

DISERTASI

MODIFIKASI CLAY BENTONIT DAN DESAIN KOMPOSIT FOTOKATALIS SINAR TAMPAK SEBAGAI AGEN ADSORPSI DAN FOTODEGRADASI PADA PENGOLAHAN AIR LIMBAH

**Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat Mendapatkan Gelar Doktor Ilmu MIPA
Pada Program Studi Ilmu MIPA Fakultas Matematika dan Ilmu
Pengetahuan Alam Universitas Sriwijaya**



OLEH

**YUSUF MATHIINUL HAKIM
08013682227003**

**PROGRAM STUDI DOKTOR ILMU MIPA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SRIWIJAYA
2025**

HALAMAN PENGESAHAN

MODIFIKASI CLAY BENTONIT DAN DESAIN KOMPOSIT FOTOKATALIS SINAR TAMPAK SEBAGAI AGEN ADSORPSI DAN FOTODEGRADASI PADA PENGOLAHAN AIR LIMBAH

DISERTASI

Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat Mendapatkan Gelar Doktor Ilmu MIPA Pada
Program Studi Ilmu MIPA Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sriwijaya

Oleh:

Yusuf Mathiinul Hakim
NIM. 08013682227003

Telah disetujui

Palembang, 28 Februari 2025

Promotor



Prof. Dr.rer.nat. Risfidjan Mohadi, S.Si., M.Si.
NIP. 197711272005011003

Ko-promotor 1



Dr. rer.nat. Mardiyanto, M.Si., Apt.
NIP. 197103101998021002

Ko-promotor 2



Dr. Idha Royani, S.Si., M.Si.
NIP. 1971051511999032001

Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Prof. Hermansyah, Ph.D.
NIP. 197111191997021001

HALAMAN PERSETUJUAN

Karya tulis ilmiah Disertasi berikut dengan judul "Modifikasi Clay Bentonit dan Desain Komposit Fotokatalis Sinar Tampak Sebagai Agen Adsorpsi dan Fotodegradasi Pada Pengolahan Air Limbah" telah dipertahankan di hadapan Tim Penguji Karya Ilmiah Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya pada tanggal 25 Februari 2025.

Palembang, 28 Februari 2025.

Tim Penguji Karya Tulis Ilmiah Disertasi:

Ketua & Sekretaris:

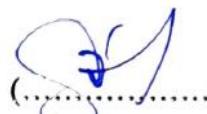
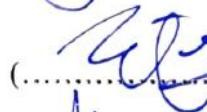
1. Prof. Hermansyah, Ph.D.
NIP. 197111191997021001
2. Prof. Dr. Dedi Rohendi, M.T.
NIP. 196704191993031001


.....

.....

Tim Promotor:

1. Prof. Dr.rer.nat. Risfidian Mohadi, S.Si., M.Si.
NIP. 197711272005011003
2. Dr.rer.nat. Mardiyanto, M.Si., Apt.
NIP. 197103101998021002
3. Dr. Idha Royani, M.Si.
NIP. 1971051511999032001


.....

.....

.....

Tim Penguji

1. Prof. Aldes Lesbani, Ph.D.
NIP. 197408121998021001
2. Elda Melwita, Ph.D.
NIP. 197505112000122001
3. Roy Andreas, S.Si., M.Si., Ph.D.
NIP. 197809282006041002

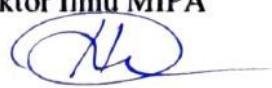

.....

.....

.....



Ketua Program Studi
Doktor Ilmu MIPA



Prof. Dr. Dedi Rohendi, M.T.
NIP. 1967041919930311001

HALAMAN PERNYATAAN INTEGRITAS

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Yusuf Mathiinul Hakim

NIM : 08013682227003

Judul Disertasi: Modifikasi *Clay* Bentonit dan Desain Komposit Fotokatalis Sinar Tampak Sebagai Agen Adsorpsi dan Fotodegradasi Pada Pengolahan Air Limbah

Menyatakan bahwa Disertasi saya adalah hasil karya pribadi dan disusun dengan pendampingan dari tim promotor beserta ko-promotor dan bukan hasil penjiplakan/plagiat. Saya bersedia menerima sanksi akademik dari Universitas Sriwijaya berdasarkan aturan yang berlaku apabila ditemukan unsur penjiplakan/plagiat dalam Disertasi ini.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan penuh kesadaran dan tanpa paksaan dari pihak lain.

Palembang, 28 Februari 2025



Penulis

Yusuf Mathiinul Hakim

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI

Saya, yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Yusuf Mathiinul Hakim
NIM : 08013682227003
Judul Disertasi : Modifikasi *Clay* Bentonit dan Desain Komposit Fotokatalis Sinar Tampak Sebagai Agen Adsorpsi dan Fotodegradasi Pada Pengolahan Air Limbah

Memberikan perizinan kepada Promotor dan pihak Universitas Sriwijaya untuk mempublikasikan data penelitian saya dalam Disertasi ini untuk kepentingan akademik apabila dalam waktu satu tahun karya ilmiah Disertasi ini. Saya setuju menempatkan Promotor saya sebagai penulis korespondensi (*Corresponding author*).

Demikian, pernyataan ini saya buat dalam keadaan sepenuhnya sadar dan tanpa ada paksaan dari pihak lain.

Palembang, 28 Februari 2025

Yang bertanda tangan,



Yusuf Mathiinul Hakim

NIM. 08013682227003

PRAKATA

Alhamdulillahirabbil ‘alamin, rasa syukur penulis haturkan kepada Allah SWT, tuhan semesta alam yang Maha Pengasih, Maha Penyayang. Dalam proses penulisan laporan penelitian Disertasi ini, penulis sadari bahwa penyelesaian hasil yang baik dan tepat waktu merupakan anugerah dan pertolongan-Nya. Laporan penelitian Disertasi dengan judul “Modifikasi Clay Bentonit dan Desain Komposit Fotokatalis Sinar Tampak Sebagai Agen Adsorpsi dan Fotodegradasi Pada Pengolahan Air Limbah” menjadi bagian dari tahap laporan penelitian selama melaksanakan studi di Program Studi S3 Ilmu MIPA Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya. Penyelesaian penulisan laporan disertasi ini tidak terlepas dari arahan, saran, dan bantuan moril dan materil dari banyak pihak kepada penulis. Oleh karena itu, penulis menghaturkan rasa terima kasih dengan kesungguhan hati kepada:

1. Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Riset, dan Teknologi Republik Indonesia yang memberikan kesempatan dan fasilitas pendidikan dan penelitian kepada penulis melalui program beasiswa Pendidikan Magister Menuju Doktor untuk Sarjana Unggul (PMDSU) batch VI tahun 2021 dan program Peningkatan Kualitas Publikasi Internasional (PKPI) tahun 2023.
2. Bapak Profesor Dr.rer.nat. Risfidian Mohadi, S.Si., M.Si., selaku promotor dan pembimbing PMDSU, serta Bapak Dr.rer.nat. Mardiyanto, M.Si., Apt. dan Ibu Dr. Idha Royani, S.Si., M.Si. selaku ko-promotor atas bimbingan, arahan, saran dan komentar bagi penulis selama menempuh pendidikan dan penelitian disertasi.
3. Bapak Profesor Hermansyah, Ph.D., selaku dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya.
4. Bapak Profesor Dr. Dedi Rohendi, M.T., selaku ketua program studi S3 Ilmu MIPA, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya.
5. Bapak Profesor Aldes Lesbani, Ph.D., Ibu Elda Melwita, Ph.D., dan Bapak Roy Andreas, Ph.D., selaku dewan penguji yang telah memberikan saran

dan masukan dalam peningkatan kualitas penelitian dan penulisan laporan penelitian disertasi ini.

6. Professor Dr. Shu Yin, selaku host promotor dari *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University* pada program PKPI atas bimbingan dan kolaborasinya.
7. Tim riset Laboratorium Pusat Riset Material Anorganik dan Senyawa Kompleks, Universitas Sriwijaya; *Member of Yin Laboratory (Laboratory of Environmental Inorganic Materials Chemistry), IMRAM, Tohoku University*; rekan mahasiswa doktoral S3 Ilmu MIPA dan PMDSU; dan kolega di institusi lain atas bantuannya.
8. Kedua orang tua Bapak Aji Gunadi, B.A. dan Ibu Siti Chotidjah atas perjuangan, didikan, kesabaran, restu, doa, dan upaya yang telah diusahakan kepada penulis. Penulis senantiasa berdoa dan berupaya berbakti atas perjuangan dan kasih sayang yang telah dilimpahkan, semoga Allah SWT senantiasa memberkati dan merahmati peran Bapak dan Ibu dalam kehidupan penulis.
9. Adik Dhaha Nur Arifin, Pernika Yian Prihatomo, Fatimah Annisa Rizqiana, dan Fatimah Annisa Rizqiani yang memberikan kelapangan hati untuk berbagi dan menyemangati.
10. Rini Larasati, M.Sc., beserta keluarga yang menerima dengan sabar dan memberikan ruang penulis untuk bertumbuh pada pilihan ini.

Akhirnya, penulis berharap Disertasi ini dapat menjadi sumber literatur dan acuan pada penelitian selanjutnya serta bermanfaat secara meluas bagi pembaca dan masyarakat.

Palembang, 28 Februari 2025

Penulis,

Yusuf Mathiinul Hakim

RINGKASAN

MODIFIKASI CLAY BENTONIT DAN DESAIN KOMPOSIT FOTOKATALIS SINAR TAMPAK SEBAGAI AGEN ADSORPSI DAN FOTODEGRADASI PADA PENGOLAHAN AIR LIMBAH.

Karya tulis ilmiah berupa Disertasi, 25 Februari 2025.

Yusuf Mathiinul Hakim; dibimbing Profesor Dr.rer.nat. Risfidian Mohadi, S.Si., M.Si., Dr.rer.nat. Mardiyanto, M.Si., Apt., dan Dr. Idha Royani, M.Si.

Program Studi Doktor Ilmu MIPA, Program Pascasarjana, Universitas Sriwijaya.

(167 halaman, 58 gambar, 13 tabel, dan 9 lampiran)

Permasalahan lingkungan berupa pencemaran air limbah yang mengandung zat warna telah mencapai tahap kritis terutama pada badan perairan. Hulu permasalahan datang salah satunya berasal dari industri tekstil dan garmen yang setiap tahun menambah angka produksi, namun tidak mengembangkan metode efektif pengolahan air limbah dengan kandungan zat warna tersebut. Ironisnya, kandungan zat warna pada air limbah sarat dengan senyawa berbahaya berupa padatan tersuspensi, COD, zat warna, serta logam berat berpotensi karsinogenik serta mutagenik bagi organisme hidup. Saat ini, solusi jangka panjang yang ditawarkan dari permasalahan tersebut yaitu pengembangan material ramah lingkungan berbasis bahan alam dan metode aplikasinya pada pengolahan air limbah untuk memperoleh spektrum aplikasi yang lebih luas. Dari bermacam metode pengolahan air limbah, adsorpsi dan fotokatalisis saat ini menjadi tren yang banyak diteliti dan disinergiskan dalam satu jenis material dengan mempertimbangkan faktor nilai ekonomis dan kemudahan penggunaan. Pada penelitian ini, telah dilakukan pengembangan material alam berbasis lempung (*clay*) bentonit dengan modifikasinya menjadi organobentonit dan komposit fotokatalis sinar tampak untuk memperoleh fungsi ganda adsorpsi dan fotodegradasi sebagai media pengolahan air limbah.

Pada pelaksanaanya, penelitian tahap pertama dilakukan aktivasi bentonit alam Pacitan (B) dengan metode interkalasi sederhana larutan jenuh kation Na^+ menjadi Bentonit-Na (B-Na) untuk meningkatkan kemampuan pertukaran kation, kemudian dilakukan modifikasi interkalasi sederhana larutan jenuh kation NH^+ menjadi

Bentonit-NH (B-NH). Selanjutnya, material tersebut diuji kapasitas adsorpsinya terhadap air limbah zat warna kationik yaitu Rhodamin B (RhB), Malasit hijau (MG), dan Metilen biru (MB). Selanjutnya, hasil adsorpsi dianalisis untuk dipelajari peningkatan kapasitas adsorpsi dan prosesnya. Penelitian tahap kedua, dilakukan modifikasi B-Na menjadi organobentonit (OB) untuk memperoleh sifat hidrofobik dan aplikasinya pada adsorpsi air limbah zat warna anionik. Metode modifikasi dilakukan dengan interkalasi surfaktan kationik oktadesilamin (ODA) menggunakan variasi jenis dan komposisi pelarut pada proses interkalasi yaitu akuades, etanol, dan campuran akuades/etanol (50%). Pengujian adsorpsi dilakukan terhadap air limbah zat warna anionik *direct* kuning (DY) untuk dianalisis peningkatan kapasitas adsorpsinya. Penelitian tahap ketiga dilakukan dengan memodifikasi B-Na menjadi lembaran bentonit eksfoliasi (BE) dengan metode eksfoliasi fase larutan dan desain komposit dengan fotokatalis semikonduktor sinar tampak ($\text{g-C}_3\text{N}_4$ dan Ag_3PO_4) dengan metode kristalisasi *in-situ* dan ko-presipitasi melalui kontrol pH dan temperatur sintesis komposit. Hasil yang dipeoleh, diujikan pada fotodegradasi air limbah zat warna RhB untuk mempelajari fungsi ganda adsorpsi dan fotokatalisisnya.

Hasil yang diperolah pada penelitian tahap pertama yaitu data peningkatan fungsional struktur adsorben dan kapasitas maksimal adsorpsi material B-Na dan B-NH terhadap zat warna kationik secara keseluruhan. Peningkatan fungsional struktur diamati dari perubahan luas permukaan pada karakterisasi BET dengan nilai awal B yaitu $61,791 \text{ m}^2/\text{g}$ kemudian meningkat pada B-Na yaitu $73,089 \text{ m}^2/\text{g}$ dan B-NH yaitu $178,71 \text{ m}^2/\text{g}$. Perbandingan peningkatan kapasitas adsorpsi dari B ke B-Na untuk menyerap RhB yaitu 100 mg/g ke $116,28 \text{ mg/g}$, untuk menyerap MG yaitu $109,89 \text{ mg/g}$ ke $123,46 \text{ mg/g}$, untuk menyerap MB yaitu $136,99 \text{ mg/g}$ ke $158,73 \text{ mg/g}$. Sedangkan, peningkatan kapasitas maksimal adsorpsi dari B ke B-NH untuk menyerap RhB yaitu dari 100 mg/g ke $526,37 \text{ mg/g}$, untuk menyerap MG yaitu $109,89 \text{ mg/g}$ ke $128,21 \text{ mg/g}$, dan untuk menyerap MB yaitu $136,99 \text{ mg/g}$ ke $270,27 \text{ mg/g}$.

Pada penelitian tahap kedua, diperoleh data yang mendukung hipotesis mengenai pengaruh jenis dan komposisi pelarut terhadap perubahan fungsional struktur dan kapasitas adsorpsi terhadap air limbah zat warna anionik. Pelarut

akuades/etanol 50% memberikan efek signifikan pada pengangkatan ruang basal dengan pergeseran nilai 2θ XRD dari B-Na pada 6° menjadi $4,88^\circ$. Sebagai tambahan, data karakterisasi BET menunjukkan penurunan luas permukaan dan peningkatan diameter pori dari B-Na menjadi OB yang berarti terjadi interkalasi yang membuka struktur antarlapis bentonit yang teraglomerasi. Hasil analisis data adsorpsi menunjukkan peningkatan kapasitas maksimal adsorpsi pada B-Na yaitu dengan nilai awal 119,05 mg/g menjadi 270,27 mg/g untuk OB-Aq dan 200 mg/g untuk OB-Aq/Et, namun mengalami penurunan menjadi 19,76 untuk OB-Et. Hasil pengujian penggunaan berulang, material OB menunjukkan hasil yang memuaskan untuk digunakan berulang hingga 3x siklus adsorpsi dengan daya adsorpsi sebesar 71,12 % pada pengulangan ke-3.

Pada penelitian tahap ketiga, diperoleh data hasil analisis berupa peningkatan fungsional struktur dan kapasitas degradasi air limbah zat warna RhB menggunakan komposit fotokatalis sinar tampak berbasis bentonit. Analisis produk material dengan kontrol pH dan temperatur sintesis menunjukkan peningkatan fungsional struktur pada luas permukaan hingga 11 kali lipat, dengan nilai awal BE yaitu $4,1 \text{ m}^2/\text{g}$ menjadi $47,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pada BE/CN/AP11.200 (komposit bentonit eksfoliasi dengan $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dan Ag_3PO_4 pada pH 11 dan temperatur 200°C). Selain itu, peningkatan kemampuan fotodegradasi tertinggi diamati terjadi dari material BE dengan kemampuan degradasi 75,23% (mekanisme adsorpsi) menjadi 98,85% untuk material BE/CN/AP8.200 (mekanisme adsorpsi-fotokatalisis). Berdasarkan uji mekanisme, spesi ROS h^+ berperan dominan pada fotokatalisis polutan. Kondisi pH netral-basa dan temperatur tinggi pada desain komposit berpengaruh pada perbaikan fungsional struktur dan kemampuan fotodegradasi. Uji heterogenitas membuktikan, komposit berbasis bentonit merupakan fotokatalis heterogeny. Sebagai tambahan, analisis penggunaan berulang pada fotodegradasi RhB dengan 3 siklus pada material dengan kemampuan fotodegradasi tertinggi masih menunjukkan kestabilan penghilangan RhB hingga 54,14% degradasi pada siklus ke-3.

Kata kunci: Air Limbah, Zat Warna, Bentonit, Organobentonit, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 .

Kepustakaan: 283 (1907-2025).

SUMMARY

CLAY BENTONITE MODIFICATION AND DESIGN COMPOSITE OF VISIBLE LIGHT DRIVEN PHOTOCATALYST AS ADSORPTION AND PHOTODEGRADATION AGENT FOR WASTEWATER TREATMENT.

Scientific paper in the form of Dissertation, 25th February 2024.

Yusuf Mathiinul Hakim; supervised by Professor Dr.rer.nat. Risfidian Mohadi, S.Si., M.Si., Dr.rer.nat. Mardiyanto, M.Si., Apt., and Dr. Idha Royani, M.Si.

Doctoral program of Mathematics and Natural Sciences, Postgraduate Program, Sriwijaya University.

(161 pages, 58 figures, 13 tables, and 9 appendixes)

The environmental issue of wastewater pollution containing dyes has reached a critical stage, especially in water bodies. The root of the problem partly comes from the textile and garment industry, which increases production every year but does not develop effective methods for treating wastewater containing dyes. Ironically, the dye content in wastewater is laden with hazardous compounds such as suspended solids, COD, dyes, and heavy metals that are potentially carcinogenic and mutagenic to living organisms. Currently, the long-term solution offered for this problem is the development of environmentally friendly materials based on natural substances and their application methods in wastewater treatment to achieve a broader spectrum of applications. Among the various methods of wastewater treatment, adsorption and photocatalysis have currently become trends that are widely researched and synergized into a single type of material, considering factors of economic value and ease of use. In this study, the development of natural clay-based bentonite materials has been carried out, modified into organobentonite and visible light photocatalyst composites to obtain dual functions of adsorption and photodegradation as wastewater treatment media.

In its implementation, the first phase of the research involved the activation of natural Pacitan bentonite (B) using a simple intercalation method of a saturated Na⁺ cation solution to become Bentonit-Na (B-Na) to enhance cation exchange capacity, followed by a simple intercalation modification of a saturated NH⁺ cation solution to become Bentonit-NH (B-NH). Next, the material was tested for its

adsorption capacity against cationic dye wastewater, namely rhodamine B (RhB), malachite green (MG), and methylene blue (MB). Next, the adsorption results are analyzed to study the increase in adsorption capacity and the process. The second phase of the research involved modifying B-Na into organobentonite (OB) to obtain hydrophobic properties and its application in the adsorption of anionic dye wastewater. The modification method was carried out by intercalating the cationic surfactant octadecylamine (ODA) using variations in the type and composition of solvents in the intercalation process, namely aquades, ethanol, and a mixture of aquades/ethanol (50%). Adsorption tests were conducted on wastewater containing the anionic dye direct yellow (DY) to analyze the increase in its adsorption capacity. The third phase of the research was conducted by modifying B-Na into exfoliated bentonite sheets (BE) using the solution-phase exfoliation method and composite design with visible-light semiconductor photocatalysts (g - C_3N_4 and Ag_3PO_4) through in-situ crystallization and co-precipitation methods by controlling the pH and temperature of the composite synthesis. The obtained results were tested on the photodegradation of RhB dye wastewater to study their dual function of adsorption and photocatalysis.

The results obtained in the first phase of the research are data on the functional improvement of the adsorbent structure and the maximum adsorption capacity of the B-Na and B-NH materials towards cationic dyes overall. The improvement in the functional structure was observed from the change in surface area during BET characterization, with the initial value of B being $61.791\text{ m}^2/\text{g}$, which then increased to $73.089\text{ m}^2/\text{g}$ for B-Na and $178.71\text{ m}^2/\text{g}$ for B-NH. The comparison of the increase in adsorption capacity from B to B-Na for absorbing RhB is from 100 mg/g to 116.28 mg/g , for absorbing MG is from 109.89 mg/g to 123.46 mg/g , and for absorbing MB is from 136.99 mg/g to 158.73 mg/g . Meanwhile, the increase in maximum adsorption capacity from B to B-NH for absorbing RhB is from 100 mg/g to 526.37 mg/g , for absorbing MG is from 109.89 mg/g to 128.21 mg/g , and for absorbing MB is from 136.99 mg/g to 270.27 mg/g .

In the second phase of the research, data was obtained that supports the hypothesis regarding the influence of the type and composition of the solvent on the functional changes in structure and adsorption capacity towards anionic dye

wastewater. The mix solvent of aqueous/ethanol 50% has a significant effect on the elevation of the basal space with a shift in the 2θ XRD value from B-Na at 6° to 4.88° . Additionally, BET characterization data show a decrease in surface area and an increase in pore diameter from B-Na to OB, indicating intercalation that opens the agglomerated bentonite interlayer structure. The results of the adsorption data analysis show an increase in the maximum adsorption capacity on B-Na, with an initial value of 119.05 mg/g increasing to 270.27 mg/g for OB-Aq and 200 mg/g for OB-Aq/Et, but decreasing to 19.76 for OB-Et. The results of the repeated use test showed that the OB material performed satisfactorily for up to 3 adsorption cycles, with an adsorption capacity of 71.12% in the third repetition.

In the third phase of the research, data analysis results showed an increase in the functional structure and degradation capacity of RhB dye wastewater using visible light-based bentonite photocatalyst composites. Material product analysis with controlled pH and synthesis temperature showed a functional structural improvement in surface area up to 11 times, with the initial BE value of $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ increasing to $47.3 \text{ m}^2/\text{g}$ at BE/CN/AP11.200 (exfoliated bentonite composite with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Ag_3PO_4 at pH 11 and temperature 200°C). Additionally, the highest increase in photodegradation capability was observed from the BE material with a degradation capability of 75.23% (adsorption mechanism) to 98.85% for the BE/CN/AP8.200 material (adsorption-photocatalysis mechanism). Based on the mechanism test, ROS species h^+ play a dominant role in the photocatalysis of pollutants. Neutral-basic pH conditions and high temperatures in the composite design affect the functional improvement of the structure and photodegradation capability. The heterogeneity test proves that bentonite-based composites are heterogeneous photocatalysts. Additionally, the analysis of repeated use in the photodegradation of RhB with 3 cycles on the material with the highest photodegradation capability still shows stability in RhB removal, achieving 54.14% degradation by the third repetition.

Keywords: Wastewater, Dyes, Bentonite, Organobentonite, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 .

Literature: 283 (1907-2025).

DAFTAR ISI

	Halaman
DISERTASI	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
HALAMAN PERSETUJUAN.....	iii
HALAMAN PERNYATAAN INTEGRITAS.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
PRAKATA.....	vi
RINGKASAN	viii
<i>SUMMARY</i>	xi
DAFTAR ISI.....	xiv
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR TABEL.....	xx
DAFTAR SINGKATAN	xxi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xxiii
BAB I	1
PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	7
1.3. Tujuan Penelitian	8
1.4. Manfaat Penelitian	9
1.4.1. Manfaat Teori.....	9
1.4.2. Manfaat Praktis	9
1.5. Kebaruan Penelitian	10
1.5.1. Penelitian Tahap Pertama.....	10
1.5.2. Penelitian Tahap Kedua	11
1.5.3. Penelitian Tahap Ketiga	13
1.6. Hipotesis Penelitian.....	14
BAB II.....	18
TINJAUAN PUSTAKA.....	18
2.1. Limbah	18

2.2.	Air Limbah.....	19
2.3.	Zat Warna dan Air Limbahnya	21
2.4.	Metode Pengolahan Air Limbah	24
2.4.1.	Adsorpsi	24
2.4.2.	Fotokatalisis	33
2.5.	Material Pada Pengolahan Air Limbah	37
2.5.1.	Lempung (<i>Clay</i>)	37
2.5.2.	Grafit Karbon Nitrit ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)	40
2.5.3.	Perak Fosfat (Ag_3PO_4)	42
2.6.	Instrumentasi Analisis.....	44
2.6.1.	Difraksi Sinar-X (XRD).....	44
2.6.2.	Spektroskopi <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	46
2.6.3.	<i>Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray</i> (SEM-EDX)	49
2.6.4.	Penganalisa Luas Permukaan <i>Brunauer-Emmett-Teller</i> (BET).....	51
2.6.5.	<i>Thermogravimetry Differential Thermal Analysis</i> (TG-DTA)	54
2.6.6.	<i>Ultra Violet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (UV-Vis DRS)	55
2.6.7.	Spektroskopi Fotoluminesensi (PL).....	57
2.6.8.	Spektroskopi <i>Ultra Violet Visible</i> (UV-Vis)	59
BAB III.....		60
METODE PENELITIAN.....		60
3.1.	Waktu dan Tempat Penelitian	60
3.2.	Bahan dan Instrumen Penelitian.....	60
4.2.1.	Bahan.....	60
4.2.2.	Instrumen.....	61
3.3.	Tahapan Penelitian	61
3.4.	Prosedur Penelitian.....	62
3.4.1.	Tahap Pertama.....	62
3.4.2.	Tahap Kedua	63
3.4.3.	Tahap Ketiga	64
3.4.4.	Uji Aplikasi	65

3.4.5. Analisis Data	66
BAB IV	69
HASIL DAN PEMBAHASAN.....	69
4.1. Studi Karakterisasi Material Asal dan Modifikasi	69
4.1.1. Karakterisasi Lempung Bentonit Pacitan.....	69
4.1.2. Karakterisasi XRD	70
4.1.3. Karakterisasi FTIR	75
4.1.4. Karakterisasi SEM-EDX.....	79
4.1.5. Karakterisasi BET	82
4.1.6. Karakterisasi TG-DTA.....	86
4.1.7. Karakterisasi UV-Vis DRS	88
4.1.8. Karakterisasi PL	90
4.2. Analisis Uji Aplikasi	91
4.2.1. Adsorpsi	91
4.2.1.1. Analisis Parameter pH Optimum	91
4.2.1.2. Analisis Parameter Kinetika Adsorpsi	92
4.2.1.3. Analisis Parameter Isoterm Adsorpsi.....	94
4.2.1.4. Analisis Parameter Termodinamika Adsorpsi	95
4.2.1.5. Mekanisme Adsorpsi.....	97
4.2.2. Fotokatalisis	99
4.2.2.1. Analisis Parameter Kinetika Fotokatalisis	99
4.2.2.2. Mekanisme Fotokatalisis dan Uji Heterogenitas.....	101
4.2.3. Uji Reusabilitas	103
BAB V.....	106
KESIMPULAN DAN SARAN.....	106
5.1. Kesimpulan	106
5.2. Saran.....	107
DAFTAR PUBLIKASI.....	108
DAFTAR PUSTAKA	110
LAMPIRAN	131
DAFTAR REVISI.....	136
BIOGRAFI	141

DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2. 1. Struktur Kimia Zat Warna Kationik (RhB, MG, dan MB) dan Anionik (DY)	23
Gambar 2. 2. Skema Model Kinetika (a) PFO, (b) PSO, dan (c) Interaksi Adsorben-Adsorbat (Ho & Mckay, 1999; J. Wang & Guo, 2022)	28
Gambar 2. 3. Mekanisme Eksitasi Elektron Pada Fotokatalis (Irfan <i>et al.</i> , 2019)	34
Gambar 2.4. Struktur Lempung (Clay) Smektit-Bentonit (X. Liu <i>et al.</i> , 2022)....	37
Gambar 2.5. Konversi Struktur Triazin Menjadi Tri-S-Triazin (Heptazin) (Alaghmandfard & Ghandi, 2022)	41
Gambar 2.6. Mekanisme Fotokatalis Komposit Berbasis Ag ₃ PO ₄ dan Penyesuaian Celah Pita (Katsumata <i>et al.</i> , 2014)	42
Gambar 2.7. Mekanisme Difraksi Sinar-X Pada XRD (Alatta, 2016).....	44
Gambar 2. 8. Pola XRD Bentonit (H. Ma <i>et al.</i> , 2010).....	45
Gambar 2. 9. Pola XRD dari Ag ₃ PO ₄ dan g-C ₃ N ₄ (Shen <i>et al.</i> , 2018)	46
Gambar 2. 10. Spektrum FTIR Bentonit (Alabarse <i>et al.</i> , 2011)	47
Gambar 2. 11. Spektrum FTIR g-C ₃ N ₄ Tereksfoliasi (Merah) Dan Utuh (Hitam) (Pattnaik <i>et al.</i> , 2019).....	47
Gambar 2. 12. Spektrum FTIR Ag ₃ PO ₄ (Kadiya <i>et al.</i> , 2021).....	48
Gambar 2. 13. SEM-EDX Material Bentonit dan Modifikasinya (Foroutan <i>et al.</i> , 2019)	49
Gambar 2. 14. SEM Material g-C ₃ N ₄ Dan Ag ₃ PO ₄ (Shen <i>et al.</i> , 2018).....	50
Gambar 2.15. Skema (a) Susunan Instrumen SEM dan (b) Mekanisme Penembakan Sinar Pada Analisis SEM (Walock, 2012)	51
Gambar 2. 16. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N ₂ Pada Bentonit (Asnaoui <i>et al.</i> , 2022)	52
Gambar 2. 17. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N ₂ g-C ₃ N ₄ (B. Zhu <i>et al.</i> , 2015)	52
Gambar 2. 18. Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N ₂ Ag ₃ PO ₄ (Aji <i>et al.</i> , 2024)	53
Gambar 2.19. Plot Histeresis Adsorpsi-Desorpsi Isoterm N ₂ menggunakan metode BET: (a) Enam Tipe Isoterm, (b) Empat Tipe Loop Hysteresis (S. Yang <i>et al.</i> , 2018).....	53

Gambar 2. 20. Analisis TG-DTA Material Bentonit (Tajeddine <i>et al.</i> , 2015).....	54
Gambar 2. 21. Analisis TG-DTA g-C ₃ N ₄ (Z. Han <i>et al.</i> , 2017).....	55
Gambar 2. 22. Analisis TG-DTA Ag ₃ PO ₄ (R. Zhang <i>et al.</i> , 2020).....	55
Gambar 2. 23. UV-Vis DRS (a) Dan Tauc Plot Celah Pita Ag ₃ PO ₄ (Sulaeman <i>et al.</i> , 2025)	56
Gambar 2. 24. UV-Vis DRS (a) Dan Tauc Plot Celah Pita g-C ₃ N ₄ (X. Guo <i>et al.</i> , 2020)	57
Gambar 2. 25. Plot PL g-C ₃ N ₄ (Akhundi <i>et al.</i> , 2017).....	58
Gambar 2. 26. Plot PL Ag ₃ PO ₄ (Sulaeman <i>et al.</i> , 2025).....	58
Gambar 2.27. Mekanisme Instrumen Spektrofotometer UV-Vis Untuk Analisis Sampel Larutan (Braga <i>et al.</i> , 2019)	59
 Gambar 4. 1. Pola XRD Bentonit Alam Pacitan.....	69
Gambar 4. 2. Citra SEM Bentonit Alam Pacitan	70
Gambar 4. 3. Analisis SEM-EDX Dan Komposisi Unsur Bentonit Alam Pacitan	70
Gambar 4. 4. Pola XRD Material Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya	72
Gambar 4. 5. Pola XRD Material Organobentonit.....	73
Gambar 4. 6. Pola XRD Material Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak.....	74
Gambar 4. 7. Spektrum FTIR Bentonit Alam Teraktivasi Dan Modifikasinya ...	76
Gambar 4. 8. Spektrum FTIR Organobentonit.....	77
Gambar 4. 9. Prediksi Sistem Interkalasi Surfaktan Kationik ODA Pada Organobentonit.....	77
Gambar 4. 10. Spektrum FTIR Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak.....	78
Gambar 4. 11.Citra SEM Material Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya	79
Gambar 4. 12. Citra SEM Organobentonit.....	80
Gambar 4. 13. Citra SEM Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak	81
Gambar 4. 14. Plot Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N ₂ Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya	83
Gambar 4. 15. Plot Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N ₂ Organobentonit.....	84

Gambar 4. 16. Plot Adsorpsi-Desorpsi N ₂ Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak	85
Gambar 4. 17. Plot TG-DTA Bentonit Teraktivasi dan Modifikasinya.....	86
Gambar 4. 18. Plot TG-DTA Organobentonit	87
Gambar 4. 19. Plot TG-DTA Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak.....	88
Gambar 4. 20. Plot UV-Vis DRS Absorpsi Sinar Dan Tauc Plot Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak.....	89
Gambar 4. 21. Spektra PL Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak	90
Gambar 4. 22. Analisa pH Optimum Adsorpsi Material Bentonit Dan Modifikasinya	92
Gambar 4. 23. Plot Model Kinetika Adsorpsi PFO-PSO Pada Adsorpsi Zat Warna Kationik.....	93
Gambar 4. 24. Plot Model Kinetika Adsorpsi PFO-PSO Pada Adsorpsi Zat Warna Anionik.....	94
Gambar 4. 25. Mekanisme Adsorpsi Zat Warna Kationik RhB, MB, dan MG Pada Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya	98
Gambar 4. 26. Mekanisme Adsorpsi Zat Warna Anionik DY Pada Organobentonit	99
Gambar 4. 27. Analisis Uji Model Kinetika Fotokatalis <i>Pseudo</i> Orde Pertama (a) Dan Perbandingan Laju Reaksi Fotokatalisis (b).....	100
Gambar 4. 28. Plot Uji Mekanisme Dengan Larutan Scavenger (a), Lajur Reaksi Uji Mekanisme (b), Dan Uji Heterogenitas (c).....	102
Gambar 4. 29. Mekanisme Fotokatalisis Degradasi Zat Warna RhB Pada Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak.....	103
Gambar 4. 30. Uji Reusabilitas Adsorpsi Organobentonit.....	104
Gambar 4. 31. Uji Reusabilitas Fotokatalisis Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak.....	105

DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 1. 1. Penelitian terkait pengembangan material bentonit alam di beberapa wilayah Indonesia.....	10
Tabel 1. 2. Daftar modifikasi organobentonit dan aplikasinya	12
Tabel 1. 3. Daftar komposit berbasis bentonit dengan fungsi adsorpsi/fotokatalisis	13
Tabel 2. 1. Klasifikasi jenis zat warna	21
Tabel 2. 2. Jenis-jenis model kinetika adsorpsi yang pernah dilaporkan.....	26
Tabel 2. 3. Jenis-jenis model isoterm adsorpsi yang pernah dilaporkan.....	28
Tabel 2. 4. Aplikasi adsorben berbasis lempung bentonit pada adsorpsi bermacam air limbah zat warna	38
Tabel 2. 5. Variasi aplikasi material berbasis g-C ₃ N ₄	41
Tabel 2. 6. Penelitian terkait modifikasi dan komposit Ag ₃ PO ₄ dan aplikasinya pada degradai polutan zat warna air limbah	43
Tabel 4. 1. Analisis perbandingan jarak ruang basal bentonit dan modifikasinya	75
Tabel 4. 2. Analisis EDX unsur material bentonit dan modifikasinya.....	81
Tabel 4. 3. Analisis karakteristik permukaan material bentonit dan modifikasinya	85
Tabel 4. 4. Analisis serapan sinar dan energi celah pita	89

DAFTAR SINGKATAN

AP	: Ag_3PO_4 (perak nitrat)
ATR	: <i>Attenuated Total Reflectance</i>
BE	: Bentonit tereksfoliasi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
B-Na	: Bentonit terinterkalasi natrium
B-NH	: Bentonit terinterkalasi amonium
CN	: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (grafitik karbon nitrit)
COD	: <i>Chemical oxygen demand</i> (kebutuhan oksigen kimia)
DY	: <i>Direct yellow (direct</i> kuning)
Akua-DM	: Akua-deminalisasi
EDX	: <i>Energy Dispersive X-ray</i>
FTIR	: Fourier Transform Infra-Red
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
MB	: Metilen biru
MG	: <i>Malachite green</i> (Malasit hijau)
OB	: Organobentonit
OB-Aq	: Organobentonit dengan pelarut akuades
OB-Et	: Organobentonit dengan pelarut etanol
OB-Aq/Et	: Organobentonit dengan pelarut akuades/etanol
ODA	: Oktadesil amin
PFO	: <i>Pseudo First Order</i>
PL	: <i>Photoluminescence</i>
PSO	: <i>Pseudo Second Order</i>
RhB	: Rhodamin B
ROS	: <i>Reactive Oxygen Species</i>
SDGs	: <i>Sustainable development goals</i> (tujuan pembangunan berkelanjutan)
SEM	: <i>Scanning Electron Microscope</i>
TEM	: <i>Transmission Electron Microscope</i>
TG-DTA	: <i>Thermogravimetry – Differential Thermal Analysis</i>

UV-Vis DRS : *Ultra Violet – visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*
XRD : *X-Ray Diffraction* (Difraksi Sinar X)

DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran 1. Citra SEM Material AP Pada Variasi pH Dan Temperatur Sintesis	131
Lampiran 2. Citra TEM Komposit Berbasis Bentonit/Fotokatalis Sinar Tampak	131
Lampiran 3. Data Perhitungan Kinetika Adsorpsi Material Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya.....	132
Lampiran 4. Data Perhitungan Isoterm Adsorpsi Material Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya.	132
Lampiran 5. Data Perhitungan Termodinamika Adsorpsi Material Bentonit Teraktivasi Dan Modifikasinya.....	132
Lampiran 6. Data Perhitungan Kinetika Adsorpsi Material Organobentonit.	134
Lampiran 7. Data Perhitungan Isoterm Adsorpsi Material Organobentonit.	134
Lampiran 8. Data Perhitungan Termodinamika Adsorpsi Material Organobentonit.	134
Lampiran 9. Data Perhitungan Degradasi RhB	135

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Berdasarkan isi program SDGs (*Sustainable Development Goals*) milik PBB (Perserikatan Bangsa-Bangsa), isu lingkungan menjadi faktor fundamental penentu kualitas kehidupan. Program SDGs ini memiliki 17 tujuan (termasuk air dan sanitasi) yang diturunkan menjadi beberapa indikator target untuk penyelesaian masalah lingkungan dan mitigasinya (United Nations, 2024). Saat ini, pola hidup mode cepat (*fast fashion*) berdampak pada pesatnya industri tekstil dan garmen, khususnya di Indonesia. Ironinya, pada aktivitas produksi tekstil/garment diestimasikan terdata menggunakan sekitar 900.000 ton pewarna setiap tahun pada proses pewarnaan dan dilaporkan 15% total volume pewarna baku dan sekitar 80% air limbah dilepaskan langsung ke badan perairan (Panhwar *et al.*, 2024). Air limbah dari pewarna ini mengandung berbagai senyawa berbahaya diantaranya padatan tersuspensi, zat warna, COD, logam berat, dan senyawa aromatis yang berpotensi karsinogenik dan mutagenik pada makhluk hidup serta merusak ekosistem. Kondisi ini bertentangan dengan program SDGs dan perlu adanya solusi penyelesaian permasalahan (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Ancaman dari polusi air limbah zat warna menjadi bahaya laten bagi seluruh aspek kehidupan. Oleh karena itu, pengolahan air limbah menjadi fokus mendesak penelitian, khususnya bagi para praktisi industri dan akademisi-peneliti. Penelitian pada topik ini berkonsekuensi pada adanya inovasi ide pengembangan metode, material, dan aplikasi pengolahan air limbah. Berbagai metode pengolahan air limbah telah dikenal secara konvensional, salah satunya yaitu metode adsorpsi yang menjadi opsi metode dengan penggunaan paling banyak digunakan dan diteliti untuk dikembangkan (Satyam & Patra, 2024). Selain itu, pada beberapa dekade terakhir metode fotokatalisis menarik perhatian untuk diteliti karena mekanisme degradasi polutan melalui prinsip oksidasi-reduksi sederhana yang menghasilkan produk akhir yang lebih ramah lingkungan dan alasan efisiensi penggunaan (Ahtasham Iqbal *et al.*, 2024). Beberapa faktor yang menjadi acuan dalam pengembangan kedua metode tersebut diantaranya biaya, efisiensi, dan kemudahan

penggunaan. Kombinasi dua metode (adsorpsi dan fotokatalisis) diprediksi menjadi solusi berkelanjutan, karena efektivitas menghilangkan senyawa/molekul polutan secara komprehensif (Gao *et al.*, 2024; T. Wang *et al.*, 2022). Selain itu, faktor kemampuan penggunaan berulang menjadi syarat pengembangan material adsorben-fotoakatalis jika akan digunakan secara langsung pada skala lebih besar (Oladoye *et al.*, 2024).

Berdasarkan aspek kimia hijau, penelitian pendukung terkait pengembangan material banyak memanfaatkan bahan/material alam sebagai prekursor. Sesuai dengan topik yang disebutkan sebelumnya, prekursor bahan alam sebagai adsorben dan fotokatalis menjadi batasan penelitian. Pemilihan material alam didasarkan pada pertimbangan kelimpahan sumber daya dan nilai ramah lingkungan. Alasan pendukung lain karena secara alami beberapa jenis material alam telah memiliki karakter kemampuan dasar adsorpsi (Dey *et al.*, 2024). Proses adsorpsi dijelaskan sebagai fenomena penyerapan molekul adsorbat akibat adanya interaksi antara permukaan adsorben dan adsorbat (interaksi Van der Waals, elektrostatik, hidrogen, dsb). Lebih lanjut, proses adsorpsi melibatkan tiga skema penting, yaitu: kontak antara adsorben-adsorbat, interaksi melalui penyerapan molekul polutan (adsorbat) pada permukaan/pori adsorben, dan pemisahan adsorben dari larutan setelah mencapai kondisi setimbang/jenuh. Berdasarkan deskripsi tersebut, banyak material alam dengan ciri berpori dan berlapis yang memenuhi syarat sebagai adsorben. Sayangnya, keterbatasan karakteristik situs aktif permukaan, pori, dan kemampuan penggunaan berulang material alami perlu menjadi fokus untuk diteliti dan dikembangkan (Lima *et al.*, 2021).

Dewasa ini, tren topik pemanfaatan material alam memberikan pondasi sebagai alternatif pengganti bahan/material berbasis logam dengan efek samping negatif. Sebagai alternatif adsorben, kapasitas adsorpsi adalah faktor krusial yang menentukan pemilihan dan pengembangan material alam terpilih. Kapasitas adsorpsi yang dipengaruhi oleh karakteristik pori dan luas permukaan juga mempengaruhi jenis adsorbat/polutan yang dapat diserap. Material berpori (*porous material*) dikategorikan berdasarkan ukuran pori, yaitu mikro ($d < 2 \text{ nm}$), meso ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$), dan makro ($d > 50 \text{ nm}$). Berdasarkan karakteristik tersebut, beberapa material alam diklasifikasikan berdasarkan fungsi dan strukturnya sebagai adsorben

diantaranya karbon aktif, *hidrochar/biochar*, zeolit, lempung/*clay*, dll (Zheng *et al.*, 2024). Namun, fungsional material alam tersebut secara alami memiliki keterbatasan berupa terbatasnya luas permukaan, kapasitas adsorpsi, dan stabilitas struktur jika digunakan secara langsung tanpa ada pengembangan.

Sejalan dengan jenis material berpori, jenis material berlapis juga menjadi pertimbangan dan mulai banyak diteliti untuk dikembangkan. Karakter luas permukaan dan situs aktif yang dapat dimodifikasi menjadi alasan pengembangannya. Berdasarkan deskripsi sebelumnya, material alam dengan karakter adsorpsi yang melimpah dan berpotensi dikembangkan pada skala besar yaitu material lempung (*clay*) (P. Wang *et al.*, 2023). Material lempung dikategorikan sebagai material berlapis dan dibedakan menjadi beberapa jenis berdasarkan karakter struktur berlapisnya, diantaranya kaolin, monmorilonit, klorit, dan smektit. Material lempung merupakan material serbaguna yang dapat diaplikasikan pada penghilangan kontaminan dan pengotor dari larutan dan gas, serta memiliki kemampuan kuat untuk berikatan dengan struktur heteroatom zat warna baik kationik atau anionik (S. Khan *et al.*, 2023; Sharma *et al.*, 2011).

Material lempung terstruktur atas lapisan aluminasilika bertumpuk antara lapisan silika tetrahedral dan lapisan alumina oktahedral. Bentonit merupakan jenis lempung dengan karakteristik paling sesuai sebagai adsorben polutan karena memiliki luas permukaan yang besar dan kemampuan kuat untuk menarik senyawa organik dan atau logam berat (Sanavada *et al.*, 2023). Susunan bentonit didominasi oleh jenis mineral lempung monmorilonit dengan struktur lapisan 2:1, yaitu lapisan bertumpuk alumina oktahedral diantara dua lapisan silika tetrahedral. Struktur lapis ini tumpang tindih dengan struktur yang sama dan saling terhubung dengan adanya pemisah berupa ruang basal berisi kation anorganik (Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^+). Kation anorganik berperan menyeimbangkan muatan negatif permukaan bentonit. Selain itu, keberadaan kation anorganik diantara struktur lapis bentonit memberikan karakteristik berupa kemampuan pengembangan (*swelling*) terhadap air dengan signifikan. Fenomena netralisir muatan negatif oleh kation pada antarlapis struktur bentonit disebabkan karena adanya substitusi isomorf oleh Mg^{2+} kepada Al^{3+} pada struktur lapisan oktahedral dan Al^{3+} kepada Si^{4+} pada struktur lapisan tetrahedral. Kation antarlapis tersebut berperan sebagai jembatan penghubung dengan adanya

interaksi Van der Waals dan elektrostatik. Struktur ruang basal bentonit ini menjadi celah modifikasi dan pengembangan (H. Han *et al.*, 2019).

Pada aplikasi dalam penghilangan polutan, bentonit telah diuji sebagai adsorben untuk polutan zat warna, logam berat, antibiotik, hingga senyawa VOC (*volatile organic compound*). Selain itu, bentonit dilaporkan telah dikembangkan dengan beberapa metode diantaranya aktivasi temperatur dan pH, interkalasi, polimerisasi, eksfoliasi, dan komposit (Barakan & Aghazadeh, 2021; Borah *et al.*, 2022). Laporan dari Shattar & Foo (2022) berhasil memodifikasi bentonit alam dengan aktivasi sederhana interkalasi natrium pada suhu rendah dan meningkatkan luas permukaan $>3x$ dan kapasitas adsorpsi terhadap zat warna Metilen biru lebih besar dari bentonit alam. Bensid *et al.* (2021) memodifikasi bentonit menjadi bentonit organik (organobentonit) dengan peningkatan luas permukaan 2 kali lipat dan kapasitas adsorpsi 25 kali lipat terhadap senyawa farmasi asam benzoat dan 30 kali lipat terhadap asam salisilat dibandingkan bentonit teraktivasi natrium. J. Ma *et al.* (2020) melaporkan keberhasilan modifikasi komposit bentonit terhadap fotokatalis berbasis ion perak serta aplikasinya terhadap degradasi senyawa parabens secara total.

Selain adsorpsi, metode fotokatalis juga menjadi metode yang menarik perhatian banyak peneliti untuk dikembangkan pada proses pengolahan air limbah dengan aktivitas penghilangan polutan yang mumpuni. Pada prinsipnya, fotokatalisis memanfaatkan energi sinar sebagai prekursor reaksi berupa eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada material semikonduktor fotokatalis (Sordello *et al.*, 2022). Proses ini akan menghasilkan *hole* (h^+) pada pita valensi yang memicu proses oksidasi pada permukaan fotokatalis dan elektron (e^-) pada pita konduksi yang memicu proses reduksi pada permukaan fotokatalis terhadap molekul polutan (M. M. Khan, 2021). Fotokatalis konvensional yang telah banyak digunakan yaitu TiO_2 dan ZnO yang optimal pada spektrum sinar UV (Yin *et al.*, 2008). Akan tetapi, fakta menunjukkan bahwa komposisi spektrum UV pada cahaya matahari hanya terkandung 4% sehingga perlu sumber sinar tambahan dari lampu pada proses aplikasinya. Sebagai alternatif mengurangi biaya energi pada aplikasi fotokatalis sinar UV tersebut, maka dikembangkan jenis fotokatalis

spektrum sinar tampak yang diprediksi akan optimal dan mampu aktif pada penyinaran sinar matahari (Barba-Nieto *et al.*, 2020).

Saat ini dikenal beberapa jenis fotokatalis sinar tampak yang memiliki kemampuan degradasi polutan, diantaranya grafit karbon nitrit ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) dan perak fosfat (Ag_3PO_4). Material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ murni merupakan material semikonduktor non-logam dengan struktur berlapis, mudah disintesis (proses kalsinasi terhadap urea/melamin/sianamida), dan ramah lingkungan karena berbahan dasar karbon yang terbentuk dari unit tri-s-triazin/heptazin (cincin benzene dengan nitrogen) berstruktur seperti sarang lebah (*honey comb*) (Lai *et al.*, 2023). Karakteristik optik berupa celah pita yang dimiliki $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sebesar 2.7 eV (460 nm) menjadikan material ini cocok sebagai fotokatalis dengan kemampuan penyerapan panjang gelombang sinar tampak yang sangat baik. Pada bentuk murni, struktur tumpukan berlapis membuat $g\text{-C}_3\text{N}_4$ memiliki konduktivitas elektronik yang kuat dan terkonjugasi sehingga menyediakan kemampuan adsorpsi melalui situs aktif dan pori (Ahmed *et al.*, 2024). Berdasarkan potensi nilai ramah lingkungan, pengembangan $g\text{-C}_3\text{N}_4$ adalah pilihan yang tepat melalui beberapa teknik modifikasi diantaranya komposit dan eksfoliasi. Berdasarkan laporan Zhou *et al.* (2019), $g\text{-C}_3\text{N}_4$ murni (bongkah) berhasil dimodifikasi menjadi lembaran nano dan dikombinasi dengan doping sulfur yang meningkatkan luas permukaan 10 kali lipat dari bentuk murninya dan meningkatkan aktivitas fotokatalisnya pada produksi hidrogen (H_2).

Selain itu, semikonduktor Ag_3PO_4 juga dikenal sebagai semikonduktor dengan kemampuan fotokatalisis pada spektrum sinar tampak yang luar biasa karena memiliki energi celah pita yang sempit (2.43 eV) dan mudah disintesis (metode ko-presipitasi) (Ait Baha *et al.*, 2024). Celah pita yang sempit menyebabkan energi dari jenis sinar untuk eksitasi elektron yang dibutuhkan lebih kecil, dan memungkinkan penggunaan energi dari spektrum sinar tampak cukup untuk reaksi eksitasi. Selain itu, Ag_3PO_4 juga menjadi salah satu material semikonduktor yang mudah diatur (*tunable*) fungsinya berdasarkan kondisi sintesisnya. Faktor pH, temperatur, konsentrasi, dan energi foton berpengaruh signifikan terhadap produk akhir Ag_3PO_4 (Y. Z. Ma *et al.*, 2015). Dewasa ini, Ag_3PO_4 banyak difungsikan dengan material lain sebagai agen pembantu (*coupling agent*) untuk memperoleh

sifat aktif pada spektrum sinar tampak, selain itu untuk meningkatkan stabilitas aktivitas fotokatalitik Ag_3PO_4 itu sendiri. Katsumata *et al.* (2014) melakukan desain komposit antara $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dengan Ag_3PO_4 dan berkesimpulan pada terproduksinya komposit yang memiliki aktivitas fotokatalis lebih tinggi dari material murni dengan proses pemisahan muatan (e^- dan h^+) yang jauh lebih baik.

Berdasarkan informasi tersebut, pada penelitian ini dilakukan modifikasi dan desain komposit berbasis bentonit alam Pacitan dengan fotokatalis sinar tampak untuk memperoleh kemampuan fungsi ganda adsorpsi dan fotodegradasi terhadap polutan air limbah zat warna. Pada tahap awal penelitian dilakukan pengembangan material bentonit alam yang diperoleh dari Kabupaten Pacitan, Jawa Timur dengan aktivasi melalui metode interkalasi sederhana rendah energi dengan memanfaatkan kondisi larutan interkalasi kation natrium jenuh dan modifikasi dengan interkalasi sederhana larutan kaion amonium jenuh pada bentonit alam. Proses ini dilakukan dengan kebaruan berupa pemilihan metode interkalasi yang lebih sederhana, ramah lingkungan, dan minim energi. Studi adsorpsi dilakukan terhadap jenis zat warna kationik (Rhodamin B, Metilen biru, dan Malasit hijau) dan dianalisis fenomena adsorpsi yang terjadi. Penelitian lanjutan dilakukan dengan memodifikasi sifat adsorpsi bentonit alam teraktivasi menjadi hidrofobik melalui pembentukan organobentonit. Modifikasi dilakukan dengan metode interkalasi surfaktan kationik oktadesilamin (ODA) untuk memperoleh perubahan sifat hidrofobik, karakter adsorpsi, dan komposisi antarlapis bentonit yang signifikan dengan kontrol jenis pelarut surfaktan. Pada proses modifikasi melalui interkalasi, digunakan variasi jenis dan komposisi pelarut berupa akuades, etanol, dan campuran akuades/etanol 50%. Studi adsorpsi dilakukan terhadap jenis zat warna anionik (*direct* kuning) sebagai polutan anionik.

Penelitian tahap akhir dilakukan dengan memodifikasi bentonit dengan tujuan memperoleh fungsi ganda adsorpsi dan fotokatalisis melalui desain komposit dengan fotokatalis sinar tampak. Metode yang dilakukan adalah dengan melakukan eksfoliasi bentonit dan pembentukan komposit dengan fotokatalis sinar tampak tersebut via kristalisasi *in-situ* dengan $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dan ko-presipitasi dengan Ag_3PO_4 melalui kontrol variabel pH dan temperatur sintesis. Studi fotodegradasi dilakukan terhadap air limbah zat warna Rhodamin B. Efisiensi dan efektivitas setiap sampel

yang telah dikembangkan kemudian dianalisis dan dibandingkan berdasarkan hasil penghilangan kandungan polutan zat warna dan nilai ekonominya.

1.2. Rumusan Masalah

Permasalahan lingkungan berupa polusi air limbah (zat warna) industri menjadi bahaya laten di wilayah Indonesia akibat pengolahan air limbah yang tidak tepat. Penelitian mengenai pengembangan metode dan material yang digunakan pada proses pengolahan air limbah menjadi hal krusial. Adsorpsi dan fotokatalisis menjadi opsi metode yang ideal karena potensi nilai ekonomis, kemudahan penggunaan, dan kapasitas penghilangan polutan yang memuaskan. Selain itu, pemilihan material alam sebagai prekursor material pengolahan air limbah menjadi faktor pendukung karena tersedia melimpah sebagai sumber daya dan ramah lingkungan.

Sejauh ini, material yang telah dipelajari atas pengembangan dan aplikasi pengolahan air limbah terbatas pada satu spektrum fungsi, yaitu antara adsorpsi atau fotokatalisis. Saat ini, material lempung (*clay*) banyak dimanfaatkan sebagai bahan dasar adsorben polutan, namun memiliki keterbatasan pada kapasitas adsorpsi dan kestabilan struktur untuk penggunaan. Selain itu, beberapa material semikonduktor fotokatalis cahaya tampak memiliki kekurangan berupa rendahnya aktivitas fotokatalisis dan kestabilan struktur. Oleh karena itu, pengembangan material dengan spektrum fungsi ganda adsorpsi dan fotokatalisis degradasi menjadi alternatif menjanjikan untuk pengolahan air limbah.

Pada konteks tersebut, material berbasis bentonit: bentonit teraktivasi, termodifikasi, pembentukan organobentonit, dan komposit bentonit-fotokatalis sinar tampak diprediksi memiliki sifat yang menarik pada aplikasi sebagai agen penghilang polutan pada air limbah. Oleh karena itu, melalui penelitian ini dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik material bentonit alam yang diperoleh dari Kabupaten Pacitan, Jawa Timur dan bagaimana metode untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap polutan air limbah zat warna kationik?
2. Bagaimana karakteristik material modifikasi organobentonit yang diperoleh dari interkalasi surfaktan kationik oktadesilamin (ODA) dengan variasi

jenis dan komposisi pelarut, serta kapasitas adsorbsinya terhadap polutan air limbah zat warna anionik?

3. Bagaimana karakteristik material bentonit tereksfoliasi dan hasil kompositnya dengan fotokatalis sinar tampak ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ dan Ag_3PO_4) dengan pengaruh kontrol pH dan temperatur sintesis terhadap produk komposit, serta bagaimana hasil degradasi polutan air limbah zat warna (RhB) berdasarkan fungsi gandanya?

1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah yang telah dipaparkan, garis besar penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi material berbasis bentonit dengan kapasitas adsorpsi yang meningkat dan desain komposit material berbasis bentonit dengan fungsi ganda sebagai adsorben dan fotokatalis sebagai alternatif agen pengolahan air limbah. Selain itu, tujuan khusus yang diharapkan tercapai melalui penelitian ini yaitu sebagai berikut:

1. Memperoleh material adsorben hasil modifikasi berbasis bentonit alam dengan metode aktivasi sederhana melalui interkalasi natrium dan modifikasi interkalasi amonium dengan kapasitas adsorpsi yang optimal sebagai adsorben polutan air limbah zat warna kationik (Rhodamin B, Metilen biru, dan Malasit hijau).
2. Memodifikasi bentonit alam Pacitan teraktivasi menjadi material organobentonit melalui interkalasi surfaktan kationik ODA dan menganalisis pengaruh jenis dan komposisi pelarut interkalan pada proses interkalasi, serta meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap polutan air limbah zat warna anionik (*direct* kuning).
3. Mendesain dan menganalisis pengaruh kontrol pH dan temperatur sintesis pada komposit berbasis bentonit tereksfoliasi dengan fotokatalis sinar tampak ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ dan Ag_3PO_4) sebagai agen degradasi fungsi ganda pada adsorpsi dan fotokatalisis polutan air limbah zat warna Rhodamin B.
4. Menganalisis kemampuan penggunaan berulang material modifikasi dan komposit.

1.4. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan memberikan manfaat secara teori dan praktik sebagaimana dijelaskan sebagai berikut:

1.4.1. Manfaat Teori

Pada aspek teori (akademik) penelitian ini diharapkan memberikan kebermanfaatan diantaranya:

1. Memunculkan informasi berupa perspektif baru mengenai prosedur, karakterisasi, dan analisis seputar bentonit alam Pacitan dan aktivasinya menggunakan kation natrium serta modifikasinya menggunakan kation amonium sebagai adsorben polutan zat warna air limbah.
2. Memunculkan informasi berupa perspektif baru mengenai prosedur modifikasi bentonit teraktivasi menjadi organobentonit, serta karakterisasi dan analisis struktur dan kapasitas adsorbsinya sebagai adsorben polutan zat warna air limbah.
3. Memunculkan informasi baru mengenai prosedur, karakterisasi, dan analisis material komposit fotokatalis sinar tampak berbasis bentonit dan aktivitas adsorpsi-fotokatalisisnya sebagai material fungsi ganda pada pengolahan air limbah.
4. Hadirnya kebaruan informasi terkait pengaruh kontrol pH dan temperatur sintesis pada komposit fotokatalis sinar tampak berbasis bentonit (tereksfoliasi).

1.4.2. Manfaat Praktis

Secara praktis, penelitian ini diharapkan memberikan manfaat berupa:

1. Panduan prosedur produksi material berbasis bentonit dan modifikasinya dengan variasi fungsi dan kapasitas penghilangan berdasarkan karakter polutan air limbah dan fungsi ganda (adsorpsi-fotokatalisis) pada komposit berbasis bentonit yang memiliki aktivitas penghilangan polutan air limbah lebih baik dari bentonit alam murni.
2. Optimasi metode adsorpsi dan fotokatalisis untuk satu jenis material yang digunakan bersamaan.

1.5. Kebaruan Penelitian

Berdasarkan tinjauan terhadap literatur terkait pengembangan material bentonit dan aplikasinya, keterbaruan penelitian ini dapat dijelaskan terhadap topik penelitian sebidang berdasarkan penjelasan berikut:

1.5.1. Penelitian Tahap Pertama

Material lempung bentonit dikenal dengan karakteristik kemampuan pengembangan (*swelling*) pada air dan dikenal luas sebagai adsorben alami untuk bermacam keperluan, termasuk pada polutan air limbah. Penelitian terkait bentonit telah banyak dilaporkan dan masih terus berkembang menjadi studi yang lebih komprehensif karena manfaat yang ditawarkan. Keberadaan bentonit dan variasi struktur mineralnya sangat beragam berdasarkan tempat ditemukannya, khususnya di Indonesia dengan bentang dataran akibat dari aktivitas vulkanologi. Pemanfaatan bentonit sebagai adsorben di Indonesia telah menjadi salah satu prospek ekonomi bidang pertambangan terutama di Pulau Jawa. Beberapa penelitian melaporkan modifikasi bentonit alam yang berasal dari beberapa daerah di Indonesia dan aplikasinya pada Tabel 1.1:

Tabel 1. 1. Penelitian terkait pengembangan material bentonit alam di beberapa wilayah Indonesia

Asal bentonit	Perlakuan	Aplikasi	Referensi
Klaten, Jawa Tengah	Aktivasi asam	Katalisis sintesis nitrobenzena	(Ardelia <i>et al.</i> , 2024)
Pacitan, Jawa Timur	Aktivasi asam dan temperatur	Adsorpsi unsur radionuklida	(Marisi <i>et al.</i> , 2023)
Pacitan dan Ponorogo, Jawa Timur	Aktivasi temperatur	Pemurnian minyak kelapa sawit mentah	(Soetaredjo <i>et al.</i> , 2021)
Batanghari, Jambi	Aktivasi asam	Penghilangan fosfor dari air limbah minyak sawit	(Naswir <i>et al.</i> , 2019)
Bogor, Jawa Barat	Pilarisasi logam (Al, Cu, Mn, Ti)	Adsorpsi zat warna	(Reza <i>et al.</i> , 2018)
Sarolangun, Jambi	Aktivasi asam dan temperatur	Adsorpsi zat warna <i>procion red</i>	(Taher <i>et al.</i> , 2018a)

Asal bentonit	Perlakuan	Aplikasi	Referensi
Pacitan, Jawa Timur	Tanpa perlakuan	Logam timbal (Pb)	(Wilopo <i>et al.</i> , 2012)
Bogor, Jawa Barat	Aktivasi asam	Adsorpsi Metilen biru dan pemurnian minyak sawit mentah	(Nugraha <i>et al.</i> , 2010)
Pacitan. Jawa Timur	Aktivasi asam	Pemurnian minyak kelapa sawit	(Tanjaya <i>et al.</i> , 2006)

Berdasarkan data tersebut, penulis belum menemukan penelitian terkait pengembangan bentonit Pacitan dengan aktivasi melalui interkalasi natrium dan modifikasi melalui interkalasi amonium dengan metode interkalasi sederhana dan rendah energi secara spesifik. Sebagai upaya mengisi celah kekosongan penelitian, ide kebaruan ini diangkat pada penelitian tahap pertama. Tujuannya untuk mengusulkan metode aktivasi sederhana bentonit Pacitan melalui interkalasi sederhana dan rendah energi menggunakan ion natrium dan amonium, serta menyediakan analisis peningkatan karakteristik adsorpsi pada air limbah zat warna kationik. Selain itu, pada penelitian pertama akan menjadi dasar pengembangan material berbasis bentonit pada tahap selanjutnya.

1.5.2. Penelitian Tahap Kedua

Secara alami, bentonit memiliki karakter hidrofilik yang kuat akibat dari adanya muatan negatif pada permukaan struktur lapisan bentonit. Hal ini berkonsekuensi pada kecenderungan aplikasinya sebagai adsorben yang terbatas pada polutan yang terlarut dalam pelarut polar (air) dengan muatan polutan kationik. Beberapa penelitian dilakukan untuk memperoleh material adsorben berbasis bentonit dengan sifat hidrofobik yang mampu mengikat polutan hidrofobik. Salah satu metode pendekatan modifikasi yaitu interkalasi menggunakan surfaktan organik kationik pada ruang basal (*basal spacing*). Pemilihan surfaktan didasarkan kebutuhan dari sifat yang ingin diperoleh dari bentonit organik (organobentonit) tersebut. Berikut penelitian acuan pada proses modifikasi organobentonit dipaparkan pada Tabel 1.2:

Tabel 1. 2. Daftar modifikasi organobentonit dan aplikasinya

Jenis organobentonit	Surfaktan	Aplikasi	Referensi
OBent/Alg	Heksadesiltrimetilamonium bromida	Adsorpsi logam Cr(VI)	(Muñoz-Martinez <i>et al.</i> , 2024)
OBent/Alg	Heksadesiltrimetilamonium bromida	Adsorpsi zat warna Acid Yellow 23	(Rivera-Arenas <i>et al.</i> , 2023)
B-Bt dan H-Bt	Benzil dimetil heksadesil ammonium klorida dan Heksadesiltrimetilamonium bromida	Adsorpsi senyawa kromat	(Son <i>et al.</i> , 2022)
B-BTB, B-DSS, B-BTC, B-BEHA	Benzil tributil ammonium bromide, dioktil natrium sulfoksinat, benzenonium klorida, bis-etilheksil amina	Adsorpsi dibenzotioopen	(Saeed <i>et al.</i> , 2022)
Organoclay	Heksadesiltrimetilamonium bromida	Adsorpsi zat warna Metilen biru, kristal violet, dan Rhodamin B	(Anirudhan & Ramachandran, 2015)
Organobentonit	Heksadesiltrimetilamonium bromida	Adsorpsi zat warna Metilen biru, metil biru, dan senyawa asam sulfonat naftalen	(Ocampo-Pérez <i>et al.</i> , 2011)

*Keterangan: OBent/Alg = Organobentonit/alginate; H-Bt = Heksadesiltrimetilamonium bromida-bentonit; B-Bt = bentonit-benzil dimetil heksadesil ammonium klorida; B-BTB = bentonit-benzil tributil ammonium bromida, B-DSS = bentonit-dioktil natrium sulfoksinat, B-BTC = bentonit-benzenonium klorida, B-BEHA = bentonit-bis-etilheksilamina.

Berdasarkan tinjauan terhadap laporan penelitian sebelumnya, terdapat beberapa aspek penting terkait pengembangan material bentonit alam Pacitan. Aspek pertama, bahwa belum ditemukan penelitian yang melaporkan aplikasi organobentonit yang diperoleh melalui interkalasi surfaktan kationik ODA sebagai adsorben polutan zat warna anionik. Hal ini didasarkan pada tujuan modifikasi

organobentonit untuk memperoleh sifat hidrofobik sebagai adsorben polutan organik bermuatan negatif. Aspek kedua, belum ditemukannya studi mengenai efek penggunaan jenis dan komposisi pelarut pada interkalasi surfaktan kationik ODA ke dalam struktur bentonit. Pelarut yang digunakan pada penelitian ini yaitu pelarut ramah lingkungan: akuades, etanol, dan akuades/etanol 50%. Ketiga jenis pelarut ini dipelajari pengaruhnya terhadap susunan struktur interkalan surfaktan kationik ODA pada ruang basal bentonit dan pengaruh hidrotermal/solvotermal terhadap stabilitas aplikasi adsorpsi. Sehingga, melalui penelitian tahap kedua, kebaruan penelitian dipertahankan melalui dua aspek yang telah dipaparkan.

1.5.3. Penelitian Tahap Ketiga

Degradasi polutan menggunakan konsep fotokatalisis memungkinkan pemecahan struktur berbahaya polutan menjadi produk senyawa ramah lingkungan. Selain itu, dibandingkan adsorpsi, proses fotokatalisis tidak menghasilkan produk samping/sekunder yang berbahaya. Atas alasan ini, latar belakang untuk memadukan sinergi fungsi adsorpsi (umumnya menjadi metode penghilangan polutan dengan konsentrasi besar) dengan fungsi fotokatalisis yang mendegradasi polutan melalui mekanisme pemecahan struktur. Penggunaan bentonit tereksfoliasi bertujuan untuk meningkatkan situs aktif pada perannya sebagai matriks komposit. Selanjutnya, komposit bentonit tereksfoliasi dengan fotokatalis sinar tampak g-C₃N₄ dan Ag₃PO₄ dilakukan untuk memunculkan kemampuan fotokatalisis pada bentonit dan memberikan fungsi ganda adsorpsi-fotokatalisis. Beberapa penelitian terdahulu mengungkapkan potensi pembentukan komposit bentonit dan fotokatalis lain. Daftar tersebut dirincikan pada Tabel 1.3 berikut:

Tabel 1. 3. Daftar komposit berbasis bentonit dengan fungsi adsorpsi/fotokatalisis

Komposit	Aplikasi	Referensi
C@Ti ₃ C ₂ /BT _{ex}	Degradasi senyawa moksifloksasin	(L. Wang <i>et al.</i> , 2024)
BiOBr/Bi ₂ MoO ₆ /BT _{ex}	Degradasi senyawa ciprofloksasin	(K. Liu <i>et al.</i> , 2023)
B/g-C ₃ N ₄	Degradasi logam Arsenik (As(III))	(C. Wang <i>et al.</i> , 2021)
Ag/Ag ₃ PO ₄ -OMMT	Degradasi zat warna Rhodamin B	(C. Liu <i>et al.</i> , 2016)

*Keterangan: C@ $Ti_3C_2/BTex$ = komposit bentonit eksfoliasi/ Ti_3C_2 terbungkus karbon; B/g- C_3N_4 = komposit lembaran bentonit/g- C_3N_4 ; Ag/ Ag_3PO_4 -OMMT = komposit Ag/ Ag_3PO_4 -organobentonit.

Fotokatalis sinar tampak g- C_3N_4 dan Ag_3PO_4 diketahui memiliki karakteristik fungsi yang dapat diatur (*tunable*). Khususnya Ag_3PO_4 , pengaruh pH dan temperatur sintesis dilaporkan mempengaruhi produk akhir material. Sebelumnya, J. Ma *et al.* (2016) melaporkan pembentukan komposit bentonit eksfoliasi dengan fotokatalis g- C_3N_4 dan Ag_3PO_4 , namun mempelajari dua faktor ini. Sejauh yang penulis kaji, tidak ada literatur yang menjelaskan faktor kontrol pH dan temperatur sintesis dan pengaruhnya pada hasil produksi komposit berbasis bentonit. Hal ini menjadi dasar kebaruan penelitian tahap ini dan diharapkan dapat mengungkap fenomena pengaruh tersebut untuk memperoleh produk ideal material fungsi degradasi ganda adsorben-fotokatalis.

1.6. Hipotesis Penelitian

Berdasarkan latar belakang yang dipaparkan, penelitian ini memiliki beberapa hipotesis sebagai berikut:

Bentonit dari golongan lempung smektit merupakan material aluminasilika terhidrasi yang terususun atas lembaran tetrahedral silika yang terhimpit dua lembar struktur oktahedral alumina membentuk beberapa lapisan struktur tersebut. Setiap struktur lapisan terpisahkan ruang basal (*basal spacing*) (Villar *et al.*, 2012). Keberadaan ruang basal tersebut terisi kation anorganik (K^+ , Na^+ , dan Ca^+), dan umumnya bentonit di Indonesia memiliki kation ruang basal yang didominasi kation Ca^+ atau campuran antara kation Ca^+ dan Na^+ . Karakteristik Bentonit-Ca ini secara alami tidak fleksibel untuk mengembang (*swelling*) di dalam air dan kurang optimal sebagai adsorben (Buchari & Muji, 1996). Kation Na^+ menjadi pilihan pada aktivasi bentonit alam dengan mekanisme penggantian kation. Metode interkalasi efektif untuk memodifikasi bentonit melalui penggantian kation, dan berkonsekuensi pada perubahan jarak ruang basal (Shattar & Foo, 2022). Analisis XRD menunjukkan ruang basal bentonit terukur pada rentang nilai 2θ yaitu $5-15^\circ$ (Villar *et al.*, 2012). Penggantian kation Ca^+ dengan Na^+ pada proses aktivasi akan meningkatkan jarak ruang basal karena ukurannya yang lebih besar dan memberikan konsekuensi pergeseran nilai 2θ ke nilai yang lebih kecil. Bentonit

dengan kandungan kation Na^+ (Bentonit-Na) memiliki sifat *swelling* jauh lebih baik dan cocok digunakan sebagai adsorben.

Hipotesis 1. *Aktivasi bentonit alam Pacitan dengan interkalasi ion natrium (B-Na) menghasilkan kapasitas maksimal adsorpsi polutan air limbah zat warna kationik yang lebih tinggi dibanding bentonit alam Pacitan murni.*

Bentonit-Na memiliki karakteristik sifat mengembang yang baik sehingga sesuai digunakan sebagai adsorben. Modifikasi Bentonit-Na untuk memperoleh sifat baru dilakukan dengan interkalasi kation amonium (NH^+). Kation amonium memiliki ukuran lebih besar (kompleks) daripada kation natrium, namun bersifat kurang terhidrasi sehingga menurunkan kemampuan mengembang dalam pelarut air (Sun *et al.*, 2021; Zazoua *et al.*, 2013). Selain itu, ukuran kation amonium yang lebih besar diprediksi memberikan peningkatan luas permukaan, volume ruang basal, dan meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap air limbah zat warna kationik karena memiliki nilai elektronegativitas lebih besar (Priatna *et al.*, 2023).

Hipotesis 2. *Modifikasi B-Na dengan interkalasi ion amonium (B-NH) memberikan kapasitas pertukaran kation lebih besar dan meningkatkan kapasitas maksimal adsorpsi polutan air limbah zat warna kationik lebih besar dari B-Na.*

Surfaktan digolongkan berdasarkan sifat dan pengaruh muatannya menjadi surfaktan kationik, anionik, dan netral (Mahesh *et al.*, 2011). Pada konteks modifikasi dan interkalasi material, surfaktan digunakan sebagai interkalan pada material berlapis untuk memodifikasi sifatnya. Berdasarkan sifatnya, keberadaan surfaktan sebagai interkalan bentonit berpengaruh besar terhadap perubahan sifat dan kemampuan adsorpsinya (Sarkar & Dana, 2022). ODA dengan struktur kimia yang kompleks, rantai karbon yang panjang, dan masa jenis besar memberikan perubahan signifikan berupa peningkatan ruang basal antar lapis dan kemampuan adsorpsi (Iwasaki, 2020). Volume ruang basal yang besar pasca interkalasi surfaktan menyediakan opsi mekanisme adsorpsi berupa interaksi elektrostatik, ikatan hidrogen, gaya Van der Waals, dan sebagainya pada adsorpsi polutan air limbah, terutama dengan muatan anionik.

Hipotesis 3. *Surfaktan kation ODA berperan pada perubahan karakter adsorpsi yang signifikan.*

Surfaktan merupakan senyawa kimia yang dapat berubah sifat kelarutannya berdasarkan jenis pelarut yang digunakan. Surfaktan kationik pada umumnya bersifat hidrofobik sehingga memiliki nilai kelarutan yang kecil terhadap pelarut berbasis air (Iwasaki, 2020). Kondisi ini menyebabkan struktur kompleks surfaktan kationik akan bertahan dan stabil. Interkalasi mineral bentonit menggunakan surfaktan kationik dilaporkan merubah sifat hidrofilik menjadi hidrofobik (Sarkar & Dana, 2022; Xiao *et al.*, 2021). Hal ini bermanfaat pada pemanfaatannya sebagai adsorben air limbah dengan muatan negatif atau yang memiliki sifat sama hidrofobik. Surfaktan kationik berbasis oktadesilamin memiliki struktur kompleks dengan rantai karbon yang panjang dan masa jenis besar dan diprediksi mengubah struktur antarlapis dan ruang basal mengalami peningkatan signifikan.

Hipotesis 4. *Jenis dan komposisi pelarut pada interkalasi surfaktan kationik ODA mempengaruhi susunan interkalan dan memberikan kapasitas maksimal adsorpsi yang meningkat dibanding B-Na ke polutan air limbah zat warna anionik.*

Bentonit-Na memiliki struktur berlapis yang memiliki ruang basal terisi kation anorganik. Struktur tersebut menciptakan skema pori, namun terbatas untuk pemanfaatan sebagai material komposit karena struktur berlapisnya yang kaku. Beberapa penelitian melaporkan keberhasilan proses ekfoliasi menggunakan gaya fisik dan atau kimia. Kombinasi antara interkalasi makrokation dan sonikasi diprediksi memberikan dampak besar terhadap proses pengelupasan lapisan bentonit (C. Wang *et al.*, 2021). Bentonit tereksfoliasi memiliki situs aktif permukaan lebih besar dan dapat dimanfaatkan sebagai matrik komposit. Kombinasinya melalui komposit dengan fotokatalis sinar tampak seperti g-C₃N₄ dan Ag₃PO₄ dapat menciptakan dual fungsi berupa adsorben dan fotokatalis. Selain itu, keberadaan fotokatalis pada komposit akan menetralkan muatan permukaan bentonit tereksfoliasi. Sebaliknya, bentonit akan memberikan kestabilan struktur dan media transfer muatan sehingga mencegah terjadinya rekombinasi (J. Ma *et al.*, 2016).

Hipotesis 5. *Eksfoliasi B-Na dan desain komposit fotokatalis sinar tampak meningkatkan kapasitas degradasi fungsi ganda adsorpsi-fotokatalisis pada air limbah zat warna Rhodamin B.*

Fotokatalis perak fosfat (Ag_3PO_4) dikenal sebagai salah satu fotokatalis yang *tunable* berdasarkan kondisi sintesisnya. Metode sintesis Ag_3PO_4 menggunakan mekanisme ko-presipitasi sehingga produk yang dihasilkan rentan mengalami perbedaan struktur, kristalinitas, dan aktivitasnya (He *et al.*, 2019; J. Wang *et al.*, 2022). Faktor pH, temperatur, dan konsentrasi prekursor sangat mempengaruhi hasil produk. Selain itu, bentonit yang memiliki muatan permukaan juga bersifat rentan terhadap perubahan sesuai kondisi lingkungan. Faktor pH dan temperatur berpengaruh terhadap kondisi muatan permukaan. Berdasarkan deskripsi tersebut, kontrol pH dan temperatur sintesis akan mempengaruhi produk komposit dari segi struktur dan fungsional komposit berbasis bentonit.

Hipotesis 6. *Desain komposit dengan kontrol faktor pH dan temperatur sintesis menentukan kondisi ideal sintesis dan produk akhir komposit.*

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Shukrullah, S., Naz, M. Y., Hussain, H., Khan, W. Q., & Khalid, N. R. (2023). Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>
- Ahmed, M. A., Mahmoud, S. A., & Mohamed, A. A. (2024). Unveiling the photocatalytic potential of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$): a state-of-the-art review. *RSC Advances*, 14(35), 25629–25662. <https://doi.org/10.1039/d4ra04234d>
- Ahtasham Iqbal, M., Akram, S., khalid, S., Lal, B., Hassan, S. U., Ashraf, R., Kezembayeva, G., Mushtaq, M., Chinibayeva, N., & Hosseini-Bandegharaei, A. (2024). Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review. In *Environmental Research* (Vol. 253). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118947>
- Ait Baha, A., Khossossi, N., Lakbita, O., Brahmi, Y., El Mernissi, Y., Aziz, T., Benlhachemi, A., Bakiz, B., & Abou Oualid, H. (2024). Enhanced band gap energy of one-pot mechano-synthesized Ag_3PO_4 for Orange G photodegradation under visible light irradiation: An in-depth experimental and DFT studies. *Chemical Physics Letters*, 856, 141681. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141681>
- Aji, M. H. G. T., Sulaeman, U., Cahyanto, W. T., Larasati, R., Diastuti, H., Iswanto, P., Isnaeni, I., & Yin, S. (2024). Surface engineering of Ag_3PO_4 using lithium iodide for enhanced photocatalytic activity. *Surfaces and Interfaces*, 46, 104097. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104097>
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of Materials Characterization* (pp. 113–145). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- Akhundi, A., García-López, E. I., Marcì, G., Habibi-Yangjeh, A., & Palmisano, L. (2017). Comparison between preparative methodologies of nanostructured carbon nitride and their use as selective photocatalysts in water suspension. *Research on Chemical Intermediates*, 43(9), 5153–5168. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3046-9>
- Alabarse, F. G., Conceição, R. V., Balzaretti, N. M., Schenato, F., & Xavier, A. M. (2011). In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. *Applied Clay Science*, 51(1–2), 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.017>
- Alaghmandfar, A., & Ghandi, K. (2022). A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. *Nanomaterials*, 12(2), 294. <https://doi.org/10.3390/nano12020294>
- Alatta, H. J. (2016). *Characteristics of dye sensitized solar cells using different dye photosensitizers* [University of Baghdad College of Science]. <https://www.researchgate.net/publication/347095897>
- Alegbe, E. O., & Uthman, T. O. (2024). A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. In *Heliyon* (Vol. 10, Issue 13). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

- Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 231). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Amin, M., Alazba, A., & Shafiq, M. (2015). Adsorptive Removal of Reactive Black 5 from Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Sustainability*, 7(11), 15302–15318. <https://doi.org/10.3390/su71115302>
- Amirulysyafiee, A., Khan, M. M., & Harunsani, M. H. (2022). Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4 -based visible light active photocatalysts: Recent progress, synthesis, and photocatalytic applications. *Catalysis Communications*, 172, 106556. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106556>
- Ammar, M., Oueslati, W., Ben Rhaiem, H., & Ben Haj Amara, A. (2014). Quantitative XRD analysis of the dehydration–hydration performance of $(\text{Na}^+, \text{Cs}^+)$ exchanged smectite. *Desalination and Water Treatment*, 52(22–24), 4314–4333. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803324>
- Amrutha, Jeppu, G., Girish, C. R., Prabhu, B., & Mayer, K. (2023). Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modelling Studies. *Environmental Processes*, 10(2). <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00631-0>
- Anirudhan, T. S., & Ramachandran, M. (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of The Total Environment*, 765, 144163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>
- Aranovich, G. L. (1992). The theory of polymolecular adsorption. *Langmuir*, 8(2), 736–739. <https://doi.org/10.1021/la00038a071>
- Ardelia, Z. L., Saviola, A. J., Wijaya, K., Fajar Pradipta, M., Ismail, H., Budhijanto, B., Saputri, W. D., Hauli, L., & Amin, A. K. (2024). Sulfuric acid-activated Indonesian natural bentonite as solid acid catalysts in microwave-protocol nitrobenzene synthesis. *Iranian Journal of Catalysis*, 14, 142438–142439. <https://doi.org/10.57647/j.ijc.2024.1404.38>
- Asnaoui, H., Dehmani, Y., Khalis, M., & Hachem, E. K. (2022). Adsorption of phenol from aqueous solutions by Na-bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(13), 3043–3057. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1763328>
- Awasthi, A., Jadhao, P., & Kumari, K. (2019). Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1076. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0858-9>
- Bache, B. W., Chesworth, W., & Chesworth, W. (2008). Biomes and their Soils. In *Encyclopedia of Earth Sciences Series* (pp. 61–68). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3995-9_64
- Barakan, S., & Aghazadeh, V. (2019). Structural modification of nano bentonite by aluminum, iron pillarization and 3D growth of silica mesoporous framework for

- arsenic removal from gold mine wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120779. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120779>
- Barakan, S., & Aghazadeh, V. (2021). The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3), 2572–2599. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>
- Barba-Nieto, I., Caudillo-Flores, U., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2020). Sunlight-Operated TiO₂-Based Photocatalysts. *Molecules*, 25(17). <https://doi.org/10.3390/molecules25174008>
- Barles, S. (2014). History of Waste Management and the Social and Cultural Representations of Waste. In *The Basic Environmental History* (pp. 199–226). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09180-8_7
- Baudu, M., Le Cloirec, P., & Martin, G. (1989). Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse. *The Chemical Engineering Journal*, 41(2), 81–89. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(89\)80075-9](https://doi.org/10.1016/0300-9467(89)80075-9)
- Bensid, N., Zerdoum, R., Hattab, Z., Boutaleb, Y., & Bououdina, M. (2021). Intercalated organo-bentonite as efficient biosorbent for aromatic carboxylic acids from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116443>
- Bezu, Z., Tadesse, A. M., & Diaz, I. (2024). Natural zeolite supported g-C₃N₄/ZnO/Ag₃PO₄ composite: A tandem n-n heterojunction for simultaneous photodegradation of dyes under visible and solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 449, 115369. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115369>
- Bloh, J. Z. (2019). A Holistic Approach to Model the Kinetics of Photocatalytic Reactions. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00128>
- Boer, J. H. de. (1968). *The dynamical character of adsorption* (2. ed). Clarendon Press. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282270161926912.bib?lang=en>
- Bohor, B. F., & Hughes, R. E. (1971). Scanning Electron Microscopy of Clays and Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 19(1), 49–54. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1971.0190105>
- Boorboor Azimi, E., Badiei, A., & Ghasemi, J. B. (2019). Efficient removal of malachite green from wastewater by using boron-doped mesoporous carbon nitride. *Applied Surface Science*, 469, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.017>
- Borah, D., Nath, H., & Saikia, H. (2022). Modification of bentonite clay & its applications: a review. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 42(3), 265–282. <https://doi.org/10.1515/revic-2021-0030>
- Braga, M. S., Gomes, O. F., Jaimes, R. F. V. V., Braga, E. R., Borysow, W., & Salcedo, W. J. (2019). Multispectral colorimetric portable system for detecting metal ions in liquid media. *2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)*, 1–6. <https://doi.org/10.1109/INSCIT.2019.8868861>
- Brito, D. F., da Silva Filho, E. C., Fonseca, M. G., & Jaber, M. (2018). Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7080–7090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>
- Brouers, F., Sotolongo, O., Marquez, F., & Pirard, J. P. (2005). Microporous and heterogeneous surface adsorption isotherms arising from Levy distributions. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 349(1–2), 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.10.032>

- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Buchari, B., & Muji, H. (1996). Karakterisasi Bentonit Pacitan. *Jurnal Kimia Terapan Indonesia*. <https://doi.org/10.14203/jkti.v6i1-2.233>
- Buckley, A. (1993). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists. *Geological Magazine*, 130(3), 402–403. <https://doi.org/10.1017/S0016756800020276>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Carter, J. Robert., Hatcher, M. T., & Di Carlo, Larry. (1987). Quantitative analysis of quartz and cristobalite in bentonite clay based products by x-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 59(3), 513–519. <https://doi.org/10.1021/ac00130a030>
- Chen, F., Li, S., Chen, Q., Zheng, X., Liu, P., & Fang, S. (2018). 3D graphene aerogels-supported Ag and Ag@Ag₃PO₄ heterostructure for the efficient adsorption-photocatalysis capture of different dye pollutants in water. *Materials Research Bulletin*, 105, 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.013>
- Chen, J., Xiong, Y., Duan, M., Li, X., Li, J., Fang, S., Qin, S., & Zhang, R. (2020). Insight into the Synergistic Effect of Adsorption-Photocatalysis for the Removal of Organic Dye Pollutants by Cr-Doped ZnO. *Langmuir*, 36(2), 520–533. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02879>
- Cooney, D. (1998). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 97, Issue 9, pp. 1061–1085). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Crites, R. W., & Tchobanoglous, George. (1998). Small and Decentralized Wastewater Management Systems. In *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*. McGraw-Hill Companies.
- Dai, W., Chen, Y., Li, Y., Ye, W., Wang, Q., & Yin, Z. (2025). Multiscale volumetric deformation in compacted bentonite triggered by anisotropic crystalline swelling. *Engineering Geology*, 346, 107888. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2024.107888>
- Deheri, P. K., & Kar, B. (2021). Synthesis of Nanoclay Composite Material. In *Contemporary Nanomaterials in Material Engineering Applications* (pp. 69–103). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-62761-4_4
- Deonikar, V. G., Patil, S. S., Tamboli, M. S., Ambekar, J. D., Kulkarni, M. V., Panmand, R. P., Umarji, G. G., Shinde, M. D., Rane, S. B., Munirathnam, N. R., Patil, D. R., & Kale, B. B. (2017). Growth study of hierarchical Ag₃PO₄/LaCO₃OH heterostructures and their efficient photocatalytic activity for RhB degradation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(31), 20541–20550. <https://doi.org/10.1039/C7CP02328F>
- Deryło-Marczewska, A., & Jaroniec, M. (1987). Adsorption of Organic Solutes from Dilute Solutions on Solids. In *Surface and Colloid Science* (pp. 301–379). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1813-2_5
- Dey, D., Shafi, T., Chowdhury, S., Dubey, B. K., & Sen, R. (2024). Progress and perspectives on carbon-based materials for adsorptive removal and photocatalytic degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS). In

- Chemosphere* (Vol. 351). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141164>
- Dong, T., Wang, P., & Yang, P. (2018). Synthesis of magnetic $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites towards super photocatalysis and magnetic separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20607–20615. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.079>
- Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- Dubinin, M. M., & Astakhov, V. A. (1971). Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 20(1), 3–7. <https://doi.org/10.1007/BF00849307>
- Elattar, R. H., El-Malla, S. F., Kamal, A. H., & Mansour, F. R. (2024). Applications of metal complexes in analytical chemistry: A review article. *Coordination Chemistry Reviews*, 501, 215568. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215568>
- El-Baz, A. A., Hendy, I. A., Dohdoh, A. M., & Srour, M. I. (2020). Adsorption technique for pollutants removal; current new trends and future challenges-A Review. *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology*, 32, 1–24. <https://ejest.journals.ekb.eg/>
- Eren, E. (2009). Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.011>
- Etsuyankpa, M. B., Augustine, A. U., Musa, S. T., Mathew, J. T., Ismail, H., Salihu, A. M., & Mamman, A. (2024). An Overview of Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal: A Review. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 28(5), 1553–1572. <https://doi.org/10.4314/jasem.v28i5.28>
- Farhadi, H., & Keramati, N. (2023). Investigation of kinetics, isotherms, thermodynamics and photocatalytic regeneration of exfoliated graphitic carbon nitride/zeolite as dye adsorbent. *Scientific Reports*, 13(1), 14098. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41262-7>
- Feist, M. (2015). Thermal analysis: basics, applications, and benefit. *ChemTexts*, 1(1), 8. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0008-y>
- Flory, P. J. (1942). Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 10(1), 51–61. <https://doi.org/10.1063/1.1723621>
- Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A. S., Farjadfar, S., Esvandi, Z., Arfaeinia, H., Sorial, G. A., Ramavandi, B., & Sahebi, S. (2019). Efficient arsenic(V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(29), 29748–29762. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06070-5>
- Fowler, R. H., & Guggenheim, E. A. (1939). *Statistical Thermodynamics: A Version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry* (2nd ed.). Michigan University.
- Frenkel', I. I. (1955). *Kinetic Theory of Liquids*. Dover. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282270147196416.bib?lang=en>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57U(1), 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>

- Fritz, W., & Schluender, E.-U. (1974). Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 29(5), 1279–1282. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80128-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80128-4)
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & Wilde, J. D. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design* (3rd ed.). Wiley.
- Fronczak, M., Krajewska, M., Demby, K., & Bystrzejewski, M. (2017). Extraordinary Adsorption of Methyl Blue onto Sodium-Doped Graphitic Carbon Nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(29), 15756–15766. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03674>
- Frumkin, A. (1925). Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 116U(1), 466–484. <https://doi.org/10.1515/zpch-1925-11629>
- Gandhi, D., Bandyopadhyay, R., & Soni, B. (2022). Naturally occurring bentonite clay: Structural augmentation, characterization and application as catalyst. *Materials Today: Proceedings*, 57, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.346>
- Gao, Y., Li, Y., & Zou, D. (2024). Unraveling the synergistic effect of adsorption-photocatalysis in magnetically recyclable Fe₃O₄/metal-organic gels/sodium alginate beads for chlortetracycline hydrochloride elimination. *Chemical Engineering Journal*, 480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148049>
- García, J. R., Bidabehere, C. M., & Sedran, U. (2017). Diffusion controlled LHHW kinetics. Simultaneous determination of chemical kinetic and equilibrium adsorption constants by using the Weisz-Prater approach. *Chemical Engineering Science*, 172, 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.06.048>
- Gaya, U. I. (2014). Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis. In *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids* (pp. 43–71). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0_2
- Gfroerer, T. H. (2000). Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>
- Gregory, P. (1990). Classification of Dyes by Chemical Structure. *The Chemistry and Application of Dyes*.
- Guggenheim, E. A. (Edward A., &). (1966). *Applications of statistical mechanics*. Clarendon P. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282272000051584.bib?lang=en>
- Guo, B., Liu, B., Wang, C., Wang, Y., Yin, S., & Han, W. (2022). WS₂/In₂S₃ composite photocatalyst for photocatalytic H₂ generation and pollutant degradation. *New Journal of Chemistry*, 46(16), 7366–7373. <https://doi.org/10.1039/D2NJ00190J>
- Guo, X., Duan, J., Li, C., Zhang, Z., & Wang, W. (2020). Highly efficient Z-scheme g-C₃N₄/ZnO photocatalysts constructed by co-melting-recrystallizing mixed precursors for wastewater treatment. *Journal of Materials Science*, 55(5), 2018–2031. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04097-0>
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 90, Issue 8, pp. 2313–2342). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Hakim, Y. M., Khakim, M. Y. N., Hanifah, A., & Mohadi, R. (2023). Optimization of Sumatera Bentonite by Ammonium-impregnated as a Coagulant for Cassava Wastewater Treatment. *Science and Technology Indonesia*, 8(3), 443–450. <https://doi.org/10.26554/sti.2023.8.3.443-450>
- Hakim, Y. M., Mardiyanto, Royani, I., & Mohadi, R. (2024). Organobentonite fabrication assisted by surfactant octadecylamine intercalation under hydrothermal/solvothermal

- condition for effective direct yellow dye removal. *Kuwait Journal of Science*, 51(4). <https://doi.org/10.1016/j.kjs.2024.100292>
- Hakim, Y. M., Royani, I., Mardiyanto, M., & Mohadi, R. (2023). Bentonite Impregnation Ammonium-Assisted as Eco-Friendly Dye Adsorbent: Analyses of Kinetics and Thermodynamics in Cationic Dye Adsorption. *Key Engineering Materials*, 963, 85–102. <https://doi.org/10.4028/p-0UEtzJ>
- Hakim, Y., Mohadi, R., Mardiyanto, M., & Royani, I. (2023). Ammonium-Assisted Intercalation of Java Bentonite as Effective of Cationic Dye Removal. *Journal of Ecological Engineering*, 24(2), 184–195. <https://doi.org/10.12911/22998993/156665>
- Halsey, G. (1948). Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 16(10), 931–937. <https://doi.org/10.1063/1.1746689>
- Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., & Li, X. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 780–796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
- Han, Z., Wang, N., Fan, H., & Ai, S. (2017). Ag nanoparticles loaded on porous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity for degradation of phenol. *Solid State Sciences*, 65, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.010>
- Hao, Q., Chen, T., Wang, R., Feng, J., Chen, D., & Yao, W. (2018). A separation-free polyacrylamide/bentonite/graphitic carbon nitride hydrogel with excellent performance in water treatment. *Journal of Cleaner Production*, 197, 1222–1230. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.289>
- Harkins, W. D., & Jura, G. (1944). Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. *Journal of the American Chemical Society*, 66(8), 1366–1373. <https://doi.org/10.1021/ja01236a048>
- Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V.-C., & El Nemr, A. (2023). Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry*, 381(6), 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>
- Hassanpour, M., Safardoust-Hojaghan, H., & Salavati-Niasari, M. (2017). Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.090>
- He, G., Yang, W., Zheng, W., Gong, L., Wang, X., An, Y., & Tian, M. (2019). Facile controlled synthesis of Ag_3PO_4 with various morphologies for enhanced photocatalytic oxygen evolution from water splitting. *RSC Advances*, 9(32), 18222–18231. <https://doi.org/10.1039/C9RA01306G>
- Hennebert, P. (2019). Hazard classification of waste: Review of available practical methods and tools. *Detritus*, 7(September), 13–28. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2019.13846>
- Hennig, H., & Billing, R. (1993). Advantages by and disadvantages of photocatalysis induced light-sensitive coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 125, 100.
- Hill, T. L. (1946). Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 14(7), 441–453. <https://doi.org/10.1063/1.1724166>

- Hill, T. L. (1952). *Theory of Physical Adsorption* (pp. 211–258). [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60615-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60615-X)
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. In *Process Biochemistry* (Vol. 34).
- Holder, C. F., & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*, 13(7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 182, pp. 351–366). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Huang, J., Li, D., Li, R., Zhang, Q., Chen, T., Liu, H., Liu, Y., Lv, W., & Liu, G. (2019). An efficient metal-free phosphorus and oxygen co-doped g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of fluoroquinolone antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 374, 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.175>
- Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., & Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.028>
- Huggett, J. M. (2021). Clay Minerals. In *Encyclopedia of Geology* (pp. 341–349). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11855-X>
- Huggins, M. L. (1942). Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 46(1), 151–158. <https://doi.org/10.1021/j150415a018>
- Hunger, K. (2002). *Industrial Dyes* (K. Hunger, Ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602011>
- Hunt, A., Kurmaev, E. Z., & Moewes, A. (2014). Band gap engineering of graphene oxide by chemical modification. *Carbon*, 75, 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.015>
- Irfan, S., Zhuanghao, Z., Li, F., Chen, Y.-X., Liang, G.-X., Luo, J.-T., & Ping, F. (2019). Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6375–6389. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.004>
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2015). *The Characterization of Clay Minerals and Adsorption Mechanism onto Clays* (pp. 93–112). https://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1_5
- Iwasaki, T. (2020). Effect of solvents on the direct intercalation of decylamine into H-octosilicate. *Applied Clay Science*, 199, 105882. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105882>
- Jossens, L., Prausnitz, J. M., Fritz, W., Schlünder, E. U., & Myers, A. L. (1978). Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 33(8), 1097–1106. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85015-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85015-5)
- Kadiya, K., Vuggili, S. B., Gaur, U. K., & Sharma, M. (2021). Comparative photocatalytic dye and drug degradation study using efficient visible light-induced silver phosphate

- nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(34), 46390–46403. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10982-y>
- Karri, R. R., Ravindran, G., & Dehghani, M. H. (2021). Wastewater—Sources, Toxicity, and Their Consequences to Human Health. In *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management* (pp. 3–33). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824463-0.00001-X>
- Karthiyayini, M., Jeyabarathi, P., & Rajendran, L. (2025). Theoretical analysis of Langmuir–Hinshelwood kinetics: Hyperbolic function and Akbari–Ganji’s method. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. <https://doi.org/10.1007/s11144-025-02802-6>
- Kataoka, T., Shiba, K., Nagata, S., Yamada, I., & Tagaya, M. (2019). Effects of surfactant removal processes from titania/octadecylamine hybrid particles on their nanostructures and dispersibility in phosphate buffered saline. *Results in Physics*, 13, 102215. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102215>
- Katsumata, H., Sakai, T., Suzuki, T., & Kaneko, S. (2014). Highly efficient photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ hybrid photocatalysts through z-scheme photocatalytic mechanism under visible light. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(19), 8018–8025. <https://doi.org/10.1021/ie5012036>
- Kaur, H., Rana, B., Tomar, D., Kaur, S., & Jena, K. C. (2021). Fundamentals of ATR-FTIR Spectroscopy and Its Role for Probing In-Situ Molecular-Level Interactions. In S. Dheeraj Kumar, P. Manik, & M. Arnulf (Eds.), *Progress in Optical Science and Photonics* (Vol. 13, pp. 3–37). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6084-6_1
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z. i. H., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- Khan, A. R., Al-Waheab, I. R., & Al-Haddad, A. (1996). A Generalized Equation for Adsorption Isotherms for Multi-Component Organic Pollutants in Dilute Aqueous Solution. *Environmental Technology*, 17(1), 13–23. <https://doi.org/10.1080/09593331708616356>
- Khan, A. R., Ataullah, R., & Al-Haddad, A. (1997). Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(1), 154–165. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5041>
- Khan, M. M. (2021). Principles and mechanisms of photocatalysis. In *Photocatalytic Systems by Design* (pp. 1–22). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820532-7.00008-4>
- Khan, S., Ajmal, S., Hussain, T., & Rahman, M. U. (2023). Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions. In *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s43994-023-00083-0>
- Kiselev, A. V. (1958). Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface. *Kolloid Zhur*, 20, 338–348.
- Koble, R. A., & Corrigan, T. E. (1952). Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(2), 383–387. <https://doi.org/10.1021/ie50506a049>
- Koli, P., & Sharma, U. (2021). Exploratory insight into the stability of Rhodamine B and crude aqueous spinach extract-based photogalvanic cells: Comparing photo-stability

- of electrolytes for solar power and storage. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 8, 100086. <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100086>
- Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>
- Lackovičová, M., Baranyaiová, T., & Bujdák, J. (2019). The chemical stabilization of methylene blue in colloidal dispersions of smectites. *Applied Clay Science*, 181, 105222. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105222>
- Lagergreen, S. (1907). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Zeitschrift Für Chemie Und Industrie Der Kolloide*, 2(1), 15–15. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>
- Lai, Y. H., Yeh, P. W., Jhong, M. J., & Chuang, P. C. (2023). Solar-driven hydrogen evolution in alkaline seawater over earth-abundant $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CuFeO}_2$ heterojunction photocatalyst using microplastic as a feedstock. *Chemical Engineering Journal*, 475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146413>
- Lalji, S. M., Ali, S. I., Ahmed, R., Hashmi, S., & Awan, Z. U. H. (2022). Comparative performance analysis of different swelling kinetic models for the evaluation of shale swelling. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12(5), 1237–1249. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01387-9>
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Li, G., & Mao, L. (2012). Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ sub-micrometre composite: facile synthesis, high visible light-driven photocatalytic efficiency, and good recyclability. *RSC Advances*, 2(12), 5108. <https://doi.org/10.1039/c2ra20504a>
- Li, N., Chang, Z., Dang, H., Zhan, Y., Lou, J., Wang, S., Attique, S., Li, W., Zhou, H., & Sun, C. (2020). Deep eutectic solvents assisted synthesis of MgAl layered double hydroxide with enhanced adsorption toward anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 591, 124507. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124507>
- Lima, É. C., Dehghani, M. H., Guleria, A., Sher, F., Karri, R. R., Dotto, G. L., & Tran, H. N. (2021). Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment. In *Green Technologies for the Defluoridation of Water* (pp. 41–88). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85768-0.00004-X>
- Liu, A. Y., & Wentzcovitch, R. M. (1994). Stability of carbon nitride solids. *PHYSICAL REVIEW B*, B50. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10362>
- Liu, C., Zhang, X., Wu, J., Meng, G., Guo, X., & Liu, Z. (2016). One-pot synthesis of visible-light-driven $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst immobilized on exfoliated montmorillonite by clay-mediated in situ reduction. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(11). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0479-8>
- Liu, K., Fu, T., Wang, L., Yan, J., Sun, J., Zhang, J., Wei, X., Tong, Z., & Zhang, H. (2023). Unique roles of exfoliated bentonite in S-scheme $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction for

- boosted ciprofloxacin degradation. *Separation and Purification Technology*, 323, 124427. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124427>
- Liu, X., Li, W., Hu, R., Wei, Y., Yun, W., Nian, P., Feng, J., & Zhang, A. (2020). Synergistic degradation of acid orange 7 dye by using non-thermal plasma and g-C₃N₄/TiO₂: Performance, degradation pathways and catalytic mechanism. *Chemosphere*, 249, 126093. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126093>
- Liu, X., Tournassat, C., Grangeon, S., Kalinichev, A. G., Takahashi, Y., & Marques Fernandes, M. (2022). Molecular-level understanding of metal ion retention in clay-rich materials. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3(7), 461–476. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00301-z>
- Loddo, V., Bellardita, M., Camera-Roda, G., Parrino, F., & Palmisano, L. (2018). Heterogeneous Photocatalysis. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 1–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>
- Ma, H., Ya, Q., Fu, Y., Ma, C., & Dong, X. (2010). Synthesis of zeolite of type a from bentonite by alkali fusion activation using Na₂CO₃. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(2), 454–458. <https://doi.org/10.1021/ie901205y>
- Ma, J., Huang, D., Zhang, W., Zou, J., Kong, Y., Zhu, J., & Komarneni, S. (2016). Nanocomposite of exfoliated bentonite/g-C₃N₄/Ag₃PO₄ for enhanced visible-light photocatalytic decomposition of Rhodamine B. *Chemosphere*, 162, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.089>
- Ma, J., Yang, S., Shi, H., Pang, J., Zhang, X., Wang, Y., & Sun, H. (2020). An efficient and robust exfoliated bentonite/Ag₃PO₄/AgBr plasmonic photocatalyst for degradation of parabens. *RSC Advances*, 10(27), 16027–16037. <https://doi.org/10.1039/d0ra02455d>
- Ma, Y. Z., Cheng, F., Liu, W. S., Wang, J., & Wang, Y. K. (2015). Research progress of Ag₃PO₄-based photocatalyst: Fundamentals and performance enhancement. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(1), 112–121. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63585-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63585-3)
- Ma, Z., Huang, X., Xu, N., Li, J., Zhou, C., Deng, L., & He, Y. (2020). An effective strategy for boosting photoinduced charge separation of Ag₃PO₄ by BiVO₄ with enhanced visible light photodegradation efficiency for levofloxacin and methylene blue. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117986. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117986>
- Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G. J., & Totsche, K. U. (2011). Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, 53(1), 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.006>
- Mahesh, K. R. V., Murthy, H. N. N., Kumaraswamy, B. E., Raghavendra, N., Sridhar, R., Krishna, M., Pattar, N., Pal, R., & Sherigara, B. S. (2011). Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion surfactants. *Frontiers of Chemistry in China*, 6(2), 153–158. <https://doi.org/10.1007/s11458-011-0239-4>
- Mahouachi, L., Rastogi, T., Palm, W.-U., Ghorbel-Abid, I., Ben Hassen Chehimi, D., & Kümmeler, K. (2020). Natural clay as a sorbent to remove pharmaceutical micropollutants from wastewater. *Chemosphere*, 258, 127213. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127213>
- Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra.

- Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Mäntele, W., & Deniz, E. (2017). UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>
- Marisi, D. P., Hidayat, A. E., Laksmana, R. I., Indryati, S., Purwanti, T., Walayudara, I. R., Hutabarat, R. P., & Setiawan, J. (2023). Modified Pacitan bentonite with acid and thermal activation as a potential adsorbent for radionuclides: Characterization. *AIP Conference Proceedings*, 070004. <https://doi.org/10.1063/5.0173087>
- Martín-Gómez, A. N., Navío, J. A., Jaramillo-Páez, C., Sánchez-Cid, P., & Hidalgo, M. C. (2020). Hybrid ZnO/Ag₃PO₄ photocatalysts, with low and high phosphate molar percentages. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388, 112196. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112196>
- Mathew, J., Raj, A. S., Priya, D. D., Titus, D., Jebasaleem Samuel, E. J., & Roopan, S. M. (2020). Photoluminescence properties of Ag₃PO₄/CuO nanocomposites: Quantum yield effect. *Optik*, 219. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2020.165282>
- McMillan, W. G., & Teller, E. (1951). The Assumptions of the B.E.T. Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 55(1), 17–20. <https://doi.org/10.1021/j150484a003>
- Merazga, A., Al-Zahrani, J., Al-Baradi, A., Omer, B., Badawi, A., & Al-Omairy, S. (2020). Optical band-gap of reduced graphene oxide/TiO₂ composite and performance of associated dye-sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 259, 114581. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114581>
- Moosavi, M. (2017). Bentonite Clay as a Natural Remedy: A Brief Review. In *Iran J Public Health* (Vol. 46, Issue 9). <http://ijph.tums.ac.ir>
- Morozzi, P., Ballarin, B., Arcozzi, S., Brattich, E., Lucarelli, F., Nava, S., Gómez-Cascales, P. J., Orza, J. A. G., & Tositti, L. (2021). Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. *Atmospheric Environment*, 252. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118297>
- Motomura, K. (1978). Thermodynamic studies on adsorption at interfaces. I. General formulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 64(2), 348–355. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90371-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90371-5)
- Mukhair, H., Halim Abdullah, A., Adlan Mohd Hir, Z., Syazwani Osman, N., Zainal, Z., & Hong Ngee, L. (2023). In-depth investigation on the photostability and charge separation mechanism of Ag₃PO₄/g-C₃N₄ photocatalyst towards very low visible light intensity. *Journal of Molecular Liquids*, 376. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121494>
- Muñoz-Martínez, M. X., Macías-Quiroga, I. F., & Sanabria-González, N. R. (2024). Adsorption of Cr(VI) Using Organoclay/Alginate Hydrogel Beads and Their Application to Tannery Effluent. *Gels*, 10(12), 779. <https://doi.org/10.3390/gels10120779>
- Nabi, G. (2020). Randomised Controlled Trials in Medical Research: Do we need alternatives? *Scottish Medical Journal*, 65(1), 1–2. <https://doi.org/10.1177/0036933019900569>
- Naswir, M., Arita, S., Hartati, W., Septiarini, L., Desfaournatalia, D., & Wibowo, Y. G. (2019). Activated Bentonite: Low Cost Adsorbent to Reduce Phosphorus in Waste Palm Oil. *International Journal of Chemistry*, 11(2), 67. <https://doi.org/10.5539/ijc.v11n2p67>

- Ng, H. N., Calvo, C., & Faggiani, R. (1978). A New Investigation of the Structure of Silver Orthophosphate. *Acta Crystallographica Section B*, *B34*. <https://doi.org/doi.org/10.1107/S0567740878014570>
- Norton, F. H., & Speil, S. (1938). Measurement of Particle Sizes. *Journal of the American Ceramic Society*, *21*, 89–97.
- Nugraha, T., Yuliantina, Y., & Suminta, S. (2010). Activation and Purification of Bentonite for the Treatment of Crude Palm Oil As Vegetable Oil (Tutun Nugraha). *Indonesian Journal of Materials Science*, *8*(2).
- Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R., & Padilla-Ortega, E. (2011). Equilibrium and Kinetic Adsorption of Organic Compounds onto Organobentonite: Application of a Surface Diffusion Model. *Adsorption Science and Technology*, *10*.
- Ogawa, M., & Iwata, D. (2010). Arrangements of Interlayer Quaternary Ammonium Ions in a Layered Silicate, Octosilicate. *Crystal Growth & Design*, *10*(5), 2068–2072. <https://doi.org/10.1021/cg900922v>
- Ohazuruike, L., & Lee, K. J. (2023). A comprehensive review on clay swelling and illitization of smectite in natural subsurface formations and engineered barrier systems. *Nuclear Engineering and Technology*, *55*(4), 1495–1506. <https://doi.org/10.1016/j.net.2023.01.007>
- Oladoye, P. O., Kadhom, M., Khan, I., Hama Aziz, K. H., & Alli, Y. A. (2024). Advancements in adsorption and photodegradation technologies for Rhodamine B dye wastewater treatment: fundamentals, applications, and future directions. In *Green Chemical Engineering* (Vol. 5, Issue 4, pp. 440–460). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.12.004>
- Omorogie, M. O., Babalola, J. O., & Unuabonah, E. I. (2016). Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review. *Desalination and Water Treatment*, *57*(2), 518–544. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.967726>
- Oswin, C. R. (1946). The kinetics of package life. III. The isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, *65*(12), 419–421. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000651216>
- Özcan, A. S., & Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, *276*(1), 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.043>
- Panhwar, A., Sattar Jatoi, A., Ali Mazari, S., Kandhro, A., Rashid, U., & Qaisar, S. (2024). Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review. *Waste Management Bulletin*, *1*(4), 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.09.002>
- Pareek, P., & Ledwani, L. (2022). Synthesis and Applications of Polymer–Nano Clay Composites in Wastewater Treatment: A Review. In *Industrial Wastewater Treatment* (pp. 237–256). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-98202-7_9
- Pattnaik, S. P., Behera, A., Martha, S., Acharya, R., & Parida, K. (2019). Facile synthesis of exfoliated graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar irradiation. *Journal of Materials Science*, *54*(7), 5726–5742. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03266-x>
- Pawar, R. R., Chuaicham, C., Sekar, K., Rajendran, S., & Sasaki, K. (2022). Synthesis, characterization, and application of MOF@clay composite as a visible light-driven photocatalyst for Rhodamine B degradation. *Chemosphere*, *291*, 132922. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132922>
- Pedrosa, M. C. G., Dutra Filho, J. C., Menezes, L. R. de, & Silva, E. O. da. (2020). Chemical Surface Modification and Characterization of Carbon Nanostructures

- Without Shape Damage. *Materials Research*, 23(2). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0493>
- Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., & Ghaedi, M. (2021). Adsorbent. In *Fundamental Processes and Applications* (pp. 71–210). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00009-6>
- Priatna, S. J., Hakim, Y. M., Alfarizi, M. A., Sailah, S., & Mohadi, R. (2023). Palm oil mill effluent (POME) precipitation using ammonium-intercalated clay coagulant. *Communications in Science and Technology*, 8(1), 10–15. <https://doi.org/10.21924/cst.8.1.2023.1034>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. In *Journal of Zhejiang University: Science A* (Vol. 10, Issue 5, pp. 716–724). <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Radke, C. J., & Prausnitz, J. M. (1972). Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution of Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(4), 445–451. <https://doi.org/10.1021/i160044a003>
- Raphela, T., Manqele, N., & Erasmus, M. (2024). The Impact of Improper Waste Disposal on Human Health and The Environment: A Case of Umgungundlovu District in KwaZulu Natal Province, South Africa. *Frontiers in Sustainability*, 5. <https://doi.org/10.3389/frsus.2024.1386047>
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(6), 1024–1024. <https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Ren, B., Xu, Y., Zhang, L., & Liu, Z. (2018). Carbon-doped graphitic carbon nitride as environment-benign adsorbent for methylene blue adsorption: Kinetics, isotherm and thermodynamics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 88, 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.041>
- Ren, L., Qi, X., Liu, Y., Hao, G., Huang, Z., Zou, X., Yang, L., Li, J., & Zhong, J. (2012). Large-scale production of ultrathin topological insulator bismuth telluride nanosheets by a hydrothermal intercalation and exfoliation route. *Journal of Materials Chemistry*, 22(11), 4921. <https://doi.org/10.1039/c2jm15973b>
- Reza, H., Warsono, S., Kurniawan, W., & Hinode, H. (2018). Utilization of Modified Indonesia Natural Bentonite for Dye Removal. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 18(2).
- Ribeiro dos Santos, F., de Oliveira Bruno, H. C., & Zelayaran Melgar, L. (2019). Use of bentonite calcined clay as an adsorbent: equilibrium and thermodynamic study of Rhodamine B adsorption in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 28622–28632. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04641-0>
- Rivera-Arenas, D., Macías-Quiroga, I. F., Dávila-Arias, M. T., Vélez-Upegui, J. J., & Sanabria-González, N. R. (2023). Adsorption of Acid Yellow 23 Dye on Organobentonite/Alginate Hydrogel Beads in a Fixed-Bed Column. *Journal of Composites Science*, 7(9). <https://doi.org/10.3390/jcs7090362>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review On Current Treatment Technologies With A Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247–255.

- Rytwo, G., Zakai, R., & Wicklein, B. (2015). The Use of ATR-FTIR Spectroscopy for Quantification of Adsorbed Compounds. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/727595>
- Rytwo, G., & Zelkind, A. L. (2021). Evaluation of Kinetic Pseudo-Order in the Photocatalytic Degradation of Ofloxacin. *Catalysts*, 12(1), 24. <https://doi.org/10.3390/catal12010024>
- S. Milton Henderson. (1970). Equilibrium Moisture Content of Small Grain-Hysteresis. *Transactions of the ASAE*, 13(6), 0762–0764. <https://doi.org/10.13031/2013.38713>
- Sadeghi, S., Moghaddam, A. Z., & Massinaei, M. (2015). Novel tunable composites based on bentonite and modified tragacanth gum for removal of acid dyes from aqueous solutions. *RSC Advances*, 5(69), 55731–55745. <https://doi.org/10.1039/C5RA07979A>
- Saeed, M., Riaz, A., Intsar, A., Iqbal Zafar, M., Fatima, H., Howari, H., Alhodaib, A., & Waseem, A. (2022). Synthesis, characterization and application of organoclays for adsorptive desulfurization of fuel oil. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11054-6>
- Saher, R., Hanif, M. A., Mansha, A., Javed, H. M. A., Zahid, M., Nadeem, N., Mustafa, G., Shaheen, A., & Riaz, O. (2021). Sunlight-driven photocatalytic degradation of rhodamine B dye by Ag/FeWO₄/g-C₃N₄ composites. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(4), 927–938. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02888-6>
- Sanavada, K., Shah, M., Gandhi, D., Unnarkat, A., & Vaghasiya, P. (2023). A systematic and comprehensive study of Eco-friendly bentonite clay application in esterification and wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100784. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100784>
- Sardar, M., Manna, M., Maharana, M., & Sen, S. (2019). *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Scholars Portal. https://doi.org/doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_15
- Sarkar, M., & Dana, K. (2022). Intercalation of montmorillonite with dialkylammonium cationic surfactants. *Journal of Molecular Structure*, 1256. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132468>
- SATO, T. (1996). Hydration and Structure of Adsorbed Water on Clay Minerals. *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, 25(3), 99–110. <https://doi.org/10.2465/gkk1952.25.99>
- Satyam, S., & Patra, S. (2024). Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon*, 10(9). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29573>
- Saud, P. S., Pant, B., Ojha, G. P., Kim, D.-U., Kuk, Y.-S., Park, S.-J., Park, M., & Kim, H.-Y. (2017). One-pot synthesis of Ag₃PO₄/MoS₂ nanocomposite with highly efficient photocatalytic activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5521–5527. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.040>
- Scheufele, F. B., Módenes, A. N., Borba, C. E., Ribeiro, C., Espinoza-Quiñones, F. R., Bergamasco, R., & Pereira, N. C. (2016). Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1328–1341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085>
- Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry: A Tutorial Review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>

- Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R., & Bonanno, E. (2018). Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European Journal of Histochemistry*. <https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841>
- Segad, M., Jönsson, B., Åkesson, T., & Cabane, B. (2010). Ca/Na Montmorillonite: Structure, Forces and Swelling Properties. *Langmuir*, 26(8), 5782–5790. <https://doi.org/10.1021/la9036293>
- Shafei, L., Adhikari, P., & Ching, W. Y. (2021). DFT study of electronic structure and optical properties of kaolinite, muscovite, and montmorillonite. *Crystals*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/cryst11060618>
- Sharifpour, E., Alipanahpour Dil, E., Asfaram, A., Ghaedi, M., & Goudarzi, A. (2019). Optimizing adsorptive removal of malachite green and methyl orange dyes from simulated wastewater by Mn-doped CuO-Nanoparticles loaded on activated carbon using CCD-RSM: Mechanism, regeneration, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(3). <https://doi.org/10.1002/aoc.4768>
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (2011). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, 183(1–4), 151–195. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0>
- Sharma, P., Sarngan, P. P., Lakshmanan, A., & Sarkar, D. (2022). One-step synthesis of highly reactive g-C₃N₄. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(12), 9116–9125. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07142-4>
- Shattar, S. F. A., & Foo, K. Y. (2022). Sodium salt-assisted low temperature activation of bentonite for the adsorptive removal of methylene blue. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06254-z>
- Shen, Y., Zhu, Z., Wang, X., khan, A., Gong, J., & Zhang, Y. (2018). Synthesis of Z-scheme g-C₃N₄/Ag/Ag₃PO₄ composite for enhanced photocatalytic degradation of phenol and selective oxidation of gaseous isopropanol. *Materials Research Bulletin*, 107, 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.017>
- Shreya, M., Nimal Yughan, V., Katyal, J., & Ramesh, R. (2023). Technical solutions for waste classification and management: A mini-review. In *Waste Management and Research* (Vol. 41, Issue 4, pp. 801–815). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/0734242X221135262>
- Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Slimani, M. S., Aazza, M., Barkouch, H., Amar, M., Alioui, A., Alaoui, O. T., Bouzzine, S. M., & Ahlafi, H. (2025). Bentonite and organobentonite nanocomposite for removing chromium species from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 267, 107736. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107736>
- Smith, S. E. (1947). The Sorption of Water Vapor by High Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3), 646–651. <https://doi.org/10.1021/ja01195a053>
- Soetaredjo, F. E., Laysandra, L., Putro, J. N., Santoso, S. P., Angkawijaya, A. E., Yuliana, M., Ju, Y. H., Zhou, C. H., & Ismadji, S. (2021). Ecological-safe and low-cost

- activated-bleaching earth: Preparation, characteristics, bleaching performance, and scale-up production. *Journal of Cleaner Production*, 279. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123793>
- Son, Y., Kim, Y., Bae, S., Kim, T.-H., & Hwang, Y. (2022). Investigation of chromate adsorption efficacy on organo-bentonite as potential in-situ adsorbent for groundwater remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108778. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108778>
- Sordello, F., Calza, P., Minero, C., Malato, S., & Minella, M. (2022). More than One Century of History for Photocatalysis, from Past, Present and Future Perspectives. In *Catalysts* (Vol. 12, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal12121572>
- Stojilovic, N. (2012). Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy? *Journal of Chemical Education*, 89(10), 1331–1332. <https://doi.org/10.1021/ed300057j>
- Sulaeman, U., Gandasasmita, Y. K., Diastuti, H., Iswanto, P., Isnaeni, I., Taufik, A., & Yin, S. (2022). Surface modification of Ag_3PO_4 using the alginate for highly active photocatalyst under visible light irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 28, 101672. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101672>
- Sulaeman, U., Larasati, R., Putri, D. A. R. W., Hermawan, D., Asnani, A., Isnaeni, I., & Yin, S. (2024). Design of defective silver phosphate photocatalyst using *Nigella sativa* seed aqueous extract for enhanced photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 163, 112368. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112368>
- Sulaeman, U., Putri, D. A. R. W., Larasati, R., Delsy, E. V. Y., Isnaeni, I., & Yin, S. (2025). Incorporation of iodine on Ag_3PO_4 under *Nigella Sativa* seed extract for enhanced photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 160, 107836. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2025.107836>
- Sulaeman, U., Ramadhanti, S. F., Diastuti, H., Iswanto, P., Isnaeni, I., & Yin, S. (2023). The enhanced photo-stability of defective Ag_3PO_4 tetrahedron prepared using tripolyphosphate. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(1), 104409. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104409>
- Sun, W.-J., Xu, G., Wei, G., Zhang, W.-J., & Sun, D.-A. (2021). Effects of ammonium ion and bentonite content on permeability of bentonite-clay mixture. *Environmental Earth Sciences*, 80(4), 151. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09440-w>
- Taher, T., Rohendi, D., Mohadi, R., & Lesbani, A. (2018a). Thermal Activated of Indonesian Bentonite as A Low-Cost Adsorbent for Procion Red Removal from Aqueous Solution. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 7(2), 79–93. <https://doi.org/10.21776/ub.jpacr.2018.007.02.351>
- Taher, T., Rohendi, D., Mohadi, R., & Lesbani, A. (2018b). Thermal and Acid Activation (TAA) of Bentonite as Adsorbent for Removal of Methylene Blue: A Kinetics and Thermodynamic Study. In *Chiang Mai J. Sci* (Vol. 45, Issue 4). <http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>
- Tahir, M. B., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M. S., Nawaz, T., & Sagir, M. (2020). Nanomaterials for photocatalysis. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications* (pp. 65–76). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821192-2.00005-X>
- Tajeddine, L., Gailhanou, H., Blanc, P., Lassin, A., Gaboreau, S., & Vieillard, P. (2015). Hydration-dehydration behavior and thermodynamics of MX-80 montmorillonite studied using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 604, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.02.002>

- Tan Hoi, H. (2020). Current Situation of Water pollution in Vietnam and Some Recommendations. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 442(1), 012014. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/442/1/012014>
- Tanjaya, A., Sudono, Indraswati, N., & Ismadji, S. (2006). Aktivasi Bentonit Alam Pacitan Sebagai Bahan Penjerap Pada Proses Pemurnian Minyak Sawit. *Journal Teknik Kimia Indonesia*, 5. <https://doi.org/https://doi.org/10.5614/jtki.2006.5.2.4>
- Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuehihashi, R., Burton, F. L., Abu-Orf, M., Bowden, G., Pfrang, W., & Metcalf & Eddy. (2014). Treatment and Resource Recovery. In *Wastewater Engineering* (Fifth). McGraw-Hill Education.
- Temkin, M., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 12, 327–356.
- Thürer, M., Tomašević, I., & Stevenson, M. (2017). On the Meaning of ‘Waste’: Review and Definition. *Production Planning and Control*, 28(3), 244–255. <https://doi.org/10.1080/09537287.2016.1264640>
- Tian, L., Li, J., Liang, F., Wang, J., Li, S., Zhang, H., & Zhang, S. (2018). Molten salt synthesis of tetragonal carbon nitride hollow tubes and their application for removal of pollutants from wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.082>
- Tiernan, H., Byrne, B., & Kazarian, S. G. (2020). ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. In *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Vol. 241). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118636>
- Tóth, J. (1995). Uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, 55, 1–239. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)00226-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00226-3)
- Tran, H. N., Lima, E. C., Juang, R.-S., Bollinger, J.-C., & Chao, H.-P. (2021). Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106674. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>
- United Nations. (2019). *Wastewater Management: A UN-Water Analytical Brief*. <https://www.unep.org/resources/report/wastewater-management-un-water-analytical-brief>
- United Nations. (2024). *Ensure availability and sustainable management of water and sanitation for all*. Department of Economic and Social Affairs, Sustainable Development. https://sdgs.un.org/goals/goal6#targets_and_indicators
- Vallejo-Rendón, D., Ramos-Domínguez, N., Nava-Diguero, P., Espinosa-Faller, F. J., & Caballero-Briones, F. (2024). Factors Affecting Photocatalytic Activity. In *Graphene-Based Photocatalysts for Hydrogen Production and Environmental Remediation* (pp. 161–180). https://doi.org/10.1007/978-3-031-68464-7_7
- van Vliet, B. M., Weber Jr, W. J., & Hozumi, H. (1980). Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. *Water Research*, 14(12), 1719–1728. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90107-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90107-4)
- Vieth, W. R., & Sladek, K. J. (1965). A model for diffusion in a glassy polymer. *Journal of Colloid Science*, 20(9), 1014–1033. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90071-1)
- Villar, M. V., Gómez-Espina, R., & Gutiérrez-Nebot, L. (2012). Basal spacings of smectite in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, 65–66, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.010>

- Volmer, M. (1925). Thermodynamische Folgerungen ans der Zustandsgleichung für adsorbierete Stoffe. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 115U(1), 253–260. <https://doi.org/10.1515/zpch-1925-11519>
- Walock, M. (2012). *Nanocomposite coatings based on quaternary metalnitrogen* [Ecole nationale sup'erieure d'arts et m'etiers]. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00843104>
- Wang, C., Dai, Y., Fu, X., Lu, H., & Zhang, J. (2021). A novel layer-layer crossed structure of bentonite/g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic oxidation of arsenic(III) in a wide pH range. *Surfaces and Interfaces*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101365>
- Wang, H., Lei, Z., Li, L., & Wang, X. (2019). Holey g-C₃N₄ nanosheet wrapped Ag₃PO₄ photocatalyst and its visible-light photocatalytic performance. *Solar Energy*, 191, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.08.071>
- Wang, J., Cai, Y., Du, H., Shen, Y., Li, F., Liu, Z., Liu, Y., & Peng, C. (2022). Improve the structure through pH-control to improve the photocatalytic performance of cubic silver phosphate photocatalyst. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(9), 1399–1404. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1869030>
- Wang, J., & Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>
- Wang, L., Liu, K., Fu, T., Sun, J., Yan, J., Hu, Y., Tong, Z., & Zhang, H. (2024). Multiple effects of nano-carbon coating on mediating Schottky barrier height, inhibiting Ti₃C₂ oxidation and elevating photocatalytic activity in BiOBr/carbon-coated Ti₃C₂/exfoliated bentonite. *Chemical Engineering Journal*, 480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148252>
- Wang, P., Zhang, X., Zhou, B., Meng, F., Wang, Y., & Wen, G. (2023). Recent advance of layered double hydroxides materials: Structure, properties, synthesis, modification and applications of wastewater treatment. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 11, Issue 6). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111191>
- Wang, T., Tian, B., Han, B., Ma, D., Sun, M., Hanif, A., Xia, D., & Shang, J. (2022). Recent Advances on Porous Materials for Synergetic Adsorption and Photocatalysis. In *Energy and Environmental Materials* (Vol. 5, Issue 3, pp. 711–730). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/eem2.12229>
- Wang, W.-S., Du, H., Wang, R.-X., Wen, T., & Xu, A.-W. (2013). Heterostructured Ag₃PO₄/AgBr/Ag plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Nanoscale*, 5(8), 3315. <https://doi.org/10.1039/c3nr00191a>
- Wei, Y., Zou, Q., Ye, P., Wang, M., Li, X., & Xu, A. (2018). Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater with g-C₃N₄/sulfite system under visible light irradiation. *Chemosphere*, 208, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.006>
- Wilczak, A., & Keinath, T. M. (1993). Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead(II) on activated carbon. *Water Environment Research*, 65(3), 238–244. <https://doi.org/10.2175/WER.65.3.7>
- Wilopo, W., Prakasa, D., Putra, E., Wayan Warmada, I., & Hirajima, T. (2012). Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous solutions by natural bentonite. *Journal South East Asian Applied Geology*, 4(1), 36–41.
- Wu, S., Zheng, H., Wu, Y., Lin, W., Xu, T., & Guan, M. (2014). Hydrothermal synthesis and visible light photocatalytic activity enhancement of BiPO₄/Ag₃PO₄ composites

- for degradation of typical dyes. *Ceramics International*, 40(9), 14613–14620. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.047>
- Xiao, C., Lang, F., Xiang, Y., Lin, Y., & Li, D. (2021). Preparation and characterization of quaternary ammonium salt and 3-aminopropyltriethoxysilane-modified sericite mica. *Clay Minerals*, 56(2), 87–98. <https://doi.org/10.1180/clm.2021.22>
- Xu, L., Zhang, J., Ding, J., Liu, T., Shi, G., Li, X., Dang, W., Cheng, Y., & Guo, R. (2020). Pore structure and fractal characteristics of different shale lithofacies in the dalong formation in the western area of the lower yangtze platform. *Minerals*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/min10010072>
- Yang, P., Song, M., Kim, D., Jung, S. P., & Hwang, Y. (2019). Synthesis conditions of porous clay heterostructure (PCH) optimized for volatile organic compounds (VOC) adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(11), 1806–1813. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0369-9>
- Yang, S., Chen, G., Lv, C., Li, C., Yin, N., Yang, F., & Xue, L. (2018). Evolution of nanopore structure in lacustrine organic-rich shales during thermal maturation from hydrous pyrolysis, Minhe Basin, Northwest China. *Energy Exploration & Exploitation*, 36(2), 265–281. <https://doi.org/10.1177/0144598717723647>
- Yang, X., Cui, H., Li, Y., Qin, J., Zhang, R., & Tang, H. (2013). Fabrication of Ag₃PO₄-Graphene Composites with Highly Efficient and Stable Visible Light Photocatalytic Performance. *ACS Catalysis*, 3(3), 363–369. <https://doi.org/10.1021/cs3008126>
- Yang, Z.-M., Huang, G.-F., Huang, W.-Q., Wei, J.-M., Yan, X.-G., Liu, Y.-Y., Jiao, C., Wan, Z., & Pan, A. (2014). Novel Ag₃PO₄/CeO₂ composite with high efficiency and stability for photocatalytic applications. *J. Mater. Chem. A*, 2(6), 1750–1756. <https://doi.org/10.1039/C3TA14286H>
- Yin, S., Liu, B., Zhang, P., Morikawa, T., Yamanaka, K., & Sato, T. (2008). Photocatalytic Oxidation of NO_x under Visible LED Light Irradiation over Nitrogen-Doped Titania Particles with Iron or Platinum Loading. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(32), 12425–12431. <https://doi.org/10.1021/jp803371s>
- Yu, H., Cao, G., Chen, F., Wang, X., Yu, J., & Lei, M. (2014). Enhanced photocatalytic performance of Ag₃PO₄ by simultaneous loading of Ag nanoparticles and Fe(III) cocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161, 658–665. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.015>
- Zazoua, A., Kazane, I., Khedimallah, N., Dernane, C., Errachid, A., & Jaffrezic-Renault, N. (2013). Evidence of ammonium ion-exchange properties of natural bentonite and application to ammonium detection. *Materials Science and Engineering: C*, 33(8), 5084–5089. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.09.005>
- Zeldowitsch, J. (1934). über Den Mechanismus der Katalytischen Oxidation Von CO a MnO₂. *Acta Physiochim URSS*, 1(2), 364–449.
- Zhang, F., Lan, J., Yang, Y., Wei, T., Tan, R., & Song, W. (2013). Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(11), 2034. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2034-2>
- Zhang, R., Zhang, T., Cai, Y., Zhu, X., Han, Q., Li, Y., & Liu, Y. (2020). Reduced Graphene Oxide-Doped Ag₃PO₄ Nanostructure as a High Efficiency Photocatalyst Under Visible Light. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(2), 543–553. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01214-z>
- Zhang, Y., Liu, Q., Wu, Z., & Zhang, Y. (2015). Thermal behavior analysis of two bentonite samples selected from China. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121(3), 1287–1295. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4652-7>

- Zheng, A. L. T., Teo, E. Y. L., Seenivasagam, S., Yiu, P. H., Boonyuen, S., Chung, E. L. T., & Andou, Y. (2024). Recent review on porous adsorbents for water decontamination: strategies for enhanced removal of tetracycline. *Journal of Porous Materials*. <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01699-1>
- Zhong, H., Guan, Y., Su, J., Zhang, X., Lu, M., Qiu, Z., & Huang, W. (2022). Hydrothermal synthesis of bentonite carbon composites for ultra-high temperature filtration control in water-based drilling fluid. *Applied Clay Science*, 230, 106699. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106699>
- Zhou, Y., Lv, W., Zhu, B., Tong, F., Pan, J., Bai, J., Zhou, Q., & Qin, H. (2019). Template-Free One-Step Synthesis of g-C₃N₄ Nanosheets with Simultaneous Porous Network and S-Doping for Remarkable Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(6), 5801–5807. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05374>
- Zhu, B., Xia, P., Ho, W., & Yu, J. (2015). Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 344, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>
- Zhu, C., Zhang, L., Jiang, B., Zheng, J., Hu, P., Li, S., Wu, M., & Wu, W. (2016). Fabrication of Z-scheme Ag₃PO₄/MoS₂ composites with enhanced photocatalytic activity and stability for organic pollutant degradation. *Applied Surface Science*, 377, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.143>
- Zhu, Y., Cui, Y., Peng, Y., Dai, R., Chen, H., & Wang, Y. (2023). Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 658, 130705. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130705>