

BIOSORPTION OF METAL IONS Pb(II), Cu(II), AND Cd(II) ON *Sargassum duplicatum* IMMOBILIZED SILICA GEL MATRIX

Biosorpsi Ion Logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada Biomassa Sargassum duplicatum dengan Matrik Silika Gel

Buhani*, Suharso and Zipora Sembiring

Departement of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Lampung
Jl. Soemantri Brojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145

Received 30 September 2006; Accepted 31 October 2006

ABSTRACT

Sargassum duplicatum algae biomass is biological material which has a potency to be used as a biosorbent adsorb metal ions from industrial liquid waste, because it has effective functional group as a ligand. However, the ability of the algae biomass in adsorbing of heavy metal ions has some problem such as; tiny size, low density, and easy to be degraded by other microorganism. In addition, algae biomass can not be used directly in adsorption column for its application as the biosorbent. In order to improve physical and chemical properties of algae biomass, it needs to be immobilized on silica gel matrix. Series of experiment have been done, morphology analysis of adsorbent surface was performed by using Scanning Electron Microscopy (SEM) and adsorption process to examine the effectiveness of algae biomass immobilized in adsorbing Pb(II), Cu(II), and Cd(II) was performed using batch method at 27 °C. Concentration of metal was determined by using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) and identification of functional group was conducted using Spectrophotometer Infrared (IR). Data obtained showed that interacting among metal ions with algae biomass is optimum at a range of 60 minutes. Adsorption energies of metal ions resulted from the interaction of metal ions with the functional group of –C=O group from carboxyl and amide on algae biomass and –Si-OH group from silica were at a range of 21.09-25.05 kJ/mole.

Keywords: biosorption, silica gel, *Sargassum duplicatum*, immobilization..

PENDAHULUAN

Seiring dengan semakin majunya perkembangan di bidang industri, semakin besar pula dampak yang ditimbulkan, terutama terjadinya peningkatan dalam masalah pencemaran lingkungan. Salah satu pencemaran yang terjadi melalui media air adalah pencemaran logam berat. Beberapa ion logam pencemar air yang cukup berbahaya adalah Cd, Pb, Zn, Hg, Cu dan Fe [1,2]. Berbagai usaha telah dilakukan untuk mengatasi masalah pencemaran logam berat, antara lain dengan memanfaatkan material biologi sebagai biosorben. Beberapa jenis alga telah mendapat perhatian terutama pada (1) kemampuannya yang cukup tinggi untuk mengadsorpsi ion-ion logam (2) kemungkinan pengambilan kembali yang relatif mudah terhadap ion-ion logam yang terikat pada biomassa dan kemungkinan penggunaan kembali biomassa sebagai biosorben yang dapat digunakan untuk pengolahan limbah cair.

Biomassa (sel mati) alga dari beberapa spesies alga efektif untuk mengikat ion logam dari lingkungan perairan [3]. Hal ini disebabkan oleh biomassa alga yang mengandung beberapa gugus fungsi dan dapat berperan sebagai ligan terhadap ion logam. Seperti yang dilaporkan dari hasil penelitian terdahulu, bahwa

interaksi biomassa *Sargassum fluitans* dengan ion Fe(II) dan Fe(III), terjadi melalui pembentukan kompleks antara ion logam dan gugus karboksil dan gugus sulfonat dari biomassa [4]. Proses biosorpsi ion Cd(II) pada biomassa *Sargassum* diikuti dengan protonasi dari biomassanya [5]. Lebih lanjut interaksi antara ion Cu(II), Cd(II), dan Pb(II) dengan biomassa *Chorella* sp terjadi melalui mekanisme yang sama, yaitu pembentukan kompleks, karena pada biomassa terdapat gugus fungsi –COOH sebagai penyusun utama polisakarida dan gugus peptida (–CO, NH₂, dan CONH₂) sebagai penyusun pektin dan protein yang bertindak sebagai donor pasangan elektron yang baik terhadap ion logam [6]. Hasil penelitian lain menunjukkan bahwa gugus sulfonat pada biomassa *Sargassum fluitans* memberikan kontribusi pada pembentukan kompleks antara biomassa dengan ion logam [7]. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa biomassa alga mempunyai kemampuan yang tinggi untuk mengikat ion-ion logam dari larutan.

Akan tetapi ada beberapa kelemahan biomassa alga, antara lain : berat jenis yang rendah, mudah rusak karena dekomposisi oleh mikroorganisme lain dan juga secara teknik sulit digunakan dalam kolom untuk aplikasinya sebagai adsorben. Oleh karena itu dilakukan immobilisasi untuk meningkatkan sifatnya

* Corresponding author.
Email address : buhani_s@yahoo.co.id

baik secara fisik maupun kimia. Dalam penelitian ini biomassa alga yang digunakan adalah *S. duplicatum* dan matrik pendukung untuk immobilisasi adalah silika gel, karena merupakan padatan anorganik yang memiliki sisi aktif permukaan seperti gugus silanol (-Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) serta mempunyai luas permukaan yang besar. Hasil immobilisasi diharapkan dapat digunakan dalam kolom untuk menyerap logam berat, dengan struktur fisik yang lebih padat dalam berbagai ukuran, serta kemampuan yang lebih besar dalam mengadsorpsi logam [8].

METODE PENELITIAN

Bahan

Biomassa alga *S. duplicatum* dari balai Budi Daya Laut Lampung digunakan sebagai adsorben. Bahan yang digunakan untuk persiapan adsorpsi adalah: Natrium silikat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, akuades, akuabides, dan H_2SO_4 .

Alat

Alat-alat yang digunakan untuk adsorpsi meliputi sentrifugator, alat pengocok, pH meter, sedangkan spektrofotometer serapan atom (AAS) dan spektrofotometer inframerah (IR) digunakan masing-masing untuk analisis logam dan identifikasi gugus fungsional. Analisis morfologi permukaan adsorben menggunakan *scanning electron microscope* (SEM).

Prosedur Kerja

Penyiapan adsorben

Biomassa hasil budidaya dibilas dengan akuades, dikeringkan pada 60 °C dalam oven dan kemudian digerus dengan ukuran mesh yang diinginkan (60-150 mesh).

Immobilisasi Biomassa Alga

Serbuk biomassa alga dengan ukuran yang telah ditentukan (0,03-1 gram) dicampur dengan asam sulfat 3M. Kemudian ditambahkan larutan Na silikat 1 : 1 hingga terbentuk gel selama satu jam. Gel yang terbentuk dibiarkan semalam, kemudian dibersihkan dengan akuabides hingga air cucian netral. Gel dikeringkan dalam oven 80 °C selama dua jam.

Karakterisasi Hasil immobilisasi.

Untuk mengetahui sifat interaksi antara permukaan biomolekul (biomassa alga) sebelum dan setelah diimmobilisasi dengan silika gel, maka dilakukan analisis morfologi permukaan menggunakan SEM. Untuk mengetahui gugus fungsional masing-masing adsorben dan mengetahui situs aktif adsorben yang

berinteraksi dengan ion logam dilakukan analisis dengan spektrofotometer inframerah [4].

Adsorpsi

Waktu Biosorpsi; Sebanyak 20 mg adsorben diinteraksikan dengan larutan Cd(II) pada konsentrasi 100 mg/L dengan cara dikocok menggunakan *shakker*. Waktu interaksi divariasi dari 5 sampai 120 menit. Kemudian larutan disentrifius, filtrat diambil dan dianalisis kadar logam tersisa dalam larutan dengan alat spektrofotometer serapan atom (SSA). Perlakuan yang sama diberikan pada larutan Pb(II) dan Cu(II) pada konsentrasi yang sama.

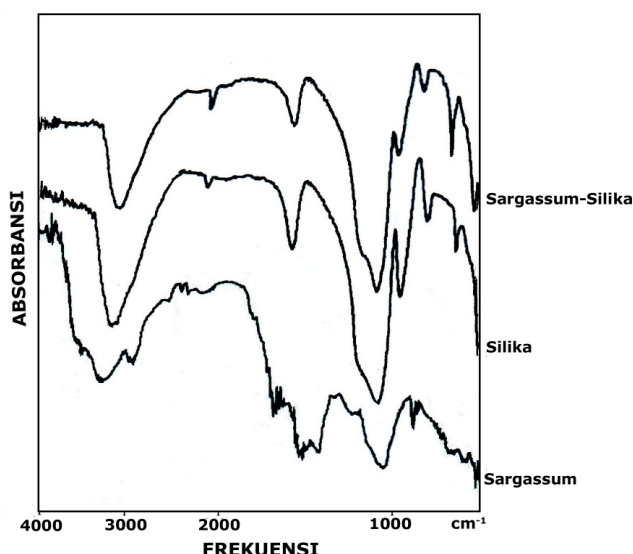
Variasi konsentrasi: Dalam percobaan ini 10 mL larutan Cd(II) pada konsentrasi yang berbeda: 0 sampai 400 mg/L diinteraksikan dengan 20 mg adsorben, pada temperatur 27 °C dan dikocok selama 60 menit. Kemudian disentrifius selama 5 menit untuk memisahkan filtrat dan endapan. Kadar Cd(II) yang tersisa diukur dengan SSA. Hal yang sama juga dilakukan terhadap ion logam Pb(II) dan Cu(II).

HASIL DAN PEMBAHASAN

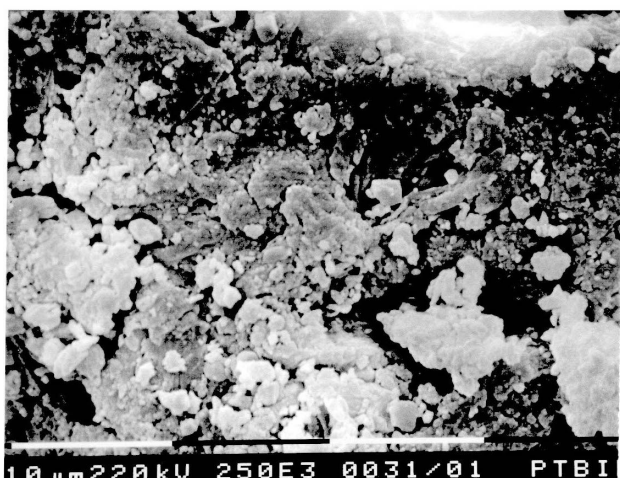
Gugus Fungsi dan Morfologi Permukaan Adsorben

Spektra inframerah dari biomassa *S. duplicatum*, silika gel dan hasil immobilisasi disajikan pada Gambar 1, untuk mengidentifikasi gugus fungsi adsorben sebelum dan setelah diimmobilisasi.

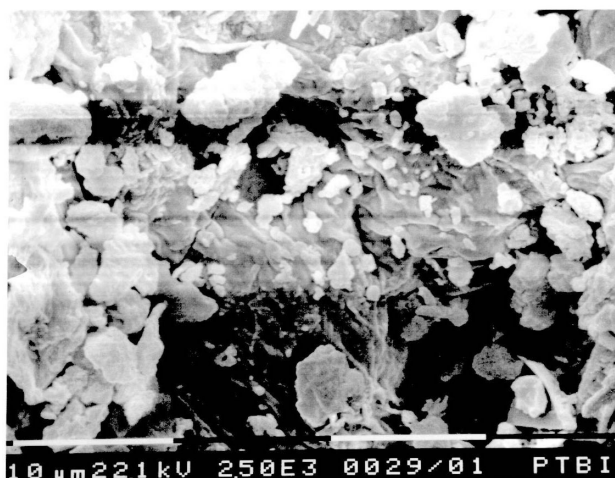
Dari Gambar 1, dapat diamati bahwa terjadi perubahan pita serapan pada biomassa setelah diimmobilisasi dengan silika gel, terutama pita serapan pada frekuensi $473,5 \text{ cm}^{-1}$ diindikasikan sebagai vibrasi tekuk Si-O-Si [9] dan pada $796,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur simetri Si-O (Si-O-Si), sementara pita



Gambar 1. Spektra inframerah adsorben sebelum dan setelah diimmobilisasi.



Gambar 2. Hasil Scanning Electron Microscopy (SEM) *S. duplicatum*



Gambar 3. Hasil Scanning Electron Microscopy (SEM) *Sargassum duplicatum* yang diimmobilisasi silika gel

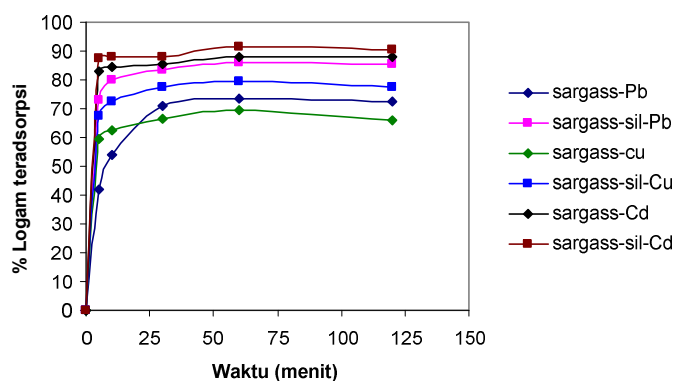
serapan pada $963,0 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur Si-O pada Si-OH. Pita serapan kuat pada frekuensi $1098,3 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur dari Si-O dari Si-O-Si. Pita pada frekuensi $1640,7 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi asimetri C=O yang berasal dari biomassa [10]. Ada beberapa pita serapan yang terdapat pada biomassa sebelum diimmobilisasi tidak muncul lagi, seperti pita serapan pada frekuensi 1560 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus N-H. Dari hasil identifikasi gugus fungsional tampak bahwa pada biomassa terimmobilisasi didominasi oleh karakter spektra inframerah silika gel, yang menunjukkan bahwa biomassa telah terimmobilisasi.

Morfologi permukaan biomassa alga sebelum dan setelah diimmobilisasi dapat diamati melalui hasil analisis menggunakan SEM.

Dari Gambar 2 dan 3, dapat diamati bahwa pada biomassa *S. duplicatum* setelah diimmobilisasi dengan silika gel, menunjukkan morfologi permukaan lebih homogen. Silika gel merupakan padatan anorganik yang digunakan untuk memperkaya permukaan padatan biomassa alga sebagai adsorben. Silika gel dipilih sebagai matrik pendukung karena memiliki permukaan yang luas dan sisi aktif seperti silanol (-SiOH) dan siloksan (-Si-O-Si) yang dapat berikatan secara kimia dengan gugus-gugus fungsi yang terdapat pada biomassa alga. Dari hasil karakterisasi gugus fungsi diperkirakan bahwa mekanisme pengikatan biomassa alga dengan polimer pendukung yang mengandung mineral seperti pada silika gel terjadi melalui reaksi antara gugus fungsional hidrofilik biomassa alga (gugus karboksilat, gugus amina) dengan gugus -OH pada permukaan mineral.

Pengaruh waktu interaksi

Berikut ini disajikan data tentang pengaruh waktu interaksi antara ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) dengan adsorben *S. duplicatum* pada temperatur 27°C .



Gambar 4. Pola adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) oleh biomassa *S. duplicatum* bebas dan setelah immobilisasi pada silika gel, temperatur 27°C .

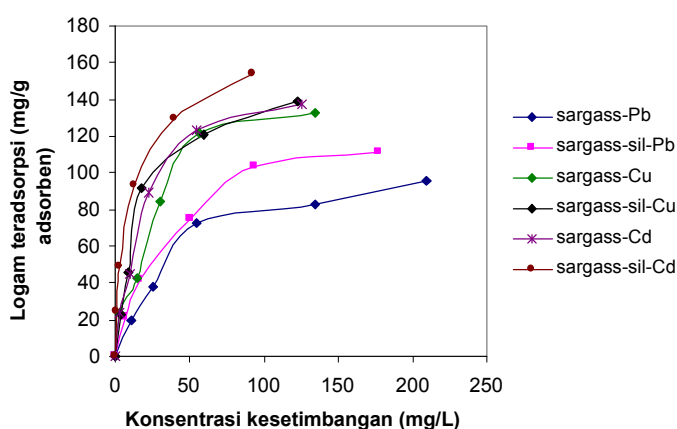
Interaksi antara ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada adsorben *S. duplicatum* dan hasil immobilisasi pada silika gel menunjukkan peningkatan proses adsorpsi sejalan dengan bertambahnya waktu interaksi (Gambar 4). Interaksi antara ion logam mencapai optimum pada kisaran 60 menit dan bertambahnya waktu interaksi hingga 120 menit tidak meningkatkan kemampuan adsorpsi secara berarti. Adsorpsi ion logam meningkat sangat cepat (<15 menit), yang diduga merupakan interaksi pasif logam dengan dinding sel yang memiliki muatan negatif pada permukaan [11]. Selain itu juga dapat disebabkan oleh luas permukaan padatan yang besar [12] dan adanya berbagai jenis situs aktif yang terdapat pada sel biomassa, biomassa terimmobilisasi dan silika gel.

Kapasitas dan Energi adsorpsi

Pola isoterm adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada adsorben *S. duplicatum* dan hasil

Tabel 1. Parameter Langmuir adsorpsi ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa *S. duplicatum*, dan hasil immobilisasi dengan silika gel.

Adsorben- logam	r	nm	K (10 ³)	E(kJ/mol)	
		mg/g	mol/g x 10 ⁻⁴		
<i>Sargassum</i> - Pb	0,9565	106,08	5,12	6,99	-22,08
<i>Sargassum</i> - Cu	0,9486	148,05	23,30	3,76	-20,54
<i>Sargassum</i> -Cd	0,9654	151,69	13,49	8,10	-22,45
<i>Sargassum</i> -Silika-Pb	0,9632	125,20	6,04	8,76	-22,64
<i>Sargassum</i> -Silika-Cu	0,9742	152,23	23,96	4,71	-21,09
<i>Sargassum</i> -Silika-Cd	0,9902	158,17	14,07	23,03	-25,05



Gambar 5. Isoterm adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa *S. duplicatum* dan hasil immobilisasi dengan silika gel.

immobilisasinya dengan polimer pendukung silika gel, disajikan pada Gambar 5.

Secara umum adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) dengan adsorben biomassa *S. duplicatum*, baik yang diimmobilisasi maupun tanpa immobilisasi mengikuti pola adsorpsi tipe L, yaitu pada konsentrasi yang rendah adsorpsi ion logam meningkat secara linier dengan peningkatan konsentrasi ion logam (Gambar 5). Pada paparan konsentrasi yang tinggi kenaikan konsentrasi ion logam tidak diikuti oleh kenaikan adsorpsi. Adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) dengan adsorben pada temperatur 27 °C maksimum pada paparan konsentrasi sekitar 300 mg/L.

Data yang terdapat pada Gambar 5 juga menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi pada lapisan (*monolayer*), dengan pola adsorpsi mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir yang mempunyai asumsi : adsorpsi maksimum terjadi saat semua situs aktif adsorben diisi oleh adsorbat membentuk *monolayer*.

Kapasitas dan energi adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) ditentukan berdasarkan pola isoterm adsorpsi Langmuir, dengan menggunakan persamaan : $C/n = 1/n_m K + C/n_m$ (1)

Plot C/n terhadap C akan diperoleh garis lurus, sehingga konstanta kesetimbangan K dan kapasitas adsorpsi maksimum n_m dapat ditentukan dari intersep dan slope [6]. Harga Energi adsorpsi ditentukan berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs.

$$\text{Energi adsorpsi} = \Delta G^0_{\text{ads}} = -RT \ln K \quad (2)$$

Secara umum kapasitas adsorpsi ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa yang terimmobilisasi silika gel lebih besar dari biomassa *S. duplicatum* (Tabel1). Hal tersebut disebabkan oleh proses immobilisasi *S. duplicatum* dengan silika gel menghasilkan situs-situs aktif yang lebih banyak untuk berinteraksi dengan ion logam. Situs-situs tersebut merupakan gugus fungsi dari biomassa yaitu gugus -COOH, -OH, C=O, NH dan -CONH₂ dan gugus -Si-OH dan Si-O-Si yang berasal dari silika gel [6]. Apabila proses adsorpsi ditinjau dari aspek pembentukan kompleks antara ion logam dan ligan, maka perbedaan kemampuan adsorpsi dari adsorben terhadap ion logam, sangat ditentukan oleh ketersediaan gugus-gugus fungsi pada adsorben yang berfungsi sebagai ligan terhadap ion logam (atom pusat). Proses immobilisasi selain dapat meningkatkan situs-situs adsorpsi juga dapat mengurangi situs aktif karena terjadinya interaksi antara gugus-gugus fungsi pada biomassa dan polimer pendukung yang berakibat kurang tersedianya untuk berikatan dengan ion logam, seperti yang terdapat pada hasil penelitian [13] terhadap biomassa *S. fluitans* yang diimmobilisasi silika gel untuk berbagai logam berat, menunjukkan bahwa terjadi penurunan kapasitas adsorpsi pada biomassa terimmobilisasi dapat disebabkan oleh dua alasan : (1) berkurangnya gugus aktif pada biomassa akibat proses imobilisasi (2) selama proses immobilisasi terjadi agregasi biomassa yang juga menurunkan kemampuan adsorpsi karena berkurangnya luas permukaan.

Energi adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa *S. duplicatum* dan hasil immobilisasi pada silika gel, memiliki kisaran harga energi adsorpsi yang hampir sama, yaitu sekitar 20-25 kJ/mol. Harga energi adsorpsi ini terlalu kecil untuk dipandang sebagai energi ikatan kimia tetapi lebih

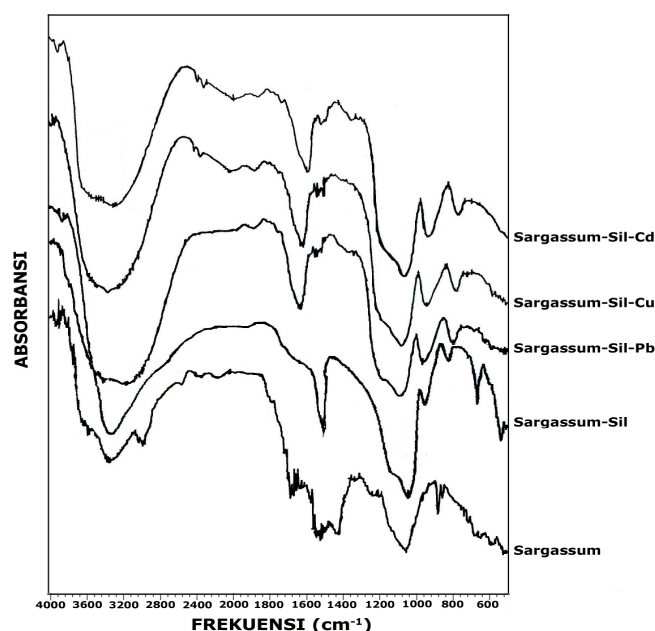
besar bila dipandang sebagai induksi fisika. Energi ikatan kimia biasanya $\gg 40$ kJ/mol seperti ikatan kovalen dan interaksi elektrostatik, sedangkan energi induksi < 10 kJ/mol [16]. Akan tetapi, apabila batasan energi adsorpsi yang digunakan merupakan batas minimal energi adsorpsi sebesar 5 kcal/mol (20,92 kJ/mol) [17], maka proses adsorpsi tersebut dapat digolongkan interaksi kimia yang lemah. Hal ini juga didukung fakta bahwa adsorpsi terjadi secara *monolayer*, maka dapat dinyatakan bahwa proses adsorpsi terjadi melalui pembentukan ikatan koordinasi yang kurang stabil antara situs aktif adsorben dan ion logam. Proses adsorpsi ion logam pada adsorben biomassa *S. duplicatum* terimmobilisasi silika gel diperkirakan melibatkan gugus C=O sebagai situs aktif dari biomassa [14] dan gugus silanol (Si-OH) [15] dari silika gel yang tidak seluruhnya terpakai dalam proses immobilisasi.

Situs aktif yang berinteraksi dengan ion logam

Identifikasi gugus aktif yang berperan dalam mengikat ion logam pada biomassa *S. duplicatum* sebelum dan setelah diimmobilisasi pada silika gel dilakukan pada kondisi interaksi yang optimum dan konsentrasi ion logam yang cukup tinggi. Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah disajikan pada Gambar 6.

Spektra inframerah hasil interaksi adsorben terimmobilisasi dengan ion logam tidak memberikan pergeseran frekuensi yang terlalu signifikan (Gambar 6). Secara umum pada biomassa terimmobilisasi terjadi pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih rendah. Adanya gugus $\text{C}=\text{O}$ pada biomassa terimmobilisasi diindikasikan oleh pita serapan pada frekuensi 1640 cm^{-1} . Akan tetapi setelah berinteraksi dengan ion logam terjadi pergeseran ke frekuensi $1620,21\text{ cm}^{-1}$ untuk ion Pb(II) dan Cu(II) dan $1627,92\text{ cm}^{-1}$ untuk ion Cd(II). Gugus Si-O pada adsorben terimmobilisasi ditunjukkan pada pita serapan $1098,3\text{ cm}^{-1}$, setelah terjadi interaksi dengan ion logam bergeser ke frekuensi $1070,49\text{ cm}^{-1}$ untuk ion Pb(II), $1080,78\text{ cm}^{-1}$ untuk ion Cu(II) dan frekuensi $1082,07\text{ cm}^{-1}$ untuk ion Cd(II). Pita serapan gugus OH dari S-OH ada pada frekuensi $3448,5\text{ cm}^{-1}$ diidentifikasi sebagai vibrasi tekuk OH . Pergeseran pada frekuensi ini terjadi karena interaksi ion logam dengan situs aktif adsorben ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil, yaitu interaksi ion logam dengan gugus $\text{C}=\text{O}$ dari biomassa, gugus Si-OH dan Si-O-Si dari silika gel.

Berdasarkan hasil interpretasi dari gugus aktif adsorben dapat dinyatakan bahwa gugus fungsi yang dominan berinteraksi dengan ion logam adalah gugus karbonil yang berasal dari gugus karboksilat pada biomassa dan juga gugus silanol dari silika gel. Hal ini sejalan dengan mekanisme yang diusulkan melalui ligan-ligan yang terdapat dalam biomassa alga dapat



Gambar 5. Spektra inframerah adsorben biomassa *S. duplicatum* dan hasil immobilisasi dengan silika gel terhadap ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada pH 6.

membentuk kompleks internal dengan gugus-gugus lain yang bersifat elektrofilik [7].

KESIMPULAN

Adsorpsi ion logam ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada adsorben *S. duplicatum* hasil immobilisasi dengan silika gel meningkat dengan cepat < 15 menit dan optimum pada waktu 60 menit. Kapasitas adsorpsi untuk ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa *S. duplicatum* yang terimmobilisasi silika gel sebesar $125,2\text{ mg/g}$ untuk ion Pb(II), $152,23\text{ mg/g}$ untuk ion Cu(II) dan $158,18$ untuk ion Cd(II) dan energi adsorpsi sebesar $20\text{--}25\text{ kJ/mol}$. Interaksi antara ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada adsorben biomassa hasil immobilisasi dengan matrik silika gel didominasi oleh gugus $\text{C}=\text{O}$, dari karboksilat pada biomassa dan gugus Si-OH dari silika gel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai penelitian ini dalam program Penelitian Hibah Bersaing XIV Tahun 2005.

DAFTAR PUSTAKA

1. Scragg, A., 1999, *Environmental Biotechnology*, Pearson Education Limited, 1-21.

2. Kok, K.H., Karim, M.I.A., Ariff, A.B., and Abd. Aziz. S., 2002, *Pakistan J. Bio.Sci.* 5(3), 332-334.
3. Harris, P.O., and Ramelow, G.J., 1990, *Environ Sci. Technol.*, 24, 220-228.
4. Figueira, M.M., Volesky B., and Mathieu, H.J, 1999, *Environ Sci. Technol.*, 33, 1840-1846.
5. Jinbai Yang and Bohumil Volesky, 1999., *Environ. Sci. Technol*, 33, 751-757.
6. Buhani, 2003, *Jurnal Sains dan Teknologi*, 9, 2, 31-38.
7. Fourest E., and Volesky B, 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 3: 277, 282.
8. Ahalya, N. Ramachandra, T.V., and Kanamadi, R.D., 2003, *Res. J. Chem. Environ*, 4, 71-79.
9. Alba, M.D., Luan, Z. and Klinowski, J. 1996, *J. Phys.Chem.*, 100 , 2187-2182.
10. Kiefer E., Sigg L., and Schosseler, 1997, *Environ. Sci. Technol*, 31,759-764.
11. Tebo, B.M., 1995. *J. Gen.Eng.*, 7, 1017-1028.
12. Hancock, I.C., DR, 1996, *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology, Gadjahmada University, Yogyakarta.
13. Tong, C., Ramellow, U.S., and Ramellow, G.J., 1994., *Intern., J. Environ. Anal. Chem.*, 56, 175-171.
14. Valdman, E, 2000, *Bioprocess Engineering* 22, 171-173.
15. Fahmiati, Nuryono dan Narsito, 2006, *Indo. J. Chem.*, 6,1, 52-55.
16. Stum, W., and Morgan,1981, *Aquatic Chemisry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 323- 363.
17. Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemisty of Surface*, 5th ed, John Wiley and Sons, New York, 381-382.