrasi larutan 10 ppm pada masing-masing pH dengan rentang pH 3-7, digojog selama 4 jam, kemudian disaring dan filtrat ditambahkan reagen fosfo-molibdat sebelum dianalisis dengan UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm. Pereaksi fosfo-molibdat dibuat dengan mencampurkan larutan amonium molibdat 5% dan larutan amonium vanadat 0,25%.

Kajian pengaruh waktu kontak fosfat.

Variasi waktu dilakukan dengan menggunakan 10 mg adsorben yang dimasukkan ke dalam botol kaca berkapasitas 25 mL dan ditambahkan 5 mL adsorbat dengan konsentrasi 10 ppm pada pH optimum yang diperoleh dari prosedur sebelumnya, kemudian digojog dengan variasi waktu 5; 10; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 120; 150; 180 menit, selanjutnya disaring dan filtrat ditambahkan reagen fosfo-molibdat sebelum dianalisis dengan UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm.

Kajian variasi konsentrasi fosfat.

Proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan 10 mg adsorben yang dimasukkan ke dalam botol kaca berkapasitas 25 mL dan ditambahkan 5 mL larutan adsorbat dengan variasi konsentrasi dari 2-10 ppm kemudian digojog pada pH dan waktu optimum,

selanjutnya disaring dan filtrat ditambahkan reagen fosfo-molibdat sebelum dianalisis dengan UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm.

Adsorpsi fosfat.

Proses adsorpsi fosfat dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh pada prosedur sebelumnya yaitu dengan menggunakan 200 mg adsorben yang dimasukkan ke dalam botol kaca berkapasitas 150 mL dan ditambahkan 100 mL larutan adsorbat dengan konsentrasi 10 ppm dengan pH optimum yaitu 5 dan digojog selama 90 menit, selanjutnya disaring dan filtrat yang dihasilkan ditambahkan reagen fosfo-molibdat kemudian dianalisis dengan UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm

Studi desorpsi.

Proses desorpsi dilakukan dengan menggunakan 5 mg adsorben dari hasil proses adsorpsi fosfat yang dimasukkan ke dalam botol kaca berkapasitas 25 mL dan ditambahkan masing-masing 5 mL air dan asam sitrat 0,33 M didalam botol terpisah kemudian digojog pada variasi waktu 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360; 420 menit, selanjutnya disaring dan filtrat yang dihasilkan dianalisis dengan UV-Vis pada panjang gelombang 400 nm untuk ion fosfat dengan metode fosfo-molibdat.

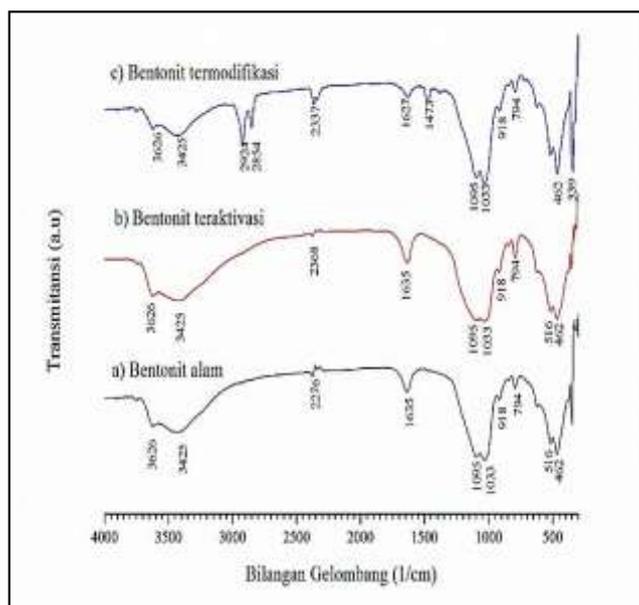
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Sampel

Karakterisasi sampel dilakukan terhadap bentonit alam, bentonit teraktivasi dan bentonit termodifikasi untuk menentukan gugus fungsi dalam sampel dengan menggunakan spektrometer FT-IR dan mineral penyusun sampel dengan menggunakan difraksi sinar-X. Hasil karakterisasi tersebut dapat menjadi bukti pendukung bahwa sampel pada penelitian sebelumnya masih dalam keadaan yang layak digunakan untuk penelitian selanjutnya jika tidak ada perubahan yang signifikan pada sampel tersebut.

Spektrometer FT-IR

Spektra dari bentonit alam dipelajari untuk memastikan bahwa yang dikarakterisasi adalah bentonit sedangkan bentonit teraktivasi dianalisis untuk melihat perubahan yang terjadi setelah proses aktivasi dengan asam sulfat serta membuktikan bahwa aktivasi dengan asam menyebabkan terjadinya dealuminasi pada sampel. Bentonit termodifikasi juga dianalisis untuk melihat keberhasilan modifikasi dengan surfaktan CTAB, dengan mengidentifikasi keberadaan surfaktan CTAB dalam sampel.



Gambar 1. Spektra FT-IR (a) bentonit alam, (b) bentonit teraktivasi, dan (c) bentonit termodifikasi

Dari hasil yang diperoleh dapat dilihat adanya puncak-puncak serapan yang tajam pada daerah panjang gelombang sekitar 500, 1000, 1600, 3400 dan 3600 cm^{-1} . Pada Gambar 1 (a) terlihat adanya spektra pada daerah 1033 cm^{-1} yang merupakan serapan khas aluminosilikat dari vibrasi ulur Si-O pada lembar tetrahedral, tidak berbeda jauh dengan hasil yang diperoleh Fauziyati (2019) yaitu pada daerah $1036,98\text{ cm}^{-1}$. Puncak serapan pada daerah 794 cm^{-1} dan 462 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dan vibrasi tekuk Si-O dari gugus siloksan (Si-O-Si) serta pada daerah 516 cm^{-1} merupakan indikasi adanya Si-O-Al. Puncak serapan pada daerah 918 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk Al-O dari Al_2OH pada lembar oktahedral dan puncak serapan pada daerah 1635 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk O-H dari molekul air. Hal ini membuktikan bahwa bentonit merupakan mineral terhidrasi namun dengan jumlah molekul air yang terbatas terlihat dari rendahnya intensitas pada puncak tersebut. Selanjutnya, puncak serapan pada daerah 3425 cm^{-1} merupakan vibrasi asimetri dari gugus -OH dari gugus silanol (Si-O-H) dan pada daerah 3626 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur -OH dari gugus aluminol (Al-O-H).

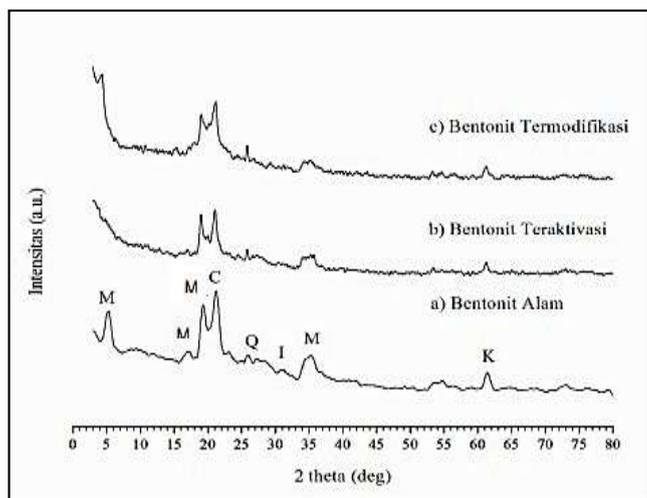
Dari data puncak serapan yang muncul dapat disimpulkan bahwa bentonit tersusun atas lembar tetrahedral dan oktahedral, hal ini bersesuaian dengan hasil karakterisasi penelitian terdahulu oleh Utami dkk. (2014). Pada Gambar 1 (b) yaitu bentonit teraktivasi terlihat spektra antara bentonit alam dengan teraktivasi tidak berbeda secara signifikan,

hanya terjadi perbedaan intensitas pada puncak-puncak tertentu. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya aktivasi tidak merusak struktur dasar bentonit hanya terjadi dealuminasi serta penghilangan kation-kation pengotor. Spektra dari bentonit teraktivasi dapat dilihat terjadinya dealuminasi akibat aktivasi bentonit dengan asam ditunjukkan dengan menurunnya intensitas serapan pada bilangan gelombang 516 cm^{-1} yang merupakan daerah vibrasi bending Si-O-Al pada lembar oktahedral dan pada bilangan gelombang 918 cm^{-1} yang merupakan daerah vibrasi tekuk dari Al-O dari Al_2OH . Pada bilangan gelombang 3626 cm^{-1} juga menunjukkan penurunan intensitas yang merupakan serapan khas vibrasi ulur - OH dari gugus aluminol (Al-O-H), sehingga dapat disimpulkan bahwa aktivasi asam menyebabkan dealuminasi pada bentonit. Menurunnya intensitas pada bilangan gelombang 1635 cm^{-1} yang merupakan serapan khas vibrasi tekuk O-H dari molekul air menunjukkan berkurangnya kandungan air dalam bentonit akibat pengaruh aktivasi asam. Pada Gambar 1 (c) yaitu karakterisasi bentonit termodifikasi CTAB dapat dilihat perbedaan dari puncak serapan yang ada pada bentonit alam dan bentonit teraktivasi yaitu dengan munculnya serapan-serapan baru pada daerah bilangan gelombang 1473 ; 2854 ; dan 2924 cm^{-1} . Puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1473 cm^{-1} merupakan serapan khas N dari R_4N^+ dan pada bilangan gelombang 2854 cm^{-1} dan 2924 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur simetri dan asimetri dari C-H alkana (Sastrohamidjojo, 2007). Dari spektra IR yang diperoleh yang muncul pada bilangan-bilangan gelombang tersebut dapat disimpulkan bahwa bentonit telah berhasil termodifikasi oleh CTAB, hal ini bersesuaian dengan hasil karakterisasi pada penelitian sebelumnya (Utami dkk., 2014). Namun, untuk lebih meyakinkan bahwa material yang berupa bentonit termodifikasi dari penelitian sebelumnya masih layak dipakai dilakukan analisis lanjutan yaitu pola difraksi XRD.

Pola Difraksi sinar X

Pola XRD dapat digunakan untuk melihat komposisi mineral-mineral yang terkandung dalam bentonit secara kualitatif dengan melihat nilai sudut difraksi 2θ atau nilai basal spacing (d) pada posisi tertentu dalam difraktogram dengan intensitas tertentu yang menunjukkan kristalinitas mineral dalam material tersebut. Dari pola difraksi sinar-X pada Gambar 2 terlihat adanya pola difraksi utama yaitu pada $d(\text{\AA})$ 16,75; 5,18; 4,59; 3,28; 2,55; 2,43 dan 1,50. Untuk membuktikan keberadaan mineral-mineral penyusun bentonit harga d yang diperoleh

dicocokkan dengan harga d pada *Mineral Powder Diffraction File* (MPDF). Puncak difraksi dengan harga d 16,75 Å, 5,18 Å, 4,59 Å dan 2,55 Å sesuai dengan harga d standar mineral montmorilonit yaitu 15,00 Å [001], 5,01 Å [003], 4,50 Å [020] dan 2,58 Å [110] pada MPDF No.13-135. Puncak difraksi pada d 1,51 Å sesuai dengan harga d standar mineral kaolinit yaitu sebesar 1,49 Å [331] pada MPDF No.14-164.



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X (a) bentonit alam, (b) bentonit teraktivasi, dan (c) bentonit termodifikasi (M=Montmorillonit, K=Kaolinit, C=Kristobalit, Q=Kuarsa dan I=Illit)

Puncak difraksi pada d 4,20 Å sesuai dengan harga d standar mineral kristobalit yaitu sebesar 4,05 Å [101] pada MPDF No.11-695 dan puncak difraksi pada d 3,28 Å sesuai dengan harga standar d mineral kuarsa yaitu sebesar 3,34 Å [101] pada MPDF No.5-490. Selanjutnya pada puncak difraksi dengan harga d 2,87 Å sesuai dengan harga standar mineral illit yaitu sebesar 2,94 Å [115] pada MPDF No. 24-495. Dari hasil puncak difraksi yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa mineral penyusun utama bentonit adalah montmorilonit, kristobalit, kuarsa, kaolinit dan illit. Perbedaan Gambar 2 (a) dan (b) adalah menurunnya intensitas montmorillonit akibat adanya aktivasi, yang menunjukkan terjadinya dealuminasi pada struktur oktahedral mineral montmorillonit. Pada Gambar 2 (c) jika dibandingkan dengan bentonit alam pada Gambar 2 (a), terlihat adanya pergeseran puncak difraksi ke arah 2θ yang lebih kecil yang mengindikasikan harga d semakin besar yaitu dari d 16,75 Å menjadi 20,51 Å. Hal ini dikarenakan adanya pelebaran jarak antar bidang pada kisi kristal [001] mineral montmorillonit yang disebabkan surfaktan pemodifikasi masuk kedalam ruang antar lapis bentonit (Hong dkk., 2011). Dari hasil yang diperoleh

dapat disimpulkan bahwa bentonit dari penelitian terdahulu yang dikarakterisasi tidak mengalami perubahan yang signifikan sehingga masih layak digunakan untuk studi adsorpsi desorpsi anion fosfat.

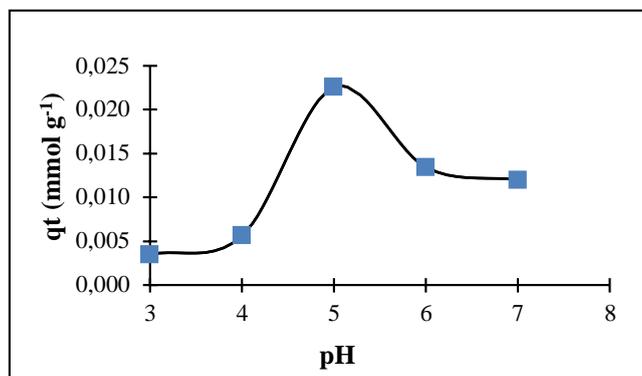
Kajian Adsorpsi

Kajian adsorpsi fosfat terhadap bentonit termodifikasi CTAB meliputi pengaruh pH, penentuan waktu kesetimbangan serta kinetika kimia dan kapasitas adsorpsinya.

Pengaruh pH

Penentuan pH dalam proses adsorpsi sangat penting karena proses adsorpsi akan maksimal pada pH optimum baik adsorben maupun adsorbat yang berpengaruh pada kapasitas adsorpsinya serta bentuk spesies anion. Penentuan pH optimum larutan adsorbat dapat dilakukan melalui uji laboratorium dengan memperhatikan diagram spesiasi anion yang akan diserap pada berbagai pH. Penentuan pH optimum untuk adsorpsi anion fosfat dilakukan melalui uji laboratorium dengan rentang pH 3-7, dimana pada rentang pH ini fosfat dalam larutan berupa spesies anion $H_2PO_4^-$.

Hasil yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 3 terlihat bahwa kapasitas adsorpsi meningkat seiring naiknya pH dari pH 3 menuju pH 5 yaitu pH optimum dan menurun setelah mencapai pH optimum tersebut yaitu pada pH 6 dan 7



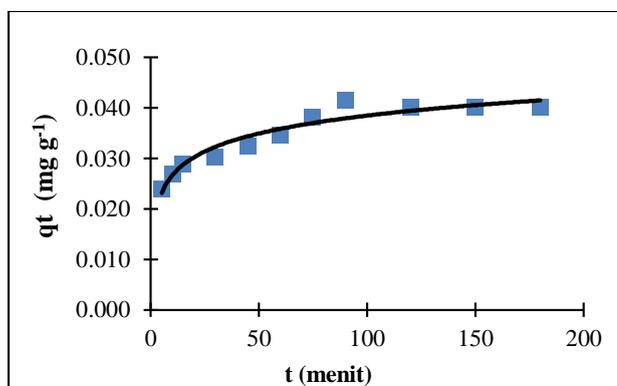
Gambar 3. Pengaruh pH terhadap adsorpsi fosfat

Hal ini disebabkan jumlah OH^- meningkat seiring dengan naiknya pH, sehingga ada persaingan antara anion fosfat dengan OH^- pada proses adsorpsi di permukaan bentonit yang menyebabkan kapasitas adsorpsinya menurun. Sebaliknya, pada pH yang rendah dimana konsentrasi ion H_3O^+ lebih tinggi dapat berpengaruh pada lapisan permukaan bentonit yang termodifikasi dengan CTAB. Lapisan permukaan bentonit akan cenderung mengalami protonasi yang menyebabkan terjadinya tolakan antar

gugus ammonium kuartener sehingga formasi surfaktan merenggang dan situs positif untuk adsorpsi anion fosfat berkurang (Suraiyya, 2014). Hasil yang diperoleh bersesuaian dengan diagram spesiasi fosfat bahwa spesies H_2PO_4^- dan HPO_4^{2-} muncul pada pH antara 5-10 dan spesies H_2PO_4^- konsentrasinya lebih tinggi pada pH di bawah 7, sementara spesies HPO_4^{2-} berada pada pH antara 7 dan 10, namun pada pH antara 10 dan 12 HPO_4^{2-} mendominasi PO_4^{3-} dan untuk pH lebih tinggi dari 12,5 spesies PO_4^{3-} menjadi signifikan dan melebihi eksistensi HPO_4^- (Karageorgiou dkk., 2007). Dari sisi lain, efek pH juga berpengaruh pada muatan sisi tepi adsorben, yaitu jika pada pH yang lebih tinggi muatan sisi tepi bentonit akan lebih negatif sehingga tolakan antara adsorben dengan adsorbat yang berupa anion akan semakin besar sehingga berpengaruh pada kapasitas adsorpsi (Hidayati, 2011).

Penentuan waktu kontak optimum dan kinetika kimia

Penentuan waktu optimum adsorpsi untuk melihat waktu yang diperlukan adsorben dan adsorbat untuk berinteraksi secara maksimal dengan mencapai waktu kesetimbangan yaitu waktu dimana adsorben telah jenuh menyerap molekul adsorbat.



Gambar 4. Pengaruh waktu kontak pada adsorpsi fosfat

Laju adsorpsi dapat ditentukan melalui interaksi adsorben dengan adsorbat pada rentang waktu tertentu hingga mencapai waktu kesetimbangan. Laju adsorpsi yang semakin besar diindikasikan dengan semakin cepatnya tercapai waktu kesetimbangan. Penentuan laju adsorpsi dalam penelitian ini ditentukan dengan menerapkan model kinetika pseudo orde 1 yang dikembangkan oleh Lagergren, pseudo orde 2 yang dikembangkan oleh Ho), orde 0, orde 1 dan orde 2. Hasil perhitungan yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil perhitungan kinetika adsorpsi fosfat

Kinetika Adsorpsi	pada CTA-bentonit		
	R ²	K	q _e (mmol g ⁻¹)
Pseudo orde 1 Lagergren	0,9301	0,0196	0,01914
Pseudo orde 2 Ho	0,9958	0,1252	0,0423
Orde 0	0,7728	-0002	-
Orde 1	0,7847	-	-
Orde 2	0,7676	0,1594	-

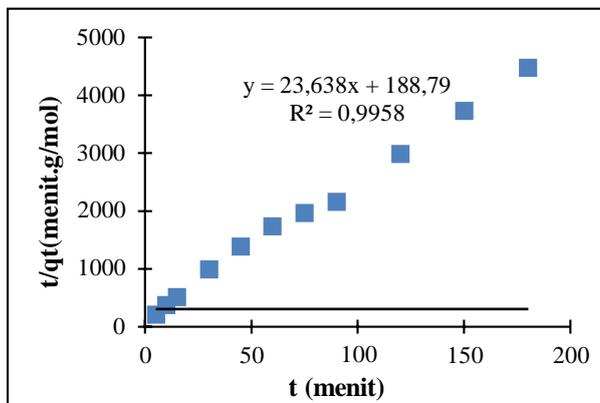
Pada persamaan model kinetika pseudo orde 1 Lagergren dilakukan dengan membuat kurva linear antara t melawan $\ln(q_e - qt)$, dengan slope $-k_1$ dan intersep $= \ln q_e$. Model kinetika adsorpsi pseudo orde dua Ho dilakukan dengan membuat kurva linier t melawan $\frac{t}{qt}$ dengan slope $\frac{1}{-q_e}$ dan intersep $\frac{1}{kq_e^2}$. Model kinetika orde 0 dilakukan dengan membuat kurva linear antara t melawan C_e , orde 1 antara t melawan $\ln C_e$ dan orde 2 antara t melawan $\frac{1}{-C_e}$ dengan slope masing-masing k . Tabel 1 memperlihatkan bahwa linearitas yang ditunjukkan dengan nilai R², yang paling mendekati 1 adalah persamaan model kinetika pseudo orde 2 (Ho) dengan nilai R² yaitu 0,9958, sehingga persamaan tersebut yang digunakan untuk menentukan konstanta laju reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 5.

Hasil perhitungan konstanta laju reaksi dengan menggunakan model persamaan kinetika pseudo orde 2(Ho) untuk adsorpsi anion fosfat pada CTA-bentonit diperoleh $k_2 = 0,125222$ dan $q_e = 0,0423 \text{ mmol g}^{-1}$. Artinya dalam setiap satu gram berat adsorben yaitu bentonit mampu mengadsorpsi sebanyak 0,0423 mmol adsorbat pada permukaan bentonit dengan laju adsorpsi sebesar 0,125222. Hasil yang diperoleh bersesuaian dengan hasil yang diperoleh Rodrigues dkk. (2012) pada adsorpsi fosfat dengan oksida zirconium terhidrasi dan Yoon dkk. (2014) pada adsorpsi fosfat dengan nanopartikel oksida besi magnetik, serta Yan dkk. (2010) pada adsorpsi fosfat dengan bentonit terpolimer hidroksi-besi-aluminium berair.

Variasi konsentrasi

Variasi konsentrasi dilakukan untuk mendapatkan besaran-besaran adsorpsi, dalam penelitian ini diterapkan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich yang menunjukkan hubungan antara jumlah zat yang di adsorpsi oleh adsorben dengan konsentrasi pada kesetimbangan dan temperatur tetap. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir mengasumsikan bahwa permukaan adsorben bersifat

homogen yang berarti bahwa proses adsorpsi sama rata diseluruh permukaan dimana satu sisi adsorben hanya mampu menyerap satu molekul adsorbat.



Gambar 5. Kinetika pseudo orde 2 pada adsorpsi fosfat

Berbeda halnya dengan Freundlich yang berasumsi bahwa permukaan adsorben mempunyai permukaan yang heterogen dan tiap molekul mempunyai potensi penyerapan yang berbeda-beda. Pada model isoterm Langmuir dilakukan dengan membuat kurva linier C_e/q_e melawan C_e sedangkan Freundlich dilakukan dengan membuat kurva linier $\ln q_e$ melawan $\ln C_e$, yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 2.

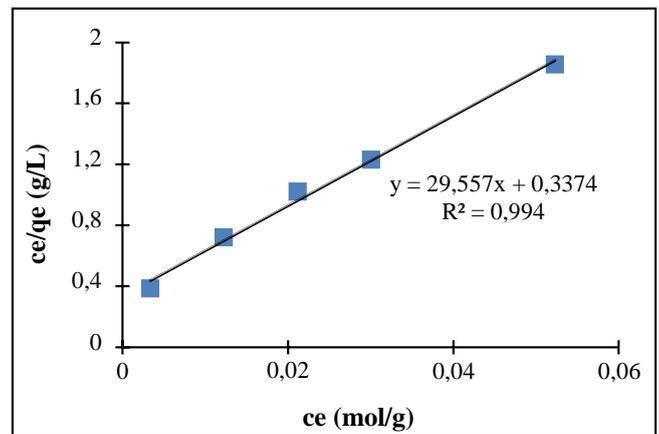
Tabel 2. Model isoterm adsorpsi fosfat pada CTA-Bentonit

Isoterm Adsorpsi Freundlich			Isoterm Adsorpsi Langmuir		
R^2	K_F (L g^{-1})	N	R^2	K_F (L g^{-1})	N
0,987	0,1069	2,3245	0,994	87,609	0,03383

Dari data pada Tabel 2 terlihat bahwa nilai R^2 model isoterm Langmuir lebih mendekati 1 dibandingkan nilai R^2 pada isoterm adsorpsi Freundlich, sehingga dapat disimpulkan bahwa model isoterm adsorpsi yang lebih sesuai untuk adsorpsi anion fosfat pada CTA-bentonit adalah model isoterm adsorpsi Langmuir yang grafiknya ditunjukkan pada Gambar 6.

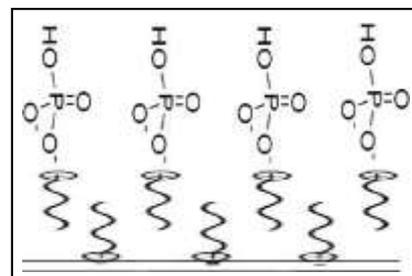
Hal ini berarti bahwa proses adsorpsi anion fosfat pada permukaan bentonit terjadi proses adsorpsi monolayer yang diasumsikan bahwa situs- situs aktif pada permukaan bentonit bersifat homogen dengan kata lain memiliki kemampuan yang sama untuk menyerap adsorbat dengan energi yang sama rata pada permukaannya yaitu sebesar 22,5637 kJ

mol^{-1} . Dari data energi yang diperoleh tersebut menunjukkan proses adsorpsi melibatkan proses kemisorpsi, hal ini berdasarkan Adamson (1990) yang mengatakan bahwa besar energi adsorpsi kimia minimal 20,92 kJ mol^{-1} .



Gambar 6. Grafik hubungan C_e dan C_e/q_e pada isoterm Langmuir

Hasil yang diperoleh sesuai dengan hasil Darmadinata dkk. (2019) pada adsorpsi fosfat menggunakan bentonit teraktivasi asam dan juga Pohan dkk. (2016) menggunakan zeolit, serta Awual (2019) menggunakan komposit. Kapasitas adsorpsi fosfat dalam penelitian ini adalah 0,028 mmol g^{-1} .



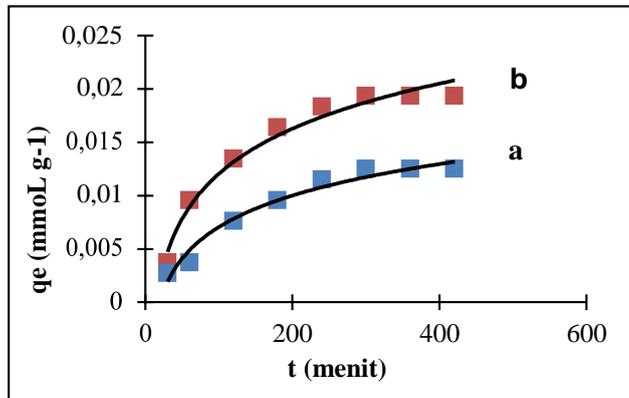
Gambar 7. Interaksi fosfat dengan bentonit-CTA

Dari hasil yang diperoleh terlihat bahwa bentonit termodifikasi CTAB mampu menyerap limbah anionik melalui interaksi elektrostatis, seperti yang terlihat pada Gambar 7. Setiap molekul surfaktan CTA^+ memberikan kontribusi satu muatan positif sehingga hanya membutuhkan satu muatan negatif dari ion fosfat untuk penyeimbang.

Kajian Desorpsi

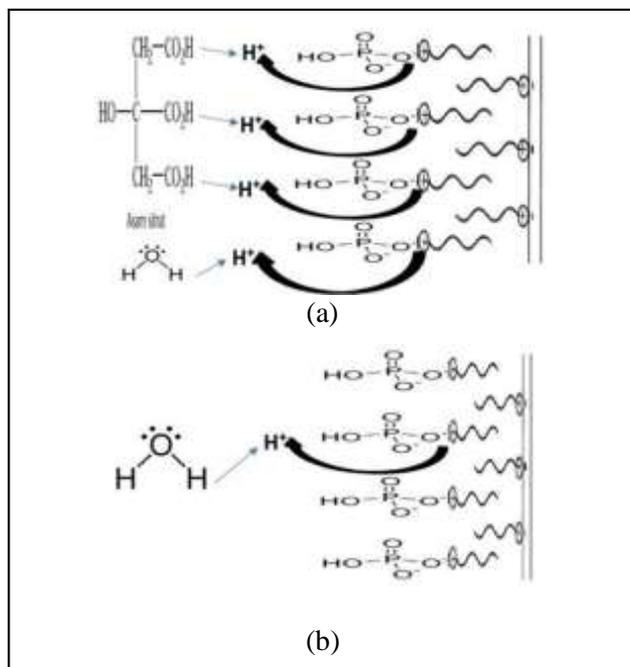
Pada subbab ini diuraikan kajian waktu kesetimbangan desorpsi anion fosfat yang teradsorpsi pada bentonit termodifikasi CTAB yang dilakukan pada medium air dan larutan asam sitrat 0,33 M.

Asam sitrat dipilih sebagai salah satu medium desorpsi dengan alasan bahwa setiap tanaman mampu mensekresikan mikronutrisi berupa asam-asam organik seperti asam sitrat dan air sebagai pembanding (Baligar dkk., 2001).



Gambar 8. Pengaruh waktu kontak pada desorpsi fosfat dalam: (a) air, (b) asam sitrat 0,33 M

Persentase anion fosfat optimum pada menit ke-300 (5 jam) sebanyak 57,81% dalam air dan 73,33% dalam asam sitrat 0,33 M. Dari grafik terlihat bahwa kapasitas desorpsi anion yang terkandung dalam adsorben CTA-bentonit terdesorpsi lebih besar pada asam sitrat sampai mencapai waktu kesetimbangan dibanding dalam medium air.



Gambar 9. Protonasi anion yang terjerap pada permukaan adsorben dalam medium asam sitrat (a) Protonasi anion yang terjerap pada permukaan adsorben dalam medium air (b).

Perbedaan kapasitas desorpsi ini disebabkan pada medium larutan asam sitrat terdapat lebih banyak ion H_3O^+ baik yang berasal dari pelarut yakni air maupun dari asam sitrat sendiri, sehingga proses protonasi terhadap anion yang terikat pada permukaan bentonit lebih cepat dibanding pada medium air saja seperti yang terlihat pada Gambar 9 (a dan b). Hasil yang diperoleh sama dengan hasil yang diperoleh Bhattacharya dkk., (2007) yakni kelarutan komponen-komponen atau anion-anion yang ada pada pupuk lepas lambat lebih besar dalam asam sitrat 0,33 M dibandingkan dengan air. Hal ini merupakan salah satu syarat untuk pupuk lepas lambat yaitu bahwa ion-ion nutrisi yang terdapat dalam pupuk seharusnya memiliki kelarutan yang rendah dalam air namun harus memiliki kelarutan yang tinggi terhadap asam-asam organik, salah satunya asam sitrat yang disekresikan oleh tanaman, dengan demikian pelepasan ion-ion nutrisi tersebut dikendalikan oleh sekresi aktif akar tanaman bukan proses hidrolisis (Bhattacharya dkk., 2007).

Dari seluruh uraian yang telah dikemukakan dapat diketahui bahwa bentonit alam mampu menyerap polutan anionik dengan baik dan kapasitas adsorpsi meningkat setelah bentonit diaktivasi dengan asam dan dimodifikasi dengan surfaktan. Kemampuan bentonit untuk menahan senyawa yang diserap dalam beberapa waktu dan kemudian dilepas perlahan-lahan sampai mencapai kesetimbangan menunjukkan kemungkinan adanya potensi bentonit termodifikasi untuk dijadikan material pembawa atau material kontrol dalam aplikasi pupuk lepas lambat.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kapasitas adsorpsi anion fosfat adalah $0,028 \text{ mmol g}^{-1}$ dengan kinetika adsorpsi fosfat pada bentonit termodifikasi menggunakan persamaan kinetika pseudo orde 2 (H_0) dengan nilai

$= 0,0423 \text{ mmol g}^{-1}$ dan $= 0,1252$. Model isoterm adsorpsi yang sesuai adalah model persamaan Langmuir dengan $q_{\infty} = 3,383 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ dan $K_L = 87609,847 \text{ g mol}^{-1}$. Kelarutan fosfat dalam asam sitrat 0,33 M (73,33%) lebih besar dibanding dalam air (57,81%).

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W., 1990. *Physical Chemistry of Surface*, 5th Ed., John Wiley and Sons Inc, New York
 Alkaram, U.F., Mukhlis, A.A. and Al-Dujaili, A.H., 2009. The removal of phenol from aqueous

- solutions by adsorption using surfactant- modified bentonite and kaolinite, *J. Hazard. Mater.*, 169, 324–332.
- Andelkovic I.B, Kabiri S, Tavakkoli E, Kirby J.K, McLaughlin M.J. and Losic D, 2018. Graphene oxide-Fe(III) composite containing phosphate, A Novel Slow Release Fertilizer For Improved Agriculture Management, *J. Clean. Prod.*, 185, 97– 104.
- Anirudhan, T.S. and Ramachandran, M., 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay), Kinetic and Competitive Adsorption Isotherm, *Process Saf. Environ. Prot.*, 1-44.
- An, X., Z. Wu, J. Yu, L. Ge, T. Li, X. Liu and B. Yu, 2020. High-Efficiency Reclaiming Phosphate from an Aqueous Solution by Bentonite Modified Biochars: A Slow Release Fertilizer with a Precise Rate Regulation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 6090–6099.
- Awual, Md. R., 2019. Efficient Phosphate Removal From Water for Controlling Eutrophication Using Novel Composite Adsorbent, *J. Cleaner Production*, 228, 1311-1319.
- Axinte, O, Iulia S. B., Cristina S., Valeria N., Laura B. and Dumitru B., 2015. Evolution of Trophic Parameters from Amara Lake, *Environ. Eng. Manag. J.*, 14(3), 559-565.
- Baligar, V.C., Fageria, N.K. and He, Z.L., 2001. Nutrient use Efficiency in Plants, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 32 (7), 921-950.
- Bhattacharya, I., Bandyopadhyay, S., Varadachari, C. and Ghosh K., 2007. Development of a Novel Slow-Releasing Iron-Manganese Fertilizer Compound, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2870-2876
- Darmadinata, M, Jumaeri dan T.Sulistyaningsih, 2019. Pemanfaatan Bentonit Teraktivasi Asam Sulfat sebagai Adsorben Anion Fosfat dalam Air, *Indo. J. Chem. Sci.*, 8 (1) (2019).
- Dolar, D., K. Košutić and B. Vučić, 2011. RO/NF Treatment of Wastewater from Fertilizer Factory-Removal of Fluoride and Phosphate, *Desalination* 265, 237–241.
- Fauziyati, M. R., 2019. Uji Adsorpsi Bentonit Teraktivasi KOH Terhadap Logam Cu(II), *Walisongo J. Chem.* 2(2), 80-88.
- Guo, J., Shunwei C., Li L., Bing Li, Ping Y., Lijun Zhang and Y. Feng, 2012. Adsorption of Dye From Wastewater Using Chitosan-CTAB Modified Bentonites, *J. Colloid Interface Sci.* 382, 61–66.
- Gok Ö., A. S. Özcan and A. Özcan, 2010. Adsorption Behavior of A Textile Dye of Reactive Blue 19 From Aqueous Solutions onto Modified Bentonite, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5439-5443.
- Hidayati, F., 2011. Modifikasi Bentonit dengan Cetiltrimetilammonium Bromida untuk Adsorpsi Anion Permanganat dan Kromat, *Skripsi*, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Hong, K.S., Lee, H.M., Bae, J.S., Ha, M.G., Jin, J.S., Hong, T.E., Kim, J.P., and Jeong, E.D., 2011. Removal of Heavy Metal Ions by Using Calcium Carbonate Extracted from Starfish Treated by Protase and Amylase, *J. Anal. Sci. Technol.*, 2, 75-82.
- Huang, Z. Y. Li, W. Chen, Jianhui Sh., N.Zhang, X.Wang, Z. Li, L. Gao and Y.Zhang, 2017. Modified Bentonite Adsorption of Organic Pollutants of Dye Wastewater, *Mater. Chem. and Phys.* 202, 266-276.
- Indarto, A., Hartanto, Y., Putranto, A. dan Bunaidi, R., 2019. Penentuan Model Adsorpsi Metil Merah Pada Karbon Aktif Berbasis Torefaksi Arang Batubara, *Indo. J. Chem. Res.*, 7(1), 41- 50.
- Karageorgiou, K., Paschalis, M. and Anastassakis, G.N., 2007. Removal of Phosphate Species from Solution by Adsorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent, *J. Hazar. Mater* 139, 447-452.
- Karunarathna M. H. J. S., Zachery R., Hatten, Kerri M. Bailey, Evan T. Lewis, Amanda L. Morris, Autumn R. K., Jenna C. Laib, Nathan T., Richard A. Williams, Benjamin T. P., Bethany L. A., W. Robert M. and Alexis D. O., 2019. Reclaiming Phosphate from Waste Solutions with Fe(III)–Polysaccharide Hydrogel Beads for Photo-Controlled-Release Fertilizer, *J. Agric. Food Chem.*, 67, 12155-12163.
- Khatri, N., Sanjiv T. and Deepak R., 2016. Assessment of Drinking Water Quality and its Health Effects in Rural Areas of Harij Taluka, Patan District of Northern Gujarat, *Environ. Claims J.*, 28, 223-246.
- Kithome, M., Paul, J.W., Lavkulich, L.M. and Bomke, A.A., 1998. Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 622–629.
- Komadell, P., 2016. Acid Activated Clays: Materials in Continuous Demand, *Appl. Clay Sci.* 131, 84- 99.
- Laura M. S., Vera A., Alvarez, Romina P. and Ollier, 2019. Acid-treated Bentonite as Filler in the

- Development of Novel Composite PVA Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47663, 1-10.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N.S., 2014. Removal and 19 recovery of phosphate from water using sorption. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 847–20 907.
- Lu, J., Huijuan L., Ruiping L., Xu Z., Liping S. and Jiuhi Q, 2013. Adsorptive Removal of Phosphate by a Nanostructured Fe–Al–Mn Trimetal Oxide Adsorbent, *Powder Technology* 233, 146–154.
- Maa, J., Qi, J., Yao, C., Cui, B. and Zhang, T., Li, D., 2012. A Novel BentoniteBased Adsorbent for Anionic Pollutant Removal from Water, *Chem. Eng. J.*, 200–202, 97–103.
- Nash, C. Lu and J.C. Liu, 2010. Removal of Phosphate and Fluoride from Wastewater by a Hybrid Precipitation–Microfiltration Process, *Sep. and Purif. Technol.* 74, 329–335.
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, B.J., Liang, S., Lee, D.J., Nguyen, P.D. and Bui, X.T., 2014. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate 3 removal and recovery: Potential and obstacles, *Bioresour. Technol.*, 169, 750–762.
- Nurhadini, N. dan Silalahi, I., 2017. Adsorpsi Hg(II) Menggunakan Sargassum Crassifolium Dengan Adanya Pb(II), Cu(II) Dan Fe(II). *Indo. J. Chem. Res.*, 5(1), 7-11.
- Park, Y., Ayoko, G.A. and Frost, R.L., 2011. Application of Organoclays for the Adsorption of Recalcitrant Organic Molecule from Aqueous Media, *J. Colloid Interface Sci.*, 354, 292-305.
- Pohan, M. S. A., Sutarno dan Suyanta, 2016. Studi Adsorpsi-Desorpsi Anion Fosfat pada Zeolit Termodifikasi CTAB, *J.Penelitian Sains*, 18(3), 123-135.
- Qin, S., Zhansheng W., and Aamir R., C. Li, 2012. Synthesis and Characterization of Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Water Absorbency: Based on Poly(acrylic acid-acrylic amide)/Na-Bentonite, *J.Appl. Polym. Sci.*, 5, 1687-1697.
- Rodrigues, L. A., Leandro J. M., L. de Simone C. Coppio, G. P. Thim and M. L. C. P. da Silva, 2012. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution by Hydrous Zirconium Oxide, *Environmental Technology*, 33 (12), 1345-1351.
- Ruzhitskaya, O. and Gogina, E., 2017. *Methods for Removing of Phosphates from Wastewater*, MATEC Web of Conferences, 106, 07006.
- Radheshyam R. Pawar, P. Gupta, Lalhmunsiam, H. C. Bajaj and Seung-Mok L., 2016. Al- Intercalated Acid Activated Bentonite Beads for the Removal of Aqueous Phosphate, *Sci. Total Environ.*, 572, 1222–1230.
- Rahayu, R., Tanasale, M. dan Bandjar, A., 2020. Isoterm Adsorpsi Ion Cr(III) Oleh Kitosan Hasil Isolasi Limbah Kepiting Rajungan Dan Kitosan Komersil. *Indo. J. Chem. Res.*, 8(1), 28-34.
- Sastrohamidjojo, H., 2007. *Spektroskopi*, edisi-3, Liberty, Yogyakarta.
- Sari, F.W. dan Koestiari, T., 2015. Pengaruh Bentonit Teknis Teraktivasi H₂SO₄ terhadap Kapasitas Adsorpsi Ion Pb²⁺, *UNESA J. Chem.*, 4:3
- Stojiljković, S., M. Stamenković, D. Kostić, M. Miljković, B. Arsić, I. Savić and I. Savić, 2015. Investigations of the Changes in the Bentonite Structure Caused by the Different Treatments, *Sci. Sinter.*, 47, 51-59.
- Studel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G. and Emmerich, K., 2009, Alteration of swelling clay minerals by acid activation, *Appl. Clay Sci.*, 44, 105-115
- Suarya, P., 2012, Karakterisasi Adsorben Komposit Aluminium Oksida pada Lempung Teraktivasi Asam, *J. Kim. UNUD.*, 6, 93-100
- Suraiyya, F.N., 2014, Bentonit Termodifikasi Cetiltrimetilammonium sebagai Adsorben Ion Mn²⁺ dan NO⁻, *Skripsi*, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Sen, T.K., and Gomez D., 2011. Adsorption of Zinc (Zn²⁺) from Aqueous Solution on Natural Bentonite, *Desalination* 267, 286–294.
- Tang, Y., E. Zong, H. Wan., Z. Xu, S. Zheng and D. Zhu, 2012. Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal, *Micropor. Mesopor. Mat.* 155, 192–200
- Tian, Y., W.He, D.Liang, W.Yang, Bruce E. Logan and N. Ren, 2018. Effective Phosphate Removal for Advanced Water Treatment Using Low Energy, Migration Electricfield Assisted Electrocoagulation, *Water Res.* 138, 129-136.
- Toor, M., Jin, B., Dai, S. and Vimonses, V., 2015, Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 651-653.
- Utami, M., 2014, Adsorpsi Ion Pb²⁺ dan SO₄²⁻ pada Bentonit Termodifikasi Cetiltrimetilammonium, *Skripsi*, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Wang, W., X. Wang, C. Song, Xiaolan W, J. Ding, and J. Xiao, 2013. Sulfuric Acid Modified Bentonite as the Support of Tetraethylenepentamine for CO₂ Capture, *Energ. Fuels* 27, 1538–1546.
- Wang, Y., M. Liu, B. Ni, and L. Xie, 2012. j-Carrageenan Sodium Alginate Beads and

- Superabsorbent Coated Nitrogen Fertilizer with Slow-Release, Water-Retention, and Anticompaction Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 1413–1422.
- Xie, J., Yan L., C. Li, D. Wu and H. Kong, 2014. Removal and Recovery of Phosphate from Water by Activated Aluminum Oxide and Lanthanum Oxide, *Powder Technology* 269, 351-357.
- Yan, Liang-guo, Yuan-yuan X., Hai-qin Y., Xiaodong X., Qin W. and Bin D., 2010. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution by Hydroxy-Aluminum, Hydroxy-Iron and Hydroxy-Iron–Aluminum Pillared Bentonites, *J. Hazard. Mater* 179, 244–250.
- Yerizam, M., I. Purnamasari, A. Hasan dan R. Junaid, 2017. Modifikasi Urea Menjadi Pupuk Lepas Lambat Menggunakan Fly Ash Batubara dan NaOH sebagai Binder, *J. Teknik Kimia*, 23 (4), 226-229.
- Yoon, Seo-Young, Chang-Gu L., Jeong-Ann P., Jae-Hyun K., Song-Bae K., Sang-Hyup L. and Jae-Woo C., 2014. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies for Phosphate Adsorption to Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 236, 341–347.
- Zhang, H., Juan Zhou, Yaseen Muhammad, Rui T., Kun Liu, Ying Zhu and Zhangfa Tong, 2019. Citric Acid Modified Bentonite for Congo Red Adsorption, *Front. Mater.* 6, 1-11.