

ADSORPSI Cr(VI) OLEH SILIKA-TRIAMIN TERLAPIS PADA MATERIAL MAGNETIK PASIR BESI PANTAI KENDAL

Adsorption Of Cr(Vi) By Silica-Triamine Coated On Iron Sand Magnetic Material Kendal Beach

Ricka Prasdiantika¹, Susanto², Ratih Purwasih³

^{1,3} Program Studi Analisis Farmasi dan Makanan Poltekkes Kemenkes Surakarta

² Program Studi Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang

e-mail: rickaprasdiantika@gmail.com, susanto.s@polinema.ac.id,

ratihpurwasih0509@gmail.com

Abstrak

Ion logam Cr(IV) merupakan logam berat yang beracun dan berbahaya bagi lingkungan. Ion logam Cr(VI) yang mencemari lingkungan biasanya berasal dari buangan limbah industri, sehingga dibutuhkan upaya untuk menanggulangi limbah ion logam tersebut. Pada penelitian ini dilakukan uji coba adsorben silika termodifikasi gugus propildietilentriamin terlapis pada material magnetik pasir besi Pantai Kendal (PB@SiO₂@TA) untuk mengadsorpsi Cr(VI). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi PB@SiO₂@TA terhadap ion Cr(VI). Penelitian diawali dengan preparasi pasir besi dengan magnet eksternal, aktivasi material dengan larutan HCl 1 M dan larutan HF 0,5 M, pelapisan silika oleh gugus triamin pada sistem batch, pelapisan silika-triamin pada material magnetik pasir besi menggunakan metode sol gel, proses adsorpsi terhadap Cr(VI) dilakukan pada pH 5, konsentrasi Cr(VI) 400 ppm, dan waktu kontak 30 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorben PB@SiO₂@TA yang disintesis mampu mengadsorpsi Cr(VI). Adsorben PB@SiO₂@TA pada konsentrasi 400 ppm, pH 5 dan waktu kontak 30 menit dapat mengadsorpsi ion logam Cr(VI) sebanyak 279,12 ppm atau sebanyak 69,78%.

Kata Kunci: Silika, Pantai Kendal, Logam Berat, Adsorpsi Cr(VI)

Abstract

The metal ion Cr(IV) was a heavy metal toxic and dangerous for the environment. Cr(VI) metal ions which pollute the environment usually come from industrial waste, so efforts are needed to overcome this metal ion waste. In this research, a test was carried out on a modified silica adsorbent coated with propyldiethylenetriamine groups on Kendal Beach iron sand magnetic material (PB@SiO₂@TA) to adsorb Cr(VI). This research aims to determine the adsorption ability of PB@SiO₂@TA on Cr(VI) ions. The research begins with preparing iron sand magnetic material with an external magnet, activating the iron sand magnetic material with 1 M HCl solution and 0.5 M HF solution, coating silica by triamine groups in a batch system, silica-triamine coating on iron sand magnetic material using the sol gel method, and the adsorption process for Cr(VI) carried out at pH 5, Cr(VI) concentration of 400 ppm, contact time 30 minutes. The results showed that the synthesized PB@SiO₂@TA adsorbent was able to adsorb Cr(VI). PB@SiO₂@TA adsorbent at a concentration of 400 ppm, pH 5 and contact time of 30 minutes could adsorb 279,12 ppm of Cr(VI) metal ions. or as much as 69,78%.

Keywords: Silica, Kendal Beach; Heavy Metal, Cr(VI) adsorption

1. PENDAHULUAN

Logam berat cenderung berbahaya, tidak hanya bagi lingkungan namun juga bagi kesehatan makhluk hidup. Hal ini dikarenakan logam berat tidak terbiodegradasi, terakumulasi pada tubuh manusia, dan mengganggu keberlangsungan hidup organisme perairan [1], [2]. Logam Kromium (Cr) tergolong dalam logam berat karena memiliki densitas lebih dari 5 g/cm^3 yaitu $7,19 \text{ g/cm}^3$ [3]. Ion logam Cr dalam bentuk Cr (IV) bersifat toksik, mutagenik, dan karsinogenik [4], [5]. Ion logam Cr (VI) yang mencemari lingkungan biasanya berasal dari buangan limbah industri kimia, industri elektrolisis [6], penyamakan kulit, dan industri pigmen [7]. Hal ini menjadi salah satu permasalahan di bidang lingkungan dan kesehatan [8]. Sehingga dibutuhkan metode yang tepat untuk menangani pencemaran limbah Cr(VI) agar tidak mencemari lingkungan secara terus menerus.

Beberapa metode penelitian telah dilakukan untuk menanggulangi ion logam Cr(VI) antara lain yaitu metode elektrokoagulasi, reduksi fotokatalitik, bakteri pereduksi [9], pertukaran ion [10], presipitasi [11], osmosis [12], dan membran [13]. Namun metode-metode tersebut memiliki beberapa kelemahan antara lain yaitu dibutuhkan reagen yang banyak, energi yang tinggi, penghilangan logam yang tidak sempurna, dan menghasilkan limbah sekunder [14]. Alternatif metode lain yaitu adsorpsi [15]. Metode adsorpsi memiliki lebih banyak keunggulan dibandingkan metode yang lain yaitu ramah lingkungan, tidak menghasilkan limbah berbahaya, dan tidak menggunakan banyak pelarut [16], murah [17], dan dapat digunakan berulang [18].

Penelitian tentang adsorpsi Cr(VI) telah banyak dilakukan menggunakan biosorben yang terbuat dari kitosan [19], *Bacillus* sp. Strain CRB-B1 [20], fungal biomass [4], *Bacillus amyloliquefaciens* [21], dan *Bacillus* sp [22]. Namun, biosorben mempunyai kekurangan seperti berat jenis rendah, ukurannya kecil, strukturnya mudah sulit digunakan dalam kolom, rusak karena terdekomposisi oleh mikroorganisme lain, mudah mengalami lisis pada kondisi asam [23], dan kapasitas adsorpsinya yang terbatas [24]. Alternatif adsorben lain yang dapat digunakan adalah silika gel. Silika gel memiliki gugus aktif berupa silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) [8]. Silika gel tahan terhadap panas, memiliki struktur fleksibel, stabilitas mekanis baik, dan luas permukaan yang besar [25]. Keunggulan lain dari silika gel sebagai adsorben adalah permukaannya yang dapat dimodifikasi dengan gugus fungsi organik atau anorganik [26] untuk meningkatkan efektivitas dan selektivitas adsorpsinya terhadap ion-ion logam. Permukaan silika gel dapat dimodifikasi dengan gugus fungsi seperti $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, dan $-\text{SH}$ [27-29].

Gugus amin ($-\text{NH}_2$) menghasilkan intensitas adsorpsi yang lebih baik dibandingkan gugus merkapto [30]. Menurut [31] semakin banyak jumlah gugus amina yang digunakan untuk melapisi permukaan silika, semakin besar pula kapasitas adsorpsi yang dihasilkan, adsorben yang dimodifikasi dengan gugus fungsi mono-, di-, dan tri-amin masing-masing menghasilkan kemampuan adsorpsi yaitu 0,80; 1,16; dan 1,38 mmol NO_3^-/g adsorben. Pada penelitian ini digunakan reagen silan N-3-(Trimetoksisililpropil)dietilentriamina untuk meningkatkan kemampuan silika gel dalam mengadsorpsi ion logam berat Cr(VI).

Sulitnya pemisahan adsorben dari larutan menjadi hambatan dalam proses adsorpsi pada sistem *batch*. Sehingga adsorben perlu dimodifikasi menggunakan bahan yang bersifat magnetik [32]. Adsorben pada penelitian ini dimodifikasi dengan material magnetik pasir besi untuk mempermudah pemisahan adsorben dari larutannya dengan menggunakan bantuan magnet eksternal [33].

Pasir besi banyak ditemukan di sepanjang pesisir pantai. Di Indonesia, sebanyak 16.876.815 ton pasir besi terdapat di sepanjang pantai selatan dan utara Jawa Tengah seperti Kabupaten Jepara, Purworejo, Cilacap, Kebumen, dan Kendal. Salah satu pantai di

Kabupaten Kendal yang memiliki pasir besi yaitu Pantai Desa Pidodo Kulon [34]. Pasir besi harus dicuci menggunakan larutan asam untuk menghilangkan oksida pengotor seperti MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , dan lain-lain [35-37]. Pada penelitian ini material magnetik pasir besi Pantai Kendal dicuci dengan larutan Asam Fluorida 0,5 M dan larutan Asam Klorida 1 M, yang selanjutnya dilapisi oleh silika-triamin menggunakan metode Stöber melalui proses sol-gel [38].

Besarnya konsentrasi awal larutan, waktu kontak, dan pH menjadi parameter yang penting dalam proses adsorpsi yang akan menentukan banyaknya ion logam teradsorpsi [39]. Pada penelitian ini dikaji aplikasi material silika-triamin terlapis pada material magnetik pasir besi Pantai Kendal (PB@ SiO_2 @TA) untuk mengadsorpsi ion logam Cr(VI) pada konsentrasi 400 ppm, pH 5 dan waktu kontak 30 menit. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi silika-triamin terlapis pada material magnetik pasir besi Pantai Kendal (PB@ SiO_2 @TA) terhadap ion logam Cr(VI).

2. METODE PENELITIAN

2.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain yaitu pasir besi Pantai di Kecamatan Kendal, Larutan Asam Klorida 37% (Merck), Natrium Silikat dengan kadar SiO_2 25,5-28,5 %, Natrium Sitrat (Aldrich), N-(3-trimetoksisililpropil)dietilentriamin 99% (Aldrich), pH meter, Kalium Kromat (Merck), dan kalium hidrogen ptalat (Merck) dan Larutan Asam Fluorida (Merck).

2.2. Cara Kerja

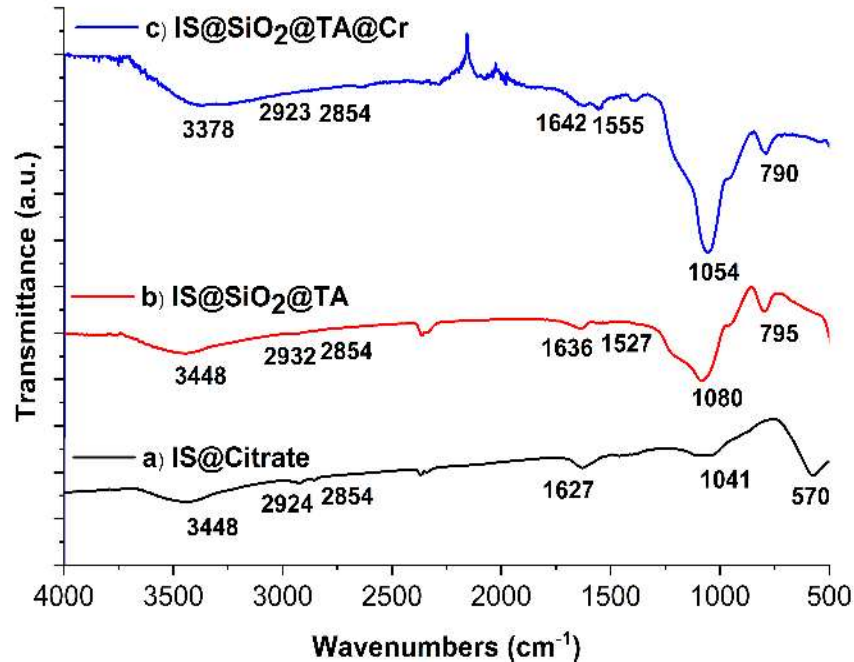
Sintesis Adsorben. Pembuatan material adsorben merujuk pada metode yang dilakukan oleh penelitian sebelumnya [40]. Material magnetik pasir besi dicuci dengan air destilasi sambil disonikasi selama 30 menit. Langkah tersebut diulangi sampai 3 kali. Selanjutnya dicuci menggunakan 10 ml Larutan HCl 1 M dan Larutan HF 0,5 M sambil disonikasi selama 30 menit, kemudian dicuci dengan air destilasi sampai pH netral. Kemudian direndam menggunakan larutan natrium sitrat selama 24 jam. Material dipisahkan dari larutan dengan magnet eksternal, selanjutnya dimasukkan ke oven pada suhu 80 °C sampai kering.

Material yang sudah kering dilapisi dengan silika-triamin menggunakan pendekatan sol-gel yaitu dengan cara mencampurkan 3 ml larutan Na_2SiO_3 , 1,2 mL air destilasi, dan 1,8 mL dietilentriamin yang sudah disonikasi 30 menit ke material pasir besi. Selanjutnya campuran disonikasi selama 30 menit sambil ditetesi larutan HCl 1 M sampai terbentuk gel. Campuran gel kemudian diaging selama 24 jam. Setelah proses aging, padatan dicuci menggunakan air destilasi sampai pH 7. Padatan dimasukkan ke oven pada suhu 80 °C sampai kering. Kemudian material dikarakterisasi menggunakan FTIR (Shimadzu Prestige 21) untuk mengidentifikasi gugus fungsi material dan dikarakterisasi dengan XRD (XRD-600 Shimadzu) untuk mengidentifikasi jenis mineral.

Adsorpsi. Sebanyak 10 mg material PB@ SiO_2 @TA dimasukkan ke wadah botol. Proses adsorpsi dilakukan dengan cara memasukkan 10 ml larutan K_2CrO_4 konsentrasi 400 ppm dengan pH 5 ke dalam botol plastik dan digojog selama 30 menit pada sistem *batch*. Material dipisahkan dipisahkan dari dan supernatannya menggunakan magnet eksternal. Supernatan yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) untuk menentukan konsentrasi ion logam Cr(VI) yang tidak teradsorpsi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

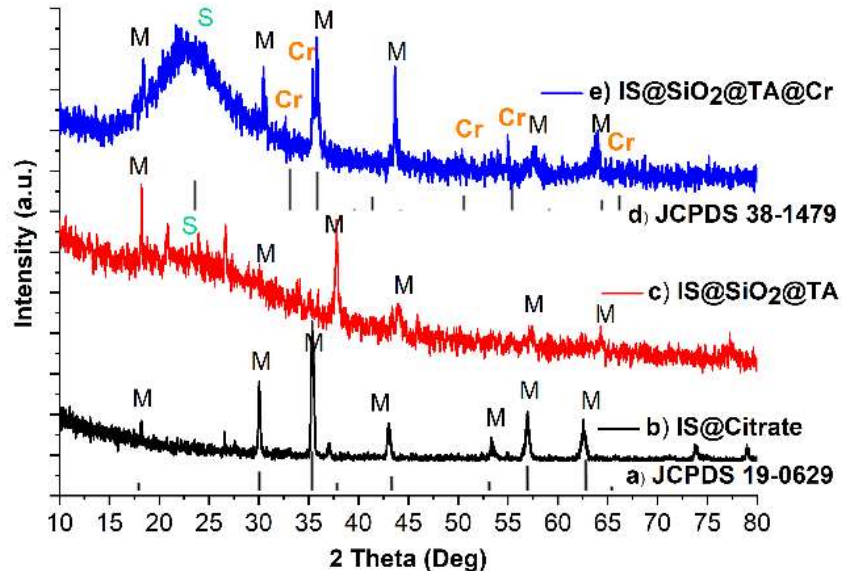
Adsorben silika-triamin terlapis pada material magnetik pasir besi (PB@SiO₂@TA) hasil sintesis dikarakterisasi dengan FT-IR yaitu sebelum dan sesudah proses adsorpsi ion logam Cr(IV). Hasil spectra FTIR ditunjukkan pada Gambar 1. Spektra material magnetik pasir besi terdispersi sitrat pada Gambar 1.a terlihat puncak-puncak karakteristik dari magnetit yang ditandai dengan adanya gugus Fe-O pada puncak serapan 570 cm⁻¹ [41]. Adanya gugus fungsi sitrat ditandai dengan munculnya vibrasi ulur C-H simetri pada puncak serapan 2854 cm⁻¹, vibrasi ulur C-H asimetri pada puncak serapan 2924 cm⁻¹, dan vibrasi ulur -OH pada puncak serapan 1627 cm⁻¹ dan 3448 cm⁻¹ [42], [43].



Gambar 1. Spektra FTIR material magnetik pasir besi a) terdispersi sitrat, b) terlapis silika-triamin sebelum adsorpsi, dan c) terlapis silika-triamin setelah adsorpsi

Dibandingkan dengan gambar spektra material magnetik pasir besi terdispersi sitrat Gambar 1a, spektra material magnetik pasir besi terlapis silika-triamin pada Gambar 1b memiliki perbedaan yang signifikan terutama adanya puncak serapan pada 790 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur Si-O-Si simetri dan pada 1080 cm⁻¹ yang mengindikasikan vibrasi ulur Si-O-Si asimetri [44]. Selain itu juga, muncul puncak serapan 1527 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi bending N-H dari gugus triamine [45].

Berdasarkan spectra FTIR, terdapat perbedaan yang signifikan antara material magnetik pasir besi terlapis silika-triamin sebelum (Gambar 1b) dan sesudah adsorpsi ion logam kromium (Gambar 1c) terutama pada puncak serapan yang tajam 1054 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya interaksi kuat gugus Si-O-Si dan ikatan N-H pada puncak 1555 cm⁻¹ [32]. Hal tersebut mengindikasikan adanya interaksi yang kuat antara gugus silika termodifikasi triamin dan ion logam kromium (VI) dengan sumber ion kromat(VI) yang mengalami reduksi menjadi kromium (III) berupa Cr₂O₃. Hal tersebut didukung oleh data XRD (Gambar 2e) dan juga hasil penelitian [46]. Karakteristik selanjutnya adalah penentuan tipe kristal pada material terdispersi sitrat, material terlapis silika-triamin sebelum dan setelah adsorpsi ion logam Cr(VI) yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2: Pola XRD a) Material magnetik pasir besi terdispersi sitrat, b) Standar Magnetit JCPDS 19-0629, c) Material magnetik pasir besi terlapis silika-triamin sebelum adsorpsi, d) Standar Mineral kromium Cr_2O_3 JCPDS 38-1479 dan e) Material magnetik pasir besi terlapis silika-triamin setelah adsorpsi

Berdasarkan pola difraksi pada material magnetik pasir besi terdispersi sitrat (Gambar 2b), material magnetik pasir besi memiliki karakteristik mineral magnetit sesuai dengan standar JCPDS 19-0629 (Gambar 2a) dengan puncak intensitas tertinggi pada bidang kristal [220], [311], [400], [442], [511], [440] dan sudut 2θ sebesar 30° , 35° , 42° , 53° , 56° , 62° . Hal ini didukung oleh penelitian [47].

Pada material magnetik pasir besi terlapis silika-triamin sebelum adsorpsi logam kromium (Gambar 2c), selain memiliki puncak-puncak pola difraksi magnetit dengan intensitas yang lebih rendah juga muncul puncak yang melebar antara 20 - 26° yang menunjukkan adanya lapisan silika yang bersifat amorf. Hal tersebut menunjukkan bahwa material magnetik pasir besi sudah berhasil terlapis oleh silika termodifikasi triamine.

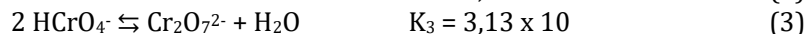
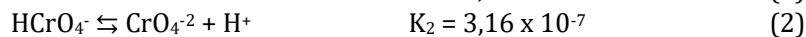
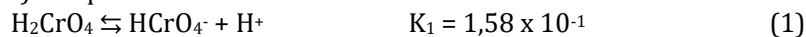
Pada material magnetik pasir besi terlapis silika-triamin sesudah adsorpsi logam kromium (Gambar 2e), selain memiliki puncak-puncak pola difraksi magnetit dan silika juga muncul puncak-puncak mineral kromium sesuai standar JCPDS 38-1479 untuk mineral kromium Cr_2O_3 pada bidang kristal [012], [104], [110], [116], [300] dan sudut 2θ sebesar 22° , 32° , 35° , 50° , 55° , 65° . Hal ini didukung oleh penelitian (Gibot, 2020). Hal tersebut menunjukkan bahwa material magnetik pasir besi terlapis silika termodifikasi triamin (PB@SiO₂@TA) telah berhasil mengadsorpsi ion kromium (VI) dengan sumber ion Cr(IV) dan diubah menjadi ion Cr(III) berupa Cr_2O_3 .

Hasil uji AAS

Adsorben PB@SiO₂@TA yang berhasil disintesis kemudian diuji coba untuk mengadsorpsi ion logam Cr(VI). Uji coba dilakukan pada 10 mL larutan K_2CrO_4 dengan konsentrasi 400 ppm pada pH 5 selama 30 menit. Berdasarkan hasil pengukuran AAS, sebanyak 10 mg adsorben PB@SiO₂@TA mampu mengadsorpsi ion logam Cr(VI) sebanyak

279,12 ppm atau sebanyak 69,78 %. Dengan demikian adsorben PB@SiO₂@TA yang disintesis mampu mengadsorpsi Cr(VI).

Pada kondisi asam, Cr(VI) didominasi dalam spesi HCrO₄⁻ dan Cr₂O₇²⁻ memiliki muatan negatif. Distribusi relative spesi Cr(VI) tersebut tergantung pada pH larutan, konsentrasi Cr(VI) dan potensial redoks.



Sedangkan gugus amino pada larutan asam akan bereaksi dengan H⁺ membentuk -NH₃⁺, sehingga dapat berinteraksi dengan anion Cr(VI). Ikatan yang terjadi antara adsorben dengan Cr(VI) pada pH asam adalah ikatan elektrostatik yaitu antara gugus amino terprotonasi (-NH₃⁺) pada permukaan adsorben dengan HCrO₄⁻. Selain ikatan elektrostatik, pada kondisi asam juga dimungkinkan adanya ikatan hidrogen antara HCrO₄⁻ dan gugus fungsi pada permukaan adsorben (-NH₃⁺ dan permukaan Si-OH). Gaya elektrostatik dan ikatan hidrogen antara adsorben dan ion HCrO₄⁻ merupakan faktor efektif dalam adsorpsi sebagaimana dikemukakan oleh [25]. Pada pH rendah, gugus -NH₂ yang terprotonasi membentuk NH₃⁺ sebagai asam Lewis, sehingga dapat mengikat suatu anion logam yang merupakan basa Lewis. Pada kondisi di atas zeta potensial (pH>4), -NH₂ akan cenderung sebagai basa Lewis sehingga memiliki kemampuan untuk mengikat ion logam yang bermuatan positif. Sehingga gugus triamin sebagai basa Lewis dapat berinteraksi dengan kation.

pH rendah:



pH tinggi:



Perbedaan muatan antara adsorben PB@SiO₂@TA dan ion logam Cr(VI) menyebabkan adanya interaksi ikatan ion dan elektrostatik yang kuat antar keduanya. Ikatan tersebut yang menyebabkan terjadinya peristiwa adsorpsi ion logam Cr(VI) pada permukaan adsorben.

4. KESIMPULAN

Hasil karakterisasi FTIR dan XRD menunjukkan bahwa material silika-triamin terlapis pada material magnetik pasir besi Pantai Kendal (PB@SiO₂@TA) berhasil disintesis. Adsorben pada konsentrasi 400 ppm, pH 5 dan waktu kontak 30 menit mampu mengadsorpsi ion logam Cr(VI) sebanyak 69,78%.

DAFTAR PUSTAKA

1. N. A. A. Hassim, K. C. Hui, D. Floresyona, N. A. Kamal, and N. S. Sambudi, "Effect of pH on adsorption of Cu²⁺ by using composite of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Kaolin," *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, vol. 22, no. 1, pp. 93–104, 2022, doi: 10.22146/ajche.71028.

2. A. Singh and S. M. Prasad, "Reduction of heavy metal load in food chain: Technology assessment," *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 10, no. 3, pp. 199–214, 2011, doi: 10.1007/s11157-011-9241-z.
3. A. K. Ali and A. K. Alkhafajy, "Assessment of heavy metal (Ni, Cr) contamination and spatial distribution in surface sediment and soil in the area of lake sawa," *International Journal of Science and Research (IJSR)*, vol. 5, no. 4, pp. 1089–1092, 2016, doi: 10.21275/v5i4.nov162778.
4. A. Saravanan *et al.*, "Adsorption characteristics of magnetic nanoparticles coated mixed fungal biomass for toxic Cr(VI) ions in aquatic environment," *Chemosphere*, vol. 267, p. 129226, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129226.
5. S. Prasad *et al.*, "Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches," *J Environ Manage*, vol. 285, no. February, p. 112174, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112174.
6. D. Darjito, D. Purwonugroho, and R. Ningsih, "The adsorption of Cr(VI) ions using chitosan-alumina adsorbent," *J. Pure App. Chem. Res*, vol. 3, no. June, pp. 53–61, 2014.
7. T. N. De Castro Dantas, A. A. D. Neto, M. C. P. D. A. Moura, E. L. B. Neto, and E. De Paiva Telemaco, "Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion," *Langmuir*, vol. 17, no. 14, pp. 4256–4260, 2001, doi: 10.1021/la001124s.
8. J. Wang, X. Tong, Y. Chen, T. Sun, L. Liang, and C. Wang, "Enhanced removal of Cr(III) in high salt organic wastewater by EDTA modified magnetic mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 303, no. March, p. 110262, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110262.
9. C. E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, and B. Bilyeu, "A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction," *J Hazard Mater*, vol. 223–224, pp. 1–12, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.054.
10. C. Balan, I. Volf, and D. Bilba, "Uklanjanje hroma (VI) iz vodenih rastvora pomoću purolita - Bazne anjonske smole sa gel strukturom," *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, vol. 19, no. 4, pp. 615–628, 2013, doi: 10.2298/CICEQ120531095B.
11. S. Stylianou, K. Simeonidis, M. Mitrakas, A. Zouboulis, M. Ernst, and I. A. Katsoyiannis, "Reductive precipitation and removal of Cr(VI) from groundwaters by pipe flocculation-microfiltration," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 13, pp. 12256–12262, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-9967-4.
12. M. T. Pham, S. Nishihama, and K. Yoshizuka, "Removal of chromium from water environment by forward osmosis system," *MATEC Web of Conferences*, vol. 333, p. 04007, 2021, doi: 10.1051/mateconf/202133304007.
13. I. Mourtah, I. Touarssi, Y. Chaouqi, N. Sefiani, L. Lebrun, and M. Hlaibi, "Membrane oriented processes for elimination and recovery of Cr(VI) and Cr(III) through a grafted polymer membrane," *Mater Today Proc*, vol. 13, pp. 1039–1048, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.069.
14. M. Bhaumik, A. Maity, V. v. Srinivasu, and M. S. Onyango, "Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite," *J Hazard Mater*, vol. 190, no. 1–3, pp. 381–390, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.062.

15. F. Gorzin and M. M. Bahri Rasht Abadi, "Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies," *Adsorption Science and Technology*, vol. 36, no. 1–2, pp. 149–169, 2018, doi: 10.1177/0263617416686976.
16. R. Qu *et al.*, "Adsorption and desorption behaviors of Pd(II) on silica-gel functionalized with ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers," *React Funct Polym*, vol. 68, no. 8, pp. 1272–1280, 2008, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.005.
17. A. Kraus, K. Jainae, F. Unob, and N. Sukpirom, "Synthesis of MPTS-modified cobalt ferrite nanoparticles and their adsorption properties in relation to Au(III)," *J Colloid Interface Sci*, vol. 338, no. 2, pp. 359–365, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.045.
18. J. Chung, J. Chun, J. Lee, S. H. Lee, Y. J. Lee, and S. W. Hong, "Sorption of Pb(II) and Cu(II) onto multi-amine grafted mesoporous silica embedded with nanomagnetite: Effects of steric factors," *J Hazard Mater*, vol. 239–240, pp. 183–191, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.063.
19. J. Dai, F. L. Ren, and C. Tao, "Adsorption of Cr(VI) and speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous solutions using chemically modified chitosan," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 9, no. 5, pp. 1757–1770, 2012, doi: 10.3390/ijerph9051757.
20. H. Tan, C. Wang, G. Zeng, Y. Luo, H. Li, and H. Xu, "Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain," *J Hazard Mater*, vol. 386, no. March, pp. 1–4, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121628.
21. G. Ramachandran *et al.*, "Biosorption and adsorption isotherm of chromium (VI) ions in aqueous solution using soil bacteria *Bacillus amyloliquefaciens*," *Environ Res*, vol. 212, no. September, pp. 1–7, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113310.
22. T. Gu *et al.*, "The characteristics of molasses-based reductive removal of Cr(VI) from groundwater by *Bacillus* sp.," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 6, p. 108595, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108595.
23. B. Buhani, S. Suharso, and Z. Sembiring, "Biosorption of Metal Ions Pb(II), Cu(II), and Cd(II) on *Sargassum duplicatum* Immobilized Silica Gel Matrix," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 6, no. 3, pp. 245–250, 2010, doi: 10.22146/ijc.21726.
24. K. Nuithitikul, R. Phromrak, and W. Saengngoen, "Utilization of chemically treated cashew-nut shell as potential adsorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60161-9.
25. Y. Tian, P. Yin, R. Qu, C. Wang, H. Zheng, and Z. Yu, "Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption using a novel hybrid material silica gel chemically modified by triethylenetetraminomethylenephosphonic acid," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 2, pp. 573–579, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.05.065.
26. P. K. Jal, S. Patel, and B. K. Mishra, "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions," *Talanta*, vol. 62, no. 5, pp. 1005–1028, 2004, doi: 10.1016/j.talanta.2003.10.028.
27. J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, and D. Zhu, "Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for

- aqueous heavy metals removal,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 349, no. 1, pp. 293–299, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.010>.
28. S. Wu *et al.*, “Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation,” *Mater Lett*, vol. 65, no. 12, pp. 1882–1884, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.065>.
29. R. Prasdiantika, “The Synthesis of Triamine Group Modified Silica Hybrid Material Coated on Muara Kencana Iron Sand for Hg (II) Adsorption.pdf,” *Walisongo Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 10–18, 2022.
30. H. Mohammad-Beigi, S. Yaghmaei, R. Roostaazad, and A. Arpanaei, “Comparison of different strategies for the assembly of gold colloids onto Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposite particles,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 49, pp. 30–38, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.01.004>.
31. S. Hamoudi, A. El-Nemr, M. Bouguerra, and K. Belkacemi, “Adsorptive removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised SBA-15: Effects of the organic functional group,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 90, no. 1, pp. 34–40, 2012, doi: [10.1002/cjce.20582](https://doi.org/10.1002/cjce.20582).
32. S. Susanto and R. Prasdiantika, “Pengaruh rute sintesis terhadap keefektifan pengikatan gugus pdeta pada sintesis Fe₃O₄@SiO₂@PDETA,” *Jurnal Teknosains*, vol. 8, no. 1, p. 39, Jan. 2019, doi: [10.22146/teknosains.36264](https://doi.org/10.22146/teknosains.36264).
33. R. Prasdiantika, S. Susanto, and Y. Kusumawardani, “Synthesis and Characterization of Triamine modified coated Iron Sand Hybrid Nanomaterials originating from Kendal Coast,” *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, vol. 23, no. 3, pp. 68–74, 2020, doi: [10.14710/jksa.23.3.68-74](https://doi.org/10.14710/jksa.23.3.68-74).
34. “ESDM 2016 Profil Sektor ESDM di Jawa Tengah Tahun 2016”.
35. R. Prasdiantika and S. Susanto, “Pencucian material magnetik Pasir Besi Lansilowo menggunakan larutan asam klorida,” *Jurnal Teknosains*, vol. 10, no. 1, p. 75, 2020, doi: [10.22146/teknosains.43985](https://doi.org/10.22146/teknosains.43985).
36. R. Prasdiantika and S. Susanto, “Preparasi dan penentuan jenis oksida besi pada material magnetik Pasir Besi Lansilowo,” *Jurnal Teknosains*, vol. 6, no. 1, p. 7, 2017, doi: [10.22146/teknosains.11385](https://doi.org/10.22146/teknosains.11385).
37. R. Prasdiantika, C. Agustin, and A. Rohman, “Identifikasi oksida besi dan pengaruh pencucian material magnetik Pasir Besi Pantai Jomblo menggunakan metode sonokimia,” *Jurnal Presipitasi*, vol. 16, no. 3, pp. 140–151, 2019.
38. X.-S. Li, G.-T. Zhu, Y.-B. Luo, B.-F. Yuan, and Y.-Q. Feng, “Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 45, pp. 233–247, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.10.015>.
39. M. H. Fatehi, J. Shayegan, M. Zabihi, and I. Goodarznia, “Functionalized magnetic nanoparticles supported on activated carbon for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) ions from saline solutions,” *J Environ Chem Eng*, vol. 5, no. 2, pp. 1754–1762, Apr. 2017, doi: [10.1016/j.jece.2017.03.006](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.006).
40. R. Prasdiantika, S. Susanto, and Y. Kusumawardani, “Synthesis and characterization of triamine modified coated iron sand hybrid nanomaterials originating from Kendal Coast,” *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, vol. 23, no. 3, pp. 68–74, 2020.
41. M. E. Khosroshahi and L. Ghazanfari, “Preparation and characterization of silica-coated iron-oxide bionanoparticles under N₂ gas,” *Physica E Low*

- Dimens Syst Nanostruct*, vol. 42, no. 6, pp. 1824–1829, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.physe.2010.01.042.
42. M. H. R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M. Rezaee Roknabadi, N. Ghows, and A. Kazemi, "Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nanocomposites synthesized with hydrophilic citrate-modified Fe₃O₄ seeds via a sol-gel approach," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 53, pp. 207–216, 2013, doi: 10.1016/j.physe.2013.04.032.
43. N. Nuryono, N. Mutia Rosiati, B. Rusdiarso, S. C. W. Sakti, and S. Tanaka, "Coating of magnetite with mercapto modified rice hull ash silica in a one-pot process," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 3, no. 1, pp. 1–12, Sep. 2014, doi: 10.1186/2193-1801-3-515.
44. C. Hui *et al.*, "Large-scale Fe₃O₄ nanoparticles soluble in water synthesized by a facile method," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 30, pp. 11336–11339, Jul. 2008, doi: 10.1021/jp801632p.
45. R. Y. Hong *et al.*, "Preparation and characterization of silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles used as precursor of ferrofluids," *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 6, pp. 3485–3492, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.09.071.
46. G. Wang, Q. Chang, M. Zhang, and X. Han, "Effect of pH on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by modified polyethyleneimine," *React Funct Polym*, vol. 73, no. 11, pp. 1439–1446, 2013, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2013.07.009.
47. H. Aghdasinia, A. Khataee, M. Sheikhi, and P. Takhtfiroozeh, "Pilot plant fluidized-bed reactor for degradation of basic blue 3 in heterogeneous fenton process in the presence of natural magnetite," *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 1039–1048, Jul. 2017, doi: 10.1002/ep.12569.
48. P. Gibot, "Centimetric-sized chromium (III) oxide object synthesized by means of the carbon template replication," *Ceramics*, vol. 3, no. 1, pp. 92–100, Mar. 2020, doi: 10.3390/ceramics3010010.
49. R.-Y. Hong *et al.*, "Preparation and characterization of silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles used as precursor of ferrofluids," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 6, pp. 3485–3492, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.09.071>.
50. H. Tan, J. M. Xue, B. Shuter, X. Li, and J. Wang, "Synthesis of PEOlated Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles via Bioinspired Silification for Magnetic Resonance Imaging," *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 5, pp. 722–731, Mar. 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200901820>.