

KINETICS STUDY OF Au(III) ADSORPTION ON GALLIC ACID INTERCALATED Mg/Al-HYDROTALCITE

Ika Yanti^a, Sri Juari Santosa^b, Indriana Kartini^b

^aProgram Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia, Jl. Kaliurang Km. 14,5 Sleman Yogyakarta 55584 Indonesia
Email: ika.success90@gmail.com

^bJurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Bulaksumur, Yogyakarta, 55281 Indonesia

ABSTRAK

Studi kinetika adsorpsi Au(III) pada Mg/Al-Hidrotalsit (Mg/Al-HT) terinterkalasi asam galat (AG) dilakukan dengan cara interaksi antara larutan Au(III) dalam spesies AuCl_4^- dengan sejumlah Mg/Al-HT-AG yang disintesis melalui metode kopresipitasi langsung (*direct synthesis*). Parameter yang digunakan dalam penentuan kinetika adsorpsi adalah variasi waktu kontak dan untuk penentuan isoterm adsorpsi dilakukan variasi konsentrasi Au(III) dengan waktu kontak optimum. Analisis kandungan Au(III) yang tidak teradsorpsi pada adsorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG dilakukan analisis dengan AAS. Adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG yang berlangsung pada pH 3 mengikuti model kinetika *pseudo orde* dua dengan konstanta laju (k) $3,798 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{menit}^{-1}$ serta model isoterm adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi (q_{maks}) 625 mg.g^{-1} .

Kata kunci: Kinetika; isoterm; hidrotalsit; adsorpsi; Au(III)

ABSTRACT

Kinetics study of Au(III) adsorption on gallic acid intercalated Mg/Al-hydrotalcite (Mg/Al-HT) is conducted by means of interacting between the Au(III) solution with AuCl_4^- species with GA intercalated Mg/Al-HT synthesized by direct coprecipitation method. The parameters used in the determination of adsorption kinetics is varied contact time of adsorption and for the determination of adsorption isotherm the varied Au(III) concentration at optimum contact time was used. Analysis of Au(III) in rest solution was performed by AAS. The adsorption of Au(III) by GA intercalated Mg/Al-HT was optimum at pH 3 and followed pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm models with rate constant (k) and adsorption capacity were $3.798 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{minute}^{-1}$ and 625 mg.g^{-1} , respectively.

Keywords: Kinetic; isotherm; hydrotalcite; adsorption, Au(III)

Pendahuluan

Material *clay* merupakan material hidroksida berlapis yang banyak diaplikasikan diberbagai bidang. Salah satu jenis material *clay* yang banyak dimanfaatkan sebagai adsorben adalah hidrotalsit (Cavani dkk., 1991). Adsorben hidrotalsit telah banyak dikaji oleh

peneliti khususnya untuk adsorpsi ion logam dalam larutan. Ion logam yang biasa digunakan dalam adsorpsi menggunakan adsorben hidrotalsit adalah ion logam emas (Au(III)) (Ikhsan, 2011; Fitriani, 2013; Hidaiyanti, 2013; Elianasari, 2015).

Studi kinetika dan isoterm adsorpsi pada adsorben merupakan parameter penting untuk mengetahui karakteristik dari suatu adsorben dalam menentukan laju dan kapasitas adsorpsi suatu adsorbat pada permukaan adsorben (Holle dkk., 2013). Studi kinetika dan isoterm adsorpsi juga dapat untuk mengetahui energi yang dihasilkan akibat proses adsorpsi suatu adsorbat pada permukaan adsorben sehingga dapat diketahui interaksi antara adsorbat dengan adsorben apakah interaksinya secara fisika atau kimia. Pengetahuan mengenai interaksi fisika dan kimia dapat digunakan untuk memprediksi proses desorpsi adsorbat pada permukaan adsorben.

Model kinetika adsorpsi yang biasa digunakan untuk studi kinetika antara lain adalah model kinetika Langmuir-Hinshelwood, Santosa, Lagergreen dan Ho. Model kinetika Langmuir-Hinshelwood (1) merupakan model kinetika dengan mengasumsikan bahwa konsentrasi mula-mula dari suatu adsorbat (C_0) mempengaruhi laju adsorpsi sedangkan untuk model kinetika Santosa (2) mengasumsikan bahwa konsentrasi awal adsorbat (C_0) tidak mempengaruhi jalannya laju reaksi dan yang mempengaruhi adalah konsentrasi adsorbat pada keadaan t tertentu (C_A) (Santosa dkk., 2007).

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_0 - C_A} + K = \frac{k \cdot t}{C_0 - C_A} \quad (1)$$

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_A} = \frac{k \cdot t}{C_A} + K \quad (2)$$

Di mana K adalah Konstanta kesetimbangan dan k adalah konstanta laju adsorpsi. Model kinetika Lagergreen menyatakan bahwa kinetika adsorpsi didasarkan pada kapasitas adsorpsi pada suatu fasa padatan yang dinyatakan dengan pseudo orde satu (3) sedangkan model kinetika Ho dinyatakan sebagai pseudo orde dua (4).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k}{2,303} \right) t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Di mana q_e merupakan kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan, q_t adalah kapasitas adsorpsi pada saat t tertentu, h merupakan laju adsorpsi awal dan h dinyatakan sebagai $h = kq_e^2$ (Ho, 2006).

Model isoterm adsorpsi yang dapat menggambarkan pola adsorpsi adsorbat pada permukaan adsorben biasanya dengan menggunakan model isoterm Langmuir dan Freundlich. Model isoterm adsorpsi Langmuir (4) didasarkan pada asumsi bahwa energi adsorpsi tergantung pada penutupan situs aktif pada adsorben yang mana situs aktif pada adsorben tersebut bersifat homogen sehingga

apabila situs aktif telah tertutup adsorbat menyebabkan adsorben hanya akan mampu membentuk satu lapisan adsorbat (*monolayer*) pada permukaannya (Oscik, 1982).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{maks}} K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} \quad (5)$$

Model isotherm adsorpsi Freundlich (5) didasarkan pada asumsi bahwa energi adsorpsi tergantung pada interaksi adsorbat dengan permukaan adsorben yang bersifat heterogen (Oscik, 1982). Heterogenitas permukaan adsorben tersebut dapat disebabkan karena perbedaan kekuatan situs aktif pada permukaan adsorben akibat adanya gugus fungsi yang berbeda yang diikat oleh adsorben. Heterogenitas permukaan adsorben tersebut dapat menyebabkan interaksi antara situs aktif satu dan yang lain dengan molekul adsorbat juga berbeda sehingga permukaan adsorbat yang terikat pada permukaan adsorben dapat membentuk lebih dari satu lapisan (*multilayer*).

$$\log q_e = \log K_F - \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan:

1. Mempelajari kinetika adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi asam galat.

2. Menentukan model isotherm dan kapasitas adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi asam galat.

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan berkualitas pro analyze (p.a) seperti $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH semua bahan tersebut produksi E-merck dan asam galat ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) produksi Sigma-Aldrich. Larutan Au(III) 1000 ppm, kertas saring Whatman 42 dan gas N_2 (CV. Perkasa), akuades dan akuabides (laboratorium Kimia Dasar FMIPA UGM) dan akuademineral (CV. Bratachem),

Metode

Sintesis Mg/Al-HT terinterkalasi AG melalui metode kopresipitasi langsung dengan konsentrasi molar $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{2+}:\text{AG}$ (2:1:0,5). Campuran dibuat dalam kondisi basa dengan menambahkan larutan NaOH 0,5 M sambil dialiri gas N_2 sampai pH=9 dan campuran dijaga selama 30 menit sambil diaduk. Campuran kemudian dilakukan hidrotermal pada suhu 120 °C selama 5 jam, selanjutnya didinginkan hingga proses pengendapan sempurna. Endapan dipisahkan dari larutannya dengan cara *centrifugation*. Endapan yang diperoleh dicuci dengan akuades bebas

CO₂ hingga pH netral. Endapan yang berupa koloid masih mengandung air tersebut selanjutnya disari dengan kertas Whatman no. 42 dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C selama 48 jam. Setelah kering padatan yang diperoleh digerus dengan lumpang porselen. Karakterisasi padatan hasil sintesis dilakukan dengan spektrofotometer inframerah (*Fourier Transform Infra-Red/FTIR*), Shimadzu Prestige-21.

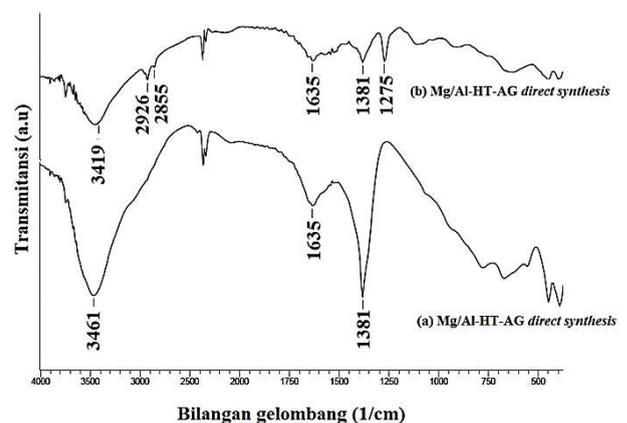
Adsorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG hasil sintesis kemudian dilakukan penentuan laju dan model isotherm adsorpsi Au(III) untuk mengetahui model kinetika dan model adsorpsi yang sesuai serta dapat menentukan kapasitas adsorpsi maksimum Au(III). Pada penentuan model kinetika adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG, dilakukan serangkaian proses adsorpsi dengan variasi waktu kontak 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300 dan 350 menit pada kondisi pH 3 di mana berat adsorben yang digunakan sebanyak 10 mg dan larutan Au(III) sebanyak 10 mL dengan konsentrasi awal 500 mg.L⁻¹ setelah itu campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Kadar Au(III) diukur dengan spektrometer *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS, Perkin Elmer 3110). Model isotherm adsorpsi Au(III) dilakukan dengan serangkaian proses yaitu dengan variasi konsentrasi larutan Au(III) 0, 100,

200, 400, 600, 800 dan 1000 mg.L⁻¹ pada kondisi pH 3, kemudian campuran digojog pada waktu optimum, setelah itu campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Konsentrasi Au(III) sisa dalam larutan diukur dengan AAS.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi adsorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG

Adsorben Mg/Al-HT-AG yang disintesis dengan metode *direct synthesis* pada pH=9 dianalisis dengan spektrofotometer FTIR yang kemudian dibandingkan dengan adsorben yang disintesis melalui metode *indirect synthesis*. Karakterisasi tersebut bertujuan untuk mengetahui terjadinya interkalasi asam galat (AG) pada adsorben Mg/Al-HT.



Gambar 1. Spektra FTIR Mg/Al-HT-AG yang disintesis melalui (a) *indirect synthesis* dan (b) *direct synthesis*

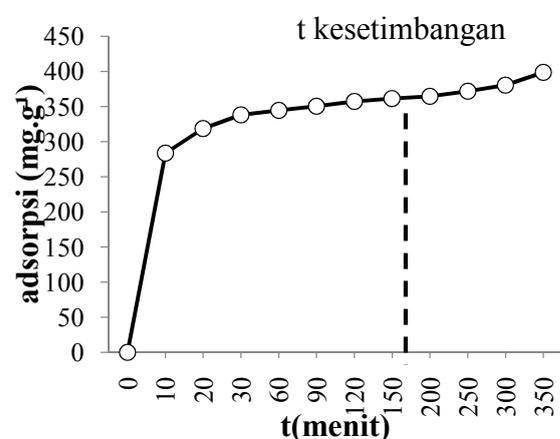
Berdasarkan Pada Gambar 1 dapat disimpulkan bahwa AG telah terinterkalasi pada daerah interlayer

Mg/Al-HT. Hal tersebut dapat diketahui dengan menurunnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3461, 1635 dan 1381 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* dan *bending* dari O-H (molekul H_2O dan anion OH^-) serta vibrasi *stretching* N-O dari NO_3^- (anion interkalat). Intensitas yang menurun tersebut disebabkan karena gugus maupun molekul tersebut telah tergantikan oleh keberadaan anion AG. Intensitas yang menunjukkan keberadaan anion AG adalah munculnya puncak serapan baru pada 2855 dan 2926 cm^{-1} yang diduga merupakan vibrasi *stretching* dari C-H sp^2 dan sp^3 . Munculnya puncak tersebut dikarenakan anion AG merupakan senyawa fenolik yang mengandung C-H sp^2 dan kemungkinan mengalami oksidasi membentuk quinon sehingga C-H sp^2 menjadi C-H sp^3 . Serapan baru pada 1275 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* C-O dari anion AG sehingga dapat disimpulkan bahwa anion AG telah masuk pada daerah interlayer Mg/Al-HT dengan cara menggantikan posisi anion nitrat (NO_3^-) yang berasal dari anion precursor logam pembentuk *framework* hidrotalsit.

Kinetika adsorpsi Au(III) pada Mg/Al-HT terinterkalasi AG

Berdasarkan hasil penelitian yang ditunjukkan oleh Gambar 2 kesetimbangan adsorpsi Au(III) (q_e) oleh

Mg/Al-HT terinterkalasi AG terjadi pada menit ke 150 (2,5 jam). Setelah kesetimbangan tercapai, seiring bertambahnya waktu masih terjadi kenaikan adsorpsi Au(III) akan tetapi kenaikan adsorpsi Au(III) setelah menit ke 150 tidak signifikan sehingga disimpulkan bahwa waktu kesetimbangan adsorpsinya berada pada menit ke 150.



Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG

Kinetika adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG dipelajari dengan menggunakan beberapa pendekatan model, yaitu model kinetika Langmuir-Hinshelwood, Lagergreen, Santosa dan Ho.

Model kinetika Langmuir-Hinshelwood dilakukan dengan membuat kurva linear:

$$\ln \frac{C_0}{C_A} \frac{1}{C_0 - C_A} \text{ vs } \frac{t}{C_0 - C_A} \quad (7)$$

dengan *slope* sebagai nilai k dan intersep adalah nilai K. Model kinetika Santosa dilakukan dengan membuat kurva linear:

$$\ln \frac{C_0}{C_A} \text{ vs } \frac{t}{C_A} \quad (8)$$

dengan *slope* sebagai nilai k dan intersep adalah nilai K . Model kinetika Lagergreen (pseudo orde satu) dilakukan dengan membuat kurva linear:

$$\log (q_e - q_t) \text{ vs } t \quad (9)$$

dengan *slope* sebagai nilai $\left(\frac{k}{2,303}\right)$ dan intersep adalah nilai $\log q_e$. Model kinetika pseudo orde dua yang dikemukakan oleh Ho dilakukan dengan membuat kurva linear:

$$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t \quad (10)$$

dengan *slope* sebagai nilai $\frac{1}{q_e}$ dan intersep adalah nilai $\frac{1}{h}$, di mana $h = kq_e^2$

Berdasarkan Tabel 1 mengenai perhitungan parameter kinetika adsorpsi dari keempat model kinetika adsorpsi yang dipelajari, model kinetika Ho yang memberikan nilai linearitas (R^2) yang paling baik ($R^2 \approx 1$) dibandingkan model kinetika Langmuir-Hinshelwood, Santosa dan Lagergreen. Dengan demikian proses adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG lebih mengikuti model kinetika pseudo orde dua Ho, dengan konstanta laju adsorpsi $3,798 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1}$ yang berarti $3,798 \times 10^{-4} \text{ g}$ adsorben mampu mengadsorpsi $1,0 \text{ mg}$ adsorbat dalam 1 menit. Hal ini menyatakan secara tidak langsung bahwa faktor yang mempengaruhi laju adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG adalah konsentrasi dari adsorbat dan situs aktif dari adsorben tersebut.

Tabel 1. Hasil perhitungan kinetika adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG dengan menggunakan berbagai model

Model Kinetika	Parameter Kinetika			
	R^2	k	K	h
Langmuir-Hinshelwood	0,7553	$0,108 \times 10^3 \text{ menit}^{-1}$	$1,1359 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$	-
Santosa	0,8385	$0,401 \times 10^3 \text{ menit}^{-1}$	$1,9241 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$	-
Lagergreen	0,6879	$6,6787 \times 10^{-3} \text{ menit}^{-1}$	-	-
Ho	0,9974	$3,798 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1}$	-	$56,179 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1}$

Isoterm adsorpsi Au(III) pada Mg/Al-HT terinterkalasi AG

Kapasitas adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG ditentukan melalui pendekatan model isoterm

adsorpsi Freundlich dan Langmuir. Penentuan adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG dengan model isoterm Freundlich dilakukan dengan membuat kurva linier antara $\log q_e$ vs \log

C_e , sedangkan model isoterm Langmuir dilakukan dengan membuat kurva linier antara C_e/q_e vs C_e . Berdasarkan persamaan model isoterm Freundlich dan Langmuir diperoleh tabel perbandingan parameter model isoterm tersebut yang ditunjukkan oleh Tabel 2.

Tabel 2. Parameter isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir pada proses adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG

Parameter	Model isoterm	
	Freundlich	Langmuir
R^2	0,7827	0,8837
K	59,224 mg.g ⁻¹ (K_F)	7,637x10 ⁻³ L.mg ⁻¹ (K_F)
n	2,957	-
q_{maks}	-	625 mg.g ⁻¹

Pada Tabel 2 diketahui bahwa proses adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG lebih mengikuti model isoterm Langmuir dengan nilai R^2 sebesar 0,8837. Berdasarkan model isoterm Langmuir tersebut maka permukaan adsorben Mg/Al-HT-AG bersifat homogen yang menyebabkan adsorpsi Au(III) pada permukaan Mg/Al-HT terinterkalasi AG hanya membentuk satu lapisan (*monolayer*) adsorbat pada permukaan situs aktif adsorben. Hal tersebut disebabkan karena situs-situs aktif pada adsorben memiliki energi adsorpsi yang sama terhadap adsorbat sehingga hanya akan mampu membentuk lapisan *monolayer* adsorbat.

Berdasarkan perhitungan menurut model isoterm Langmuir diperoleh kapasitas Mg/Al-HT terinterkalasi AG untuk mengadsorpsi Au(III) adalah sebesar 625 mg.g⁻¹, artinya satu gram adsorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG mampu mengadsorpsi Au(III) sebesar 625 mg dengan nilai K_L sebesar 7,637x10⁻³ L.mg⁻¹. Hal tersebut menandakan bahwa adsorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG yang disintesis melalui reaksi insitu (*direct synthesis*) dengan metode kopresipitasi langsung memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan adsorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG yang dibuat melalui *indirect synthesis* yang dilakukan oleh Fitriani (2013) yang hanya memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 125 mg.g⁻¹. Reaksi insitu (*direct synthesis*) dari sintesis Mg/Al-HT terinterkalasi AG merupakan sintesis Mg/Al-HT terinterkalasi AG melalui metode kopresipitasi langsung dengan cara mereaksikan prekursor logam dengan *modifier* (AG) secara bersamaan sehingga terjadi reaksi secara in situ sedangkan *indirect synthesis* pada pembuatan adsorben Mg/Al-HT yang termodifikasi AG merupakan sintesis modifikasi adsorben Mg/Al-HT dengan AG melalui mekanisme *ion exchange* antara ion interkalat pada Mg/Al-HT dengan ion AG (Aguzzi dkk., 2007).

Energi adsorpsi Au(III) oleh Mg/Al-HT terinterkalasi AG sebesar $19,43 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ yang reaksinya bersifat *exergonic*. Metode kopresipitasi langsung dengan reaksi insitu (*direct synthesis*) memiliki keunggulan dibandingkan dengan *indirect synthesis* karena proses sintesis tidak membutuhkan waktu yang lama, prosesnya mudah, penggunaan reagen NaOH yang sedikit, namun mampu menghasilkan adsorben yang efektif yang memiliki kapasitas adsorpsi Au(III) yang lebih besar.

Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini adalah:

1. Adsorpsi Au(III) oleh asorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG pada konsisi $\text{pH}_{\text{adsorpsi}}=3$ mengikuti model kinetika *pseudo orde* dua Ho dengan konstanta laju (k) $3,798 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{menit}^{-1}$.
2. Adsorpsi Au(III) oleh asorben Mg/Al-HT terinterkalasi AG pada kondisi $\text{pH}_{\text{adsorpsi}}=3$ mengikuti model isoterm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas adsorpsi (q_{maks}) 625 mg.g^{-1} .

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktur Jenderal Pendidikan Tinggi atas bantuan dana untuk penelitian ini melalui Beasiswa Program Pascasarjana Dalam Negeri (BPPDN) tahun anggaran 2013-2015.

Daftar Pustaka

- Aguzzi, A., Ambrogi, V., Costantino, U., and Marmottini, F., 2007, Intercalation of acrylate anions into the galleries of Zn-Al layered double hydroxide, *J.Phys. Chem.*, 68, 808-812.
- Cavani, F., Trifiri, F., and Vaccari, A., 1991, Hydrotalcite-type Anionic Clay: Preparation, Properties and Application, *Catal. Today*, 11, 173-301.
- Elianasari, 2015, Modifikasi Mg/Al Hidrotalsit dengan Asam Galat dan Aplikasinya untuk Adsorpsi-Reduksi AuCl_4^- , *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Fitriani, D., 2013, Immobilisasi Asam Galat pada Mg/Al Hidrotalsit dan Aplikasinya untuk *Removal* AuCl_4^- , *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Hidaiyanti, R., 2013, Immobilisasi Asam Askorbat pada Mg/Al Hidrotalsit dan Aplikasinya untuk Adsorpsi Reduksi AuCl_4^- , *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Ho, Y.S., 2006, Review of Second order Models for Adsorption System, *J. Hazard. Mater.*, 36, 681-689.
- Holle, R.B., Wuntu, A.D. dan Sangi, M.S., 2013, Kinetika Adsorpsi Gas Benzena pada Karbon Aktif

Tempurung Kelapa, *Jurnal MIPA UNSRAT Online*, 2(2), 100-104.

Ikhsan, N.A., 2011, Kajian Adsorpsi Desorpsi $[\text{AuCl}_4]^-$ pada Mg/Al Hidrotalsit, *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Oscik, J., 1982, *Adsorption*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York.

Santosa, S.J., Siswanta, D., Kurniawan, and A., Rahmanto, W.H., 2007, Hybrid of Chitin and Humic Acid as High Performance Sorbent for Ni(II), *Surf.Sci.*, 601, 5155-5161.