Adsorpsi Metilen Biru oleh Abu Layang Batu Bara yang Teraktivasi Menggunakan Proses Hidrotermal dengan Bantuan Gelombang Mikro

Arum Mawar Wati, F. Widhi Mahatmanti*, Jumaeri Jumaeri, Agung Tri Prasetya

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang
 Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Semarang 50229 Indonesia Telp. (024)8508112

*Corresponding author: fwidhi_kimia@mail.unnes.ac.id

DOI: 10.20961/alchemistry.18.1.50935.58-69

Received 04 May 2021, Accepted 26 August 2021, Published 01 March 2022

Kata kunci:

abu layang;
 adsorpsi;
 gelombang mikro;
 metilen biru.

ABSTRAK. Metilen biru (MB) merupakan pewarna kationik yang paling sering digunakan sebagai zat warna, hal tersebut dapat menyebabkan masalah lingkungan perairan dan bersifat toksik. Abu layang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben karena memiliki sifat ramah lingkungan dan kelimpahannya sebagai limbah yang perlu dimanfaatkan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik abu layang dan mengetahui kondisi optimum proses adsorpsi MB oleh abu layang yang diaktivasi. Abu layang diaktivasi secara kimia dengan NaOH dan secara fisika menggunakan gelombang mikro (AMW) dan aktivasi hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro (AHMW). Hasil karakterisasi menggunakan FTIR, adsorben AMW dan AHMW memiliki gugus fungsi yaitu gugus O–H pada pita 3435 cm^{-1} dan 3435,16 cm^{-1} , gugus T–O–T (T=Si atau Al) pada pita 10039,20 cm^{-1} dan 1007,82 cm^{-1} , dan gugus O–Si–O atau Al–O–Al pada pita 772,5 cm^{-1} dan 720,62 cm^{-1} . Hasil difraktogram sinar-X menunjukkan puncak yang khas yaitu *Quartz* (SiO_2) pada 20 16° dan 21 $^\circ$ dan *Mullite* ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 33 $^\circ$ dan 40 $^\circ$ pada kedua adsorben. AMW memiliki luas permukaan sebesar 37,87 m^2/g dan AHMW sebesar 53,76 m^2/g dengan SAA. Kedua adsorben terklasifikasi sebagai material mesopori dengan ukuran diameter pori 2,32 nm dan 19,10 nm. Adsorpsi MB oleh AMW optimum pada pH 9 selama 90 menit, AHMW optimum pada pH 9 selama 120 menit dengan konsentrasi awal optimum 200 mg/L pada keduanya. Hasil kinetika adsorpsi metilen biru menggunakan AMW dan AHMW mengikuti pola kinetika *pseudo* orde dua Ho dan McKay dengan nilai k_2 masing-masing sebesar 0,0429 dan 0,0116 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$. Kapasitas adsorpsi MB menggunakan abu layang tanpa aktivasi sebesar 3,59 mg/g , sedangkan kapasitas adsorpsi MB menggunakan AMW dan AHMW mengikuti pola isoterm Langmuir berturut-turut sebesar 37,87 dan 53,76 mg/g .

Keywords:

fly ash;
 adsorption;
 microwave;
 methylene blue.

ABSTRACT. Methylene Blue Adsorption by Activated Coal Fly Ash Using Microwave-Assisted Hydrothermal Process. Methylene blue (MB) is a cationic dye that is most often used as a dye, that can cause aquatic environmental problems and is toxic. Fly ash can be used as an adsorbent because of its environmentally friendly properties and its abundance as waste that needs to be utilized. The purpose of this study was to determine the characteristics of fly ash and to determine the optimum conditions for the MB adsorption process by activated fly ash. Fly ash is activated chemically with NaOH and physically using microwaves (AMW) and hydrothermal activation with the help of microwaves (AHMW). The results of characterization using FTIR, two adsorbents have functional groups, namely O–H groups in the 3435 cm^{-1} and 3435.16 cm^{-1} bands, T–O–T groups (T=Si or Al) in the 10039.20 cm^{-1} and 1007.82 cm^{-1} , and O–Si–O or Al–O–Al groups in the bands 772.5 cm^{-1} and 720.62 cm^{-1} . The results of the X-ray diffractogram showed typical peaks, namely Quartz (SiO_2) at 20 16° and 21 $^\circ$ and Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 33 $^\circ$ and 40 $^\circ$ on both adsorbents. AMW has a surface area of 37.87 m^2/g and AHMW is 53.76 m^2/g with SAA. Both adsorbents are classified as mesoporous materials with pore diameters of 2.32 nm and 19.10 nm. The optimum adsorption of MB by AMW was at pH 9 for 90 minutes, AHMW was optimum at pH 9 for 120 minutes with the optimum initial concentration of 200 mg/L in both. The results of methylene blue adsorption kinetics using AMW and AHMW followed the pseudo second order kinetic pattern of Ho and McKay with k_2 values of 0.0429 and 0.0116 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$. MB adsorption capacity in fly ash without activation was 3.59 mg/g , while its adsorption capacity in AMW and AHMW were respectively 37.87 and 53.76 mg/g , which follow the Langmuir isotherm pattern.

PENDAHULUAN

Semakin meningkatnya industrialisasi dan pertumbuhan populasi di hampir seluruh dunia menyebabkan masalah pencemaran air dan kelangkaan sumber air bersih. Hal tersebut dapat menimbulkan masalah, salah satunya kelangkaan sumber air bersih akibat kualitas air yang menurun. Industri tekstil menempati urutan pertama dalam penggunaan pewarna yang digunakan sebagai pewarna serat. Hal tersebut mengakibatkan pengurangan

warna limbah tekstil sebagai masalah lingkungan utama industri karena adanya peraturan lingkungan di sebagian besar negara memberlakukan pengurangan warna pada air limbah (Kang *et al.*, 2014). Metilen biru (MB), merupakan pewarna kationik yang paling sering digunakan sebagai zat warna pada industri tekstil dan dapat menyebabkan masalah lingkungan perairan. Menurut Fathoni (2016), senyawa MB bersifat toksik, terhadap manusia yang berpengaruh pada kesehatan. Dalam ekosistem air, pewarna dapat menghambat penetrasi cahaya, memperlambat aktivitas fotosintesis, dan menghambat pertumbuhan biota air.

Beberapa teknik digunakan untuk pengolahan air limbah seperti elektro koagulasi, oksidasi kimia, ozonasi, serta degradasi dan filtrasi dari membran (Arellano-Cardenas *et al.*, 2013; Chowdhury *et al.*, 2011). Dalam semua metode pengolahan limbah yang dipublikasikan, adsorpsi diidentifikasi sebagai salah satu teknik yang paling umum operasi yang sederhana, efisien, dan biaya ekonomi yang rendah (He *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2013). Adsorpsi adalah yang metode paling umum untuk pemisahan dan pemurnian dalam proses industri (Kallel *et al.*, 2016).

Berbagai adsorben berbiaya rendah seperti residu kanola (Balarak *et al.*, 2015), sekam buah kakao (Pua *et al.*, 2013), bubuk biji mangga (Kumar and Kumaran, 2005), abu lumpur (Weng and Pan, 2007), limbah kentang (Gupta *et al.*, 2016), kulit mete (Ahmad and Kumar, 2010; Subramaniam and Ponnusamy, 2015), zeolit alam (Hor *et al.*, 2016), abu layang batu bara dan lumpur merah (Wang *et al.*, 2005), abu layang batu bara (Wang and Zhu, 2005) telah digunakan untuk menghilangkan pewarna MB pada air limbah.

Abu layang batu bara adalah salah satu limbah pembakaran batu bara pada sistem pembangkit listrik yang termasuk sebagai limbah B3 (bahan berbahaya dan beracun) sehingga perlu penanganan limbah sebelum dibuang ke lingkungan. Dengan memperhatikan masalah tersebut, maka dilakukan pencarian teknologi yang tepat mengenai pemanfaatan abu layang batu bara untuk tujuan-tujuan produktif. Abu layang batu bara yang telah dimodifikasi memiliki luas permukaan yang besar dengan pori dan kapasitas adsorpsi yang kuat. Modifikasi abu layang batu bara dengan proses hidrotermal telah berhasil diterapkan pada pembentukan zeolit dan adsorben (Xu *et al.*, 2013). Proses hidrotermal konvensional memerlukan waktu reaksi yang sangat lama, temperatur yang tinggi dan membutuhkan konsumsi energi yang cukup tinggi (Putri *et al.*, 2018).

Remenárová *et al.* (2014), menyebutkan bahwa proses pemanasan zeolit dengan metode hidrotermal membutuhkan waktu 24 – 72 jam. Untuk mengatasi hal tersebut, proses berbantuan gelombang mikro dapat membantu mengurangi waktu perawatan yang lebih singkat dan memberikan prospek aplikasi abu layang yang lebih luas. Chindaprasirt *et al.* (2013) menyampaikan bahwa proses berbantuan gelombang mikro membuat waktu aktivasi abu layang batu bara menjadi berkurang dari beberapa jam menjadi beberapa menit dengan mempercepat pelarutan Si dan Al dalam abu layang batu bara. Selain itu, telah terbukti bahwa adsorben yang terbentuk dalam kondisi gelombang mikro memiliki *cation exchange capacity* (CEC) yang lebih besar (Murayama *et al.*, 2008). Penggunaan gelombang mikro untuk modifikasi abu layang dapat membuat partikel abu layang batu bara menjadi panas di dalam maupun luar, sehingga dapat meningkatkan kualitas abu layang batu bara. Hasil penelitian Nascimento *et al.* (2009) menunjukkan bahwa suhu dan waktu reaksi adalah variabel yang penting mempengaruhi kapasitas adsorpsi. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi abu layang dengan mengaktivasi dan memodifikasinya dengan gelombang mikro dan hidrotermal. Uji kinerja adsorben abu layang dipelajari menggunakan MB sebagai senyawa model zat warna.

METODE PENELITIAN

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain *magnetic stirrer*, gelas kimia, gelas ukur, labu ukur, pipet volume, pipet tetes, kaca arloji, spatula, pH meter, oven, *microwave* (SHARP), neraca analitik, *orbital shaker*, instrumen *Frontier FTIR Spectrum 100-Perkin Elmer*, *X Ray Diffraction (Panalytical Type Empyrea)*, Spektrofotometer UV-Vis (*FLUOStar Omega Microplate*), *Surface Area Analyzer (Quantachrome Nova 1200e)*, *X Ray Fluorescence (EQUA Powder Mylar)*. Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain yaitu, abu layang dari PLTU Rembang, *Methylene Blue* (Merck, Mr = 319,86 g/mol), NaOH p.a (Merck, Mr = 40 g/mol, 99%), HCl (Merck, Mr = 36,5 g/mol, ρ = 1,19 g/mL, 37%), aquades, dan kertas saring.

Preparasi dan Aktivasi Abu Layang

Preparasi abu layang disaring melalui ayakan 100 mesh, dicuci dengan aquades kemudian disaring, dipanaskan dalam oven pada suhu 105 °C selama 2 jam, dan disimpan dalam wadah kaca tertutup dan kering untuk selanjutnya diaktivasi menggunakan *microwave* (Qi *et al.*, 2019). Aktivasi abu layang dengan merendam dengan larutan NaOH 10%, dalam perbandingan 1:10 (b/v). Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam.

Menempatkan campuran di bawah iradiasi *microwave* dengan daya 700 W, 60 °C, selama 10 menit sebagai adsorben AMW (Qi *et al.*, 2019). Setelah itu, dilakukan proses hidrotermal menggunakan reaktor *autoclave stainless steel* dan dioven pada suhu 160 °C selama 7 jam untuk adsorben AHMW. Abu layang dicuci hingga pH netral, disaring, dikeringkan pada 105 °C selama 24 jam (Karaca *et al.*, 2018) dan didinginkan sampai suhu kamar untuk selanjutnya dikarakterisasi. Karakteristik gugus fungsi dan luas permukaan AMW dan AHMW menggunakan FTIR, XRD, dan SAA dengan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Kondisi Optimum Adsorpsi MB

Penentuan kondisi optimum adsorpsi zat warna metilen biru dilakukan dengan menggunakan variasi pH 2, 4, 6, 8, 9, 10, dan 12 dalam larutan zat warna MB 50 mg/L sebanyak 50 mL, dan interaksi dilakukan selama 60 menit. Optimasi waktu kontak dilakukan pada pH optimum MB 50 mg/L dengan variasi waktu kontak. Optimasi konsentrasi dilakukan pada larutan zat warna MB sampai dengan 200 mg/L pada pH optimum dengan waktu kontak optimum. Kemudian dilakukan penyaringan filtrat diukur konsentrasi MB dan adsorbansinya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang 665 nm. Selanjutnya jumlah yang terserap pada saat t , q_t (mg g^{-1}) dan kapasitas adsorpsi pada saat setimbangan q_e (mg g^{-1}) ditentukan dengan menggunakan Persamaan 1 dan 2.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (2)$$

Dimana C_i , C_e dan C_t (mg/L) masing-masing adalah konsentrasi awal, kesetimbangan dan saat waktu t (menit), V (L) adalah volume sampel larutan dan massa (g) adalah massa adsorben (El Alouani *et al.*, 2019).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivasi Abu Layang

Aktivasi abu layang secara kimia menggunakan larutan NaOH dengan konsentrasi 10%. Fungsi NaOH yang ditambahkan dalam aktivasi tidak hanya bekerja sebagai reagen saja tetapi juga sebagai *metalizer* (materi pendukung) dan sebagai *mineralizer*. Tujuan dari aktivasi ini yaitu untuk membuka pori-pori dari abu layang dan memperluas permukaan dari abu layang. Reagen NaOH kemudian bereaksi dengan gugus aktif silika dan alumina pada abu layang sehingga menghasilkan silikat dan aluminat. Silikat dan aluminat yang terbentuk selanjutnya akan bertanggung jawab pada pengikatan molekul MB (Irani *et al.*, 2009).

Reaksi NaOH dengan abu layang ditunjukkan pada Persamaan 3, 4, dan 5 (Zhely dan Widiastuti, 2012).

Pengadukan dan pemanasan menyebabkan NaOH terdisosiasi sempurna membentuk ion logam Na^+ dan OH^- . Elektronegativitas atom O yang tinggi yaitu sebesar 3,610 lebih tinggi dari Si 1,916 dan Al 1,613 pada SiO_2 dan Al_2O_3 menyebabkan Si dan Al lebih elektropositif serta terbentuk intermediet $[\text{SiO}_2\text{OH}]^-$ yang tidak stabil dan akan menyebabkan terjadinya dehidrogenasi. Ion OH^- yang kedua akan berikatan dengan hidrogen membentuk molekul air dan dua ion logam Na^+ akan menyeimbangkan muatan negatif ion $[\text{SiO}_3]^{2-}$ sehingga terbentuk natrium silikat (Mujiyanti *et al.*, 2010). Abu layang kemudian dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan SAA dengan metode BET. Spektrum FTIR adsorben AMW dan AHMW disajikan pada Gambar 1.

Hasil pengukuran FTIR abu layang tanpa aktivasi diperoleh puncak-puncak yang muncul mengindikasikan adanya beberapa gugus fungsi pada hasil sintesis. Pita serapan 3435 cm^{-1} merupakan ikatan ulur O–H dan pada $1638,5 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk O–H. Adanya vibrasi ulur dan tekuk O–H menunjukkan adanya ikatan hidrogen pada sampel dalam molekul H_2O . Pita serapan $1039,20 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur asimetri Si–O–T (T=Si atau Al) (El Alouani *et al.*, 2019). Serapan $772,5 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi ulur simetris Si–O–Al. Pita serapan pada daerah $467,58 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si–O–Si.

Gambar 1. (a) Spektrum FTIR abu layang tanpa aktivasi (b) abu layang AMW dan AHMW.

Spektrum abu AMW dan AHMW dapat dilihat pada [Gambar 1b](#) terdapat puncak-puncak yang mengindikasikan adanya beberapa gugus fungsi pada hasil aktivasi. Pita serapan $3435,16\text{ cm}^{-1}$ dan $3450,58\text{ cm}^{-1}$ merupakan ikatan ulur O–H dan pada $1642,53\text{ cm}^{-1}$ dan $1646,76\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk O–H. Adanya vibrasi ulur dan tekuk O–H menunjukkan adanya ikatan hidrogen pada sampel. Pita serapan pada daerah $459,68\text{ cm}^{-1}$ dan $450,14\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk Si–O–Si. Pita serapan $1007,82\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur asimetri Al–O–T (T=Si atau Al). Pita serapan pada $992,28\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya vibrasi ulur Si–O dari Si–OH. Puncak serapan sekitar $720,62\text{ cm}^{-1}$ dan $692,04\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur simetri Si–O–Al ([Naghsh *et al.*, 2017](#)). Perbedaan spektra IR pada ketiga adsorben yaitu terjadi pergeseran pita serapan akibat perbedaan metode saat aktivasi abu layang menjadi adsorben. Pada spektra IR produk adsorben yang telah diaktivasi mengalami pergeseran, yang berarti abu layang mengalami pembukaan pori sehingga terjadi perluasan pori ([Jumaeri *et al.*, 2017](#)). Hasil difaktogram XRD raw material dan adsorben disajikan dalam [Gambar 2](#).

Gambar 2. (a) Difaktogram abu layang tanpa aktivasi (b) AMW dan AHMW.

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui puncak-puncak utama dari abu layang mentah, AMW dan AHMW. [Gambar 2a](#) terlihat puncak difraksi utama abu layang yaitu *Quartz* (SiO_2) dan *Mullite* ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) yang berfasa amorf. Hasil difraktogram sinar-X menunjukkan puncak Q (SiO_2) muncul di 2θ 22° dan 26° dan puncak M ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) pada 2θ 29° , 35° dan 58° dengan intensitas rendah. Hasil difraktogram sinar-X AMW dan AHMW ditunjukkan pada [Gambar 2b](#) yang memperlihatkan adanya puncak-puncak yang khas dari abu layang yaitu fasa *Quartz* (SiO_2) dan *Mullite* ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Puncak Q pada AMW muncul di 2θ 16° , $22,9^\circ$ dan 26° sedangkan pada AHMW muncul di 2θ $23,6^\circ$ dan $26,8^\circ$ seperti pada [Gambar 2](#). Puncak M pada AMW di 2θ 35° , 40° dan $60,7^\circ$ lalu pada AHMW di 2θ 33° , 40° dan $58,6^\circ$. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian [El Alouani *et al.*](#)

(2019) bahwa terdapat dua puncak utama yaitu *Quartz* pada 2θ 16° , 21° dan 26° sedangkan *Mullite* pada 2θ 25° , 33° , 40° dan 43° .

Berdasarkan data XRD, komponen utama abu layang adalah *amorphous aluminosilicate* serta *quartz* dan *mullite* yang berbentuk kristal (Bukhari *et al.*, 2014). Hal ini dapat dijelaskan melalui perbedaan mekanisme pelarutan kedua metode tersebut. Perbedaan sifat dari dua abu layang yang berbeda diduga karena perbedaan dalam pelarutan aluminium dan kandungan silikon abu ke dalam reaksi gel. Dalam kasus konversi hidrotermal, abu layang batu bara perlahan-lahan larut ke dalam larutan alkali selama periode waktu yang lebih lama, setelah pelarutan abu layang, inti kristal terbentuk pada permukaan partikel sisa (Hollman *et al.*, 1999). Difaktogram untuk hidrotermal dengan gelombang mikro lebih tajam, lebih tinggi, dan dengan area yang lebih besar di bawah puncak menunjukkan kristalinitas yang lebih baik. Hasil karakterisasi dengan SAA disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik permukaan adsorben.

Adsorben	Luas Permukaan (m ² /g)	Diameter Pori (nm)	Total Volume Pori (cc/g)
Abu layang asal China (Qiu <i>et al.</i> , 2018)	13,36	-	$0,8 \times 10^{-1}$ (Qiu <i>et al.</i> , 2018)
AMW	30,618	2,32374	$1,779 \times 10^{-1}$
AHMW	57,036	19,10238	$2,72 \times 10^{-1}$

Hasil pengujian luas permukaan AMW adalah sebesar 30,618 m²/g, sedangkan dari AHMW hasil aktivasi hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro didapat luas permukaan sebesar 57,036 m²/g. Menurut Qiu *et al.* (2018) abu layang mentah dari pabrik limbah padat China memiliki luas permukaan sebesar 13,36 m²/g. Hal ini menunjukkan bahwa proses aktivasi abu layang dengan metode gabungan aktivasi kimia dan fisika menggunakan gelombang mikro berhasil membentuk pori-pori pada permukaan abu layang yang ditunjukkan dengan peningkatan luas permukaan. Berdasarkan hasil penelitian ini memperlihatkan bahwa aktivasi dengan gelombang mikro memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan aktivasi dengan pemanasan konvensional saja yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hal tersebut membuktikan bahwa akibat adanya aktivasi dapat meningkatkan luas permukaan, volume pori, dan diameter pori.

Uji Kinerja Adsorben

Penentuan pH Optimum

AMW dan AHMW diuji kinerjanya dengan uji optimasi pH, waktu kontak, konsentrasi, serta model kinetika dan isoterm adsorpsi untuk mengadsorpsi MB. Hasil adsorpsi pada variasi pH ditunjukkan pada Gambar 3. Optimasi pH dilakukan untuk mempelajari pengaruh keasaman media terhadap kestabilan dan kemampuan AMW dan AHMW sebagai adsorben zat warna metilen biru. Tingkat keasaman larutan merupakan faktor yang penting dalam adsorpsi. Hal ini dikarenakan perubahan pH dapat menyebabkan muatan adsorben berubah (Widayatno *et al.*, 2017).

Gambar 3. Jumlah zat warna MB yang teradsorpsi (mg/g) adsorben pada variasi pH awal MB.

Gambar 3 menunjukkan bahwa pH optimum pada adsorpsi MB menggunakan 2 adsorben berbeda yaitu AMW dan AHMW adalah pada pH 9. Pada pH 2 penyerapan MB relatif rendah, hal tersebut dikarenakan pada pH yang terlalu asam terdapat ion H⁺ yang akan mencegah terjadinya interaksi zat warna dengan gugus aktif pada

permukaan adsorben yaitu aluminat dan silikat (Tumin *et al.*, 2008). Lalu, pada pH 4 – 9 mengalami kenaikan karena permukaan adsorben yang cenderung melepas ion H^+ sehingga permukaan adsorben menjadi negatif. Selanjutnya, pada pH 10 sampai 12 terjadi penurunan adsorpsi karena ion OH^- yang terlalu banyak mengakibatkan persaingan antar ion OH^- untuk berikatan dengan MB semakin besar, akibatnya daya serapnya terhadap MB semakin berkurang.

Tingkat keasaman pada pH 9 merupakan pH optimum dari MB karena MB bekerja maksimal pada pH basa. AMW dan AHMW dapat menyerap MB sebesar 30 dan 30,59 mg/g yang disebabkan karena perbedaan volume pori dan luas permukaan yang disajikan pada Tabel 1. Luas permukaan adsorben akan mempengaruhi kemampuan adsorben tersebut mengadsorpsi suatu senyawa, dimana luas permukaan berbanding lurus dengan kapasitas adsorpsi. Semakin besar luas permukaan adsorben maka semakin besar pula kapasitas adsorpsinya (Purnama *et al.*, 2015). Pada saat pH tinggi, permukaan adsorben bermuatan negatif dan adsorpsi molekul MB meningkat karena tarikan elektrostatis antara permukaan dan molekul pewarna kationik. Pada saat pH rendah permukaan adsorben bermuatan positif, cenderung terjadi penurunan adsorpsi zat warna karena tolakan elektrostatis antara molekul pewarna kationik dan permukaan adsorben (Geçgel *et al.*, 2013). Hal tersebut dikarenakan pada pH basa molekul MB memiliki ion positif yang kemudian mempengaruhi muatan pada permukaan adsorben, sehingga terjadi gaya elektrostatis antara adsorben AMW dan AHMW yang bermuatan negatif dengan MB yang bermuatan positif seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.

Methylene Blue

Gambar 4. Mekanisme adsorpsi MB oleh abu layang.

Mekanisme proses adsorpsi MB pada abu layang diaktivasi dapat dijelaskan oleh tarikan elektrostatis antara jaringan bermuatan negatif (Al^-) di permukaan ($-Si-O-Al-O-Si-O-$) dari bahan yang diuraikan dan muatan positif pewarna (S^+) atau (N^+) seperti disajikan pada Gambar 4, pengamatan ini mengungkapkan bahwa proses interaksi adsorbat-adsorben adalah kemisorpsi (El Alouani *et al.*, 2019).

Penentuan Waktu Kontak Optimum Adsorpsi

Hasil pengukuran waktu kontak (menit) terhadap jumlah MB yang terserap (mg/g) yang disajikan pada Gambar 5. Pada Gambar 5 diketahui bahwa jumlah MB yang terserap dengan abu layang tanpa aktivasi tercapai pada waktu optimum 60 menit sebesar 4,73 mg/g, sedangkan untuk adsorben AMW tercapai pada waktu optimum 90 menit sebesar 19,76 mg/g dan adsorben AHMW sebesar 23,08 mg/g pada waktu optimum 120 menit. Hal ini disebabkan karena volume pori dan situs aktif yang tersedia pada adsorben masih belum terisi atau belum jenuh. Abu layang tanpa aktivasi memiliki situs aktif dan volume pori yang lebih sedikit dibandingkan dengan AMW dan AHMW, sehingga dapat menyerap MB lebih sedikit.

Gambar 5. Jumlah zat warna MB yang teradsorpsi (mg/g) adsorben pada variasi t (menit).

Proses aktivasi yang berbeda dari ketiga adsorben dapat menyebabkan proses adsorpsi MB memberikan hasil yang berbeda pula. Pada abu layang tanpa aktivasi tidak terjadi perbuahan situs aktif dan pori pada permukaan adsorben, sedangkan pada AMW dan AHMW yang telah diaktivasi terjadi peningkatan jumlah situs aktif pada permukaan adsorben yang ditunjukkan pada meningkatnya waktu optimum. Dimana abu layang tanpa aktivasi, AMW, AHMW berturut-turut tercapai pada waktu kontak optimum 60, 90, dan 120 menit. Semakin banyak situs aktif pada permukaan adsorben, semakin lama tercapainya waktu optimum untuk menyerap MB.

Menurut Hastuti *et al.* (2012) interaksi antara zat warna dengan adsorben yang terlalu lama menyebabkan zat warna terlepas kembali ke dalam larutan secara fisik. Hal ini mengakibatkan jumlah zat warna terserap semakin besar, yang mengindikasikan daya serapnya juga menurun. Menurut teori tumbukan, kecepatan reaksi bergantung pada jumlah tumbukan per satuan waktu. Semakin banyak tumbukan yang terjadi maka reaksi semakin cepat berlangsung sampai terjadi kondisi setimbang.

Penentuan Kinetika Adsorpsi

Tabel 2. Hasil perhitungan parameter kinetika reaksi.

Kinetika		Abu Layang	AMW	AHMW
<i>Pseudo-first-order</i>	R^2	0,1767	0,1759	0,6974
	K_1 (min^{-1})	0,0027	0,01128	0,01474
	q_e (mg/g)	1,67	4,72	2,85
<i>Pseudo-second order</i>	R^2	0,964	0,9506	0,9997
	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	0,126	0,0429	0,0116
	q_e (mg/g)	3,59	17,79	23,52

Penentuan model kinetika adsorpsi MB oleh AMW dan AHMW disajikan pada Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2 koefisien korelasi (R^2) mengikuti model *pseudo* orde dua untuk adsorben abu layang tanpa maupun yang sudah diaktivasi. Artinya terdapat hubungan yang erat antara variabel t/q_t dengan waktu, yaitu semakin besar waktu kontak antara adsorben dan adsorbat maka akan semakin besar pula nilai t/q_t yang ditunjukkan pada Gambar 6. Data yang terdapat pada Tabel 2 menunjukkan bahwa konstanta laju adsorpsi metilen biru dengan AHMW adalah $0,0116 \text{ g mg}^{-1}\text{menit}^{-1}$, artinya bahwa dalam satu menit dapat mengadsorpsi sebesar $0,0116 \text{ g}$ adsorbat. Semakin tinggi konstanta laju adsorpsi maka akan semakin cepat kemampuan adsorben untuk mengadsorpsi adsorbat (Baunsele *et al.*, 2020).

Gambar 6. Kurva kinetika reaksi t (menit) vs t/qt .

Abu layang tanpa aktivasi memiliki situs aktif yang cenderung lebih sedikit sehingga hanya dapat menyerap MB sebesar 3,59 mg/g dengan waktu optimum selama 60 menit. Nilai konstanta laju reaksi atau k_2 abu layang tanpa aktivasi sebesar 0,126, sedangkan AMW sebesar 0,0429 dan AHMW sebesar 0,0116. Nilai k_2 AHMW yang kecil menunjukkan bahwa adsorpsi MB sedikit lebih lambat daripada AMW dan abu layang, hal tersebut ditunjukkan dengan waktu setimbang AHMW pada 120 menit. Semakin cepat waktu kesetimbangan menunjukkan bahwa laju adsorpsi semakin cepat pula. Dapat diasumsikan bahwa kapasitas adsorpsi sebanding dengan jumlah situs aktif yang terisi pada permukaan adsorben (Ho and McKay, 1999).

Penentuan Konsentrasi Optimum Adsorpsi

Hasil adsorpsi MB dengan variasi konsentrasi disajikan dalam Gambar 7 yang menunjukkan bahwa penyerapan MB oleh AMW dan AHMW meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi MB.

Gambar 7. Jumlah zat warna MB yang teradsorpsi (mg/g) adsorben pada variasi konsentrasi awal MB (mg/L).

Jumlah MB yang terserap pada AMW dan AHMW sebesar 36,06 dan 50,28 mg/g pada konsentrasi 200 mg/L. Pada konsentrasi rendah, situs aktif adsorben hanya terisi sedikit MB sehingga proses adsorpsi masih berlangsung sehingga mengalami kenaikan hingga mencapai keadaan setimbang. Penyerapan tersebut terjadi karena adanya gaya elektrostatis antara molekul MB dan permukaan adsorben AMW dan AHMW.

Konsentrasi optimum diperoleh pada konsentrasi dengan jumlah zat warna MB teradsorpsi paling banyak. Setelah mencapai konsentrasi optimum, adsorpsi zat warna MB akan mengalami kenaikan yang sedikit sehingga dapat dianggap sudah mencapai kesetimbangan. Dapat dikatakan bahwa pada konsentrasi rendah, situs aktif pada permukaan adsorben terhadap molekul zat warna MB masih belum terisi penuh, sehingga semua molekul MB dapat berinteraksi dengan adsorben (Geçgel *et al.*, 2013).

Penentuan Isoterm Adsorpsi

Dua persamaan matematis (Langmuir dan Freundlich) digunakan untuk menganalisis fenomena adsorpsi dan menentukan kapasitas adsorpsi MB oleh AMW dan AHMW. Parameter isoterm adsorpsi dapat dilihat pada [Tabel 3](#).

Tabel 3. Hasil perhitungan parameter isoterm adsorpsi pada berbagai adsorben.

Adsorben	Langmuir				Freundlich			
	R^2	q_m (mg/g)	b	ΔG (kJ/mol)	R_L	R^2	$1/n$	K_f
AMW	0,9923	37,87	0,097	-5,911	0,05	0,7958	0,2712	10,3181
AHMW	0,9878	53,76	0,121	-8,028	0,04	0,9216	0,2847	14,60

Data pada [Tabel 3](#) menunjukkan bahwa nilai koefisien korelasi R^2 untuk persamaan Langmuir lebih tinggi daripada model Freundlich. Hal ini menunjukkan bahwa Isoterm adsorpsi Langmuir paling baik menggambarkan adsorpsi MB (pewarna kationik) menggunakan dua adsorben. Model Langmuir menggambarkan proses adsorpsi terjadi secara monolayer dan bersifat homogen pada permukaan adsorben dengan situs spesifik yang mengikat ([Mousavi *et al.*, 2018](#)). Perbandingan data kapasitas adsorpsi untuk adsorpsi MB dengan adsorben yang berbeda disajikan pada [Tabel 4](#).

Tabel 4. Perbandingan data kapasitas adsorpsi untuk adsorpsi MB dengan berbagai adsorben.

Adsorben	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Referensi
Abu layang tanpa aktivasi	6,00	Janoš <i>et al.</i>, 2003
Biomassa beras bekas	8,13	Rehman <i>et al.</i>, 2012
Aktivasi abu layang dengan HCl	14,28	Banerjee <i>et al.</i>, 2014
Senyawa xanthat pulpa kopi	16,161	Hadayani <i>et al.</i>, 2015
Selulosa alang-alang	26,67	Huda <i>et al.</i>, 2018
Abu layang dengan NaOH	37,04	El Alouani <i>et al.</i>, 2019
Abu layang teraktivasi NaOH- gelombang mikro	37,87	Penelitian ini
Abu layang teraktivasi NaOH- hidrotermal dengan bantuan gelombang mikro	53,76	Penelitian ini

Pada keadaan situs aktif belum jenuh oleh adsorbat, maka akan terjadi peningkatan adsorpsi. Kapasitas adsorpsi lapisan tunggal maksimum adalah 37,87 mg/g dan 53,76 mg/g untuk AMW dan AHMW. Nilai kapasitas adsorpsi yang berbeda dikarenakan adanya perbedaan struktur, diameter pori, gugus fungsi dan luas permukaan masing-masing adsorben ([Banerjee *et al.*, 2014](#)). Nilai R_L AMW dan AHMW masing-masing adalah 0,05 dan 0,04. Nilai R_L yang memiliki nilai kurang dari 1 ($0 < R_L < 1$) menunjukkan bahwa proses adsorpsi menguntungkan atau berjalan dengan mudah ([Shen *et al.*, 2018](#)). Perbandingan data kapasitas adsorpsi untuk adsorpsi MB dengan adsorben yang berbeda disajikan pada [Tabel 4](#). Adsorpsi MB dengan kedua adsorben mengalami perubahan spektra inframerah yang disajikan pada [Gambar 8](#).

Gambar 8. Spektra IR AMW dan AHMW setelah adsorpsi MB.

Setelah adsorpsi MB pada permukaan AMW dan AHMW puncak $3461,08\text{ cm}^{-1}$; $3461,77\text{ cm}^{-1}$ dan $1644,84\text{ cm}^{-1}$ sesuai dengan vibrasi ulur –OH dalam molekul air. Spektrum FTIR untuk gugus C–N terletak pada daerah frekuensi rendah yaitu $1180 - 1360\text{ cm}^{-1}$ (Ojha *et al.*, 2004). Pita serapan kecil yang muncul pada bilangan gelombang 1351 cm^{-1} dan 1361 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi C–N cincin aromatik MB. Hal tersebut membuktikan bahwa interaksi MB dengan gugus aktif pada permukaan adsorben adalah reaksi kemisorpsi, namun karena intensitas yang rendah memungkinkan bahwa interaksi tersebut sangat lemah dan hanya sesaat (Pathania *et al.*, 2017).

KESIMPULAN

Ketiga adsorben memiliki gugus fungsi yaitu gugus O–H, gugus T–O–T (T= Si atau Al), dan gugus O–Si–O atau Al–O–Al. AMW memiliki luas permukaan sebesar $37,87\text{ m}^2/\text{g}$ dan diameter pori $2,32\text{ nm}$, sedangkan AHMW memiliki dengan luas permukaan sebesar $53,76\text{ m}^2/\text{g}$ dan diameter pori $19,10\text{ nm}$. Hasil XRD menunjukkan puncak yang khas yaitu *Quartz* (SiO_2) dan *Mullite* ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) pada ketiga adsorben. Abu layang yang diaktivasi memiliki kemampuan adsorpsi terhadap MB yang lebih besar daripada abu layang tanpa aktivasi. Abu layang tanpa aktivasi dapat mengadsorpsi zat warna MB sebesar $3,59\text{ mg/g}$ pada pH optimum 9 dengan waktu kontak 60 menit. AMW memiliki kemampuan mengadsorpsi zat warna MB sebesar 30 mg/g pada pH optimum 9 dengan waktu kontak 90 menit dan konsentrasi awal optimum 200 mg/L . AHMW memiliki kemampuan mengadsorpsi zat warna MB sebesar $30,59\text{ mg/g}$ pada pH optimum 9, waktu kontak 120 menit dan konsentrasi awal optimum 200 mg/L . Hasil kinetika pada adsorben abu layang, AMW dan AHMW mengikuti pola kinetika *pseudo* orde dua Ho dan McKay dengan nilai k_2 masing-masing sebesar $0,126$; $0,103$; dan $0,035\text{ g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$. Isoterm adsorpsi dari AMW dan AHMW mengikuti pola isoterm Langmuir dengan nilai q_m berturut-turut sebesar $37,87\text{ mg/g}$ dan $53,76\text{ mg/g}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, R. and Kumar, R., 2010. Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green onto Treated Ginger Waste. *Journal of Environmental Management*, 91(4), 1032–1038. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.12.016.
- Arellano-Cárdenas, S., López-Cortez, S., Cornejo-Mazón, M., and Mares-Gutiérrez, J. C., 2013. Study of Malachite Green Adsorption by Organically Modified Clay Using a Batch Method. *Applied Surface Science*, 280, 74–78. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.097.
- Balarak, D., Jaafari, J., Hassani, G., Mahdavi, Y., Tyagi, I., Agarwal, S., and Gupta, V. K., 2015. The Use of Low-Cost Adsorbent (Canola Residues) for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Colloids And Interface Science Communications*, 7, 16–19. Doi: 10.1016/J.Colcom.2015.11.004.
- Banerjee, S., Sharma, G. C., Chattopadhyaya, M. C., and Chandra, Y., 2014. Kinetic and Equilibrium Modeling for the Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions on of Activated Flyash (AFSH). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1870–1880. doi: 10.1016/j.jece.2014.06.020.
- Baunsele, A. B., and Missa, H., 2020. Kajian Kinetika Adsorpsi Metilen Biru Menggunakan Adsorben Sabut Kelapa. *Akta Kimia Indonesia*, 5(2), 76. doi: 10.12962/j25493736.v5i2.7791.
- Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., and Rohani, S., 2014. A Comparative Study Using Direct Hydrothermal and Indirect Fusion Methods to Produce Zeolites from Coal Fly Ash Utilizing Single-Mode Microwave Energy. *Journal of Materials Science* 49(24), 8261–8271. doi: 10.1007/s10853-014-8535-2.
- Chindaprasirt, P., Rattanasak, U., and Taebuanhuad, S., 2013. Role of Microwave Radiation in Curing the Fly Ash Geopolymer. *Advanced Powder Technology*, 24(3), 703–707. doi: 10.1016/j.appt.2012.12.005.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., and Kushwaha, P., 2011. Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk. *Desalination*, 265(1–3), 159–168. doi: 10.1016/j.desal.2010.07.047.
- El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., and Taibi, M., 2019. Comparative Study of the Adsorption of Micropollutant Contained in Aqueous Phase Using Coal Fly Ash and Activated Coal Fly Ash: Kinetic and Isotherm Studies. *Chemical Data Collections*, 23. doi: 10.1016/j.cdc.2019.100265.
- Fathoni, I., 2016. Pemanfaatan Bentonit Teknis Sebagai Adsorben Zat Warna. *UNESA Journal of Chemistry*, 5(3), 18–22.
- Geçgel, Ü., Özcan, G., and Gürpınar, G. Ç., 2013. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (*Pisum sativum*). *Journal of Chemistry*. doi: 10.1155/2013/614083.
- Gupta, N., Kushwaha, A. K., and Chattopadhyaya, M. C., 2016. Application of Potato (*Solanum tuberosum*) Plant

- Wastes for the Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dye from Aqueous Solution. *Arabian Journal of Chemistry* 9, S707–S716. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.07.021.
- Hadayani, L., Riwayati, I., and Ratnani, R., 2015. Adsorpsi Pewarna Metilen Biru Menggunakan Senyawa Xanthat Pulpa Kopi. *Jurnal Momentum UNWAHAS*, 11(1), 114174.
- Hastuti, S., and Mawahib, S. H., 2012. Penggunaan Serat Daun Nanas Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red Mx 8b. *Jurnal Ekosains*, IV(36), 41–47.
- He, K., Chen, Y., Tang, Z., and Hu, Y., 2016. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Zeolite Synthesized from Fly Ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2778–2788. doi: 10.1007/s11356-015-5422-6
- Ho, Y. S. and McKay, G., 1999. A Kinetic Study of Dye Sorption by Biosorbent Waste Product Pith. *Resources, Conservation and Recycling*, 25(3–4), 171–193. doi: 10.1016/S0921-3449(98)00053-6.
- Hollman, G. G., Steenbruggen, G., and Janssen-Jurkovičová, M., 1999. Two-Step Process for the Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash. *Fuel*, 78(10), 1225–1230. doi: 10.1016/S0016-2361(99)00030-7.
- Hor, K. Y., Chee, J. M. C., Chong, M. N., Jin, B., Saint, C., Poh, P. E., and Aryal, R., 2016. Evaluation of Physicochemical Methods In Enhancing the Adsorption Performance of Natural Zeolite as Low-Cost Adsorbent of Methylene Blue Dye from Wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 118, 197–209. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.056.
- Huda, T. and Yulitaningtyas, T. K., 2018. Kajian Adsorpsi Methylene Blue Menggunakan Selulosa dari Alang-alang. *Indonesian Journal of Chemical Analysis*, 1(01), 9–19.
- Irani K., Fansuri, H., and Atmaja. L., 2009, Modifikasi Permukaan Abu Layang Menggunakan NaOH dan Aplikasinya untuk Geopolimer: Sifat Fisik dan Mekanik, *Tesis*, Magister Kimia ITS, Surabaya.
- Janoš, P., Buchtová, H., and Rýznarová, M., 2003. Sorption of Dyes from Aqueous Solutions onto Fly Ash. *Water Research*, 37(20), 4938–4944. doi: 10.1016/j.watres.2003.08.011.
- Jumaeri, J., Astuti, W., and Lestari, W. T. P., 2017. Preparasi dan Karakterisasi Zeolit dari Abu Layang Batu Bara Secara Alkali Hidrotermal. *Reaktor*, 11(1), 38. doi: 10.14710/reaktor.11.1.38-44.
- Kallel, F., Chaari, F., Bouaziz, F., Bettaieb, F., Ghorbel, R., and Chaabouni, S. E., 2016. Sorption and Desorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye, Methylene Blue from Aqueous Solution by a Low Cost Agricultural by-Product. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 279–288. doi: 10.1016/j.molliq.2016.03.024.
- Kang, J., Kim, T., Jo, K., and Yoon, J., 2014. Comparison of Salt Adsorption Capacity and Energy Consumption Between Constant Current and Constant Voltage Operation In Capacitive Deionization. *Desalination*, 352, 52–57. doi: 10.1016/j.desal.2014.08.009.
- Karaca, H., Altıntığ, E., Türker, D., and Teker, M., 2018. An Evaluation of Coal Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(12), 1800–1807. doi: 10.1080/01932691.2018.1462191.
- Kumar, K. V. and Kumaran, A., 2005. Removal of Methylene Blue by Mango Seed Kernel Powder. *Biochemical Engineering Journal*, 27(1), 83–93. doi: 10.1016/j.bej.2005.08.004.
- Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., Esmaili, H., Amani, A. M., and Mojoudi, F., 2018. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles Modified by Oak Shell for Treatment of Wastewater Containing Ni(II). *Acta Chimica Slovenica*, 65(3), 750–756. doi: 10.17344/acs.2018.4536.
- Mujiyanti, D. R., Nuryono, N., and Kunarti, E. S., 2010. Sintesis Dan Karakterisasi Silika Gel Dari Abu Sekam Padi Yang Diimobilisasi Dengan 3-(Trimetoksisilil)-1-Propantiol. *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, 4(2), 150–167. doi: 10.20527/jstk.v4i2.2059.
- Murayama, N., Takahashi, T., Shuku, K., Lee, H., and Shibata, J., 2008. Effect of Reaction Temperature on Hydrothermal Syntheses of Potassium Type Zeolites from Coal Fly Ash. *International Journal of Mineral Processing*, 87(3–4), 129–133. doi: 10.1016/j.minpro.2008.03.001.
- Naghsh, M., and Shams, K., 2017. Applied Clay Science Synthesis of a Kaolin-Based Geopolymer Using a Novel Fusion Method and Its Application In Effective Water Softening. *Applied Clay Science*, 146, 238–245. doi: 10.1016/j.clay.2017.06.008.
- Nascimento, M., Soares, P. S. M., and Souza, V. P., 2009. Adsorption of Heavy Metal Cations using Coal Fly Ash Modified by Hydrothermal Method. *Fuel*, 88(9), 1714–1719. doi: 10.1016/j.fuel.2009.01.007.
- Ojha, K., Pradhan, N. C., and Samanta, A. N., 2004. Zeolite From Fly Ash : Synthesis and Characterization. *Bulletin of Materials Science*, 27(6), 555–564. doi: 10.1007/BF02707285.
- Pathania, D., Sharma, S., and Singh, P., 2017. Removal of Methylene Blue by Adsorption onto Activated Carbon Developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445–S1451. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.04.021.

- Pua, F. L., Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S., Rahman, I. A., and Salit, M. S., 2013. Alkaline-Treated Cocoa Pod Husk as Adsorbent for Removing Methylene Blue from Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 460–465. doi: 10.1016/j.jece.2013.06.012.
- Purnama, P., Sri Panca Dewi, I., and Ratnayani, K., 2015. Kapasitas Adsorpsi Beberapa Jenis Kulit Pisang Teraktivasi Naoh Sebagai Adsorben Logam Timbal (Pb). *Jurnal Kimia* 9(2), 196–202. doi: 10.24843/JCHEM.2015.v09.i02.p09.
- Putri, D. F., Ritonga, H. M., Murdiati, V., and Zainul, R., 2018. What Is Hydrothermal Liquefaction?. A Review : *Hydrothermal*. Universitas Negeri Padang.
- Qi, L., Teng, F., Deng, X., Zhang, Y., and Zhong, X., 2019. Experimental Study on Adsorption of Hg(II) with Microwave-Assisted Alkali-Modified Fly Ash. *Powder Technology*, 351, 153–158. doi: 10.1016/j.powtec.2019.04.029.
- Qiu, Q., Jiang, X., Lv, G., Chen, Z., Lu, S., Ni, M., Yan, J., and Deng, X., 2018. Adsorption of Heavy Metal Ions Using Zeolite Materials of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Modified by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment. *Powder Technology* 335, 156–163. doi: 10.1016/j.powtec.2018.05.003.
- Rehman, M. S. U., Kim, I., and Han, J. I., 2012. Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Sugar Extracted Spent Rice Biomass. *Carbohydrate Polymers*, 90(3), 1314–1322. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.06.078.
- Remenárová, L., Pipiška, M., Florková, E., Horník, M., Rozložník, M., and Augustín, J., 2014. Zeolites from Coal Fly Ash as Efficient Sorbents for Cadmium Ions. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(8), 1551–1564. doi: 10.1007/s10098-014-0728-5.
- Shen, D., Wen, C., Adebajo, M. O., Chen, G., and Hua, W., 2018. Applied Clay Science Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Porous Cellulose-Derived Carbon/Montmorillonite Nanocomposites. *Applied Clay Science*, 161, 256–264. doi: 10.1016/j.clay.2018.02.017.
- Subramaniam, R., and Ponnusamy, K. S., 2015. Novel Adsorbent from Agricultural Waste (Cashew NUT Shell) for Methylene Blue Dye Removal: Optimization by Response Surface Methodology. *Water Resources and Industry*, 11, 64–70. doi: 10.1016/j.wri.2015.07.002.
- Tumin, D. N., Chuah, A. L., Zawani, Z., and Rashid, S. A., 2008. Adsorption of Copper from Aqueous Solution by Elais Guineensis Kernel Activated Carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*, 3(2), 180–189.
- Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., and Zhu, Z. H., 2005. Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Fly Ash and Red Mud. *Water Research*, 39(1), 129–138. doi: 10.1016/j.watres.2004.09.011.
- Wang, S., and Zhu, Z. H., 2005. Sonochemical Treatment of Fly Ash for Dye Removal From Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 126(1–3), 91–95. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.009.
- Weng, C. H., and Pan, Y. F., 2007. Adsorption of a Cationic Dye (Methylene Blue) onto Spent Activated Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 355–362. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.097.
- Widayatno, T., Yuliawati, T., Susilo, A. A., Studi, P., Kimia, T., Teknik, F., and Muhammadiyah, U., 2017. Adsorpsi Logam Berat (Pb) dari Limbah Cair dengan Adsorben Arang Bambu Aktif. *Jurnal Teknologi Bahan Alam*, 1(1), 17–23.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., and Gao, B., 2013. Removal of Cu, Zn, and Cd from Aqueous Solutions by the Dairy Manure-Derived Biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 358–368. doi: 10.1007/s11356-012-0873-5.
- Zhely, M.N.H and Widiastuti, N., 2012. Sintesis Zeolit X-Karbon dari Abu Dasar Batu bara dan Karakterisasinya sebagai Material Penyimpan Hidrogen. *Prosiding KIMIA FMIPA-ITS*.