

## Paramagnetic Merkпто Silica Hybrid From Rice Husk For Ag(I) Adsorben

Saral Dwi Miftiyati, Sapriani Hamdiani\*, Made Ganesh Darmayanti

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Mataram. Jalan Majapahit No. 62 Mataram 83125 Indonesia.

\* Email: [sapriani.h@unram.ac.id](mailto:sapriani.h@unram.ac.id)

Received January 2018; Accepted June 26, 2018

### ABSTRACT

A study has been conducted on the synthesis of paramagnetic mercapto silica hybrids as metal adsorbent of Ag(I). The aim of this study was to synthesis paramagnetic mercapto silica hybrid from rice husk ash waste, knowing the characteristics of paramagnetic mercapto silica hybrid from rice husk ash waste, and to determine the effect of pH, metal ions concentration, and the contact time on the value of adsorption capacity (Q). Based on the results of the study, it was found that paramagnetic mercapto silica hybrids can be synthesized from the rice husk ash waste. Characterization using FTIR spectroscopy showed that silanol (Si-OH), siloxan (Si-O-Si), -SH, and Fe-OH functional groups, and characterization of paramagnetic mercapto silica hybrid structures using XRD to show crystalline compounds with a position value of  $2\theta = 35,4$  which showed that the magnetite material of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was coated by silica. Paramagnetic mercapto silica hybrids from rice husk waste can be used as adsorbent of Ag (I) metal at optimum conditions of pH 3, contact time of 120 minutes, and adsorption capacity of 392,01 mg/g. The suitable isotherm model is the Freundlich isotherm model which means the absorption of metal Ag (I) occurs physically, while adsorption of kinetics followed the pseudo II order kinetic model with a value of  $k = 3,01 \text{ g.mg}^{-1} \text{ minute}^{-1}$ .

Keywords: Paramagnetic mercapto silica hybrid, rice husk ash waste, adsorption, Ag(I) metal

### PENDAHULUAN

Kandungan logam berat dalam limbah cair industri yang melebihi standar kesehatan akan berdampak buruk bagi makhluk hidup, sehingga itu perlu untuk dikendalikan. Salah satu metode alternatif yang efektif dan efisien untuk penanganan logam berat dalam limbah cair industri adalah metode adsorpsi menggunakan silika gel [1-4]. Kapasitas adsorpsi silika gel dalam mengadsorpsi logam berat dapat ditingkatkan dengan proses modifikasi. Hibrida merkпто silika paramagnetik merupakan salah satu silika gel termodifikasi dimana terdapat penambahan gugus SH dan sifat paramagnetik dengan pelapisan menggunakan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Substitusi gugus SH dan sifat paramagnetik diharapkan dapat meningkatkan interaksi antara adsorben dengan ion logam sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi adsorben terhadap logam berat [5-8].

Pada penelitian ini, silika gel dibuat dari limbah abu sekam padi. Limbah abu sekam padi biasanya tidak dimanfaatkan secara maksimal sehingga dapat menyebabkan

pencemaran lingkungan. Senyawa kimia yang paling dominan di dalam limbah abu sekam padi adalah silika yaitu sebesar 72,28 % [9-10]. Oleh karena itu, pada penelitian ini silika dari limbah abu sekam padi dimanfaatkan dan dimodifikasi menjadi hibrida merkпто silika paramagnetik untuk digunakan sebagai adsorben.

Tujuan penelitian yaitu untuk mensintesis hibrida merkпто silika paramagnetik dari limbah abu sekam padi, mengetahui karakteristik hibrida merkпто silika paramagnetik dari abu limbah sekam padi, dan untuk mengetahui pengaruh pH, konsentrasi ion logam, dan waktu kontak (kondisi adsorpsi) logam Ag(I) dengan adsorben hibrida merkпто silika paramagnetik terhadap nilai kapasitas adsorpsi adsorben.

Penelitian ini bersifat eksperimental yaitu pengujian dalam laboratorium dengan beberapa proses yaitu proses pembuatan natrium silikat, pembuatan hibrida merkпто silika paramagnetik, karakterisasi hibrida merkпто silika paramagnetik, pengujian pengaruh pH, konsentrasi, waktu kontak dan kapasitas adsorpsi terhadap logam Ag(I).

## METODE PENELITIAN

### Alat-alat penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah semua peralatan dasar dari gelas di Laboratorium Kimia, spektrofotometer serapan atom (SSA) (Shimadzu AA 7000), difraktometer sinar-X (Shimadzu 6000), dan spektrofotometer infra merah (Shimadzu FTIR-8201 PC), ayakan, sonikator, pengaduk magnet (*stirer*), oven (Fischer Scientific), timbangan analitik (Shimadzu), tungku pemanas, cawan porselin, alat penggerus (lumping 40 dan mortar), desikator, pompa vakum, corong *buchner*.

### Bahan-bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : sekam padi sebagai sumber silika; 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS) (Merck), besi (III) oksida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )/magnetit (Sigma Aldrich), akuades (Laboratorium Kimia FMIPA UNRAM), NaOH, HCl, larutan buffer sitrat pH 6, padatan  $\text{AgNO}_3$ , kertas indikator pH universal, kertas saring dan kertas saring Whatman no. 42.

### Prosedur Penelitian

#### Preparasi sampel

Sekam padi yang digunakan merupakan sekam padi yang berasal dari Kecamatan Praya Barat Daya, Lombok Tengah, Nusa Tenggara Barat. Sekam padi yang sudah dibersihkan dari campuran lain seperti ranting dan dedaunan dibakar dengan merata hingga terbentuk abu. Abu sekam yang sudah terbentuk kemudian digerus dan diayak dengan ayakan.

#### Pembuatan $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ dari abu sekam padi

Pembuatan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dari abu sekam padi pada penelitian ini mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Hamdiani (2010). Sebanyak 20 g sampel abu sekam padi ditambahkan 200 mL NaOH 4M, kemudian dipanaskan hingga mendidih sambil diaduk dengan *magnetic stirer*. Setelah mengental dan larutan berwarna hitam, larutan dituangkan ke dalam cawan porselin dan dilebur pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  selama 30 menit. Setelah dingin, ditambahkan 200 mL akuades, dibiarkan semalaman dan disaring dengan kertas saring Whatman no. 42. Filtrat yang dihasilkan merupakan larutan natrium

silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) yang siap digunakan sebagai bahan pembuatan adsorben silika.

### Sintesis hibrida merkapto silika paramagnetik

Sintesis hibrida merkapto silika paramagnetik mengikuti prosedur penelitian sebelumnya [11] melalui proses sol-gel dan penambahan gugus SH dari senyawa 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS) serta penambahan sifat paramagnetik yang dilakukan selama proses sol-gel berlangsung. Sebanyak 2,36 mL natrium silikat ditambahkan dengan 0,5 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang telah dilarutkan dengan HCl 1M dan diaduk sampai merata. Kemudian dilakukan sonikasi selama 5 menit menggunakan sonikator. Hasil sonikasi kemudian ditambahkan senyawa MPTMS sebanyak 0.6348 mL dan selanjutnya dinetralkan menggunakan HCl 1M atau NaOH 1M sehingga didapat pH netral dan terbentuk gel. Sampel didiamkan selama semalaman, dicuci dengan akuades hingga pH netral dan dioven pada suhu  $70^\circ\text{C}$  hingga kering dan terbentuk kristal berwarna putih yang menandakan terbentuknya hibrida merkapto silika paramagnetik. Hibrida merkapto silika paramagnetik yang terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

### Uji kapasitas adsorpsi hibrida merkapto silika paramagnetik

1. Analisis kadar logam dengan Spektrofotometer AAS  
Penentuan kadar logam dilakukan dengan teknik kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi dibuat dengan terlebih dahulu membuat larutan induk logam Ag(I) menggunakan padatan  $\text{AgNO}_3$  sebanyak 1,574 g yang dilarutkan dengan akuades pada labu ukur 1000 mL sehingga diperoleh larutan induk logam Ag(I) 1000 ppm yang akan diencerkan sebagai larutan standar logam dengan konsentrasi hasil pengenceran 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400 dan 450 ppm kemudian diukur kadar logamnya menggunakan Spektrofotometer AAS.
2. Penentuan model kinetika adsorpsi  
Penentuan model kinetika adsorpsi orde I, orde II, pseudo orde I dan pseudo orde II ditentukan dengan cara membuat grafik berdasarkan persamaan linear pada Tabel 3.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

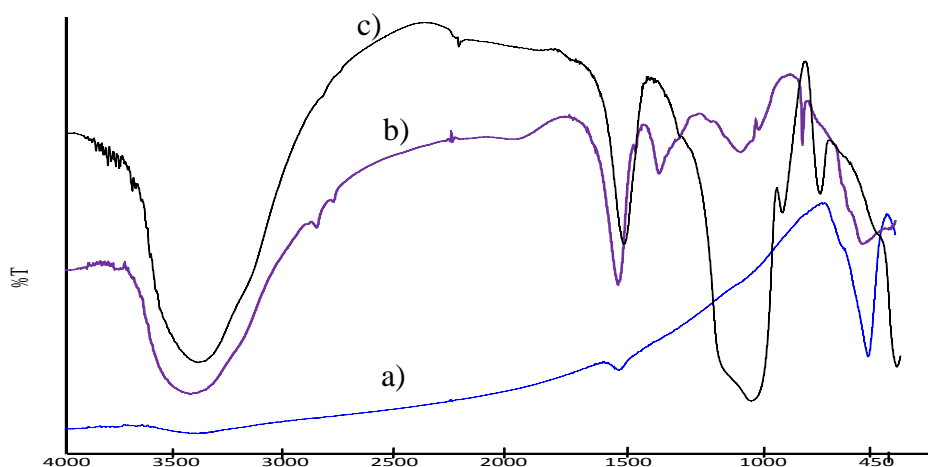
### Hibrida Merkпто Silika Paramagnetik

Karakterisasi terhadap hibrida merkпто silika paramagnetik yang dilakukan pada penelitian ini yaitu karakterisasi kimia dengan mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat pada hibrida merkпто silika paramagnetik menggunakan instrumen FTIR, dan menganalisis bentuk kekristalan hibrida merkпто silika paramagnetik menggunakan instrumen XRD. Adapun hasil karakterisasi serbuk hibrida merkпто silika paramagnetik menggunakan FTIR seperti Gambar 1 dan Tabel 1.

Pita serapan yang dihasilkan pada Gambar 1 dan Tabel 1 menunjukkan a) membuktikan adanya sifat magnet pada  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan adanya serapan gugus Fe-O pada bilangan gelombang  $567,29\text{ cm}^{-1}$ . Selanjutnya untuk Gambar 4.2 b) yaitu spektrum FTIR hibrida merkпто silika paramagnetik menunjukkan serapan pada  $3467,58\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan gugus fungsi Si-OH serta Fe-OH pada bilangan gelombang  $1637,41\text{ cm}^{-1}$ . Kehadiran gugus C-H ditunjukkan oleh pita pada  $2925,48\text{ cm}^{-1}$ ,  $1035,83\text{ cm}^{-1}$  dan  $1461,9\text{ cm}^{-1}$ . Kehadiran kelompok merkпто

diidentifikasi oleh penampilan pita pada  $848,67\text{ cm}^{-1}$  dan  $691,89\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan pita serapan dari C-S dan S-H.

Tabel 1 menunjukkan gugus fungsi pada silika gel. Serapan gugus Si-O yang dominan terdapat pada panjang gelombang  $1091,84\text{ cm}^{-1}$ ,  $958,36\text{ cm}^{-1}$ ,  $796,07\text{ cm}^{-1}$ ,  $466,86\text{ cm}^{-1}$ . Tampak adanya vibrasi tekuk dari pada bilangan gelombang  $466,86\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi ulur Si-O dari siloksan ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang  $796,07\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi ulur Si-O silanol ditunjukkan oleh serapan pada bilangan gelombang  $958,36\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan yang kuat pada bilangan gelombang  $1091,84\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur simetris Si-O dari siloksan (Si-O-Si). Pada bilangan gelombang  $1638,41\text{ cm}^{-1}$  muncul serapan dari vibrasi tekuk O-H silanol, dan pada bilangan gelombang  $3467,1\text{ cm}^{-1}$  muncul serapan dari vibrasi ulur O-H silanol. Berdasarkan data pita serapan yang diperoleh, dapat dinyatakan bahwa spektrum pada Tabel 1 yang dihasilkan pada penelitian memiliki kemiripan dengan spektrum referensi. Hal ini dapat diketahui dari perbedaan bilangan gelombang antara hasil penelitian dengan referensi yang tidak terlalu jauh.



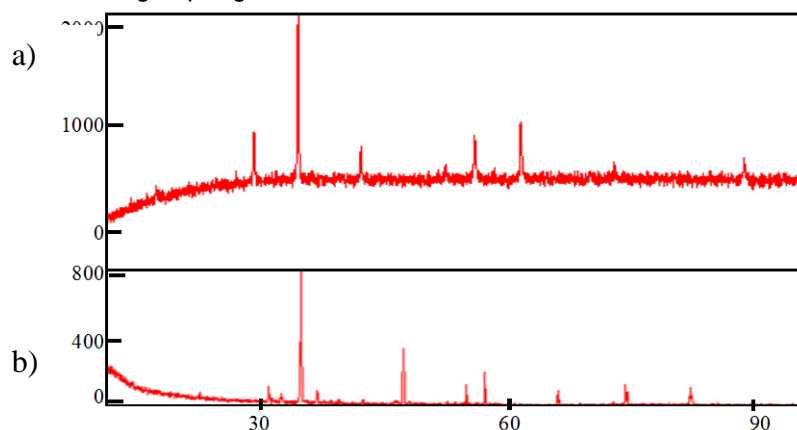
Gambar 1 Spektrum FTIR a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b) Hibrida merkпто silika paramagnetik, c) silika gel

Tabel 1 Pita serapan dan bilangan gelombang FTIR a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b) Hibrida merkaptosilika paramagnetik, c) Silika gel

	$\text{Fe}_3\text{O}_4$		Hibrida merkaptosilika paramagnetik			Silika gel		
	Hasil Penelitian ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nuryono [11] ( $\text{cm}^{-1}$ )		Hasil Penelitian ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nuryono [11] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pita serapan	Hasil Penelitian ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nuryono [11] ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	3466,6	3448	OH pada Si-OH	3467,58	3448	O-H	3467,1	3425,58
O-H	1633	1635	C-H	2925,48	2920	O-H	1638,41	1627,9
Fe-O	567,29	550	OH pada Fe-OH	1637,41	1620	Si-O	1091,84	1095,57
-	-	-	C-H	1461,9	1400	Si-O	958,36	956,69
-	-	-	C-C	1035,83	1040	Si-O	796,07	802,39
-	-	-	S-H	848,67	879	Si-O	466,86	470,63
-	-	-	C-S	691,89	694	-	-	-

Karakterisasi dengan metode difraksi sinar-X memberikan informasi mengenai struktur padatan yang dianalisis berupa pola difraksi sesuai dengan tingkat kristalinitasnya. Pola difraksi pada posisi  $2\theta = 35,4$  dari Gambar 2b) yang dimana sudah mengalami proses pelapisan terhadap  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan hibrida merkaptosilika memberikan kemiripan puncak difraksi posisi  $2\theta = 35,2$  yang merupakan senyawa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [11]. Kemiripan yang tidak signifikan berdasarkan posisi  $2\theta$  pada puncak yang lain disebabkan karena perubahan posisi ion-ion penyusunnya ketika proses pemanasan. Menurut Nuryono [11] perbedaan posisi  $2\theta$  juga dikarenakan adanya karakteristik goetit (G) yang umumnya hadir sebagai pengotor dalam

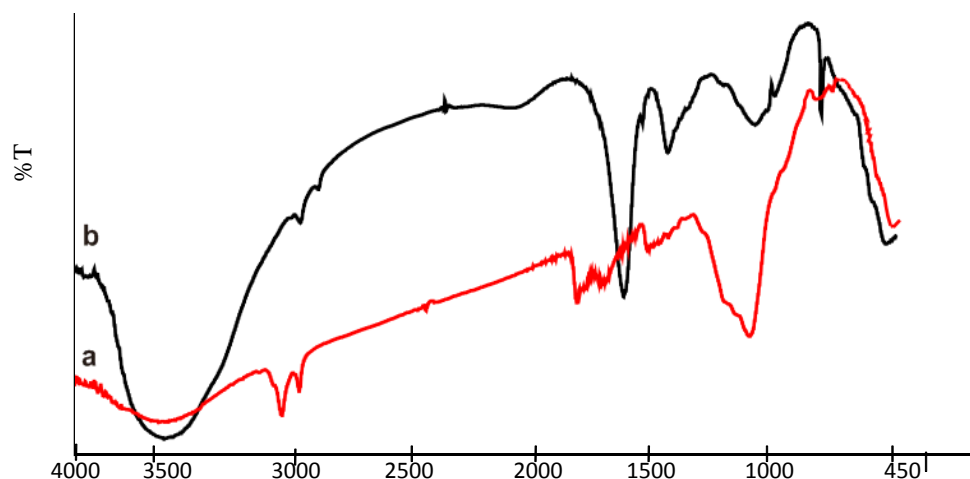
magnetit. Tidak terjadi perubahan kekrystalan pada Gambar 2 b). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada hibrida merkaptosilika yang memiliki struktur amorf membuat hibrida merkaptosilika paramagnetik menjadi berstruktur kristal, dilihat dari puncak yang dihasilkan tetap tajam seperti Gambar 2 a). Hasil kekrystalan yang diperoleh tersebut juga memiliki kesamaan dengan penelitian yang dilakukan oleh Nuryono dkk [11]. Pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan hibrida merkaptosilika tidak mengubah struktur awal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yaitu kristal. Pelapisan (*coating*)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oleh silika hanya mempengaruhi intensitas puncaknya saja yaitu menjadi lebih rendah [11].

Gambar 2. Difraksi sinar-X a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b) Hibrida merkaptosilika paramagnetik

### Karakterisasi adsorben setelah proses adsorpsi

Karakterisasi adsorben setelah proses adsorpsi dilakukan untuk mengikuti pola ikatan yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat. Perbandingan spektrum FTIR hibrida merkapto

silika paramagnetik a) sebelum dan b) sesudah adsorpsi serta tabel perbandingan data bilangan gelombang FTIR sebelum dan sesudah adsorpsi diperlihatkan pada Gambar 3 dan Tabel 2.



Gambar 3. Perbandingan spektrum FTIR hibrida merkapto silika paramagnetik a) sebelum dan b) sesudah adsorpsi

Tabel 2 Perbandingan data bilangan gelombang FTIR sebelum dan setelah adsorpsi

Pita serapan	Sebelum adsorpsi (cm <sup>-1</sup> )		Setelah adsorpsi (cm <sup>-1</sup> )	
	Bil. Gelombang	Transmitan (%)	Bil. Gelombang	Transmitan (%)
-OH pada Si-OH	3467,58	0,74	3465,21	4,05
-OH pada Fe-OH	1637,41	7,86	1620,2	8,02
S-H	848,67	17,09	840,75	17,51

Berdasarkan Tabel 2 terlihat bahwa terjadi pergeseran bilangan gelombang hibrida merkapto silika paramagnetik sebelum adsorpsi dan setelah adsorpsi. Pergeseran bilangan gelombang terjadi pada gugus fungsi Si-OH, Fe-OH, dan gugus S-H yang disertai dengan naiknya persen transmitan setelah proses adsorpsi. Hal tersebut sesuai dengan hukum *Lambert-Beer* yang menyatakan bahwa transmitan berbanding terbalik dengan absorbansi dan konsentrasi [12]. Peningkatan nilai transmitan ini menunjukkan telah terjadi pengurangan intensitas serapan untuk ikatan-ikatan tersebut, intensitas yang menurun tersebut disebabkan ikatan logam dengan gugus tersebut telah terjadi [13]. Pergeseran bilangan gelombang setelah adsorpsi menandakan bahwa ion logam telah terikat oleh

adsorben. Terbentuknya ikatan antara adsorben dengan ion logam akan menyebabkan gerak vibrasi pada struktur adsorben menjadi lebih kaku sehingga frekuensi yang dihasilkan menjadi lebih rendah. Nilai frekuensi berbanding terbalik dengan panjang gelombang, dimana semakin tinggi nilai panjang gelombang maka akan menurunkan nilai bilangan gelombang yang dihasilkan sehingga pita serapan yang diperoleh untuk adsorben setelah adsorpsi lebih rendah dibandingkan dengan sebelum proses adsorpsi.

### Kinetika adsorpsi

Penentuan mekanisme dan laju adsorpsi dapat ditentukan dengan pendekatan model kinetika. Salah satu tujuan utama penelitian kinetika adsorpsi adalah untuk menentukan

model yang cocok pada kinetika adsorpsi ion logam Ag(I), dan untuk mendapatkan nilai-nilai parameter kinetika adsorpsi. Kinetika adsorpsi ion logam oleh adsorben dapat ditentukan

dengan mengolah data hasil adsorpsi pada pengaruh waktu kontak terhadap nilai kapasitas adsorpsi. Data hasil penentuan model kinetika adsorpsi diperlihatkan pada Tabel 3.

Tabel 3 Data hasil penentuan model kinetika adsorpsi

Model kinetika	Parameter	Nilai parameter
Orde I	$R^2$	0.731
	k (menit <sup>-1</sup> )	$22 \times 10^{-3}$
Orde II	$R^2$	0.865
	k (menit <sup>-1</sup> )	0,1
Pseudo orde I	$R^2$	0.939
	k (menit <sup>-1</sup> )	$5,30 \times 10^{-2}$
Pseudo orde II	$R^2$	1
	k (g.mg <sup>-1</sup> menit <sup>-1</sup> )	3.01

Berdasarkan Tabel 3 model kinetika adsorpsi hibrida merkaptosilika paramagnetik terhadap logam Ag(I) mengikuti model kinetika pseudo orde II. Pada model kinetika pseudo orde II menggambarkan adsorpsi terjadi secara kimia melalui berbagai mekanisme seperti interaksi elektrostatik dan pembentukan kompleks khelat [14]. Hasil ini juga didukung oleh hasil penelitian yang dilakukan oleh Nuryono dkk [11] bahwa pengadsorpsian ion logam menggunakan adsorben hibrida merkaptosilika paramagnetik mengikuti model kinetika pseudo orde II. Adsorpsi secara kimia melibatkan ikatan kovalen koordinasi sebagai hasil penggunaan bersama pasangan elektron oleh adsorben dan adsorbat (ion logam) [15].

Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa pada penelitian ini, hibrida merkaptosilika paramagnetik mengadsorpsi logam Ag(I) secara kimia dan fisika. Hal ini terjadi karena adsorben silika disintesis dari bahan alam sehingga memungkinkan terjadi adsorpsi secara kimia dan fisika. Adsorpsi secara fisika dibuktikan dengan model isoterm yang tepat untuk menggambarkan adsorpsi yang terjadi yaitu model isoterm Freundlich. Model Freundlich yang menyatakan adsorpsi logam Ag(I) oleh hibrida merkaptosilika paramagnetik terjadi secara fisika dan membentuk lapisan multilayer. Hasil perhitungan model kinetika adsorpsi dengan hasil model kinetika terjadi pada pseudo orde II yang mengartikan bahwa proses adsorpsi terjadi secara kimia. Adsorpsi secara kimia juga dibuktikan dengan adanya pergeseran bilangan gelombang dan peningkatan nilai transmitansi pada FTIR hibrida merkaptosilika paramagnetik setelah adsorpsi.

### Perbandingan kapasitas adsorpsi

Modifikasi silika gel dengan penambahan gugus fungsi SH (merkaptosilika) dari senyawa MPTMS dan sifat magnetik dari Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> menghasilkan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 392,01 mg/g. Nilai kapasitas adsorpsi tersebut lebih besar dibandingkan dengan silika gel tanpa modifikasi dan silika gel yang termodifikasi hanya menggunakan MPTMS atau Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> saja. Perbandingan nilai Q (kapasitas adsorpsi) silika gel tanpa modifikasi dan silika gel termodifikasi terhadap logam Ag(I) diperlihatkan pada Tabel 4.

Tabel 4 Perbandingan nilai Q (kapasitas adsorpsi) silika gel tanpa modifikasi dan silika gel termodifikasi terhadap logam Ag(I)

No.	Adsorben	Q (mg/g)
1	Silika gel	2,10 Ref [16].
2	Hibrida merkaptosilika	359,54 Ref [11]
3	Hibrida merkaptosilika paramagnetik	392,01 (Penelitian)

Berdasarkan Tabel 4 diperoleh nilai kapasitas adsorpsi yang semakin meningkat setelah mengalami proses modifikasi menggunakan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan gugus fungsi SH (merkaptosilika). Peningkatan nilai kapasitas adsorpsi tersebut dikarenakan adanya gugus fungsi Fe-OH dari Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yang memberikan sifat magnetik pada natrium silikat. Gugus fungsi SH yang bersifat basa lunak juga mampu mengikat logam Ag yang bersifat asam lunak. Hal ini sesuai dengan konsep HSAB (*Hard Acid Soft Base*), dimana asam lunak akan berikatan

dengan basa lunak begitupun sebaliknya. Modifikasi tersebut menyebabkan proses adsorpsi terjadi secara lebih maksimal

## KESIMPULAN

Berdasarkan data dan pembahasan hasil pengujian dalam penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan: Hibrida merkapto silika paramagnetik dapat disintesis dari natrium silika hasil peleburan abu sekam padi serta penambahan material magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  melalui proses sol gel. Hasil karakterisasi hibrida merkapto silika paramagnetik memiliki struktur kristal dan memiliki gugus fungsional silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si), serta terdapat juga gugus merkapto (-SH) dan gugus Fe-OH. Hasil XRD menunjukkan material magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  telah terlapsi (*coating*) oleh silika.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bijaksana, S., & Huliselan, E. K. (2010). Magnetic properties and heavy metal content of sanitary leachate sludge in two landfill sites near Bandung, Indonesia. *Environmental Earth Sciences*, 60(2), 409-419.
- [2] Edinger, E. N., Azmy, K., Diegor, W., & Siregar, P. R. (2008). Heavy metal contamination from gold mining recorded in Porites lobata skeletons, Buyat-Ratototok district, North Sulawesi, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, 56(9), 1553-1569.
- [3] Zaporozhets, O., Petruniok, N., & Sukhan, V. (1999). Determination of Ag (I), Hg (II) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate. *Talanta*, 50(4), 865-873.
- [4] Quang, D. V., Lee, J. E., Kim, J. K., Kim, Y. N., Shao, G. N., & Kim, H. T. (2013). A gentle method to graft thiol-functional groups onto silica gel for adsorption of silver ions and immobilization of silver nanoparticles. *Powder technology*, 235, 221-227.
- [5] Yin, P., Xu, Q., Qu, R., & Zhao, G. (2009). Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption onto a novel silica gel matrix composite adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 228-232.
- [6] Gumpu, M. B., Sethuraman, S., Krishnan, U. M., & Rayappan, J. B. B. (2015). A review on detection of heavy metal ions in water—an electrochemical approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 515-533.
- [7] Ma, J., Cheng, G., Basov, S., Zhang, S., & Ji, T. (2014). Extraction of  $\text{Pb}^{2+}$  from dilute solution by paramagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Clpr-silica} @ \text{dithizone}$  solid-phase nanoextractant. *Desalination and Water Treatment*, 52(40-42), 7898-7905.
- [8] Ma, J., Zeng, Y., Sun, M., Zhang, M., Zheng, W., Zhang, C., ... & Zhang, S. (2019). A superparamagnetic  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@ \text{NH}_2\text{-SiO}_2@ \text{PMDI} @ \text{dithizone}$  microspheres as an effective selective adsorbent for  $\text{Pb}^{2+}$  from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102874.
- [9] Yalcin, N., & Sevinc, V. (2001). Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics international*, 27(2), 219-224.
- [10] Huang, S., Jing, S., Wang, J., Wang, Z., & Jin, Y. (2001). Silica white obtained from rice husk in a fluidized bed. *Powder Technology*, 117(3), 232-238.
- [11] Nuryono, N., Muliaty, E., Rusdiarso, B., SAKTI, S. C. W., & Tanaka, S. (2014). Adsorption of Au (III), Cu (II) and Ni (II) on Magnetite Coated with Mercapto Groups Modified Rice Hull Ash Silica. *日本イオン交換学会誌*, 25(4), 114-121.
- [12] Zaharah, T. A., Shofiyani, A., & Sayekti, E. (2013). Kinetika Adsorpsi Ion Cr (III) pada Biomassa-Kitosan Imprinted Ionik. *Prosiding SEMIRATA 2013*, 1(1).
- [13] Hakim, Y. Z., Yulizar, Y., Nurcahyo, A., & Surya, M. (2018). Green Synthesis of Carbon Nanotubes from Coconut Shell Waste for the Adsorption of Pb (II) Ions. *Acta Chimica Asiana*, 1(1), 6-10.
- [14] Rahmawati, A., & Santoso, S. J. (2013). Studi adsorpsi logam Pb (II) dan Cd (II) pada asam humat dalam medium air. *Alchemy*, 2, 1, 46-57.
- [15] Rusdiarso, B., Kunarti, E. S., & Hamdiani, S. (2008). Synthesis of Mesoporous Methyl-Silica Hybrid for Adsorption of Alizarin Red-s. *Indonesian Journal of Chemistry*, 8(2), 193-199.
- [16] Purwaningsih, D. (2009). Adsorpsi Multi Logam Ag (I), Pb (II), Cr (III), Cu (II) dan Ni (II) Pada Hibrida Etilendiamino-Silika Dari Abu Sekam Padi. *Jurnal Penelitian Saintek*, 14(1), 59-76.