

Modifikasi Silika Mesopori MCM-48 dengan Gugus Tiol untuk Adsorpsi Ion Logam Ag (I)

Marthinus Pongsendana^a, Paulina Taba^b, Yusafir Hala^b

^aLaboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin

^bJurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin, Jl. Perintis Kemerdekaan KM 10
Tamalanrea, Makassar, Indonesia 90245

ABSTRAK

Penelitian modifikasi silika mesopori MCM-48 menggunakan senyawa 3-MPTMS telah dilakukan. MCM-48 dan hasil modifikasinya (MCM-48-SH) dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengatasi pencemaran lingkungan oleh logam berat. Adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48 dan MCM-48-SH dipelajari dengan variasi waktu kontak, suhu, dan konsentrasi. MCM-48 dan MCM-48-SH dikarakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD) dan spektrofotometer FTIR. Isotermal Langmuir dan Freundlich digunakan untuk mempelajari isotermal adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48 dan MCM-48-SH. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48 dan MCM-48-SH sesuai dengan isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Nilai kapasitas adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48 adalah 45,66 mg/g menurut isotermal Langmuir dan 9,3562 mg/g menurut isotermal Freundlich. Sedangkan nilai kapasitas adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48-SH adalah 294,1176 mg/g menurut isotermal Langmuir dan 49,11 mg/g menurut isotermal Freundlich.

Kata Kunci: Adsorpsi, 3-MPTMS, MCM-48, MCM-48-SH, Ag(I)

ABSTRACT

A research of silica mesoporous MCM-48 modified by using 3-MPTMS has been conducted. MCM-48 and its modification (MCM-48-SH) can be used to overcome environmental contamination by heavy metals. Adsorption of Ag(I) ion by MCM-48 and MCM-48-SH was studied with variation of contact time, temperature, and concentration of Ag(I) ion. X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infra Red (FTIR) were used to characterize MCM-48 and MCM-48-SH. Langmuir and Freundlich models were used to study the adsorption isotherm of Ag(I) by MCM-48 and MCM-48-SH. The result showed that adsorption of Ag(I) by MCM-48 is suitable with Langmuir and Freundlich models. The adsorption capacity of Ag(I) by MCM-48 according to Langmuir model is 45.66 mg/g and 9.3562 mg/g with Freundlich model. The adsorption capacity of Ag(I) by MCM-48-SH is 294.1176 mg/g for Langmuir model and 49.11 mg/g for Freundlich model.

Keywords: Adsorption, 3-MPTMS, MCM-48, MCM-48-SH, and Ag(I).

*Alamat korespondensi: mpongsendana@yahoo.com

PENDAHULUAN

Perak merupakan logam berat yang berbahaya bagi kesehatan manusia dan lingkungan. Ion Ag(I) ketika masuk dalam tubuh dapat menyebabkan penurunan tekanan darah, iritasi lambung, gangguan pernapasan, hati dan ginjal. Selain itu, Ag dalam bentuk senyawa dapat menyebabkan penyakit *argyria* yaitu warna abu-abu kebiruan pada kulit dan *argyrosis* pada mata (Gulbranson dkk., 2000).

Berbagai metode telah dilakukan oleh para peneliti untuk mengurangi kandungan ion logam berat dalam limbah. Salah satu metode tersebut adalah adsorpsi (Slamet dkk., 2005). Adsorben yang saat ini sedang menarik perhatian para peneliti adalah material berpori. Berdasarkan ukuran porinya, material berpori dibagi dalam tiga golongan yaitu mikropori, mesopori dan makropori.

Silika mesopori merupakan salah satu material mesopori yang menarik perhatian banyak peneliti. Salah satu material mesopori ini adalah M41S yang terdiri atas tiga jenis yaitu: (1) *Mobil Crystalline of Material, number 41* (MCM-41), mempunyai struktur heksagonal; (2) MCM-48, mempunyai struktur kubik; dan (3) MCM-50 yang mempunyai struktur lamellar dan tidak stabil.

Silika mesopori MCM-48 mempunyai struktur saluran tiga dimensi. Saluran tiga dimensi ini memungkinkan partikel mudah masuk ke bagian dalam material karena pori-pori tidak terbatas pada satu arah (Taba, 2008) sehingga pemblokiran tidak akan terjadi. Berdasarkan hal tersebut, maka diperkirakan MCM-48 mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan MCM-41 dan MCM-50. Hal ini mendorong banyak peneliti untuk mengembangkan aplikasi MCM-48 terutama di bidang adsorpsi.

MCM-48 mempunyai gugus silanol (SiOH) dan siloksan (Si-O-Si) yang diketahui mampu mengadsorpsi ion logam berat. Meskipun demikian, kemampuannya mengikat ion logam relatif kecil disebabkan oleh rendahnya kemampuan oksigen pada gugus silanol dan siloksan sebagai donor pasangan elektron, yang berakibat lemahnya ikatan ion

logam pada permukaan silika. Rendahnya kemampuan oksigen sebagai donor merupakan akibat oksigen terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika (Buhani dkk., 2009). Oleh karena itu, untuk meningkatkan efektivitasnya MCM-48 perlu dimodifikasi.

Berdasarkan pada hasil penelitian, silika mesopori mampu berikatan dengan senyawa organik yang memiliki afinitas baik terhadap atom silikon maupun atom oksigen. Penambahan gugus fungsi pada permukaan material silika mampu menjadi pengompleks logam-logam berat (Buhani dkk., 2009; Wang dkk., 2006).

Berdasarkan prinsip *Hard Soft Acid Base* (HSAB), MCM-48 yang telah dimodifikasi dengan gugus tiol (-SH) dapat mengikat ion Ag(I) yang bersifat asam lunak. Selain mempunyai gugus aktif -SH, MCM-48 juga mempunyai gugus alkoksisilan yang mendukung proses enkapsulasi.

Berdasarkan uraian di atas, maka modifikasi MCM-48 dengan gugus tiol telah dilakukan dengan menambahkan senyawa 3-MPTMS kemudian digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Ag(I). Dengan modifikasi ini, kapasitas adsorpsi ion Ag(I) menjadi lebih besar.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah NaOH, HCl, Ludox HS40, Triton X-100, setil trimetil amonium bromida, akuades, akuabides, etanol, AgNO₃, asam asetat, kertas saring Whatman-42, kertas pH universal, 3-MPTMS, toluena, asam nitrit, dan NaCl.

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium kimia, termometer, oven, neraca analitik (Ohaus), magnetik stirer, hotplate stirer, cawan, pompa vakum, penyaring buchner, ayakan, pH meter, Spektrofotometer Serapan Atom; Spektrofotometer FTIR dan XRD.

Sintesis Silika Mesopori MCM-48

Untuk mensintesis MCM-48 digunakan Metode Ryoo dkk. (1999) yang dimodifikasi Taba (2008), sebagai berikut: 14,3 gram larutan Ludox HS40 dicampur dengan 45,25 gram larutan NaOH 1M. Campuran dipanaskan sambil diaduk selama 2 jam pada suhu 80 °C. Campuran surfaktan dibuat dengan melarutkan 6,12 gram CTAB dan 1,34 gram Triton X-114 secara bersamaan dalam 83,47 gram akuades sambil dipanaskan. Setelah larutan sodium tetrasilikat dan larutan surfaktan dingin, kedua larutan dicampurkan dengan cepat dalam botol polipropilen. Botol langsung ditutup dan dikocok dengan kuat selama 15 menit. Campuran gel yang dihasilkan dipanaskan pada kondisi statis pada 100 °C selama 24 jam. Pada tahap ini, mesofase surfaktan silika dibentuk. Untuk menghindari pemisahan dari mesofase pada tahap awal pemanasan, botol yang berisi campuran sekali-sekali dikocok. Campuran reaksi kemudian didinginkan pada suhu kamar dan asam asetat 30 % ditambahkan ke dalam campuran untuk mengatur pH sampai 10. Setelah pH mencapai 10, campuran dipanaskan lagi pada suhu 100 °C selama 24 jam kemudian didinginkan pada suhu kamar. MCM-48 yang terbentuk disaring, dicuci dengan akuades kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C. Surfaktan dihilangkan dari produk berwarna putih melalui pencucian dengan campuran HCl-etanol. Satu gram MCM-48 dicuci dengan 25 mL HCl 0,1 M dalam larutan etanol 50 % sambil diaduk selama 30 menit pada suhu kamar. Pencucian diulangi sekali lagi kemudian campuran disaring, endapan dicuci dengan air suling dan dikeringkan pada suhu 100 °C. Silika mesopori MCM-48 dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR.

Modifikasi Silika Mesopori MCM-48

Untuk memodifikasi MCM-48 digunakan metode Wang dan Li (2006). Sebanyak 1 gram bubuk MCM-48 direfluks dengan 15 mL toluena yang mengandung 1,6 gram senyawa 3-MPTMS selama 24 jam.

Produk yang dihasilkan disentrifugasi, kemudian dicuci dengan toluena selanjutnya oleh etanol beberapa kali, kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C sehingga dihasilkan bubuk putih yang diberi nama MCM-48-SH. Selanjutnya MCM-48-SH dikarakterisasi dengan FTIR dan XRD.

Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi

MCM-48 dan MCM-48-SH masing-masing sebanyak 0,1 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi 50 mL Ag 10 ppm. Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 10 menit lalu disaring. Absorbansi filtrat diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Percobaan diulangi dengan variasi waktu pengadukan berturut-turut 20, 40, 60, 80, dan 160 menit.

Penentuan pH Optimum Adsorpsi

MCM-48 dan MCM-48-SH masing-masing sebanyak 0,1 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi 50 mL Ag 10 ppm, kemudian campuran diaduk selama waktu optimum dengan variasi pH 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Campuran tersebut disaring menggunakan penyaring vakum dengan kertas saring whatman-42. Absorbansi filtrat diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi

MCM-48 dan MCM-48 termodifikasi gugus tiol masing-masing sebanyak 0,1 gram dimasukkan ke dalam 5 erlenmeyer berbeda yang berisi 50 mL larutan Ag dengan variasi konsentrasi 10, 20, 40, 80 dan 160 ppm. Larutan kemudian diaduk selama waktu optimum. Campuran tersebut disaring menggunakan penyaring vakum dengan kertas saring Whatman-42. Absorbansi filtrat diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Kapasitas adsorpsi dapat ditentukan menggunakan isothermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich pada persamaan (1) dan (2).

***Alamat korespondensi: mpongsendana@yahoo.com**

Isotermal Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (1)$$

q_e = Efektivitas adsorpsi (mg/g)

C_e = Konsentrasi kesetimbangan adsorbat (mg/L)

Q_o = Kapasitas adsorpsi (mg/g)

b = Intensitas adsorpsi (L/mg)

Isotermal Freundlich

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2)$$

x = Jumlah adsorbat (mg)

m = Berat adsorben (g)

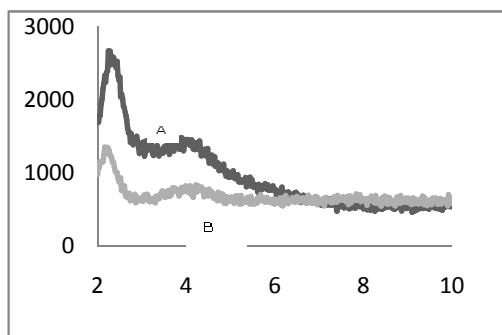
C_e = Konsentrasi kesetimbangan (mg/L)

k = Kapasitas adsorpsi (mg/g)

n = Intensitas adsorpsi

Hasil dan Pembahasan

Pola difraksi sinar-X MCM-48 (Gambar 1, kurva A) menunjukkan adanya puncak 2 *theta* yang kuat pada 2,67° dan 3,08° dengan Indeks Miller masing 211 dan 220 serta beberapa puncak dengan intensitas rendah.

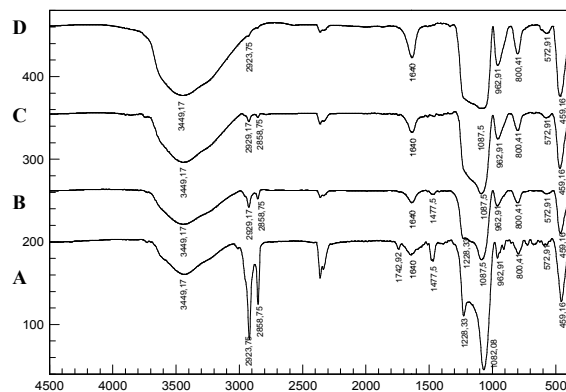


Gambar 1. Pola difraksi sinar-X (A)MCM-48 dan (B) MCM-48-SH

Puncak-puncak ini adalah puncak 2 *theta* yang khas untuk MCM-48 seperti yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Taba, 2008). Pola difraksi MCM-48 setelah dimodifikasi (Gambar 1, kurva B) masih dipertahankan yang menunjukkan keteraturan porinya tidak berubah, namun ada penurunan

intensitas pada beberapa puncak tertentu yang menunjukkan bahwa kestabilan MCM-48 menurun.

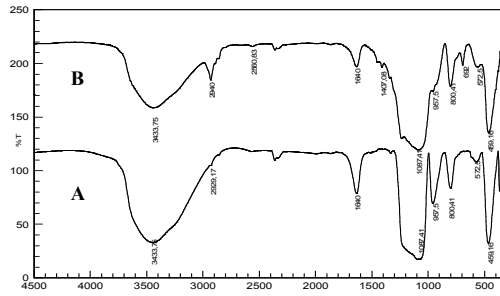
Untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam MCM-48 maka karakterisasi dilakukan dengan metode FTIR (Gambar 2).



Gambar 2. Spektra MCM-48 (A), pencucian 1x (B), pencucian 2x(C) dan pencucian 3x(D).

Setelah dilakukan pencucian 1 kali dengan HCl-etanol, intensitas C-H ulur dan C-H regang mulai berkurang yang menunjukkan bahwa surfaktan hilang dengan pencucian yang dilakukan, dan pada pencucian yang ketiga hampir semua surfaktan hilang. Puncak pada 1228,33 cm^{-1} dan 1082,08 cm^{-1} bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar menunjukkan adanya kontraksi kisi dengan hilangnya *template* (Taba, 2008).

Keberhasilan modifikasi MCM-48 ditunjukkan oleh munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 2927,94 cm^{-1} yang merupakan serapan akibat vibrasi -CH dan juga pita serapan di daerah 1407,08 cm^{-1} yang merupakan serapan akibat vibrasi dari gugus -C-C- dari gugus metilen (-CH₂-). Pita serapan untuk gugus -SH muncul lemah pada bilangan gelombang 2560,83 cm^{-1} . Menurut William dan Fleming (1989), gugus -SH menghasilkan pita serapan IR yang lebih lemah daripada gugus -OH tetapi menghasilkan serapan yang kuat dalam spektra Raman. Setelah dimodifikasi intensitas puncak gugus Si-OH pada bilangan gelombang 572,91 cm^{-1} , 957,5 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} dan 3433,75 cm^{-1} menurun drastis. Gambar 3 menunjukkan spektra FTIR sebelum dan sesudah pencucian.

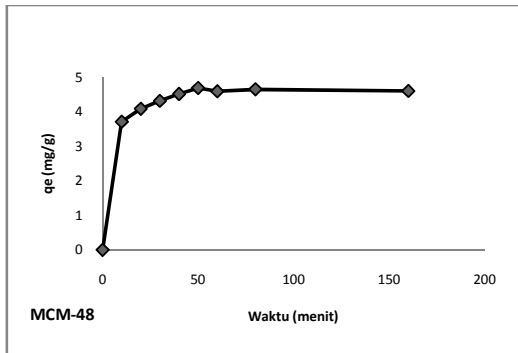


Gambar 3. Spektra FTIR (A) MCM-48 pencucian 3x dan (B) MCM-48-SH.

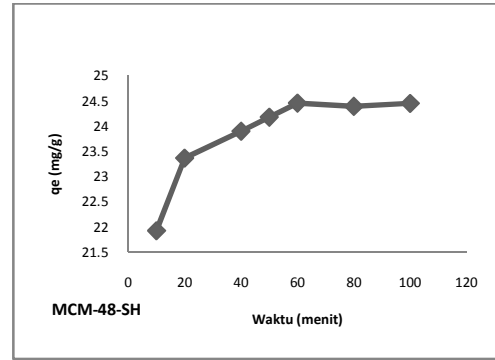
Menurut Park dkk. (2012), molekul air atau gugus silanol berkurang karena masuknya gugus organik. Berkurangnya intensitas serapan pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} mengindikasikan kemungkinan masuknya gugus -SH menggantikan air pada matriks silika (Sriyanti, 2005). Vibrasi -CH_2 muncul pada bilangan gelombang 692 cm^{-1} setelah dimodifikasi. Puncak ini merupakan vibrasi $\text{Si-CH}_2\text{R}$ dari gugus MPTMS yang menunjukkan bahwa modifikasi pada MCM-48 telah berhasil dilakukan (Park dkk., 2012).

Waktu Optimum Adsorpsi Ion Ag Oleh MCM-48 dan MCM-48-SH

Jumlah ion Ag(I) yang diadsorpsi sebagai fungsi waktu kontak diberikan pada Gambar 4 dan 5



Gambar 4. Hubungan antara jumlah Ag(I) yang diadsorpsi (q_e) MCM-48 dan waktu kontak.

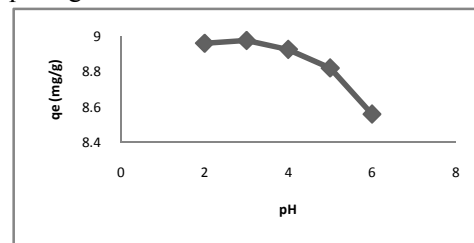


Gambar 5. Hubungan antara jumlah Ag(I) yang diadsorpsi (q_e) oleh MCM-48-SH dan waktu kontak.

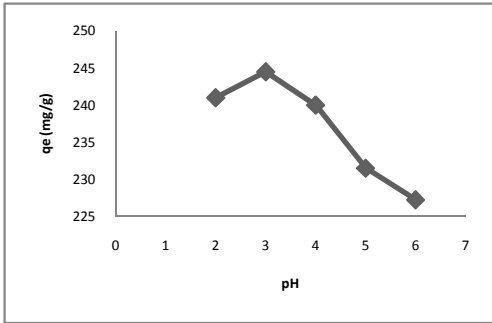
Adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48 meningkat dengan bertambahnya waktu kontak. Hal ini dapat dilihat dari peningkatan jumlah ion yang diadsorpsi dari $3,71\text{ mg/g}$ dengan waktu kontak 10 menit menjadi $4,69\text{ mg/g}$ dengan waktu kontak 50 menit. Namun setelah 50 menit, jumlah adsorbat yang diadsorpsi oleh MCM-48 tidak lagi mengalami peningkatan, namun konstan bahkan cenderung mengalami sedikit penurunan. Demikian halnya dengan adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48-SH, meningkat dengan bertambahnya waktu kontak antara adsorben dan adsorbat. Hal ini dapat dilihat dari peningkatan jumlah ion Ag yang diadsorpsi (q_e) sebesar $21,9227\text{ mg/g}$ pada waktu 10 menit menjadi $24,455\text{ mg/g}$ pada waktu kontak 60 menit. Namun setelah 60 menit, jumlah adsorbat yang diadsorpsi oleh MCM-48-SH tidak lagi meningkat.

pH Optimum Adsorpsi Ion Ag Oleh MCM-48 dan MCM-48-SH.

Pengaruh pH pada adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48 dan MCM-48-SH ditunjukkan pada gambar 6 dan 7.



Gambar 6. Pengaruh pH terhadap adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48.

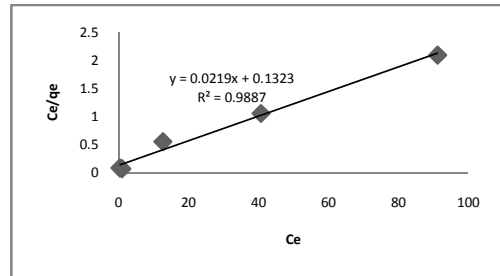


Gambar 7. Pengaruh pH terhadap adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48-SH.

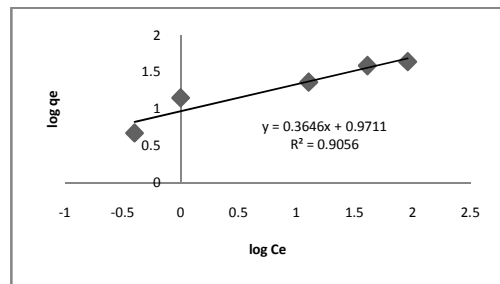
Adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48 mengalami peningkatan pada pH 1 sampai pH 3 namun pada pH yang lebih besar dari 3, jumlah ion Ag(I) yang diadsorpsi MCM-48 mengalami penurunan. Pada pH yang sangat asam (pH 1 dan 2), jumlah ion Ag(I) yang diadsorpsi lebih sedikit. Hal ini disebabkan pada pH yang sangat rendah ion H^+ berkompetisi dengan ion Ag(I) dalam berinteraksi dengan adsorben (Djunaidi dkk., 2007). Sebaliknya jika pH larutan tinggi permukaan adsorben akan bermuatan negatif, akibatnya terjadi tolakan antara permukaan adsorben dan spesies ion logam $Ag(OH)_2^-$ (Buhani dkk., 2009). Demikian halnya dengan adsorpsi Ag(I) oleh MCM-48-SH, jumlah ion Ag(I) yang diadsorpsi MCM-48-SH meningkat dari pH 2 sampai 3, namun setelah pH 3 jumlah ion Ag(I) yang diadsorpsi semakin menurun seiring dengan bertambahnya pH. Hal ini dapat dilihat dari nilai efektivitas adsorpsi (q_e) sebesar 244,5 mg/g pada pH 3 kemudian menurun menjadi 240 mg/g pada pH 4 bahkan pada pH 6 efektivitas adsorpsinya hanya 227,25 mg/g. Pada pH 1 adsorpsi tidak dapat dilakukan karena pada kondisi tersebut ion Ag(I) mengendap sebelum adsorpsi. Menurut Djunaidi dkk. (2007), hal ini disebabkan karena pada pH yang sangat rendah, ion Ag(I) akan membentuk endapan dengan sulfur membentuk Ag_2S .

Kapasitas Adsorpsi Ion Ag Oleh MCM-48 dan MCM-48-SH

Isotermal Langmuir dan Freundlich yang digunakan untuk mempelajari jenis isotermal adsorpsi yang paling sesuai untuk penyerapan ion Ag oleh MCM-48 maupun MCM-48-SH ditunjukkan gambar 8 dan 9.



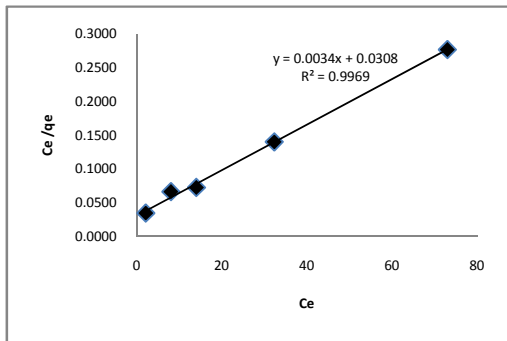
Gambar 8. Kurva Isotermal Langmuir untuk adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48.



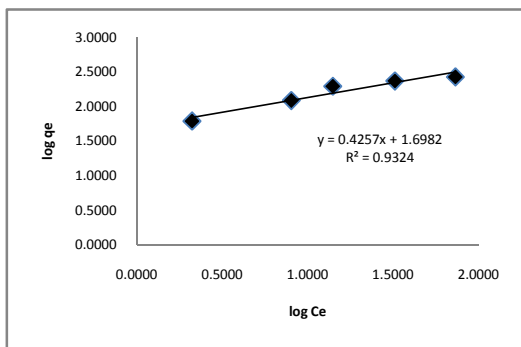
Gambar 9. Kurva Isotermal Langmuir untuk adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48.

Dengan membandingkan nilai garis kuadran terkecil, maka diperoleh isotermal adsorpsi yang sesuai. Adsorpsi ion Ag oleh MCM-48 memenuhi isotermal Langmuir maupun Freundlich. Hal ini terlihat dari nilai kuadran terkecilnya (R^2) yang mendekati 1 yaitu sebesar 0,9887 untuk isotermal Langmuir dan 0,9056 untuk isotermal Freundlich. Berdasarkan isotermal Langmuir, nilai kapasitas adsorpsi (Q_0) ion Ag(I) oleh MCM-48 yaitu 45,66 mg/g dengan intensitas adsorpsi (b) 0,16 L/mg. Sedangkan berdasarkan isotermal Freundlich, nilai kapasitas adsorpsi (k) sebesar 9,3562 mg/g dengan intensitas adsorpsi (n) sebesar 2,74 g/L.

Gambar 10 dan 11 menunjukkan isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich oleh MCM-48-SH.



Gambar 10. Kurva Isotermal Langmuir untuk adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48-SH



Gambar 11. Kurva Isotermal Freundlich untuk adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48-SH.

Sama halnya dengan MCM-48, isotermal adsorpsi MCM-48-SH mengikuti isotermal adsorpsi Langmuir maupun isotermal Freundlich. Nilai kuadrat terkecil (R^2) untuk model Langmuir sebesar 0,9969 sedangkan untuk isotermal Freundlich 0,9324. Berdasarkan isotermal adsorpsi Langmuir, nilai kapasitas adsorpsi (Q_0) ion Ag(I) oleh MCM-48-SH sebesar 294,1176 mg/g dan intensitas adsorpsi (b) sebesar 0,1104 L/mg. Sedangkan berdasarkan isotermal Freundlich nilai kapasitas adsorpsi (k) sebesar 49,91 mg/g dengan intensitas (n) sebesar 2,35 g/L.

Kapasitas adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48-SH lebih besar daripada kapasitas adsorpsi MCM-48. Hal ini dapat dilihat dari hasil perhitungan kapasitas adsorpsi (Q_0) sebesar 294,1176 mg/g dibandingkan dengan kapasitas adsorpsi MCM-48 sebesar 45,66 mg/g.

Pada adsorben MCM-48 proses adsorpsi terjadi dengan melibatkan gugus

silanol (SiOH) dan siloksan (Si-O-Si). Kemampuan gugus ini untuk mengadsorpsi ion logam masih tergolong rendah disebabkan oksigen sebagai donor pasangan elektron terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika yang mengakibatkan lemahnya ikatan ion logam Ag pada permukaan silika (Buhani dkk., 2009). Setelah dimodifikasi menjadi MCM-48-SH proses adsorpsi terjadi melalui interaksi asam lunak-basa lunak (aturan Pearson). Hal inilah yang menyebabkan kapasitas adsorpsi MCM-48-SH lebih besar daripada MCM-48.

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa MCM-48-SH hasil modifikasi memiliki keteraturan pori yang hampir sama dengan MCM-48. Waktu kontak optimum adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48 dan MCM-48-SH berturut-turut 50 menit dan 60 menit dengan pH optimum 3. Adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48 mengikuti isotermal adsorpsi Langmuir maupun Freundlich dengan kapasitas adsorpsi berturut-turut 45,66 mg/g dan 9,3562 mg/g. Begitu juga dengan adsorpsi ion Ag(I) oleh MCM-48-SH mengikuti isotermal adsorpsi Langmuir maupun Freundlich dengan kapasitas adsorpsi masing-masing 294,1176 mg/g dan 49,11 mg/g.

Daftar Pustaka

- Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E. S., 2009, Amino and Mercapto-Silica Hybrid for Cd(II) Adsorption in Aqueous Solution, *Indo. J. Chem*, **9** (2), 170-176.
- Djunaidi, M.C., Widodo, D.S. dan Anwar, S., 2007, *Recovery Perak dari Limbah Fotografi Melalui Membran Cair Berpendukung Dengan Senyawa Pembawa Asam Di-2-Etil Heksilfosfat (D2EHFA)*, *Reaktor*, **11** (2), 98-103.
- Gulbranson, S. H., Hud, J.A., Hansen, R. C., 2000, Argyria following the use of dietary supplements containing

- colloidal silver protein, *Cutis*, **66**, 373–376.
- Park, J., Hyunjung, K., Jaikoo, P., 2012, Characteristics of Thiol-Functionalized Mesoporous Silica and Its Application to Silver and Cadmium Ion Removal, *Int.J. Environ. Sci. Dev.*, **3**(2), 81-85.
- Ryoo, R., Joo, S. H., Kim, J., M., 1999, Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves Via Template-Mediated Structural, *J. Phys. Chem.B.*, **103**, 7743-7746.
- Slamet, Arbianti, R., Daryanto, 2005, Pengolahan Limbah Organik (Fenol) dan Logam Berat (Cr^{6+} atau Pt^{4+}) Secara Simultan dengan Fotokatalis TiO_2 , ZnO-TiO_2 , DAN CdS-TiO_2 , *Makara, Teknologi*, **9** (2), 66-71.
- Sriyanti, Azmiyawati, C., dan Taslimah, 2005, Adsorpsi Kadmium(II) Pada Bahan Hibrida Tiol-Silika dari Abu Sekam Padi, *JSKA*, **8** (2), 1-12.
- Taba, P., 2008, Adsorben of Water and Benzene Vapour in Mesoporous Materials, *Makara Sains*, **12** (2), 120-125.
- Wang, S. G., Li, J. L., 2006, Thiol-functionalized MCM-48: an Effective Absorbent of Mercury Ions, *Chin. Chem. Lett.*, **17** (2), 221-224.