



## Pengoptimuman Kondisi Adsorpsi Cd(II) oleh Adsorben Berbasis Silika Termodifikasi Glisina Menggunakan *Central Composite Design*

Lisa Aprilia Indriyani<sup>a</sup>, Zulhan Arif<sup>a</sup>, Roza Linda<sup>b</sup>, Henny Purwaningsih<sup>a</sup>, Mohamad Rafi<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Bogor, Indonesia

<sup>b</sup>Departemen Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Riau, Riau, Indonesia

\* Corresponding author: [mra@apps.ipb.ac.id](mailto:mra@apps.ipb.ac.id)

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.5.184-191>

### Article Info

#### Article history:

Received: 30 May 2019  
 Revised: 24 August 2019  
 Accepted: 9 September 2019  
 Online: 30 September 2019

#### Keywords:

Adsorbent; Cd(II); D-glycine; silica gel

### Abstract

**Title: Optimization of Cd(II) adsorption condition by glycine-modified silica-based adsorbent using central composite design**

Silica gel (SG) is one of common adsorbent on solid phase extraction for preconcentration. Due to the low selectivity and effectiveness of adsorption to metal ions, SG should be modified. The SG was modified with D-glycine (Si-Gly) using 3-aminopropyltrimethoxysilane and glutaraldehyde as a crosslinker. Capability of Si-Gly as adsorbent for cadmium ions (Cd) was investigated using batch adsorption. The result was proved by infrared spectra. The optimum condition of Cd adsorption by the Si-Gly was obtained at pH 5, with 0.3 g of adsorbent and 11 minutes of contact time. The percentage of Cd adsorption at the optimum condition by the Si-Gly (99.34%) which is greater than the SG (89.03%). The maximum adsorption capacity of the Si-Gly is 9.77 mg/g, obtained at 400 mg/L. The Cd(II) adsorption on the SG and the Si-Gly follow the Langmuir isotherm equation.

### Abstrak

Silika gel (SG) merupakan salah satu jenis adsorben yang umum digunakan pada ekstraksi fase padat untuk prakonsentrasi. Berhubung SG memiliki selektivitas dan efektivitas adsorpsi yang rendah terhadap ion logam, maka silika perlu dimodifikasi. SG dimodifikasi dengan D-glisina (Si-Gly) menggunakan 3-aminopropiltrimetoksilana dan glutaraldehida sebagai penaut silang. Kemampuan Si-Gly sebagai adsorben ion kadmium (Cd) dipelajari dengan metode adsorpsi *batch*. Hasil modifikasi dibuktikan dengan spektrum inframerah. Kondisi optimum adsorpsi Cd dengan Si-Gly diperoleh pada pH 5, dengan bobot adsorben 0,3 g, dan waktu kontak 11 menit. Persentase adsorpsi Cd pada kondisi optimum oleh Si-Gly (99,34%) lebih besar daripada oleh SG (89,03%). Kapasitas adsorpsi maksimum Si-Gly terhadap Cd(II) ialah 9,77 mg/g yang diperoleh pada konsentrasi 400 mg/L. Pola adsorpsi SG dan Si-Gly terhadap Cd(II) mengikuti model isotherm Langmuir.

#### Kata Kunci:

Adsorpsi; Cd(II); D-glisina; silika gel

## 1. Pendahuluan

Penggunaan logam berat dalam bidang industri akan menghasilkan limbah yang berpotensi mencemari lingkungan, salah satunya adalah kadmium (Cd). Lembaga lingkungan di Amerika Serikat (*Agency for Toxic*

*Substances and Disease Registry/ATSDR*) menyatakan bahwa kadmium (Cd) menempati urutan ketujuh dalam daftar substansi toksik prioritas berdasarkan pada frekuensi penggunaan, toksisitas, dan potensi paparannya terhadap manusia [1]. Paparan kadmium dari

lingkungan yang tercemar dalam jangka panjang akan terakumulasi dan berpotensi menimbulkan berbagai masalah kesehatan. Keracunan Cd dapat menyebabkan kerusakan tulang [2]. Pernah terjadi penyakit itai-itai di Jepang akibat konsumsi nasi yang terkontaminasi kadmium [3]. Oleh karena itu, pemantauan masuknya logam berat ke lingkungan dan penentuan kadarnya perlu dilakukan agar pencemaran dapat dihindari sedini mungkin.

Kadar maksimum Cd pada air proses industri menurut Peraturan Pemerintah RI Nomor 82 tahun 2001 adalah 0,01 mg/L [4]. Penentuan kadar Cd dalam air bersih dan limbah yang ditetapkan oleh Badan Standardisasi Nasional (BSN) dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom nyala (FAAS) dengan asam nitrat sebagai pelarut. Namun, alat ini memiliki limit deteksi yang lebih tinggi dibandingkan nilai ambang batas ion logam Cd. Menurut Supriyanto dan Purwanto 2010 batas deteksi pengukuran Cd menggunakan AAS dengan detektor nyala sebesar 0,021 ppm [5]. Untuk meningkatkan sensitivitas larutan maka dapat dilakukan prakonsentrasi terhadap sampel yang akan dianalisis. Ekstraksi fase padat (SPE) adalah salah satu metode prakonsentrasi yang menggunakan adsorben untuk pemisahan. Salah satu adsorben yang umum digunakan pada SPE adalah silika gel. Silika merupakan padatan amorf dan berpori yang mempunyai sifat inert dan netral serta memiliki luas permukaan, volume pori, ukuran pori, dan daya adsorpsi yang besar [6]. Silika gel memiliki selektivitas dan efektivitas adsorpsi yang rendah terhadap ion logam yang disebabkan oleh rendahnya kemampuan oksigen (silanol dan siloksan) sebagai donor pasangan elektron. Hal ini karena oksigen terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika yang memungkinkan terbentuknya ikatan rangkap parsial antara O dan Si melalui ikatan  $\pi$ d-p sehingga interaksi ion logam dengan silika bersifat lemah [7]. Oleh karena itu, silika perlu dimodifikasi untuk meningkatkan efisiensi dan kapasitasnya.

Beberapa penelitian sebelumnya telah melaporkan modifikasi material fase padat berbasis silika untuk adsorpsi ion Cd(II) diantaranya 1,10-fenantrolina [8]; Piridina 2,6-diylobis(2,2'(azametana-1-yliden) 4-bromofenol) (L) [9]; KIT-6-SH [10]; polietilen glikol (PEG) [11]. Modifikasi adsorben lainnya yang dapat dilakukan untuk meningkatkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi silika adalah dengan imobilisasi suatu ligan organik (organofungsionalisasi) yang memiliki atom donor (O, N, S, P) seperti asam amino. Donor atom pada rantai utama asam amino (amina primer terminal, gugus karboksilat, dan gugus amida di sepanjang rantai peptida) dapat membentuk kompleks dengan ion logam [12]. Glisina merupakan asam amino paling sederhana dan murah dengan rantai samping hidrogen. Rantai samping hidrogen yang sederhana ini memungkinkan kompleks terbentuk tanpa adanya tolakan sterik yang signifikan. Pada penelitian ini, silika termodifikasi asam amino glisina disintesis dengan tiga tahap reaksi menggunakan 3-aminopropiltrimetoksisilana dan glutaraldehida sebagai *crosslinker*.

Kemampuan adsorpsi suatu material dapat diuji dengan sistem *batch* dan kolom. Sistem *batch* merupakan sistem uji adsorpsi yang sederhana, murah, dan mudah dilakukan. Pada penelitian ini, penentuan kondisi optimum adsorpsi kadmium dilakukan melalui sistem *batch* dengan bantuan model statistika menggunakan desain eksperimental RSM (*response surface methodology*) terhadap variabel pH, bobot adsorben, dan waktu kontak adsorpsi.

## 2. Metodologi Penelitian

Adsorben disintesis dari silika gel yang direaksikan dengan APTMS dan glutaraldehida sebagai penaut silang. Adsorben kemudian diimobilisasi dengan asam amino D-glisina. Adsorben dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR serta diuji dengan metode adsorpsi *batch* untuk mencari pH, bobot adsorben, dan waktu kontak optimum. Kondisi adsorpsi dioptimasi pada pH 5, 6, dan 7 dengan bobot adsorben 0,1; 0,3; dan 0,5 g serta waktu kontak 5, 10, dan 15 menit (Tabel 1). Penentuan kondisi optimum dilakukan secara bersamaan untuk ketiga variabel tersebut dalam suatu desain eksperimental menggunakan *central composite design*. Kapasitas adsorpsi dan pola isotherm adsorpsi ditentukan menggunakan parameter yang telah dioptimasi.

### 2.1. Peralatan dan Bahan

Silika gel 230–400 mesh diperoleh dari Merck, New Jersey, AS. Glutaraldehida dan 3-aminopropiltrimetoksisilana (APTMS) (Sigma Aldrich, St Louise, AS), NaBH<sub>4</sub>, toluena, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dan D-glisina (Merck, New Jersey, AS). Ion Cd ditentukan dengan spektrometer serapan atom nyala (FAAS) AA-7000 (Shimadzu, Kyoto, Jepang) pada panjang gelombang 228,8 nm. pH meter HM-20S (TOA, Tokyo, Jepang) digunakan untuk pengaturan pH larutan. Adsorpsi *batch* dilakukan menggunakan Unitronic ORP *shaker water bath* (J.P Selecta, Barcelona, Spanyol). Spektrum inframerah adsorben direkam dengan FTIR spectrophotometer 8400S (Shimadzu, Kyoto, Jepang). Adsorben dikeringkan dengan oven (Memmert, Schwabach, Jerman).

### 2.2. Preparasi Adsorben dengan Imobilisasi D-Glisina pada Silika Gel

Silanisasi silika dengan APTMS merujuk pada Vejayakumaran *dkk.* [13]. Silika gel (SG) dikeringkan pada suhu 110°C selama 4 jam [14]. Sebanyak 2 g silika kering diagitasi dengan 65 mL APTMS (1% v/v dalam toluena) dalam labu Florence dan direfluks selama 24 jam pada suhu 110°C. Kemudian, silika termodifikasi APTMS (Si-APTMS) dipisahkan dengan sentrifugasi pada kecepatan 3000 rpm dan dicuci 3 kali dengan toluena lalu dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam. Si-APTMS kemudian direaksikan dengan glutaraldehida merujuk pada Nurhajawarsa *dkk.* [15]. Sebanyak 2 g Si-APTMS kering dicampur dengan 50 mL glutaraldehida (5% v/v dalam larutan penyangga fosfat 0,1 M pH 8) menggunakan pengaduk magnetik di bawah kondisi nitrogen selama 90 menit pada suhu ruang. Campuran selanjutnya dicuci dengan air destilata untuk menghilangkan residu glutaraldehida dan dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C selama 2 jam.

Sebanyak 1 g campuran kering direaksikan dengan 100 mL larutan penyangga karbonat pH 10 yang mengandung 10 mM glisina dan 10 mM NaBH<sub>4</sub> pada suhu 50°C selama 2 jam. Silika termodifikasi D-glisina (Si-Gly) kemudian dicuci dengan air destilata dan dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 2 jam [12, 16].

2.3. Optimasi Kondisi Adsorpsi Cd(II) Menggunakan Response Surface Methodology

Optimasi dilakukan menggunakan model *Face Centered Central Composite Design* (CCD) pada Minitab v.18. (Minitab, Inc., State College PA, AS). Keadaan optimum diperoleh dari pengacakan 3 parameter yaitu pH, bobot adsorben, dan waktu kontak yang memberikan nilai efisiensi adsorpsi tertinggi. Percobaan *batch* dilakukan untuk mempelajari efisiensi adsorpsi Cd (II) dari larutan menggunakan Si-Gly. Percobaan dilakukan dengan mencampurkan 0,1-0,5 g adsorben ke dalam 10 mL larutan Cd(II). Campuran ini dikocok menggunakan *shaker* pada suhu ruang selama 5-15 menit dengan variasi pH 5-7 [12] melalui penambahan NaOH 0,1 M dan HNO<sub>3</sub> 0,1 M. Ion logam yang tidak teradsorpsi diukur secara langsung dengan FAAS. Efisiensi adsorpsi dihitung dengan persamaan berikut [17]:

$$\% E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad \text{eq.1}$$

Konsentrasi awal dan kesetimbangan Cd(II) dilambangkan dengan C<sub>0</sub> dan C<sub>e</sub>. Faktor yang digunakan pada desain ditunjukkan pada Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Kode dan nilai aktual dari variabel dan level dalam desain

Faktor	Faktor terkode	Level		
		-1	0	1
pH	X <sub>1</sub>	5	6	7
Bobot adsorben (g)	X <sub>2</sub>	0,1	0,3	0,5
Waktu kontak (menit)	X <sub>3</sub>	5	10	15

Model regresi, kondisi optimal, dan analisis statistika lainnya juga ditentukan sebagai hasil dari CCD. CCD terdiri atas 2<sup>k</sup> fraksional faktorial dengan n<sub>f</sub> percobaan, 2k aksial atau *star point* dengan n<sub>a</sub> percobaan, dan 2k titik pusat dengan n<sub>c</sub> percobaan. Koefisien untuk 3 efek utama, 3 efek kuadrat, 2 interaksi, dan intersepsi diestimasi dan menghasilkan model matematis berikut (eq. 2):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_{12} + \beta_{13} X_{13} + \beta_{23} X_{23} \quad \text{eq. 2}$$

Y menyimbolkan respon yang diprediksi, β<sub>0</sub> adalah intersepsi, β<sub>i</sub> adalah koefisien linear dari i, β<sub>ii</sub> adalah koefisien kuadrat i, dan β<sub>ij</sub> adalah koefisien interaksi [18]. Efisiensi adsorpsi Si-Gly dan SG kemudian dibandingkan. Adsorpsi ion Cd dengan SG dilakukan dalam kondisi optimum merujuk pada Xu *dkk.* [14]. SG dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 4 jam. Percobaan *batch* dilakukan dengan menambahkan 0,3 g SG kering ke dalam 10 mL larutan Cd 10 mg/L pada pH 6. Campuran diaduk dengan *shaker* selama 10 menit pada

temperatur ruang lalu disaring. Ion logam yang tidak teradsorpsi diukur secara langsung dengan FAAS.

2.4. Studi Kapasitas dan Isoterm Adsorpsi

Sejumlah Si-Gly ditambahkan ke dalam 10 mL larutan Cd(II) dengan variasi konsentrasi (50, 100, 200, 300, 400 dan 500 mg/L) dan diaduk selama beberapa menit kemudian disaring. Konsentrasi Cd(II) dalam filtrat diukur secara langsung dengan FAAS. Uji adsorpsi dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh dari studi optimasi sebelumnya. Kapasitas adsorpsi dikalkulasi menggunakan persamaan berikut [17]:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{w} \quad \text{eq.3}$$

Q adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), V adalah volume larutan (L) dan w adalah banyaknya adsorben (g). Kondisi kesetimbangan untuk pola adsorpsi digambarkan menggunakan persamaan Langmuir (eq. 4) dan Freundlich (eq. 5) [17]:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m \times k_L} \quad \text{eq. 4}$$

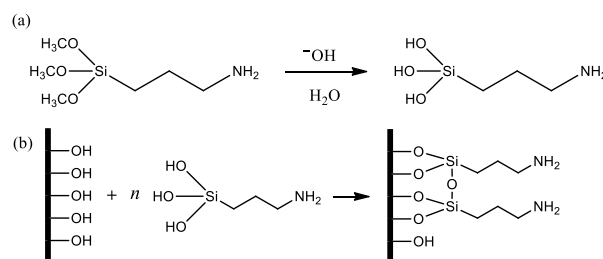
$$\log Q = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{eq. 5}$$

Q<sub>m</sub> adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g), k<sub>L</sub> (L/mg) dan k<sub>F</sub> (mg/g) adalah konstanta Langmuir dan Freundlich.

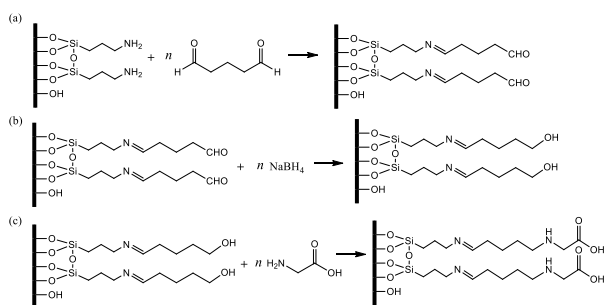
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Sintesis Silika Termodifikasi D-Glisina

Silika gel diaktivasi dengan pemanasan pada suhu 110°C selama 4 jam untuk menghilangkan kandungan air. Silika kering kemudian direaksikan dengan APTMS dalam toluena selama 24 jam dengan refluks. Selama proses ini, APTMS terhidrolisis dan membentuk (Si-OH) yang dapat terkondensasi dengan gugus Si-OH pada permukaan silika dan menghasilkan Si-APTMS yang dihubungkan oleh ikatan siloksan yang stabil dan menghasilkan suatu terminal amina (Gambar 1). Si-APTMS dicuci dengan toluena untuk menghilangkan residu APTMS [13].



Gambar 1. Skema reaksi Si-APTMS: (a) Hidrolisis APTMS (b) Kondensasi untuk membentuk Si-APTMS [19]

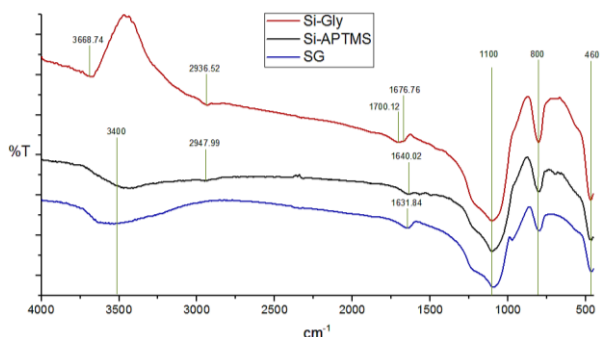


**Gambar 2.** Skema reaksi: (a) Si-APTMS dengan glutaraldehida, (b) reduksi Si-APTMS-glutaraldehida, (c) Si-APTMS-glutaraldehida dengan glisina [12]

Glutaraldehida berperan sebagai penghubung antara terminal amina dari Si-APTMS dan glisina (Gambar 2a). Reaksi dilakukan dibawah kondisi nitrogen untuk menjaga lingkungan tetap inert dan mencegah oksidasi. Basa Schiff terbentuk karena reaksi antara aldehida dari glutaraldehida dan amina dari Si-APTMS [20]. Si-APTMS-glutaraldehida kemudian direaksikan dengan D-glisina dan NaBH<sub>4</sub> dalam larutan penyangga karbonat 0,5 M (pH 10). Penambahan NaBH<sub>4</sub> bertujuan mereduksi aldehida membentuk alkohol primer (Gambar 2b) yang dapat bereaksi dengan terminal amina dan menghasilkan suatu amida (Gambar 2c). Atom donor (N dan O) dari amida dapat berinteraksi secara elektrostatik dengan Cd(II).

**3.2. Analisis Gugus Fungsi**

Karakterisasi dilakukan dengan spektroskopi FTIR untuk mengonfirmasi keberadaan gugus fungsi spesifik yang terbentuk pada permukaan material. Hasil karakterisasi (Gambar 3) menunjukkan spektrum inframerah dari silika murni dan silika termodifikasi. Puncak tajam dan kuat pada ~1100 cm<sup>-1</sup> merupakan absorpsi inframerah khas Si-O-Si [13, 16]. Dua regangan tajam pada ~800 dan ~460 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya ikatan Si-O pada sampel [15, 21]. Ketiga puncak tersebut muncul pada seluruh sampel sebagai struktur utama yang tidak berubah selama reaksi modifikasi. Puncak yang terobservasi pada ~1638 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya air yang teradsorp pada pori SG [13, 15, 16].



**Gambar 3.** Spektrum IR silika gel (SG), aminopropilsilika (Si-APTMS), dan silika termodifikasi D-glisina (Si-Gly)

Puncak melebar 3500–3200 cm<sup>-1</sup> pada SG berasal dari Si-OH yang ada di sepanjang permukaan silika. Namun, pada Si-APTMS diduga terdapat tumpang tindih antara vibrasi regangan O-H dan regangan N-H. Puncak pada 1640,02 cm<sup>-1</sup> dan puncak-puncak kecil yang terobservasi

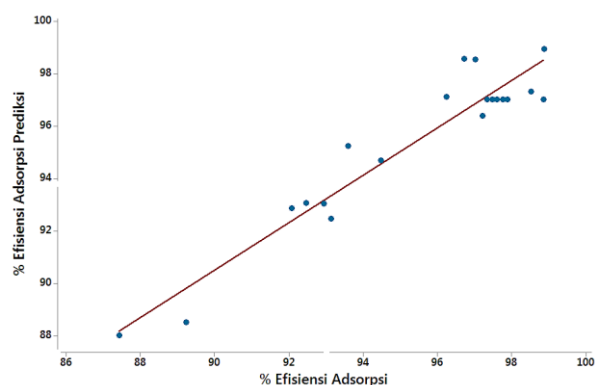
pada rentang 1600–1400 cm<sup>-1</sup> dari Si-APTMS mengindikasikan adanya gugus -NH<sub>2</sub> pada sampel [13, 16, 19]. Absorpsi IR pada 2947,99 cm<sup>-1</sup> (regangan C-H) menunjukkan adanya gugus -CH<sub>2</sub> [22]. Seluruh puncak baru ini merupakan bukti terbentuknya Si-APTMS sesuai dengan yang diharapkan.

Spektrum IR Si-Gly menunjukkan absorpsi IR pada 3650–3590 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan keberadaan O-H bebas dari air yang teradsorp pada pori adsorben. Terdapat puncak baru yang terobservasi pada Si-Gly yaitu 1676,76 cm<sup>-1</sup> (regangan C=N) dan ~1700 cm<sup>-1</sup> (regangan C=O) [15, 22]. Selain itu, diduga terdapat tumpang tindih pada ~1650 cm<sup>-1</sup> yang berasal dari ikatan -CONH- (amida) dengan ikatan C=N [16]. Gugus C=N terbentuk karena terdapat reaksi antara APTMS dan glutaraldehida, sedangkan regangan C=O dan -CONH- berasal dari struktur utama asam amino. Hal ini menunjukkan bahwa molekul target telah terbentuk.

**3.3. Kondisi Optimum Adsorpsi Cd(II) Oleh Si-Gly**

Optimasi adsorpsi Cd(II) oleh Si-Gly dilakukan dengan desain eksperimen menggunakan matematika dan statistika untuk mengevaluasi pengaruh variabel kuantitatif terhadap variabel respon. Matriks desain berupa variabel dan rentangnya serta respon yang dihasilkan (persentase penghilangan) ditunjukkan pada Tabel 2. Percobaan dengan 6 ulangan pada titik pusat dilakukan untuk menentukan reproduibilitas dan galat percobaan. Koefisien determinasi (R<sup>2</sup>) dari model yang digunakan sebesar 0,906 (Gambar 4) mengindikasikan hubungan yang baik antara prediksi dan data hasil percobaan [17]. Hubungan kuadratik antara respon dan variabel dinyatakan dalam eq. 5. Tanda positif dari koefisien (β) pada eq. 5 menunjukkan pengaruh variabel terhadap respon adalah sinergis sedangkan tanda negatif menunjukkan pengaruh antagonis.

$$Y = 124,0 - 31,8 \text{ bobot} - 12,7 \text{ pH} + 2,974 \text{ waktu} - 30,0 \text{ bobot} \cdot \text{bobot} + 0,830 \text{ pH} \cdot \text{pH} - 0,1185 \text{ waktu} \cdot \text{waktu} + 9,74 \text{ bobot} \cdot \text{pH} + 0,512 \text{ bobot} \cdot \text{waktu} - 0,0865 \text{ pH} \cdot \text{waktu} \quad \text{eq. 5}$$

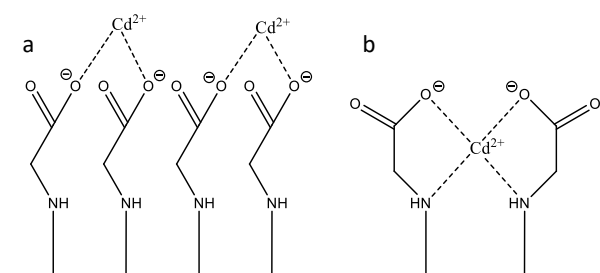


Keterangan: R<sup>2</sup> = 0,906; y = 8,928 + 0,9064x

**Gambar 4.** Hubungan antara prediksi dan data hasil percobaan

Tabel 2. Matriks desain percobaan

Percobaan	Level terkode			Variabel adsorpsi Cd(II)			% Efisiensi adsorpsi
	X1	X2	X3	Bobot	pH	Waktu	
1	0	0	0	0,3	6	10	97,75
2	0	0	0	0,3	6	10	97,33
3	0	1	0	0,3	7	10	96,24
4	0	0	0	0,3	6	10	97,48
5	-1	-1	-1	0,1	5	5	93,13
6	-1	1	1	0,1	7	15	89,23
7	-1	0	0	0,1	6	10	92,46
8	1	-1	-1	0,5	5	5	92,94
9	-1	-1	1	0,1	5	15	94,48
10	1	0	0	0,5	6	10	96,72
11	0	0	0	0,3	6	10	97,87
12	0	0	1	0,3	6	15	93,59
13	-1	1	-1	0,1	7	5	87,43
14	0	0	0	0,3	6	10	98,85
15	0	0	0	0,3	6	10	97,60
16	0	0	-1	0,3	6	5	92,07
17	1	1	1	0,5	7	15	98,87
18	1	1	-1	0,5	7	5	97,21
19	0	-1	0	0,3	5	10	97,01
20	1	-1	1	0,5	5	15	98,51



Gambar 5. Interaksi yang mungkin terbentuk antara Si-Gly dan Cd(II): (a) kompleksasi kadmium dengan gugus karboksilat, (b) kopleksiasi kadmium dengan O karboksilat dan N amida [12]

Modifikasi dengan glisina akan menghasilkan gugus fungsional berupa karbonil dan amida. Terdapat dua kemungkinan interaksi yang mungkin terjadi. Pertama, interaksi elektrostatik terjadi antara gugus-gugus karboksil dengan ion kadmium (Gambar 5a). Kedua, kompleks yang terbentuk melalui interaksi elektrostatik juga melibatkan N dari gugus amida (Gambar 5b). Diduga, mekanisme interaksi 5b memiliki kemungkinan yang lebih besar untuk terjadi karena koordinasi kompleks logam dengan N amida lebih stabil daripada dengan COO- [12]. Rantai samping yang sederhana pada glisina memungkinkan terbentuknya interaksi non-kovalen tanpa adanya tolakan sterik yang signifikan.

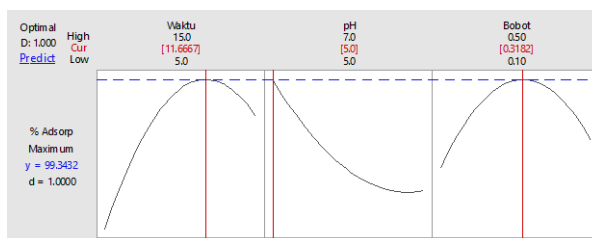
Analisis varians (ANOVA) digunakan untuk menguji kelayakan model yang digunakan (Tabel 3). Nilai P hitung yang kurang dari 0,05 menunjukkan bahwa data signifikan secara statistika [17]. Analisis data

menggunakan Minitab mengungkapkan bahwa pH dan waktu kontak berperan signifikan sebagai variabel independen, waktu kontak berperan signifikan sebagai variabel kuadratik, dan terdapat interaksi antara bobot adsorben dengan pH. Ketiga jenis variabel tersebut berperan sebagai parameter yang berpengaruh signifikan terhadap adsorpsi Cd(II) oleh Si-Gly (nilai  $P < 0,05$ ).

Tabel 3. Uji ANOVA terhadap model kuadratik desain percobaan

Sumber	Derajat kepercayaan	Jumlah kuadran	Rerata kuadran	Nilai F	Nilai P
Model	9	184,026	20,4473	10,75	0,000
X1	1	75,700	75,6995	39,81	0,000
X2	1	5,042	5,0420	2,65	0,134
X3	1	14,161	14,1606	7,45	0,021
X1 <sup>2</sup>	1	3,969	3,9689	2,09	0,179
X2 <sup>2</sup>	1	1,894	1,8939	1,00	0,342
X3 <sup>2</sup>	1	24,142	24,1415	12,70	0,005
X1*X2	1	30,358	30,3578	15,97	0,003
X1*X3	1	2,094	2,0943	1,10	0,319
X2*X3	1	1,497	1,4966	0,79	0,396
Galat	10	19,013	1,9013		

Keterangan: X1: pH; X2: bobot adsorben; X3: waktu kontak

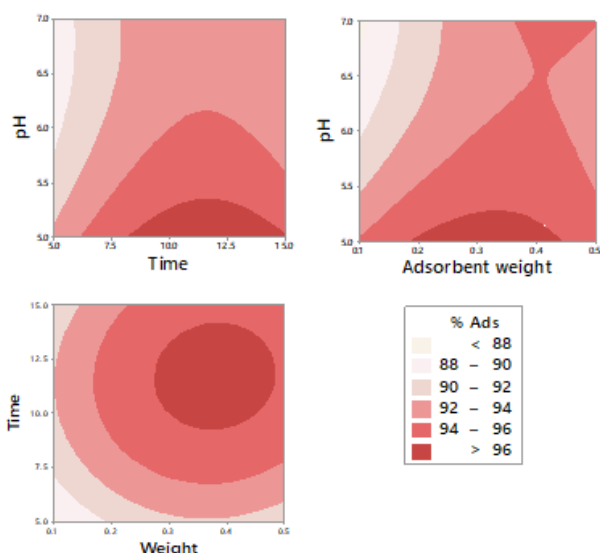


Gambar 6. Plot optimasi hasil pengolahan CCD pada adsorpsi Cd(II) dengan Si-Gly

Kondisi optimum adsorpsi kadmium oleh Si-Gly diperoleh pada pH 5 dengan dosis adsorben 0,3 g dan waktu kontak 11 menit (Gambar 6). Adsorpsi Cd(II) oleh Si-Gly pada kondisi optimum (99,34%) (Gambar 6) lebih besar daripada adsorpsi oleh SG (89,03%) (Tabel 4). Hal ini mengindikasikan bahwa modifikasi silika dengan glisina dapat meningkatkan efisiensi adsorpsi terhadap ion logam. Kondisi adsorpsi kadmium oleh SG (Tabel 4) ditentukan berdasarkan kondisi optimum yang telah dilaporkan oleh [14] untuk adsorpsi ion kadmium oleh silika gel tanpa modifikasi.

Tabel 4. Kapasitas adsorpsi dan persentase adsorpsi SG pada kondisi optimum

No.	Bobot (g)	pH	Waktu (menit)	% Adsorpsi	Q (mg/g)
1	0,3	6	10	88,69	0,3505
2	0,3	6	10	89,01	0,3517
3	0,3	6	10	89,08	0,3520
4	0,3	6	10	89,18	0,3524
5	0,3	6	10	89,20	0,3524
Rerata				89,03	0,3518



**Gambar 7.** Plot kontur % efisiensi adsorpsi Cd(II) oleh Si-Gly pada variasi pH, bobot adsorben, dan waktu adsorpsi

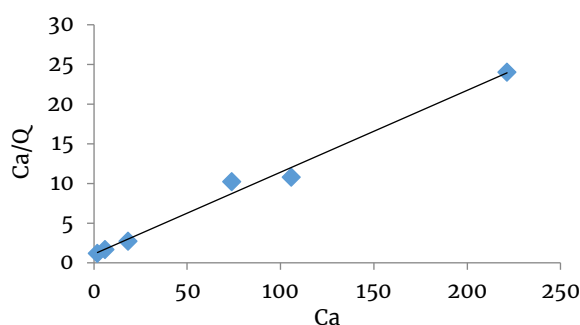
Gambar 7 merupakan plot kontur yang menunjukkan pengaruh dari interaksi antarvariabel yang berbeda. Kondisi optimum ditampilkan dengan area yang berwarna gelap. Eksperimen pada rentang kondisi di dalam area tersebut akan memberikan respon yang optimum. Berdasarkan Gambar 7, terlihat bahwa pH dan waktu kontak memiliki pengaruh terhadap adsorpsi ion Cd oleh Si-Gly. Selain itu, adanya interaksi antara variabel pH dan bobot adsorben juga mempengaruhi efektivitas adsorpsi. Hasil ini sesuai dengan uji ANOVA yang telah dilakukan. Area gelap pada plot kontur (Gambar 7) berada disekitar titik optimum untuk masing-masing variabel sesuai dengan Gambar 6 yaitu pH ~5, bobot ~0,3 g, dan waktu kontak ~11 menit. Kondisi pH asam memungkinkan adanya kompetisi antara ion anolat dan ion H<sup>+</sup> untuk berinteraksi dengan gugus fungsi pada permukaan adsorben, sedangkan kondisi basa memungkinkan terbentuknya kompleks logam hidroksida yang akan menurunkan efektivitas adsorpsi. Meningkatkan dosis adsorben dapat meningkatkan jumlah sisi aktif. Namun, terlalu banyak adsorben akan menurunkan kapasitas adsorpsi karena tidak lagi terjadi kesetimbangan antara adsorben dan adsorbat. Waktu yang diperlukan untuk mencapai keadaan kesetimbangan disebut dengan waktu kontak optimum. Pada saat tersebut telah terjadi kesetimbangan reaksi adsorpsi dan molekul-molekul adsorbat telah memasuki pori adsorben.

**3.4. Kapasitas dan Model Isoterm Adsorpsi**

Penentuan kapasitas maksimum adsorpsi Cd(II) oleh Si-Gly dilakukan pada konsentrasi 50–500 mg/L. Isoterm adsorpsi dipelajari dengan dua model umum, yaitu Langmuir dan Freundlich. Nilai R<sup>2</sup> dan parameter lainnya yang diperoleh dari kedua model tersebut ditampilkan pada Tabel 5.

**Tabel 5.** Parameter isoterm adsorpsi Cd(II) dalam Si-Gly

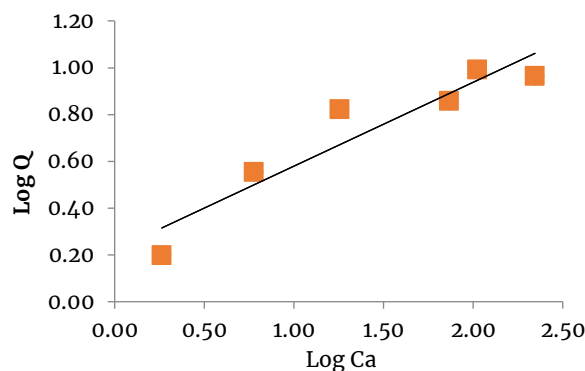
Isoterm	Parameter	Nilai
Langmuir	Q <sub>m</sub> (mg/g)	9,6899
	K <sub>L</sub> (L/mg)	0,0933
	R <sub>L</sub>	0,1520
	R <sup>2</sup>	0,9899
Freundlich	K <sub>F</sub> (m/mg)	1,6630
	N	2,7909
	R <sup>2</sup>	0,8884



Keterangan: R<sup>2</sup> = 0,9899; y = 0,1032x + 1,1066

**Gambar 8.** Kurva isoterm Langmuir pada adsorpsi Cd(II) dengan Si-Gly

R<sub>L</sub> merupakan parameter yang menggambarkan dimensi adsorpsi. Jika nilai R<sub>L</sub> berada diantara 0 dan 1 (0 < R<sub>L</sub> < 1), maka proses adsorpsi pada kondisi operasi tersebut bersifat *favourable* [23]. Nilai R<sub>L</sub> pada isoterm adsorpsi model Langmuir sebesar 0,1520 yang didapatkan dari percobaan mengkonfirmasi bahwa proses adsorpsi dengan model tersebut bersifat *favourable*. Nilai koefisien determinasi (R<sup>2</sup>) pada kurva isoterm Langmuir (Gambar 8) lebih besar jika dibandingkan dengan R<sup>2</sup> pada kurva isoterm Freundlich (Gambar 9). Kedua hasil tersebut menandakan bahwa adsorpsi kadmium oleh Si-Gly mengikuti model Langmuir dan ion logam dari larutan teradsorpsi secara *monolayer* [17]. Kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 9,77 mg/g diperoleh pada konsentrasi 400 mg/L (Tabel 6).



Keterangan: R<sup>2</sup> = 0,8884; y = 0,3583x + 0,2209

**Gambar 9.** Kurva isoterm Freundlich pada adsorpsi Cd(II) dengan Si-Gly

**Tabel 6.** Parameter isotherm adsorpsi Cd(II) dalam Si-Gly

Co (mg/L)	Ca (mg/L)	Q (mg/g)	Ca/Q	log Ca	log Q
49.0773	1.8337	1.57	1.1644	0.26	0.20
113.2100	5.9856	3.57	1.6747	0.78	0.55
217.0170	18.1295	6.63	2.7346	1.26	0.82
289.8700	73.8796	7.20	10.2615	1.87	0.86
398.7978	105.7341	9.77	10.8237	2.02	0.99
497.8556	221.3790	9.22	24.0215	2.35	0.96

#### 4. Kesimpulan

Silika termodifikasi glisina telah berhasil disintesis dan dikarakterisasi. Efisiensi adsorpsi Cd(II) oleh Si-Gly lebih tinggi daripada adsorpsi oleh SG. Kondisi optimum adsorpsi Cd(II) dengan Si-Gly diperoleh pada pH 5 menggunakan 0.3 g adsorben dengan waktu kontak 11 menit. Kapasitas maksimum adsorpsi Si-Gly adalah 9,77 mg/g yang diperoleh pada konsentrasi 400 mg/L. Adsorpsi Cd(II) dengan SG dan Si-Gly mengikuti model isotherm Langmuir.

#### Referensi

- [1] Fernanda Maciel Rebelo, Eloisa Dutra Caldas, Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants, *Environmental Research*, 151, (2016) 671-688 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.08.027>
- [2] Gunnar F. Nordberg, Historical perspectives on cadmium toxicology, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 3, (2009) 192-200 <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.03.015>
- [3] Ernest Hodgson, A Textbook of Modern Toxicology, John Wiley & Sons, 2004.
- [4] Pemerintah Republik Indonesia, Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, in: P.R. Indonesia (Ed.), Jakarta, 2001.
- [5] C Supriyanto, A Purwanto, Validasi Metode Spektrometri Serapan Atom pada Analisis Logam Berat Cr, Cu, Cd, Fe, Pb, Zn dan Ni dalam Contoh Uji Air Laut, in: Pertemuan dan Presentasi Ilmiah - Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir (PPI-PDIPTN), Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN, Yogyakarta, 2010, pp. 115-122.
- [6] Bakri Ridla, Utari Tresye, Sari Indra Puspita, Kaolin Sebagai Sumber SiO<sub>2</sub> untuk Pembuatan Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>: Karakterisasi dan Uji Katalis pada Hidrogenasi Benzena Menjadi Sikloheksana, *Makara Journal of Science*, 12, 1, (2008) 37-43 <https://doi.org/10.7454/mss.v12i1.304>
- [7] Buhani Buhani, Narsito Narsito, Nuryono Nuryono, Eko Sri Kunarti, Amino and Mercapto-Silica Hybrid for Cd(II) Adsorption in Aqueous Solution, *Indonesian Journal of Chemistry*, 9, 2, (2009) 170-176 <https://doi.org/10.22146/ijc.21525>
- [8] B. Puzio, B. Mikula, B. Feist, Preconcentration of Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) by solid-phase extraction method using 1,10-phenanthroline, *Journal of Analytical Chemistry*, 64, 8, (2009) 786-790 <http://doi.org/10.1134/S1061934809080036>
- [9] Mahmood Payehghadr, Farzaneh Nourifard, Chiman Shahoei, Mehdi Kalhor, Flame Atomic Absorption Determination of Cd and Cu in Biological Samples After Solid Phase Extraction by Octadecyl Silica Membrane Disks Modified With a Schiff Base Ligand, *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 10, 7, (2018) 489-495 <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v10i7.1111>
- [10] Saman Bagheri, Mostafa M. Amini, Mohammad Behbahani, Ghazal Rabiee, Low cost thiol-functionalized mesoporous silica, KIT-6-SH, as a useful adsorbent for cadmium ions removal: A study on the adsorption isotherms and kinetics of KIT-6-SH, *Microchemical Journal*, 145, (2019) 460-469 <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.006>
- [11] Nahid Pourreza, Roya Mirzajani, Ali Reza Kiasat, Rezvan Abdollahzadeh, Simultaneous preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Mn(II) on silica-polyethylene glycol and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Química Nova*, 35, (2012) 1945-1949 <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012001000011>
- [12] Xinyan Bi, Rong Jia Lau, Kun-Lin Yang, Preparation of Ion-Imprinted Silica Gels Functionalized with Glycine, Diglycine, and Triglycine and Their Adsorption Properties for Copper Ions, *Langmuir*, 23, 15, (2007) 8079-8086 <http://doi.org/10.1021/la7008072>
- [13] P. Vejayakumaran, I. A. Rahman, C. S. Sipaut, J. Ismail, C. K. Chee, Structural and thermal characterizations of silica nanoparticles grafted with pendant maleimide and epoxide groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328, 1, (2008) 81-91 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.054>
- [14] Hongbo Xu, Yun Wu, Jian Wang, Xuewei Shang, Xiaojun Jiang, Simultaneous preconcentration of cadmium and lead in water samples with silica gel and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Environmental Sciences*, 25, (2013) S45-S49 [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(14\)60624-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(14)60624-0)
- [15] Nurhajawarsi Nurhajawarsi, Mohamad Rafi, Utami Dyah Syafitri, Eti Rohaeti, L-Histidine-Modified Silica from Rice Husk and Optimization of Adsorption Condition for Extractive Concentration of Pb(II), *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 7, 2, (2018) 198-208 <http://dx.doi.org/10.21776/ub.jpacr.2018.007.02.402>
- [16] Wenlu Guo, Rui Chen, Yan Liu, Minjia Meng, Xiangguo Meng, Zhaoyong Hu, Zhilong Song, Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, (2013) 693-703 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.08.011>
- [17] Zaharaddeen N. Garba, Idris Bello, Ahmad Galadima, Aisha Y. Lawal, Optimization of adsorption conditions using central composite design for the removal of copper (II) and lead (II) by defatted papaya seed, *Karbala International Journal of Modern Science*, 2, 1, (2016) 20-28 <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2015.12.002>
- [18] Mahmoud A. A. Aslani, Fatih Celik, Sabriye Yusan, Ceren Kutahyali Aslani, Assessment of the adsorption

- of thorium onto styrene–divinylbenzene–based resin: Optimization using central composite design and thermodynamic parameters, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, (2017) 192–202 <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.019>
- [19] Shun He, Wenbing Zhang, Deguang Li, Pingliang Li, Yuncong Zhu, Mingming Ao, Jianqiang Li, Yongsong Cao, Preparation and characterization of double-shelled avermectin microcapsules based on copolymer matrix of silica–glutaraldehyde–chitosan, *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 9, (2013) 1270–1278 <http://doi.org/10.1039/C2TB00234E>
- [20] Tayebbeh Nazari, Mahdi Alijanianzadeh, Ahmad Molaeirad, Maryam Khayati, Immobilization of Subtilisin Carlsberg on Modified Silica Gel by Cross-linking and Covalent Binding Methods, *Biomacromolecular Journal*, 2, 1, (2016) 53–58
- [21] Xiaoyu Wang, Pan Wang, Zihao Dong, Zhengping Dong, Zongyan Ma, Jian Jiang, Rong Li, Jiantai Ma, Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of Hg<sup>2+</sup>, *Nanoscale Research Letters*, 5, 9, (2010) 1468 <http://doi.org/10.1007/s11671-010-9663-5>
- [22] B. D. Mistry, *A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry: (UV, IR, PMR, <sup>13</sup>CNMR and Mass Spectroscopy)*, Oxford Book Company, 2009.
- [23] A.O Dada, A.P Olalekan, A.M Olatunya, O Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 3, 1, (2012) 38–45