Pengaruh H_2SO_4 pada PVA dalam Modifikasi Tongkol Jagung-Bulu Ayam sebagai Adsorben Campuran Logam $Pb(II)$ dan $Cd(II)$

Resti Puteri Utami ^a, Rum Hastuti ^{a*}, Khabibi ^a

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: rum.hastuti@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: adsorption, corncoobs-chicken feathers adsorbent, adsorption capacity</p>	<p>PVA-H_2SO_4 modified corn cobs-chicken feathers adsorbents have been successfully prepared by mixing corncoobs, chicken feather adsorbents, PVA-H_2SO_4 and gluteraldehyde as crosslinking agents. Adsorbents were characterized using gas sorption analysis (GSA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Adsorption was carried out at pH 5 with variation of contact time and concentration by submersion method. The FTIR analysis results indicated that the addition of H_2SO_4 to the PVA did not indicate the presence of a new functional group cluster. While the GSA analysis results showed that PVA-H_2SO_4 modified adsorbents had better surface physical properties compared to unmodified adsorbents. The maximum adsorption capacity of the Langmuir isotherm model on PVA-H_2SO_4 modified corn cobs-chicken feathers adsorbents was greater which 9.199 mg/g for Pb^{2+} and 6.752 mg/g for Cd^{2+} compared to unmodified chicken adsorbents with maximum adsorption capacity for Pb^{2+} and Cd^{2+} were 8.613 mg/g and 5.862 mg/g respectively.</p>
<p>Kata Kunci: adsorpsi, adsorben tongkol jagung- bulu ayam, kapasitas adsorpsi</p>	<p>Abstrak</p> <p>Adsorben tongkol jagung-bulu ayam termodifikasi PVA-H_2SO_4 telah berhasil dibuat dengan mencampurkan tongkol jagung, adsorben bulu ayam, PVA-H_2SO_4 dan gluteraldehid sebagai agen pengikat silang. Adsorben dikarakterisasi menggunakan gas sorption analysis (GSA) dan Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Adsorpsi dilakukan pada pH 5 dengan variasi waktu kontak dan konsentrasi melalui metode perendaman. Hasil analisis FTIR mengindikasikan bahwa penambahan H_2SO_4 pada PVA tidak menunjukkan adanya spektra gugus fungsi baru. Sedangkan hasil analisis GSA menunjukkan bahwa adsorben termodifikasi PVA-H_2SO_4 mempunyai sifat fisik permukaan yang lebih baik dibandingkan dengan adsorben tanpa modifikasi. Kapasitas adsorpsi maksimum dari model isotherm Langmuir pada adsorben tongkol jagung-bulu ayam termodifikasi PVA-H_2SO_4 adalah lebih besar yaitu 9,199 mg/g untuk Pb^{2+} dan 6,752 mg/g untuk Cd^{2+} dibandingkan adsorben ayam tanpa modifikasi dengan kapasitas adsorpsi maksimum untuk Pb^{2+} dan Cd^{2+} masing-masing adalah 8,613 mg/g dan 5,862 mg/g.</p>

1. Pendahuluan

Pencemaran lingkungan khususnya limbah cair merupakan masalah besar yang harus diatasi. Logam berat yang mengandung ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} berasal dari industri pertambangan, pelapisan logam dan tekstil. Keberadaan kedua ion logam dalam perairan

yang terakumulasi berpotensi merusak organ ginjal, hati, otak, sistem syaraf dan reproduksi pada manusia [1]. Sehingga perlu dilakukan upaya untuk mengurangi kadar ion logam tersebut.

Jagung sebagai sumber pangan hasil produksi pertanian di Indonesia mencapai angka produksi 17,6

juta ton pada tahun 2011 dan mengalami peningkatan menjadi 19,4 juta ton tahun 2012. Namun kegiatan pengolahan dan pemanfaatan produk samping seperti tongkol jagung masih kurang. Kebanyakan limbah tongkol jagung dibakar maupun dikubur tanpa dimanfaatkan terlebih dahulu.

Tongkol jagung menurut Lorenz dan Kulp [2] mengandung selulosa (41%) dan hemiselulosa (36%) yang cukup tinggi. Tongkol jagung juga memiliki gugus karboksil, fenolat, amina dan hidroksil yang mempunyai afinitas yang baik terhadap ion logam sehingga terbukti efektif dapat digunakan sebagai adsorben [3].

Selain pemanfaatan limbah pertanian yang masih kurang, limbah dari hasil peternakan juga belum banyak dimanfaatkan. Peningkatan produksi peternakan ayam dapat menimbulkan volume limbah bulu ayam semakin banyak. Pada tahun 2010 produksi ayam pedaging mencapai 986 juta ekor dan akan terus meningkat setiap tahunnya. Menurut Aguayo-Villarreal *dkk.* [4], bulu ayam mengandung gugus aktif N-H, C=O, O-H dan S-H yang dapat mengurangi kadar logam berat, limbah zat warna, dan senyawa organik beracun.

Beberapa penelitian telah melakukan upaya untuk mengurangi limbah dengan metode adsorpsi adalah Abbas *dkk.* [5] menggunakan adsorben tongkol jagung untuk adsorpsi ion logam Cr sedangkan Leyva-Ramos *dkk.* [6] untuk adsorpsi ion logam Cd. Aguayo-Villarreal *dkk.* [4] telah berhasil menggunakan adsorben dari bulu ayam untuk adsorpsi ion logam Zn dan zat warna *Methylene Blue*. Peningkatan kapasitas adsorpsi juga dapat dilakukan dengan penambahan senyawa seperti *poly vinyl alcohol* (PVA). Dalam PVA memiliki gugus OH yang tinggi dan kemampuannya sebagai porogen sehingga adsorben lebih banyak menyerap ion logam [7].

Namun, penggabungan tongkol jagung dan bulu ayam sebagai adsorben dengan modifikasi PVA yang ditambahkan H_2SO_4 belum pernah dilakukan sebelumnya. Oleh karena itu, pada penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan daya adsorpsi baik secara fisik maupun kimia dengan menggabungkan gugus-gugus aktif pada kedua adsorben dan meningkatkan porositas dengan PVA.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat: Alat yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas alat-alat gelas, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Simadzu, *Magnetic stirrer*, pH meter, Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) Shimadzu, Timbangan analitis (Ohaus PA214 Pioneer), oven dan *Brunauer, Emmet, dan Teller* (BET) Quantachrome Instruments version 11.0. Bahan: Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas tongkol jagung, bulu ayam, asam asetat (Merck), Dietileter (Merck), PVA (Merck), H_2SO_4 (Merck), $Pb(NO_3)_2$ (Merck), $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (Merck), Aqua demineralisasi, NaOH (Merck) dan Gluteraldehid (Merck).

Preparasi Adsorben Bulu Ayam

Bulu ayam dilakukan pencucian, penggilingan, perendaman dengan dietileter dan pengeringan hingga diperoleh serbuk yang halus.

Preparasi Adsorben Tongkol Jagung

Tongkol Jagung dicuci dan dikeringkan hingga kering selama ± 24 jam kemudian dihaluskan dan disaring dengan ukuran 150 mesh hingga diperoleh serbuk tongkol jagung.

Preparasi Adsorben Tongkol Jagung– Bulu Ayam (A_1)

Larutan asam asetat 1% dipanaskan pada suhu $80^\circ C$ selama 60 menit kemudian ditambahkan adsorben tongkol jagung dan bulu ayam. Campuran direndam selama 30 menit dan disaring. Residu hasil penyaringan direndam dalam larutan NaOH 1 M selama 24 jam. Untuk meningkatkan ketahanan kimiawi, terutama terhadap asam, adsorben direndam selama 24 jam dalam larutan pengikat silang gluteraldehid 0,02% (v/v) sehingga terjadi ikat silang. Adsorben kontrol yang telah terbentuk dikeringkan dan dikarakterisasi dengan BET dan FTIR.

Penambahan H_2SO_4 pada PVA

PVA dilarutkan dalam akuades panas kemudian didinginkan. Asam sulfat 11 M ditambahkan secara per tetes dan diaduk selama 2,5 jam dengan *stirrer*. Campuran PVA– H_2SO_4 yang berbentuk gel dicuci dengan menggunakan akuades sampai filtrat mempunyai pH 5. Gel kemudian dioven pada suhu $40^\circ C$ selama 10 jam.

Preparasi Adsorben Tongkol Jagung– Bulu Ayam Modifikasi (A_2)

Larutan asam asetat 1% dipanaskan pada suhu $80^\circ C$ selama 60 menit kemudian ditambahkan adsorben tongkol jagung, bulu ayam dan 5% PVA– H_2SO_4 (v/v). Campuran direndam selama 30 menit dan disaring. Residu hasil penyaringan direndam dalam larutan NaOH 1 M selama 24 jam. Untuk meningkatkan ketahanan kimiawi, terutama terhadap asam, adsorben direndam selama 24 jam dalam larutan pengikat silang gluteraldehid 0,02% (v/v) sehingga terjadi ikat silang. Adsorben modifikasi yang telah terbentuk dikeringkan dan dikarakterisasi dengan BET dan FTIR.

Optimasi Penyerapan Ion Logam Campuran Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2

Waktu kontak

Adsorben A_1 maupun A_2 direndam dalam larutan campuran ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} (1:1) 10 ppm pada pH 5 dan diaduk dengan variasi waktu kontak 30, 60, 90, 120, dan 150 menit. Larutan disaring dan filtrat dianalisis dengan AAS.

Konsentrasi

Adsorben A_1 maupun A_2 direndam dalam larutan campuran ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} (1:1) dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm pada PH 5 dan diaduk sampai batas waktu serapan optimum. Larutan disaring dan filtrat dianalisis dengan AAS.

3. Hasil Dan Pembahasan

Pengaruh Penambahan H₂SO₄ pada PVA

PVA merupakan alkohol sekunder yang akan mengalami reaksi eliminasi dengan asam kuat seperti H₂SO₄. Gugus hidroksil pada alkohol mengalami protonasi oleh H⁺ dari H₂SO₄ sehingga terjadi pelepasan molekul air (dehidrasi) dan terbentuknya suatu karbokation. Selanjutnya sebuah proton terlepas dari PVA dan terjadi penataan ulang menghasilkan suatu alkena [8]. Reaksi PVA dengan H₂SO₄ disajikan pada gambar 1.

Gambar 1. Reaksi PVA dengan H₂SO₄ [8]

Reaksi pada gambar 1 merupakan reaksi reversibel yang menghasilkan produk alkena pada suhu 100°C. Pada penelitian ini reaksi berlangsung pada suhu ruangan sehingga kemungkinan besar tidak terbentuk alkena. Penambahan H₂SO₄ pada PVA tidak menghasilkan gugus SO₄H yang dapat berinteraksi dengan ion logam sehingga hanya gugus OH yang dapat berperan dalam meningkatkan kualitas adsorben.

Karakterisasi Adsorben Menggunakan FTIR

Karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada adsorben. Hasil analisis FTIR pada A₁ dan A₂ disajikan pada gambar 2 dan 3.

Gambar 2. Spektra FTIR A₁

Gambar 3. Spektra FTIR A₂

Dari gambar 2 pada bilangan gelombang 3425 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur O-H, vibrasi ulur C-H alifatik pada 2924 cm⁻¹, vibrasi ulur C=O dari amida pada 1651 cm⁻¹ dan vibrasi ulur C-O pada 1049 cm⁻¹. Berdasarkan hasil spektra FTIR tersebut dapat disimpulkan bahwa pada A₁ mengandung selulosa dari tongkol jagung dan keratin dari bulu ayam.

Pada gambar 3, A₂ menghasilkan spektra yang sama dengan spektra A₁, hasil menunjukkan adanya C-H alifatik, C-O, C=O dari amida dan O-H. Tidak ada spektra baru yang menunjukkan adanya S=O maupun C=C akibat penambahan PVA dengan H₂SO₄. Namun terjadi peningkatan jumlah gugus O-H yang dicirikan dengan penurunan % transmitansi pada spektra A₁ sekitar 11,2% sedangkan pada A₂ sekitar 5%. Hubungan antara persen transmitansi dan absorbansi dapat digambarkan dengan persamaan $A = \log 1/T$, dimana A sebanding dengan konsentrasi dan berbanding terbalik dengan transmitansi.

Hal ini membuktikan bahwa reaksi PVA dengan H₂SO₄ pada gambar 1 tidak terjadi. Sehingga dapat disimpulkan bahwa penambahan H₂SO₄ pada PVA tidak menambah gugus baru. Kualitas adsorben tetap lebih baik dengan bertambahnya gugus OH dari PVA.

Karakterisasi Adsorben Menggunakan BET

Karakterisasi menggunakan Brunauer, Emmett dan Teller bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, rata-rata pori dan total volume pori. Hasil analisis disajikan pada tabel 1.

Tabel 1: Hasil analisis BET A₁ dan A₂

Parameter	Adsorben	
	A ₁	A ₂
Luas permukaan (m ² /g)	0,836	1,199
Rata-rata pori (Å)	59,0	105,95
Total volume pori (cc/g)	1,233 x 10 ⁻³	3,175 x 10 ⁻³

Hasil analisis BET menunjukkan peningkatan ukuran pori, total volume pori dan luas permukaan. Penambahan PVA sebagai porogen pada A₂ menyebabkan peningkatan ukuran pori sebesar 79,57% dan total volume pori 2,5 kali lipat dari A₁. Peningkatan luas permukaan sebesar 43,42% pada A₂ dapat memperbaiki kualitas adsorben karena semakin luas permukaan adsorben kemungkinan adsorbat untuk terserap semakin besar (Alberty dan Daniels, 1987).

Optimasi Penyerapan Ion Logam Campuran Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2

Kapasitas adsorpsi baik A_1 dan A_2 pada penyerapan ion logam campuran Pb^{2+} dan Cd^{2+} dilakukan pada pH 5. Kondisi ini berdasarkan hasil penelitian terdahulu yang menunjukkan kondisi pH terbaik adalah pada pH 5. Selain itu, pada pH 5 untuk ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} larutan belum tepat jenuh dimana hasil kali kelarutan ion logam dan OH^- dalam larutan belum melampaui harga ksp [9]. Harga ksp masing-masing untuk Pb^{2+} dan Cd^{2+} adalah 3×10^{-16} dan $5,3 \times 10^{-15}$. Penyerapan logam lebih baik pada kondisi asam karena pada kondisi basa menyebabkan bertambahnya OH^- dalam larutan [10]. Ion OH^- berlebih akan berikatan dengan ion logam membentuk endapan $M(OH)_n$ sehingga mengurangi efisiensi proses adsorpsi. Kondisi kedua logam pada pH 5 dapat dilihat pada gambar 4.

Gambar 4. Grafik pourbaix timbal dan kadmium [11]

Pengaruh Waktu Kontak

Waktu kontak merupakan salah satu parameter yang mempengaruhi proses adsorpsi. Semakin lama waktu kontak, adsorpsi akan meningkat sampai waktu tertentu akan mencapai maksimum dan setelah itu akan turun kembali akibat proses desorpsi [12]. Sehingga untuk mendapatkan waktu kontak terbaik pada penyerapan campuran ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2 dilakukan pada variasi waktu antara 30 sampai 150 menit dengan selang waktu 30 menit. Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi ion logam campuran Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2 disajikan pada gambar 5 dan 6.

Gambar 5. Grafik hubungan waktu dan berat ion logam teradsorpsi oleh A_1

Gambar 6. Grafik hubungan waktu dan berat ion logam teradsorpsi oleh A_2

Pada gambar 5 dan 6 menunjukkan bahwa adsorpsi optimum untuk ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2 dicapai pada waktu kontak 90 menit, setelah itu mengalami penurunan atau desorpsi. Desorpsi adalah lepasnya adsorbat pada permukaan adsorben kembali kedalam larutan akibat gugus aktif pada adsorben telah lewat jenuh [13].

Grafik A_2 pada gambar 6 menunjukkan pola kecenderungan yang sama yaitu untuk Pb^{2+} dan Cd^{2+} menghasilkan peningkatan berat teradsorpsi yang cukup signifikan dibandingkan dengan A_1 pada gambar 5, pada waktu kontak 30-90 menit mengalami peningkatan dan kemudian mengalami penurunan hingga waktu kontak 150 menit. Sehingga dapat disimpulkan bahwa dengan penambahan PVA pada A_2 dapat meningkatkan kemampuan adsorben dalam menyerap ion logam melalui peningkatan jumlah gugus OH.

Kondisi waktu kontak terbaik pada 90 menit kemudian diaplikasikan untuk membandingkan persentase logam teradsorpsi pada larutan logam campuran dan tunggal pada konsentrasi awal 10 ppm. Hasil kompetisi logam disajikan pada gambar 7.

Gambar 7. Kompetisi logam pada (a) A_1 dan (b) A_2

Dari gambar 7 menunjukkan bahwa ion logam Pb^{2+} lebih banyak teradsorpsi untuk logam campuran oleh A_1 sebesar 97,55% dan A_2 sebesar 98,87% dibandingkan ion logam Cd^{2+} hanya teradsorpsi sebesar 93,91% oleh A_1 dan 96,86% oleh A_2 . Sedangkan pada larutan yang berisi logam tunggal, persentase adsorpsi rata-rata mencapai 98,91%. Perbedaan ini disebabkan oleh adanya kompetisi dalam larutan logam campuran.

Perbedaan ukuran ion logam terhidrat antara Pb^{2+} dan Cd^{2+} mempengaruhi adsorpsi dimana ion logam Pb^{2+} memiliki jari-jari ion terhidrat sebesar 4,01 Å lebih kecil dibandingkan dengan Cd^{2+} sebesar 4,26 Å. Semakin besar ukuran ion terhidrat maka akan semakin besar

rintangan sterik, sehingga interaksi elektrostatis dengan muatan negatif pada adsorben semakin kecil dan kekuatan adsorpsi semakin rendah.

Pengaruh Konsentrasi

Uji terhadap pengaruh konsentrasi bertujuan untuk menentukan kapasitas adsorpsi maksimum pada waktu kontak terbaik. Kapasitas adsorpsi maksimum dapat dihitung dari persamaan isoterm adsorpsi Langmuir yang mengasumsikan bahwa permukaan adsorben terdiri atas situs adsorpsi dimana semua adsorbat hanya teradsorpsi pada situs aktif dan tidak terjadi interaksi antar adsorbat [14].

Grafik isoterm adsorpsi ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2 disajikan pada gambar 8 dan 9 sedangkan harga kapasitas adsorpsi, tetapan adsorpsi dan energi adsorpsi disajikan pada tabel 2.

Gambar 8. Grafik isoterm Pb^{2+} oleh (a) A_1 dan (b) A_2

Gambar 9. Grafik isoterm Cd^{2+} oleh (a) A_1 dan (b) A_2

Tabel 2: Parameter isotherm adsorpsi Langmuir

Ion Logam	Adsorben	Kapasitas Adsorpsi Maksimum (mg/g)	Tetapan Adsorpsi K_L	Energi Adsorpsi KJ/mol
Pb^{2+}	A_1	8,613	$11,162 \times 10^4$	28,99
	A_2	9,199	$23,459 \times 10^4$	30,84
Cd^{2+}	A_1	5,862	$3,678 \times 10^4$	26,22
	A_2	6,752	$6,437 \times 10^4$	27,61

Berdasarkan hasil perhitungan persamaan linear $1/q_e$ versus $1/C_e$, nilai R^2 dari grafik sekitar 0,97 yang menunjukkan bahwa model isoterm Langmuir sesuai dengan penelitian ini. Model adsorpsi yang terbentuk adalah lapisan adsorpsi monomolekuler dimana jumlah molekul yang teradsorpsi tidak akan melebihi jumlah situs aktif. Kapasitas adsorpsi maksimum pada A_2 lebih tinggi untuk kedua ion logam dibandingkan dengan A_1 . Adsorpsi kimia melibatkan energi adsorpsi minimal 20,92 kJ/mol, sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi ion logam campuran Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh A_1 dan A_2 melibatkan interaksi kimia. Interaksi kimia pada proses adsorpsi dapat terjadi melalui pembentukan kompleks dan pertukaran ion [15].

Perubahan spektrum FTIR adsorben sebelum dan sesudah adsorpsi pada gambar 10.

Gambar 10. Spektrum FTIR A_2 sebelum dan sesudah adsorpsi

Peningkatan % transmittasi pada gugus OH, C-O dan C=O setelah adsorpsi menunjukkan berkurangnya jumlah gugus aktif bebas pada adsorben. Turunnya jumlah gugus aktif ini disebabkan telah terikatnya ion logam pada gugus aktif baik dengan pembentukan kompleks maupun pertukaran ion [16]. Selain adsorpsi secara kimia terdapat juga kontribusi adsorpsi secara fisik, sebab pada kenyataannya hampir tidak semua adsorpsi hanya mengikuti satu jalur mekanisme saja.

4. Kesimpulan

Adsorben tongkol jagung-bulu ayam dan adsorben tongkol jagung-bulu ayam modifikasi PVA telah berhasil dibuat. Karakterisasi adsorben tongkol jagung-bulu ayam modifikasi PVA dengan FTIR menunjukkan penambahan gugus OH sedangkan karakterisasi dengan BET menunjukkan peningkatan luas permukaan, total volume pori dan ukuran pori. Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR penambahan H_2SO_4 pada PVA tidak menunjukkan adanya spektra gugus baru tetapi hanya terjadi penambahan gugus OH dari PVA pada adsorben modifikasi. Kapasitas adsorpsi maksimum pada penyerapan campuran Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh adsorben tongkol jagung-bulu ayam dan adsorben tongkol jagung-bulu ayam modifikasi PVA dicapai pada waktu kontak 90 menit. Kapasitas adsorpsi maksimum untuk Pb^{2+} adalah 8,613 mg/g dan 9,199 mg/g sedangkan untuk Cd^{2+} adalah 5,862 mg/g dan 6,752 mg/g.

5. Daftar Pustaka

- [1] Hilary Arnold Godwin, The biological chemistry of lead, *Current Opinion in Chemical Biology*, 5, 2, (2001) 223-227 [http://dx.doi.org/10.1016/S1367-5931\(00\)00194-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1367-5931(00)00194-0)
- [2] Klaus J Lorenz, Karel Kulp, *Handbook of cereal science and technology*, Marcel Dekker, New York, 1991.
- [3] Pritee Goyal, Shalini Srivastava, Characterization of novel Zea mays based biomaterial designed for toxic metals biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 2, (2009) 1206-1211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.125>
- [4] Ismael Alejandro Aguayo-Villarreal, Adrián Bonilla-Petriciolet, Virginia Hernández-Montoya, Miguel A. Montes-Morán, Hilda E. Reynel-Avila, Batch and column studies of Zn^{2+} removal from aqueous

- solution using chicken feathers as sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 167, 1, (2011) 67-76
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.107>
- [5] A Abbas, M Munir, F Aslam, Removal of chromium by biosorption using different agricultural byproducts of some important cereal crops, *Middle East Journal of Scientific Research*, 5, (2010) 512-516
- [6] R. Leyva-Ramos, L. E. Landin-Rodriguez, S. Leyva-Ramos, N. A. Medellin-Castillo, Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution, *Chemical Engineering Journal*, 180, (2012) 113-120
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.021>
- [7] Shamik Chowdhury, Papita Das Saha, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by a waste biomaterial: hen feathers, *Applied Water Science*, 2, 3, (2012) 209-219 <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-012-0039-0>
- [8] Ralph J Fessenden, Joan S Fessenden, Kimia Organik Jilid 2, ke-3. Aloysius Hadyana Pudjaatmaka. Penerjemah. Jakarta: Erlangga. Terjemahan dari: *Organic Chemistry*, (1986)
- [9] G Svehla, Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro, PT, Kalman Media Pustaka, Jakarta, 1990.
- [10] P Senthil Kumar, R Gayathri, Adsorption of Pb²⁺ ions from aqueous solutions onto bael tree leaf powder: isotherms, kinetics and thermodynamics study, *J. Eng. Sci. Technol*, 4, 4, (2009) 381-399
- [11] Naoto Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams, *Geological survey of Japan open file report*, 419, (2005) 102
- [12] SM Khopkar, Analitik, Konsep Dasar Kimia, UI Press, Jakarta, 1990.
- [13] PW Atkins, Kimia Fisika jilid II. Kartohadiprodjo II, penerjemah; Rohhadyan T, editor, in, Oxford: Oxford University Press. Terjemahan dari: *Physical Chemistry*, 1999.
- [14] Sriyanti, Taslimah, Choiril Azmiyawati, Adsorpsi Kadmium (II) Pada Bahan Hibrida Tiol-Silika dari Abu Sekam Padi, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 8, 2, (2005)
- [15] Frank J Stevenson, Humus chemistry: genesis, composition, reactions, John Wiley & Sons, 1994.
- [16] Dragana-Linda Mitic-Stojanovic, Aleksandra Zarubica, Milovan Purenovic, Danijela Bojic, Tatjana Andjelkovic, Aleksandar Lj Bojic, Biosorptive removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions from water by *Lagenaria vulgaris* shell, *Water Sa*, 37, 3, (2011) 303-312