

## ISOTERM ADSORPSI COBALT(II) DARI MEDIA AIR OLEH LEMPUNG ALAM CENGAR SECARA BATCH

Muhdarina<sup>1</sup>, Syaiful Bahri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Riau, Pekanbaru, Indonesia

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau, Pekanbaru, Indonesia

Korespondensi: muhdarina@yahoo.com

### ABSTRAK

Efektifitas suatu adsorben dinilai dari kemampuannya untuk menyerap adsorbat ke atas permukaannya. Situs adsorpsi permukaan adsorben disiapkan melalui impregnasi lempung alam Cengar ke dalam larutan 0,1 molar garam ammonium asetat dan klorida. Serangkaian uji adsorpsi dijalankan sebagai fungsi waktu kontak, konsentrasi adsorbat dan pH larutan di dalam sistem batch. Kemampuan adsorpsi Cobalt(II) oleh lempung alam Cengar dipelajari melalui model isoterme Freundlich, Langmuir dan Dubinin-Raduskevich. Kation Cobalt(II) lebih banyak terjerap pada situs permukaan lempung yang impregnasi di dalam larutan ammonium asetat. Proses adsorpsi terjadi selama 120 detik dan umumnya berlangsung pada pH 7. Adsorpsi kation Cobalt(II) di permukaan lempung Cengar mengikuti model isoterme Freundlich dan Langmuir. Kelektaran ikatan antara kation logam dengan situs adsorpsi permukaan lempung sesuai dengan gaya Coulomb.

**Kata kunci:** Lempung alam Cengar, impregnasi, garam ammonium, isoterme, Coulomb

### ADSORPTION ISOTHERM OF COBALT(II) FROM THE WATER MEDIA BY CENGAR NATURAL CLAY IN BATCH SYSTEM

Muhdarina<sup>1</sup>, Syaiful Bahri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Riau, Pekanbaru, Indonesia

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau, Pekanbaru, Indonesia

Korespondensi: muhdarina@yahoo.com

### ABSTRACT

The effectiveness of an adsorbent judged from its ability to adsorb of adsorbates onto its surface. Adsorbent surface adsorption sites were prepared by impregnation of the Cengar natural clays in 0.1 molar of salt solutions of ammonium acetate and chloride. A series adsorption test were performed as a function of the contact time, adsorbate concentration and pH of solutions in a batch system. Adsorption ability of Cobalt (II) by Cengar natural clays were conducted through isotherm Freundlich, Langmuir and Dubinin-Raduskevich models. The cation Cobalt (II) more adsorbed on the adsorption sites of the clay surface which was impregnated in a solution of ammonium acetate. The contact time data confirm that adsorption process is nearly complete after 120 seconds and generally takes place at pH 7. Adsorption of cation Cobalt (II) on the Cengar clay surfaces have shown the Freundlich and Langmuir isotherm models. The bond strength between metal cation with the clay surface adsorption sites according to Coulomb force.

**Key words:** Cengar natural clay, impregnation, ammonium salt, isotherm, Coulomb.

### PENDAHULUAN

Secara alami mineral lempung telah berperan mengikat polutan-polutan yang dibawa oleh air di permukaan atau di dalam tanah. Peran tersebut diperkirakan terjadi melalui peristiwa adsorpsi atau pertukaran ion. Ini ditunjang oleh susunan struktur berlapis yang dapat bersifat netral atau bermuatan listrik dengan ruang-ruang antar lapis yang dipunyai oleh lempung. Oleh karena itu, pemanfaatan lempung untuk mengatasi limbah buangan beracun dipandang cukup beralasan, sehingga telah menjadi objek pembahasan dan pengembangan yang menarik. Alasan lain diantaranya, dengan penggunaan lempung akan mengurangi penambahan bahan kimia, disamping juga mengurangi biaya proses bila dibandingkan dengan adsorben lain seperti karbon aktif, zeolit alam maupun sintetik, resin penukar ion serta bahan penyerap lainnya. Kelimpahan mineral lempung di alam dan harganya yang murah juga menjadikannya sebagai kandidat adsorben yang menjanjikan. Namun pada kenyataannya, di alam lempung tidak berada sebagai mineral murni, tetapi bercampur dengan material lain yang menyebabkan penggunaannya tidak optimal. Dengan demikian berbagai langkah modifikasi pun banyak dilaporkan oleh para peneliti.

Adsorpsi telah terbukti sebagai suatu metoda yang lebih efektif untuk melepaskan logam-logam berat dari air limbah, jika dibandingkan dengan proses lain seperti pengendapan kimia, pertukaran ion, osmosis terbalik (*reverse osmosis*) dan elektroglisis (Eren dan Afsin, 2008). Melalui proses adsorpsi, polutan dapat dibuang mulai dari konsentrasi rendah sampai sedang (Manohar dkk, 2006). Namun demikian, konsep adsorpsi



dalam penanggulangan kontaminasi logam berat oleh lempung belum dipelajari secara ekstensif (Chen dkk, 2008). Peristiwa adsorpsi merupakan perilaku permukaan yang menyediakan situs aktif sehingga molekul atau ion dapat terkonsentrasi secara fisika atau kimia di atasnya sebagai akibat dari ketidakseimbangan gaya permukaan (Eckenfelder, 2000). Pendekatan sederhana untuk mendapatkan hubungan antara konsentrasi materi yang teradsorpsi di atas permukaan dengan konsentrasi materi di dalam larutan dipelajari melalui isoterma adsorpsi. Model-model isoterma akan memberikan parameter-parameter kuantitatif proses seperti kapasitas adsorpsi dan afinitas adsorbat oleh adsorben (Mouta dkk, 2008).

Lempung alam Cengar merupakan salah satu dari potensi sumber daya mineral yang dimiliki Propinsi Riau dan hingga saat ini belum ada laporan tentang penggunaannya. Menurut analisis dengan XRD, lempung alam Cengar terbukti mengandung mineral kaolinit, muskovit dan kuarsa. Lempung alam Cengar juga mengandung oksida-oksida logam (%) yaitu  $\text{SiO}_2$  (77,92);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14,73),  $\text{MgO}$  (0,92),  $\text{CaO}$  (0,09),  $\text{Na}_2\text{O}$  (1,69),  $\text{K}_2\text{O}$  (2,39) (Muhandina dkk, 2008).

Tulisan ini memaparkan kemungkinan penggunaan lempung alam Cengar sebagai adsorben kation  $\text{Co(II)}$  dengan memfokuskan kajian tentang isoterma adsorpsi. Dengan kajian ini diharapkan didapat gambaran tentang efektifitas lempung Cengar sebagai adsorben.

## METODE PENELITIAN

### Sampel dan Bahan Kimia

Lempung alam diperoleh dari Desa Cengar Kecamatan Lubuk Jambi, Kabupaten Kuansing, diambil secara acak di lokasinya. Sampel dicuci dan dikering-anginkan, dihaluskan dan diayak ( $300 \leq x \leq 500$ ;  $x =$  ukuran partikel,  $\mu\text{m}$ ). Bubuk lempung direndam selama 5 jam di dalam air suling dan didiamkan satu malam. Suspensi dipisahkan dari cairannya dengan cara memipet, kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu kamar selama beberapa hari. Adsorben lempung Cengar disiapkan dengan mengimpregnasi garam-garam  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  atau  $\text{NH}_4\text{Cl}$  secara perendaman ke permukaan lempung Cengar. Sampel diberi kode dengan INC-AA (lempung- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), INC-AC (lempung- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) dan INC-O (kontrol).

Bahan kimia sebagai prekursor, yaitu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  dan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Fisher Scientific) masing-masing disiapkan sebanyak 500 ml 1M dengan air destilasi. Begitu pula larutan adsorbat uji  $\text{Co(II)}$  dibuat dengan menyediakan larutan stock 100 ppm  $\text{Co(II)}$  dari garam  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) dalam air bdestilasi dan diencerkan sesuai konsentrasi yang diinginkan. Semua bahan kimia adalah grad analitik dan disiapkan dalam keadaan segar.

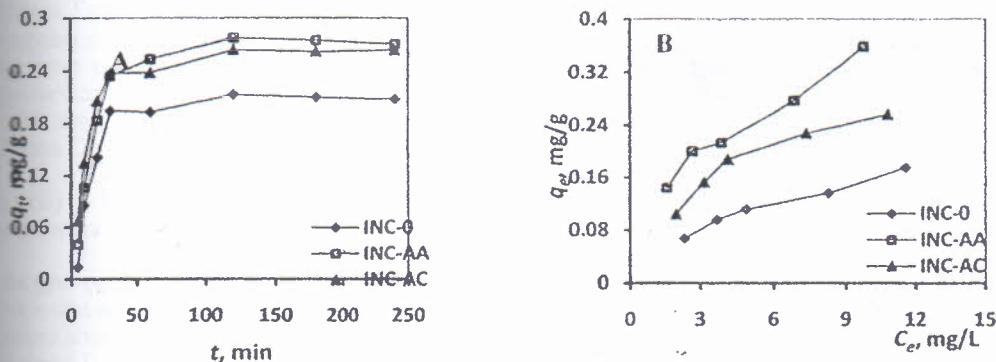
### Eksperimen Adsorpsi

Eksperimen adsorpsi dibuat secara batch dengan menempatkan labu-labu erlenmeyer yang telah diisi larutan uji ke dalam sebuah *waterbath shaker* dengan suhu, waktu dan pengadukan yang terkontrol. Ke dalam labu erlenmeyer 50 ml dimasukkan 10 ml larutan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan 0,1 gram adsorben lempung alam. Variabel yang diamati: waktu kontak (5 – 180 menit), konsentrasi (1 - 10 ppm), dan pH larutan (4,5 – 8,5). Setelah waktu yang ditentukan fasa padat adsorben dipisahkan dari larutan dengan cara sentrifugasi. Konsentrasi adsorbat dalam filtrat diukur secara spektroskopi serapan atom (SOLAAR32 AA Spectrometer) pada  $\lambda : 240,7$  nm. Data yang diperoleh selanjutnya dievaluasi menurut model isoterma yang sesuai.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Kapasitas Adsorpsi

Lempung Cengar dapat mengadsorpsi kation  $\text{Co(II)}$  dengan sangat cepat dalam waktu 60 menit pertama, setelah itu kecepatannya menurun sehingga mendekati kesetimbangan pada 120 menit (Gambar 1.A). Di awal proses, situs aktif adsorben masih kosong dan terjadi tabrakan yang kuat antara kation dengan situs aktif tersebut. Dengan penambahan waktu, sebagian besar situs aktif telah dipenuhi oleh adsorbat, akibatnya situs aktif yang tersisa diperebutkan oleh adsorbat dengan lambat. Waktu kontak yang sama juga didapatkan oleh Yavuz dkk . (2003) untuk adsorpsi  $\text{Co(II)}$  pada kaolinit, tetapi Guerra dan Airoldi (2008) mendapatkan masing-masing 150 menit dan 100 menit untuk sistem  $\text{Co(II)}$ -smektit dan  $\text{Co(II)}$ -thiol-smektit. Didapatkan pula, semakin banyak kation  $\text{Co(II)}$  yang teradsorpsi oleh lempung alam jika konsentrasi awal adsorbat bertambah (Gambar 1.B). Keadaan ini menyatakan bahwa pada konsentrasi rendah, persaingan di antara kation-kation untuk mendapatkan situs aktif juga rendah, namun dengan penambahan jumlah kation di dalam larutan akan meningkatkan daya pacu kation-kation menuju situs aktif adsorpsi (Adebawale dkk. 2006; Bhattacharyya dan Gupta, 2008).



Gambar 1. Kapasitas adsorpsi Co(II) versus waktu kontak (A) dan konsentrasi (B) pada lempung Cengar

Dalam kedua Gambar 1 di atas, lempung INC-AA ternyata lebih banyak menjerap kation Co(II) dari pada dua lempung yang lain (INC-AC dan INC-O). Menurut Muhdarina (2011), keadaan ini disebabkan oleh ukuran partikel permukaan adsorben INC-AA relatif lebih homogen dari pada adsorben lainnya. Laporan ini juga menyebutkan bahwa ketiga lempung Cengar ini efektif mengadsorpsi kation Co(II) pada pH 7. Ikhsan dkk. (1999) melaporkan kapasitas penyerapan Co(II) ke atas kaolinit sebanyak 30% pada pH 5-6.5, dan 50% pada pH 7.3. Angove dkk. (1998) membuktikan kapasitas penyerapan Co(II) ke atas kaolinit adalah 5-6 kali lebih besar pada pH 7 berbanding pH 5.5. Pada pH 7, penyerapan disertai dengan pelepasan proton dan kation terjerap pada situs yang masih kosong, dalam hal ini penyerapan terjadi pada grup hidrosil permukaan lempung Cengar.

#### Isoterm adsorpsi

Tabel 1 memaparkan setiap besaran dari masing-masing isoterm Freundlich, Langmuir dan Dubinin-Raduskevich. Dengan memperhatikan harga koefisien korelasi  $R^2$ , maka adsorpsi kation Co(II) pada semua lempung alam memenuhi model Freundlich dan Langmuir, tetapi terhadap isoterm Dubinin-Raduskevich hanya dipenuhi oleh adsorben INC-O dan INC-AA.

Secara matematis model adsorpsi yang memenuhi isoterm Freundlich digambarkan dengan hubungan berikut:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1)$$

dengan  $q_e$  dan  $C_e$  masing-masing adalah konsentrasi adsorbat pada adsorben ( $\text{mg g}^{-1}$ ) dan dalam larutan ( $\text{mg l}^{-1}$ ) pada keseimbangan, tetapan Freundlich  $k_F$  ( $\text{l g}^{-1}$ ) menyatakan tenaga ikatan dan  $n$  adalah faktor keragaman ( $n$  merupakan kelinearan dari adsorpsi). Plot  $\log q_e$  lawan  $\log C_e$  memberikan  $n$  slop  $\frac{1}{n}$  dan intersep  $\log k_F$  (Gambar 2A). Jika nilai  $n = 1$ , adsorpsi linear;  $n < 1$ , proses adsorpsi kimia;  $n > 1$  adsorpsi fisika; dan bila  $n < 1$ , proses adsorpsi yang signifikan (Nadeem dkk. 2009).

Sistem adsorpsi yang sesuai dengan model isoterm Freundlich terjadi pada permukaan padatan yang heterogen dan non spesifik (Nadeem dkk. 2009), artinya tidak ada mekanisme khusus, boleh jadi sesuai dengan cara van der Waals yang lemah atau ikatan kimia yang kuat. Tetapi dengan nilai  $n > 1$  dan nilai  $k_F$  yang kecil berarti adsorpsi kation Co(II) terjadi secara fisika atau setara dengan tenaga van der Waals. Adsorpsi kation Co(II) ini mempunyai nilai  $1/n < 1$ , artinya intensitas adsorpsi kation cukup signifikan terhadap semua adsorben lempung Cengar. Hal lain yang dihasilkan dari data adsorpsi adalah nilai  $n$  dan  $k_F$  untuk adsorben INC-AA yang lebih besar daripada INC-AC, artinya adsorben INC-AA mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dari pada INC-AC. Penjelasan ini ternyata mendukung fakta yang ditunjukkan pada Gambar 1, seperti yang telah dipaparkan sebelum ini. Shahwan dkk (2006) juga mendapatkan adsorpsi kation Co(II) pada lempung bentonit mematuhi isoterm Freundlich.

**Tabel 1.** Parameter isoterm Freundlich, Langmuir dan Dubinin-Raduskevich adsorpsi kation Co(II) pada lempung alam Cengar

Parameter	INC-O	INC-AA	INC-AC
<i>Isoterm Freundlich</i>			
$k_F, \text{L g}^{-1}$	0.044	0.119	0.081
$n$	1.786	2.143	1.958
	0.56	0.47	0.51
$R^2$	0.98	0.97	0.94
<i>Isoterm Langmuir</i>			
$b, \text{L mg}^{-1}$	0.138	0.237	0.226
$q_m, \text{mg g}^{-1}$	0.274	0.486	0.365
$R_L$	0.528	0.403	0.414
$R^2$	0.97	0.95	0.99
<i>Isoterm Dubinin-Raduskevich</i>			
$q_m, \text{mg g}^{-1}$	0.053	0.188	0.103
$E, \text{kJ mol}^{-1}$	1.118	5.0	2.236
$R^2$	0.94	0.96	0.83

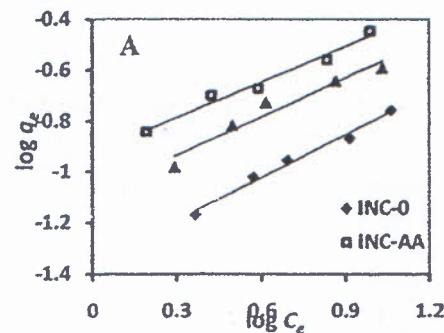
Adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar ternyata juga memenuhi model isoterm Langmuir. Bentuk linear dari model isoterm ini dinyatakan melalui persamaan:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{b q_m} \right) + \left( \frac{1}{q_m} \right) C_e \quad (2)$$

dengan  $C_e$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ) dan  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan dan adsorben pada kesetimbangan,  $b$  ( $\text{l mg}^{-1}$ ) adalah tetapan Langmuir yang berkaitan dengan kesetimbangan adsorben - adsorbat dan tenaga adsorpsi,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) adalah tetapan Langmuir yang menyatakan kapasitas monolayer di atas adsorben. Tetapan  $b$  dan  $q_m$  didapat dari slop dan intersep dari plot  $\frac{C_e}{q_e}$  lawan  $C_e$  ( Eren & Afsin 2008; Gupta & Bhattacharyya 2008; Anirudhan & Radhakrishnan 2008). Plot  $\frac{C_e}{q_e}$  lawan  $C_e$  untuk adsorpsi Co(II) pada lempung percoba ditunjukkan pada Gambar 2B. Bentuk isoterm Langmuir dapat dinyatakan sebagai faktor pemisahan  $R_L$  (disebut juga sebagai parameter keseimbangan) yang dituliskan sebagai:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (3)$$

dengan  $C_0$  adalah konsentrasi awal ( $\text{mg l}^{-1}$ ) adsorbat. Bentuk isoterm ditunjukkan dengan nilai  $R_L$  di mana untuk proses adsorpsi yang tidak signifikan ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), signifikan ( $0 < R_L < 1$ ) atau irreversibel ( $R_L = 0$ ).



Gambar 2. Grafik isoterm Freundlich (A), isoterm Langmuir (B) dan isoterm Dubinin-Raduskevich (C) adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar



Berdasarkan formula Langmuir di atas diperoleh nilai setiap parameter Langmuir seperti tercantum di dalam Tabel 1. Untuk semua adsorben lempung Cengar diperoleh nilai  $0 < R_L < 1$ , yang berarti proses adsorpsi berjalan signifikan. Didapatkan juga harga  $b$  dan  $q_m$  pada INC-AA > INC-AC > INC-O, artinya kesetimbangan ke arah pembentukan kompleks Co(II)-lempung sehingga jumlah kation yang menutupi situs adsorpsi di permukaan lempung bertambah. Fakta ini sekaligus menjadi alasan kenapa kapasitas adsorpsi pada INC-AA lebih tinggi dari dua yang lain. Al-Degs dkk. (2006) dan Yavuz dkk. (2003) juga telah melaporkan adsorpsi kation Co(II), masing-masing pada lempung Yordania dan kaolinit.

Grafik yang menggambarkan hubungan antara  $\ln q_e$  lawan  $\varepsilon^2$  dari isoterm D-R untuk proses adsorpsi Co(II) pada lempung Cengar ditunjukkan pada Gambar 2C. Grafik tersebut diperoleh melalui bentuk linear dari persamaan isoterm Dubinin-Raduskevich:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

dengan  $q_e$  dan  $q_m$  berturut-turut adalah jumlah kation yang teradsorpsi per unit berat adsorben (mol/g) dan kapasitas adsorpsi (mol/g),  $\beta$  adalah tetapan yang berkaitan dengan tenaga adsorpsi ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ). Perbedaan tenaga bebas antara fasa kation teradsorpsi dan fasa kation di dalam larutan jenuh dinyatakan sebagai potensi adsorpsi Polanyi ( $\varepsilon$ ) yang dinyatakan menurut persamaan:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

di mana  $C_e$  adalah konsentrasi kation dalam larutan pada keseimbangan (mol/L),  $R$  tetapan gas universal (8.314 J/molK) dan  $T$  suhu mutlak (K). Tetapan  $\beta$  yang berkaitan dengan tenaga bebas adsorpsi rerata  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dinyatakan seperti persamaan berikut:

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (6)$$

Nilai  $E$  dari isoterm ini dapat membedakan mekanisme adsorpsi yang terjadi, bersifat kimia atau sika (Gubruk dkk. 2009).

Menurut model isoterm Dubinin-Raduskevich, sistem adsorpsi Co(II) pada lempung Cengar memiliki nilai tenaga bebas  $E = 1 - 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Menurut Gubruk dkk. (2009) adsorpsi yang memiliki  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  sesuai dengan mekanisme adsorpsi fisika. Adsorpsi fisika terjadi disebabkan interaksi di antara situs adsorpsi dengan kation Co(II) setingkat dengan interaksi elektrostatik Coulomb (Alkan dkk. 2008). Didapatkan pula, peningkatan tenaga  $E$  setara dengan peningkatan nilai  $b$  (parameter Langmuir). Ini membuktikan bahwa peningkatan kapasitas adsorpsi selalu diikuti dengan penambahan tenaga ikatan.

## KESIMPULAN DAN SARAN

Kajian ini menyimpulkan bahwa:

1. Penyerapan Co(II) terjadi selama 120 menit pada pH
2. Model adsorpsi kation Co(II) pada lempung alam Cengar sesuai dengan isoterm Freundlich dan Langmuir
3. Lempung Cengar dapat mengadsorpsi kation Co(II) secara fisika
4. Kation Co(II) paling banyak teradsorpsi pada lempung yang diimpregnasi dengan garam ammonium asetat (INC-AA).

Berdasarkan hasil kajian yang sudah diperoleh, maka tindak lanjut yang disarankan adalah

- a. Kajian adsorpsi terhadap senyawa organik
- b. Kajian untuk proses adsorpsi secara langsung terhadap bahan buangan di lingkungan
- c. Mendapatkan senyawa pengimpregnasi yang lain agar daya guna lempung ini lebih bervariasi.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada pihak Universitas Riau melalui Lembaga Penelitian Universitas Riau yang telah mendanai penelitian ini melalui Dana Dipa Universitas Riau tahun 2009 dengan nomor kontrak 0198.0/023-04.2/IV/2009, tanggal 31 Desember 2008.

## DAFTAR PUSTAKA

- Adebawale, K.O. Unuabonah, I.E. & Olu-Owolabi, B.I. 2006. The Effect of Some Operating Variables on The Adsorption of Lead and Cadmium Ions on Kaolinite Clay. *Journal of Hazardous Materials* B. 134: 130–139.
- Al-Degs, Y.S. El-Baghouthi, M.I. Issa, A.A. Khraisheh, M.A. & Walker, G.M. 2006. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies. *Water Research* 40: 2645 – 2658.

- Alkan, M. Kalay, B. Dogan, M. & Demirbas, O. 2008. Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by Kaolinite and Batch Design. *Journal of Hazardous Materials* 153: 867–876.
- Angove, M.J. Johnson, B.B. & Wells, J.D. 1998. The Influence of Temperature on The Adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 204: 93–103.
- Bhattacharyya, K.G. & Gupta, S.S. 2008, Kaolinite and Montmorillonite as Adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in Aqueous Medium, *Applied Clay Science*. 41:1–9.
- Chen, W.-J. Hsiao, L.-C & Chen, K.-K.-Y., 2008. Metal Desorption from Copper(II)/Nickel(II)-Spiked Kaolin as a Soil Component using Plant-derived Saponin Biosurfactant, *Process Biochemistry*. 43: 488–498.
- Eckenfelder, W.W., 2000. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. 3rd ed. McGraw-Hill Higher Education. p.584.
- Eren, E. & Afsin, B. 2008. An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid-Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD, IR, DTA Study. *Journal of Hazardous Materials*. 151: 682–691.
- Gubbuk, I.H. Gup, R. Kara, H. & Ersoz, M. 2009. Adsorption of Cu(II) onto Silica Gel-Immobilized Schiff Base Derivative. *Desalination*. 249: 1243–1248.
- Guerra, D.L. & Airolidi, C. 2008. Anchored Thiol Smectite Clay-Kinetic and Thermodynamic Studies of Divalent Copper and Cobalt Adsorption. *Journal of Solid State Chemistry*. 181: 2507–2515.
- Ikhsan, J. Johnson, B.B. & Wells, J.D., 1999. A Comparative Study of The Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 217: 403–410.
- Manohar, D.M. Noeline, B.F. & Anirudhan, T.S., 2006. Adsorption Performance of Al-Pillared Bentonite Clay for The Removal of Cobalt(II) from Aqueous Phase. *Applied Clay Science*. 31:194-206.
- Mouta, E.R. Soares, M.R & Casagrande, J.C., 2008. Copper Adsorption as a Function of Solution Parameters of Variable Charge Soils. *J. Braz. Chem. Soc.* 19: 996–1009.
- Muhdarina, A. W. Mohamad & S. Bahri., 2008. Characterization of Modified Cengar Natural Clay, Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Oleo & Petrokimia Indonesia. ISSN 1907-0500
- Muhdarina., 2011. Penciran Lempung Cengar Asli dan Berpilar serta Sifat Penjerapannya Terhadap Logam Berat. *Disertasi*. Universiti Kebangsaan Malaysia.
- Nadeem, R. Nasir, M.H. & Hanif, M.S., 2009. Pb (II) Sorption by Acidically Modified *Cicer Arientinum* Biomass. *Chemical Engineering Journal*. 150: 40–48.
- Shahwan, T. Erten, H.N & Unugur, S., 2006. Priority Communication: A Characterization Study of Some Aspect of the Adsorption of Aqueous  $\text{Co}^{2+}$  Ions on Natural Bentonite Clay. *Journal of Colloid And Interface Science*. 300: 447-452.
- Yavuz, O. Altunkaynak, Y. & Guzel, F., 2003. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution By Kaolinite. *Water Research*. 37: 948–952.