REGENERASI LEMPUNG BENTONIT DENGAN NH₄⁺ JENUH YANG DIAKTIVASI PANAS DAN DAYA ADSORPSINYA TERHADAP Cr(III)

Emmy Sahara

Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai kemampuan adsorpsi lempung bentonit yang diregenerasi dengan larutan NH_4^+ jenuh dan diaktivasi panas terhadap Cr(III). Lempung bentonit yang diregenerasi adalah lempung yang sebelumnya telah dipakai untuk adsorpsi Cr(III) dalam larutan.

Lempung yang diregenerasi dengan NH_4^+ jenuh dan aktivasi panas pada suhu 150° C memiliki luas permukaan spesifik dan volume total pori tertinggi yaitu, berturut-turut $119,9632 \text{ m}^2/\text{g}$ dan 107,3561 x 10^{-3} mL/g . Distribusi ukuran porinya bimodal yaitu mikropori dan mesopori dengan pola isotherm klasifikasi tipe L. Keasaman tertinggi sebesar 2,3644 mmol/g ditunjukkan oleh lempung yang dipanaskan pada $350 ^{\circ}$ C dengan situs aktif $1,4238.10^{21}$ atom/g. Kapasitas adsorpsi lempung bentonit teregenerasi NH_4^+ jenuh meningkat dengan aktivasi panas dimana dengan pemanasan pada suhu 150° C daya adsorpsinya terhadap Cr(III) terbesar yaitu 19,878 mg/g.

Kata kunci: regenerasi, bentonit, aktivasi panas, daya adsorpsi, Cr(III)

ABSTRACT

This paper discusses the adsorption capacity of bentonite clay to Cr (III) which was previously regenerated with saturated NH_4^+ and heat activated. The clay regenerated was the clay that have been used for adsorption of Cr(III) in solution

It was found that bentonite clay regenerated and heated at 150° C had the highest specific surface area and porous total volume which were $119.9632~\text{m}^2/\text{g}$ and $107.3561~\text{x}~10^{-3}~\text{mL/g}$, respectively. The distribution of the porous size was bimodal, namely microporous and mesoporous, whereas the isotherm patern observed was classified as the L type. The highest surface acidity of 2.3644~mmol/g was showed by the clay that was heated at 350° C with active situs of $1.4238~\text{x}~10^{21}$ atom/g. The adsorption capacity of the clay increased with temperature. The highest adsorption capacity of 19.878~mg/g was shown by the clay that regenerated and activated at 150° C.

Keywords: regenerated, bentonite, heat activated, adsorption capacity, Cr(III)

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang memiliki sumber daya alam yang sangat berlimpah dimana salah satunya adalah hasil tambang seperti pasir, batu kapur, tanah lempung dan lain sebagainya. Namun demikian, seperti yang umumnya terjadi di negara berkembang, potensi itu hanya menjadi potensi yang teronggok saja, tanpa ada sentuhan teknologi untuk mengolahnya menjadi bahan yang lebih

berharga dengan nilai tambah tinggi (Sunarso, 2007).

Lempung pada umumnya dikenal orang sebagai benda yang tidak terlalu bernilai ekonomis, padahal sebenarnya lempung memiliki banyak kegunaan, salah satunya sebagai adsorben. Lempung banyak mengandung bahan anorganik yang merupakan kumpulan mineral-mineral dan bahan koloid. Dengan kemampuannya sebagai adsorben, maka lempung banyak digunakan untuk penjernihan

minyak (seperti minyak cengkeh), dan juga ke depan sebagai alternatif untuk mengatasi permasalahan limbah, terutama logam berat (Suhala dan Arifin, 1997; Sunarso, 2007).

Tanah lempung dapat dibedakan berdasarkan kandungan mineralnya. Tanah lempung vang mengandung 80-90% mineral montmorillonit disebut dengan lempung bentonit. Lempung ini tersusun dari mineral alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkalitanah dalam kerangka tiga dimensi dengan struktur kristal berlapis dan Lempung berpori. bentonit mempunyai kemampuan mengembang (swellability) karena ruang antar lapis (interlayer) yang dimilikinya, dan dapat mengakomodasi ion-ion atau molekul terhidrat dengan ukuran tertentu. Oleh karena lempung ienis ini memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan dan luas permukaan yang cukup besar, maka lempung ini dapat dimanfaatkan sebagai adsorben maupun katalis (Suhala dan Arifin, 1997; Sunarso, 2007).

Untuk meningkatkan sifat fisikokimia lempung, lempung dapat diaktivasi dengan beberapa cara. Aktivasi lempung bentonit dengan asam-asam mineral dan dengan panas telah banyak dilaporkan. Pemanasan pada temperature 200-350°C dapat meningkatkan sifat lempung, diantaranya fisiko kimia permukaan pori dan situs aktif asam Brønsted dan asam Lewis (Simpen, 2001; Zulkarnaen, et al., 1990). Selain itu, kapasitas adsorpsi lempung bentonit terhadap Cr(III) juga bisa ditingkatkan dengan aktivasi menggunakan H₂SO₄ dan pemanasan pada suhu 150°C (Febrianita, 2006).

Dengan adanya katio-kation dalam lempung bentonit yang dapat dipertukarkan, maka lempung yang telah terpakai dapat dimanfaatkan dengan kembali cara meregenerasinya (desorpsi). Dalam proses regenerasi ini akan terjadi pertukaran kation dari kation yang telah teradsorpsi oleh lempung dengan kation lainnya yang dipakai untuk menggantikannya. Lempung yang telah diregenerasi misalnya dengan NH₄⁺ jenuh, jika diaktivasi dengan panas akan menimbulkan situs asam baru. Dengan prinsip pertukaran kation, maka kation NH₄⁺ akan menggantikan ion logam yang terikat pada lempung.

Sampai sejauh ini regenerasi terhadap lempung bentonit jarang dilaporkan, maka dalam studi ini dilakukan regenerasi dengan NH₄⁺ terhadap lempung yang telah dipakai untuk adsorpsi Cr(III) dalam larutan. Lebih lanjut, lempung hasil regenerasi ini diaktivasi dengan pemanasan dan ditentukan kapasitas adsorpsinya terhadap Cr(III).

MATERI DAN METODE

Bahan

Dalam penelitian ini digunakan lempung bentonit jenis Na-bentonit yang telah dipakai untuk adsorpsi Cr(III). Bahan-bahan kimia yang digunakan mempunyai derajat kemurnian pro analisis diantaranya: H₂SO₄ 2 M, NaOH 0,1 M, HCl 0,1 M, CrCl₃.6H₂O, HNO₃ pekat 70%, NH₄Cl jenuh, BaCl₂.2H₂O 0,25 M, indikator phenolphtalein, H₂C₂O₄ dan aquades.

Peralatan

Alat-alat yang dipakai dalam penelitian adalah: peralatan gelas, ayakan ukuran 206 μ m dan 105 μ m, oven, desikator, kertas saring, pengaduk magnet, timbangan dan spektrofotometer serapan atom (AAS).

Cara Kerja

Preparasi Sampel

Lempung bentonit digerus lalu diayak dengan ayakan ukuran 206 μm dan 105 μm . Kemudian lempung dicuci dengan aquades, disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110-120°C sampai beratnya konstan. Selanjutnya lempung disimpan dalam desikator sampai analisis selanjutnya.

Preparasi Lempung Bentonit Untuk Regenerasi

Untuk menyiapkan lempung yang akan diregenerasi, maka dilakukan adsorpsi terhadap Cr(III) terlebih dahulu sesuai dengan prosedur yang telah dilaporkan terlebih dahulu oleh Fitriyah, 2004 sebagai berikut :

a. Aktivasi lempung

Ke dalam sebuah gelas beker, dimasukkan 50 gram lempung, lalu ditambahkan 250 mL H_2SO_4 2 M sambil diaduk dengan

pengaduk magnet. Campuran ini dibiarkan selama selama 24 jam, kemudian disaring dan dicuci dengan air panas sampai terbebas dari ion sulfat. Lempung dioven pada temperature 110-120°C sampai beratnya konstan, lalu digerus dan diayak.

b. Adsorpsi Cr(III)

Ke dalam labu Erlenmeyer, dimasukkan 1,5 gram lempung yang telah diaktivasi, lalu ditambahkan 125 mL larutan Cr(III) 75 ppm. Campuran dibiarkan selama 60 menit. Selanjutnya lempung disaring, Cr(III) dalam filtrat diukur dengan AAS.

Desorpsi Lempung Bentonit dengan NH_4^+ Jenuh

Lima gram lempung yang telah mengadsorp Cr(III) dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer, lalu ditambahkan dengan 125 mL larutan NH₄⁺ jenuh, dibiarkan selama 90 menit. Selanjutnya lempung disaring, filtrat diukur dengan AAS untuk menentukan jumlah Cr(III) yang didesorpsi.

Aktivasi Panas Terhadap Lempung Bentonit yang telah Diregenerasi dengan NH₄⁺Jenuh

Masing-masing 20 gram lempung teregenerasi dimasukkan ke dalam 4 cawan porselin, lalu dipanaskan di dalam tanur pada suhu 150, 250, 350 dan 450°C selama 2 jam. Kemudian lempung disimpan dalam desikator untuk analisis selanjutnya.

Penentuan Luas Permukaan dan Porositas Lempung Bentonit Teregenerasi

1 gram lempung ditempatkan dalam tabung sampel dalam alat *Gas Sorption Analyzer*, selanjutnya lempung dipanaskan dan dilakukan proses *degassing* pada suhu 450°C selama 1 jam. Kemudian lempung didinginkan dengan nitrogen cair sampai akhirnya terbentuk lapis tunggal molekul nitrogen pada permukaan lempung.

Penentuan Keasaman Permukaan Lempung Bentonit Teregenerasi

Masing-masing 0,2 gram lempung dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer 100 mL, lalu ditambahkan 10 mL Larutan NaOH 0.1 M

sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 15 menit. Selanjutnya ditambah 3-4 tetes indikator phenolphthalein dan dititrasi dengan HCl sampai terjadi perubahan warna dari merah muda menjadi tidak berwarna.

Penentuan Waktu Setimbang Lempung Bentonit Teregenerasi

Masing-masing sebanyak 0,1 gram lempung yang memiliki keasaman permukaan tertinggi dimasukkan ke dalam 5 buah labu Erlenmeyer 100 mL, kemudian ditambahkan 25 mL larutan Cr(III) 100 ppm. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama 5, 15, 30, 60, dan 120 menit. Selanjutnya lempung disaring, Cr(III) dalam filtratnya diukur dengan AAS.

Penentuan Isoterm Lempung Bentonit Teregenerasi

Ke dalam 6 buah labu Erlenmeyer dimasukkan masing-masing 0,1 gram lempung yang mempunyai waktu setimbang minimum dengan adsorpsi maksimum. Ke masing-masing labu dimasukkan 25 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi 50, 75, 100, 150, dan 200 ppm. Masing-masing campuran diaduk selama waktu setimbangnya, lalu disaring dan Cr(III) diukur dengan AAS.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi Lempung Bentonit Teregenerasi

Sebanyak 0,1 gram lempung bentonit dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer 100 mL kemudian ditambahkan 50 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi yang diperoleh dari penentuan isotherm adsorpsi. Campuran diaduk selama waktu setimbangnya, kemudian disaring, Cr(III) dalam filtratnya diukur dengan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Adsorpsi Cr(III) oleh Lempung Bentonit Teraktivasi Asam Sulfat 2 M

Lempung bentonit yang diaktivasi dengan asam sulfat 2 M (sesuai prosedur dalam Fitriyah, 2004) mempunyai kapasitas adsorpsi sebesar 3,7815 mg/g. Aktivasi dengan asam sulfat dengan konsentrasi yang lebih tinggi dari 2 M memberikan keasaman permukaan yang lebih

kecil, hal ini karena kemungkinan terjadi pelarutan pada lapis oktahedral seperti Al, Mg, dan Fe menjadi Al^{3+,} Mg²⁺, dan Fe³⁺. Ini menyebabkan perubahan pada struktur mineral termasuk situs asam Lewis dan luas permukaannya.

Desorpsi Lempung Bentonit dengan NH_4^+ Jenuh

Setelah lempung bentonit diregenerasi dengan NH_4^+ jenuh, lempung menunjukkan kapasitas desorpsi sebesar 7,7444 mg/g (99,02% dari adsorpsi). Hal ini menunjukkan bahwa efisiensi pertukaran kation dalam mineral lempung bentonit dipengaruhi oleh valensi, konsentrasi, radius ionik dan kelimpahan relative dari ion yang dapat ditukarkan. Kation bervalensi lebih besar akan terikat lebih kuat daripada kation yang bervalensi lebih rendah.

Pada studi ini Cr^{3+} yang terikat antar lapis lempung bentonit ditukarkan dengan kation NH^{4+} . Walaupun NH^{4+} memiliki valensi lebih rendah dari Cr^{3+} , akan tetapi NH_4^+ memiliki ukuran ion yang lebih besar (1,48 Å) daripada Cr^{3+} (0,615 Å). Pertukaran kation ini dapat terjadi karena Cr^{3+} berada pada lapisan silikat lempung yang relatif tidak terikat kuat dibandingkan dengan di dalam struktur permanennya sehingga mudah digeser atau ditukarkan oleh NH_4^+ .

Keasaman Permukaan Lempung Bentonit Teregenerasi dan Teraktivasi Panas

Keasama permukaan lempung bentonit yang diaktivasi pada berbagai temperature dapat dilihat pada Tabel 1 berikut ini:

Tabel 1. Nilai Keasaman Permukaan Lempung Bentonit

Perlakuan Terhadap	Ka1	Jumlah Situs Aktif	
Lempung Bentonit	(mmol/g)	x 10 ²⁰ (atom/g)	
Lempung bentonit	1,0685	6,435	
Lempung teraktivasi asam	1,7331	10,436	
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺	1,7565	10,577	
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 150°C	1,9070	11,843	
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 250°C	2,0305	12,228	
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 350°C	2,3644	14,238	
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 450°C	2,1549	12,977	

Dari tabel di atas dapat dilihat bahwa nilai keasaman permukaan lempung bentonit yang tidak mendapat perlakuan mempunyai nilai keasaman permukaan 1,0685 mmol/g dengan situs aktif 6,435 x 10²⁰ atom/g, sedangkan lempung yang sudah diaktivasi asam nilai keasaman dan situs aktifnya meningkat. Dengan pemanasan sampai pada temperature 350 °C nilai permukaan keasaman lempung teregenerasi NH₄⁺ terus meningkat tetapi dengan temperatur di atas 350°C menjadi menurun. Hal ini terjadi karena dengan pemanasan, terbentuk Brønsted dan asam Lewis. situs asam Terbentuknya situs asam Brønsted dapat disebabkan oleh adanya serah terima proton di

dalam lempung karena berkurangnya jumlah molekul air pada ruang antar lapis dan sebagian molekul air telah mengalami dehidrasi pada kation-kation antar lapis. Pada pemanasan suhu tinggi, permukaan lempung akan mengalami dehidroksilasi sehingga situs asam Brønsted diubah menjadi asam Lewis.

Luas Permukaan Spesifik dan Porositas Lempung Bentonit Teregenerasi dan Teraktivasi Panas

Hasil analisis luas permukaan spesifik dan porositas lempung dengan *Gas Sorption Analyzer* disajikan dalam tabel berikut ini:

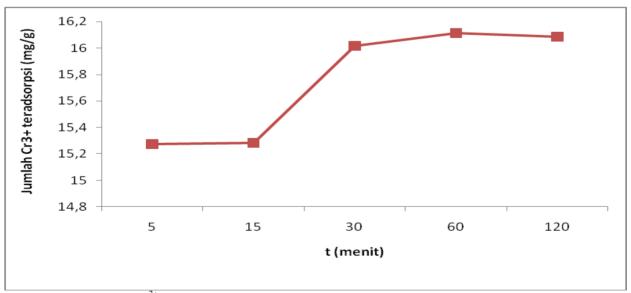
Tabel 2	Hacil Analicie	Luas nermukaan	spesifik dan	porositas lempung
rauci 4.	Hash Analisis	Luas Deilliukaali	SUCSITIK GAII	DOLOSITAS ICITIDUITE

Perlakuan Terhadap Lempung Bentonit	Luas Permukaan Spesifik (m²/g)	Volume Total Pori x 10 ⁻³ (mL/g)	Rata-rata Jari Pori (Å)
Lempung bentonit	37,6249	27,4305	14,5810
Lempung teraktivasi asam	66,2827	66,4721	22,5472
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺	76,6737	86,4392	20,0571
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 150°C	119,9632	107,3561	17,8981
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 250°C	92,9995	86,4639	18,5945
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 350°C	92,2912	89,2689	19,3450
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 450°C	77,1055	78,4342	20,3446

Dari tabel di atas dapat dilihat bahwa lempung bentonit teraktivasi asam dan lempung vang teregenerasi dan teraktivasi panas memiliki luas permukaan spesifik dan volume total pori yang jauh lebih tinggi jika dibandingkan dengan lempung tanpa perlakuan, tetapi berbanding terbalik dengan jari-jari pori. Ini sesuai dengan rumus perhitungan jari-jari pori dimana jari-jari pori berbanding terbalik dengan luas permukaan spesifik. Pada lempung yang teregenerasi tanpa terjadi peningkatan aktivasi panas permukaan spesifik dan volume total pori. Ini disebabkan karena regenerasi menyebabkan tergantinya logam dengan NH₄⁺ dari larutan untuk meregenerasi. Dari nilai jari-jari pori maka terlihat bahwa dengan semua perlakuan, lempung bentonit memiliki distribusi ukuran pori bimodal yaitu mikropori ($d \le 20$ Å) dan mesopori (20Å < d < 500Å).

Waktu Setimbang dan Isoterm Adsorpsi Lempung Bentonit Teregenerasi

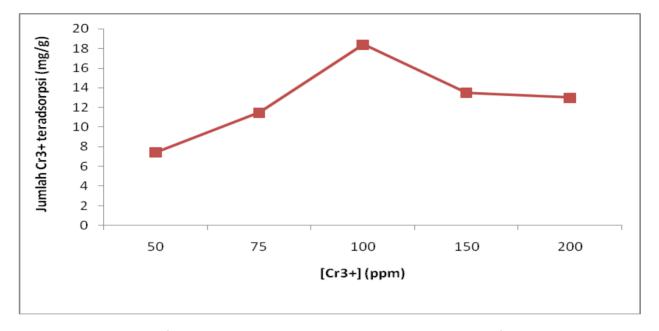
Dalam studi ini lempung yang ditentukan waktu setimbangnya adalah lempung yang memiliki keasaman permukaan paling tinggi yaitu lempung yang dipanaskan pada temperatur 350°C. Gambar di bawah ini menunjukkan bahwa adsorpsi Cr(III) yang maksimum oleh lempung bentonit teregenerasi terjadi dalam waktu 60 menit.



Gambar 1. Adsorpsi Cr³⁺ oleh Lempung Bentonit terhadap Waktu

Pada penentuan isoterm adsorpsi diperoleh bahwa kapasitas adsorpsi semakin besar dengan semakin meningkatnya konsentrasi ion logam. Namun demikian, di atas konsentrasi 100 ppm kapasitas adsorpsi menurun karena jumlah Cr³+ yang teradsorpsi sudah maksimum (Gambar 2). Pada penambahan Cr³+ dengan

konsentrasi 100 ppm diperoleh kapasitas adsorpsi sebesar 18,3791 mg/g. Pola isoterm dalam studi ini diklasifikasikan sebagai tipe HA yang merupakan bentuk khusus dari isoterm adsorpsi jenis L dimana zat terlarut akan teradsorpsi sempurna pada konsentrasi encer (Osipow, 1962 dan Khan, 1980).



Gambar 2. Adsorpsi Cr³⁺ oleh Lempung Bentonit pada Berbagai Konsentrasi Cr³⁺

Dari persamaan linier isoterrm Langmuir y = 3974,3x + 0,38 (R= 0,9755) diperoleh kapasitas adsorpsi, konstanta adsorpsi yang selanjunya digunakan untuk menghitung energi

bebas Gibbs dengan menerapkan $\Delta G^{o}_{Ads} = -RT$ ln K. Nilai dari parameter adsorpsi Langmuir ini adalah seperti ditampilkan dalam tabel berikut ini :

Tabel 3. Hasil Perhitungan Parameter Langmuir

Perlakuan Terhadap	Kapasitas Adsorpsi	K	ΔG^{o}_{Ads}
Lempung Bentonit	(mg/g)	(mol-1L)	(kJ/mol)
Lempung bentonit	3,677	9985,122	-22,968
Lempung teraktivasi asam	6,973	9985,122	-22,968
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺	13,141	9985,122	-22,968
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 150°C	19,878	9985,122	-22,968
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 250°C	19,751	9985,122	-22,968
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 350°C	19,598	9985,122	-22,968
Lempung Teregerasi NH ₄ ⁺ , 450°C	19,452	9985,122	-22,968

Dari tabel dapat dilihat bahwa lempung bentonit teregenerasi dan teraktivasi panas pada temperatur 150 °C menunujukkan kapasitas adsorpsi yang paling tinggi yaitu 19,878 mg/g.

Lebih rendahnya kapasitas adsorpsi lempung dengan pemanasan pada 350 °C kemungkinan disebabkan oleh perubahan struktur pada lempung yang mengakibatkan terhalangnya interaksi dengan adsorbat. Secara umum lempung bentonit yang teregenerasi dan diaktivasi panas menunjukkan kapasitas adsorpsi yang lebih besar daripada lempung sebelum diregenerasi ataupun yang diaktivasi dengan asam.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Dari hasil studi di atas dapat disimpulkan bahwa lempung bentonit yang telah diregenerasi dengan NH₄⁺ dilanjutkan dengan pemanasan memiliki nilai keasaman permukaan vang lebih dibandingkan dengan lempung bentonit tanpa regenerasi, teregenerasi tanpa pemanasan ataupun diaktivasi asam saja. Demikain pula halnya dengan luas permukaan spesifik dan porositasnya.

Keasaman permukaan tertinggi yaitu 2,3644 mmol/g dengan situs aktif 1,4238 x 10²¹. Luas permukaan spesifik tertinggi 119,9632 m²/g, volume total pori 107,3561 x 10⁻³ mL/g, rata-rata jari-jari pori 17,8981 Å ditunjukkan oleh lempung teregenerasi NH₄⁺ dan dipanaskan pada temperatur 150 °C. Dengan perlakuan ini kapasitas adsorpsi lempung bentonit teregenerasi terhadap Cr³⁺ juga tertinggi yaitu 19,878 mg/g.

Saran

Untuk studi lebih lanjut, dapat diteliti kemampuan lempung bentonit teregenerasi yang diaktivasi dengan cara lainnya ataupun dipakai kation lain untuk adsorpsi maupun regenerasinya (desorpsi).

UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini penulis menyampaikan terimakasih yang sebesarbesarnya kepada Bapak I Nengah Simpen, S.Si., M.Si., Indra Putra, dan semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bruce, D. W. and D. O'Hare, 1992, Inorganic Materials, John Willey and Sons Ltd., New York.
- Christian, Gary D., 1994, *Analytical Chemistry*, 5th edition, John Wiley and Sons, Inc., Singapore.
- Febrianita, 2006, Adsorpsi Ion Cr(III) dan Cr(VI) Menggunakan Lempung Cubentonit Teraktivasi Panas, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA UniversitasUdayana, Denpasar.
- Fitriyah, 2004, Studi Adsopsi-Desorpsi Lempung
 Montmorillonit Teraktivasi
 AsamTerhadap Pb(II) dan Cr(III),
 Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA
 UniversitasUdayana, Denpasar.
- Simpen, I N., 2001, Preparasi dan Karakterisasi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terpilar TiO₂, Tesis Jurusan Kimia FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Suhala, S. Dan M. Arifin, 1997, Bahan Galian Industri, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral, Bandung.
- Sunarso, Agustus 10, 2007, Lempung-kitayang-terlupakan-2, http://ppsdms.org/10 Juli 2010.
- Wiley, J., 1977, Clay Colloid Chemistry, For Clay Technologist, Geologist, and Soil Scientist, Second Edition, a Wiley – Interscience Publication, New York
- Zulkarnaen, S. Wardoyo, dan D. H., Marmer, 1990, Pengkajian Pengolahan dan Pemanfaatan Bentonit dari Kecamatan Pule, Kab. Trenggalek, Jawa Timur Sebagai Bahan Lumpur Bor, Bulettin PPTM, Bandung.