

MODIFIKASI pH SILIKA MESOPORI DARI PASIR PANTAI SEBAGAI ADSORBEN TIMBAL (Pb) DAN TEMBAGA (Cu) DALAM LIMBAH PERCETAKAN

S. Salamah* dan A. Rahayu

Chemical Engineering, Universitas Ahmad Dahlan, Yogyakarta 55191, Indonesia

**Email: sritisalamah@che.uad.ac.id*

ABSTRAK

Limbah industri umumnya mengandung logam Pb, Zn, Cr, Mn, dan Cu. Logam-logam ini sangat berbahaya sehingga perlu dilakukan pengolahan limbah, seperti menggunakan adsorben yang mempunyai luas permukaan besar, contohnya silika mesopori (SM). SM dapat dibuat dari silika pasir pantai. Pasir diekstraksi dengan larutan HCl untuk mendapatkan silika, dilanjutkan dengan refluks menggunakan NaOH. Silika diproses menjadi SM dengan templet Dodesil Amina (DDA). Proses pembentukan SM dalam kondisi asam dilakukan dengan variabel pH 3, pH 4 dan pH 5. SM yang terbentuk digunakan untuk adsorpsi limbah percetakan. Hasilnya menunjukkan karakter SM optimum didapatkan pada pH 4 dengan luas permukaan 286,46 m²/g, volume pori total 10,9 cm³/g dan diameter pori 15,21 nm. Limbah percetakan sebelum adsorpsi mengandung logam timbal (Pb) <0,009 mg/L, tembaga (Cu) 0,5589 mg/L, *Biochemical Oxygen Demand* (BOD) sebesar 1740 dan *Chemical Oxygen Demand* (COD) sebesar 6534. Adsorpsi limbah menggunakan SM optimum dilakukan pada waktu kontak 120 menit dengan kecepatan pengadukan 180 rpm. Kandungan Cu dalam filtrat setelah proses adsorpsi dengan kecepatan putaran pengaduk 180 rpm adalah sebesar 0,05 mg/L. Level BOD pada sampel setelah adsorpsi dengan waktu 120 menit terjadi penurunan 20 %, sedangkan level COD terjadi penurunan 50 %. Level BOD dan COD setelah adsorpsi masih relatif tinggi, yaitu masing-masing sebesar 1260 dan 3059,5. Hasil analisis dengan SEM-EDX Mapping pada adsorben SM setelah adsorpsi menunjukkan bahwa pada adsorben masih terdapat logam Pb 1,17 % b/b dan Cu 1,48 % b/b. Hasil ini menunjukkan bahwa silika mesopori potensial dan dapat digunakan sebagai adsorben pada pengolahan limbah industri yang mengandung logam Pb dan Cu.

Kata kunci: adsorpsi limbah, modifikasi pH, silika mesopori, tembaga (Cu), timbal (Pb).

ABSTRACT

Industrial waste generally contains Pb, Zn, Cr, Mn, and Cu metals. These metals are hazardous, therefore, a waste treatment needs to be carried out, such as by using a large surface area of adsorbent, for example, mesoporous silica (MS). MS can be prepared from beach sand silica. The sand was extracted using an HCl solution to obtain the silica, followed by refluxing it using NaOH. The silica was then processed into MS using a Dodecyl Amine (DDA) template. The process of forming MS in an acidic condition was done with the variables of pH 3, pH 4, and pH 5. The MS created was then used for the adsorption of printing waste. The results showed that the optimum MS character was obtained at pH 4 with a surface area of 286.46 m²/g, a total pore volume of 10.9 cm³/g, and a pore diameter of 15.21 nm. The printing waste before the adsorption contained lead (Pb) of <0.009 mg/L, copper (Cu) of 0.5589 mg/L, BOD of 1740, and COD of 6534. The adsorption of waste by using the optimum MS was done at a contact time of 120 minutes with a stirring speed of 180 rpm. The content of Cu in the filtrate after the adsorption using a condition of the stirrer rotation speed of 180 rpm was 0.05 mg/L. The BOD level in the sample after the adsorption with a contact time of 120 minutes decreased by 20%, while the COD level reduced by 50%. The level of BOD and COD after adsorption was still relatively high, which was 1260 and 3059.5, respectively. The results of SEM-EDX Mapping analysis on the MS adsorbent after the adsorption contained 1.17 % w/w of Pb and 1.48 % w/w of Cu. These results showed that the silica mesopore was potentially used as an adsorbent for treating the printing waste containing Pb and Cu metals.

Keywords: cuprum (Cu), lead (Pb), Mesoporous Silica (MS), pH modification, waste adsorption.

PENDAHULUAN

Semakin meningkatnya perkembangan industri, baik industri migas, pertanian maupun industri non-migas lainnya, maka semakin meningkat pula tingkat pencemaran pada perairan, udara dan tanah yang disebabkan oleh hasil buangan industri tersebut. Salah satu industri itu adalah Industri percetakan.

Limbah percetakan terdiri dari kertas, limbah cair dari tinta, dan *Solvent an Volatil Organic Compont* (VOC), Limbah cairnya mengandung zink (Zn), Crom (Cr), Brom, Timbal (Pb), Mangans (Mn), benzena dan toluen (Hayta & Oktav, 2019). Logam-logam tersebut termasuk logam yang berbahaya.

Logam-logam tersebut diketahui dapat mengumpul di dalam tubuh suatu organisme dan tetap tinggal dalam tubuh organisme mahluk hidup dalam jangka waktu yang lama sebagai racun yang terakumulasi (Ali *et al.*, 2019). Komponen timbal juga digunakan sebagai pewarna cat karena kelarutannya di dalam air rendah, dapat berfungsi sebagai pelindung dan terdapat berbagai warna. Timbal yang sering digunakan adalah timbal putih yang mempunyai rumus $Pb(OH)_2, PbCO_3$. Menurut Ali *et al.*, (2019), Pb yang boleh ada di lingkungan adalah 23,04 ppm. *Public Health Service* Amerika Serikat menetapkan bahwa sumber-sumber air alami untuk masyarakat tidak boleh mengandung Pb lebih dari 0,05 ppm (Bishop, P.L., 2000).

Logam tembaga (Cu) berbahaya bagi organisme mahluk hidup, antara lain akan menyebabkan penyakit diare, liver dan terjadinya mutasi DNA (Mritinjau, *et al.*, 202). Pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh perkembangan industri dapat dicegah melalui upaya pengendalian pencemaran lingkungan dengan mengolah limbah sebelum dibuang ke lingkungan. Salah satu cara untuk menurunkan kandungan logam-logam tersebut dilakukan dengan cara adsorpsi (Haryanto *et al.*, 2018; Mritunjay & Quaff, 2022).

Salah satu material yang digunakan sebagai adsorben adalah silika. Silika merupakan material berpori. Menurut Salamah & Suhendra (2022), silika dari pasir mempunyai luas permukaan 54,43 m²/g. Untuk meningkatkan luas permukaannya dimodifikasi menjadi material mesopori, yang memiliki karakteristik lebih baik dari silika. Pembuatan material mesopori dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu jenis *template*/cetakan, konsentrasi *template*, metode

pembuatan juga kondisi reaksi (Ramasamy *et al.*, 2017).

Dalam pembentukan mesopori, kondisi proses terbentuknya SM sangat berpengaruh. Menurut (Jum Kim *et al.*, 2015), Pembentukan misel sebagai monomer SM, terjadi pada kondisi asam dan misel akan membentuk polimer sebagai SM.

Beberapa penelitian tentang adsorpsi logam dalam limbah. Haryanto *et al.*, (2018) telah menggunakan adsorpsi ion logam Cd^{2+} dengan cara operasi *Bath* dalam kecepatan putaran pengaduk 100 rpm. Wahyuni *et al.*, (2020) meneliti adsorpsi logam dengan silika mesopori dari abu vulkanik, sedangkan adsorpsi Cu dari limbah cair dengan pasir dilaksanakan oleh (Mritunjay & Quaff, 2022). Salamah & Suhendra (2022) meneliti adsorpsi Pb dan Mn dalam limbah cair dengan silika mesopori dengan metode Sol Gel dan asam yang digunakan adalah HCl. SM yang terbentuk mempunyai luas permukaan SM 122,78 m²/g.

Dalam penelitian ini dilakukan proses pembuatan SM dengan modifikasi pH dan menggunakan asam H_2SO_4 . pH yang tepat dalam pembentukan misel akan mempengaruhi karakter dari SM. SM yang mempunyai karakter baik yaitu luas permukaannya yang besar digunakan untuk adsorpsi logam Pb dan Cu dalam limbah percetakan, sehingga limbah yang dibuang ke lingkungan memenuhi baku mutu yang ditetapkan Pemerintah.

MATERI DAN METODE

Bahan

Pada penelitian ini bahan yang digunakan adalah HCl 37%, (Mallinckrodt), Natrium Hidroksida (NaOH, PA VWR Chemicals), Perak nitrat ($AgNO_3$), Piridin (Sigma Aldrich), Dodesil amina ($C_{12}H_{27}N$), Fisher Scientific, akuabides, limbah percetakan yang diambil dari percetakan di Yogyakarta.

Alat

Alat yang digunakan adalah lumpang porselen, saringan getar dengan ukuran 100 mesh, *magnetic stirrer*, erlenmeyer, pH meter, Oven, alat refluks dengan kompor pemanas, kertas whatmann 42, *magnetic stirrer*, erlenmeyer, *furnace* oksidasi, termometer. Instrumen karakterisasi yang digunakan adalah *Fourier Transform Infrared* (FTIR, Shimadzu Prestige-21, *Gas Sorption Analyzer* (GSA, NOVA 1200e),

SEM, dan AAS. *Atomic Absorption Spectrometer* (AAS, PERKIN ELMER 3110).

Cara Kerja

Pembuatan Silika

Ekstraksi dilakukan dengan cara pasir pantai dibersihkan dan diayak dengan ukuran 100 mesh. Pasir direfluks dengan HCl 6 M sebanyak 400 ml (1:4 w/v) pada suhu 90 °C selama 5 jam. Pasir disaring dan dicuci dengan akuades sampai bebas dari Cl. Pasir dikeringkan pada suhu 100 °C selama 2 jam. Pasir direfluk lagi dengan NaOH 6 M (1:4 w/v) pada suhu 80 °C selama 5 jam dan disaring hingga diperoleh Na_2SiO_3 . Filtrat ditambah dengan larutan HCl 6 M hingga pH 5 atau sampai diperoleh bentuk gel warna putih, Gel yang terbentuk didiamkan selama 24 jam. Produk disaring dan dioven pada suhu 120 °C selama 2 jam. Silika (SiO_2) yang terbentuk dianalisis kualitatif serapan khasnya menggunakan FT-IR.

Pembuatan Silika Mesopori (SM)

Proses pembuatan adsorben silika mesopori (SM) dilakukan dengan metode Sol Gel (Salamah *et al.*, 2021). Cetakan dodesil amina (DDA) 0,5 gr dilarutkan dengan 50 ml pelarut air destilat: etanol (1:1), distirer selama 30 menit pada 40 °C. Silika dilarutkan dengan NaOH 2 M. Campuran ditambahkan H_2SO_4 6 M hingga pH 5 sampai terbentuk gel berwarna putih. Larutan Na_2SiO_3 ditambahkan larutan DDA secara tetes demi tetes dan distirer selama 2 jam. Larutan didiamkan pada temperatur ruangan selama 18 jam. Silika Mesopori (SM) yang terbentuk disaring dan dicuci. Pencucian dengan air destilat hingga pH filtrat netral dan bebas dari Cl^- serta dikeringkan pada suhu 50 °C selama 4 jam. Percobaan diulang dengan penambahan H_2SO_4 2 M hingga pH 4 dan pH3. SM yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 5 jam. Produk silika mesopori (SM) yang telah disintesis dalam penelitian ini di karakterisasi dengan FTIR dan *Gas Sorption Analyzer* (GSA). Karakter GSA ini bertujuan untuk memastikan bahwa SM yang disintesis memiliki ukuran pori yang sesuai dengan karakter mesopori. Selain itu juga memberikan informasi mengenai terbentuknya pori, distribusi ukuran (diameter), volume pori dan luas permukaan spesifik SM. Analisis luas permukaan spesifik SM dilakukan dengan menggunakan data isotherm adsorpsi-desorpsi gas N_2 pada permukaan SM berdasarkan metode BET, Analisis volume pori SM dilakukan dengan

menggunakan data desorpsi gas N_2 pada permukaan SM berdasarkan metode BJHSM yang terbentuk di analisis FT-IR, SAA.

Proses adsorpsi Limba percetakan

Adsorben dengan berat 2gram dicampur dengan 500 ml limbah percetakan. Campuran tersebut diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit dengan kecepatan pengadukan 120 rpm. Larutan didiamkan selama 24 jam. Hasil disaring dengan kertas saring dan mengukur volume larutan yang telah di adsorpsi. Langkah di atas diulang dengan variasi waktu kontak (90,120 menit) dan dengan variasi kecepatan pengadukan (120, 140, 160 rpm). Larutan dipisahkan, filtrat dianalisis kandungan logam yang diadsorb dengan AAS. Adsorben setelah proses adsorpsi dikeringkan pada suhu 100 °C selama 4 jam. Dianalisis dengan SEM-EDX.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Silika mesopori dengan GSA

Hasil karakterisasi SM yang terbentuk terdapat pada Tabel 1.

Data pada Tabel 1. menunjukkan bahwa silika mesopori mempunyai luas permukaan lebih besar dari silika, dan luas permukaan yang paling optimum adalah SM pada pH 4, Untuk silika pasir luas permukaannya lebih rendah dari silika standar, hal ini kemungkinan disebabkan silika dari pasir kemurniannya kurang dibandingkan dengan silika standar yang dipasaran.

Menurut Salamah *et al.*, (2021) silika yang diperoleh dari pasir pantai mempunyai kandungan silika 21,19 %, karbon 34,22 % dan oksigen 34,22 %, terdapat impuritis Br, dan Na. Silika standar kandungan silikanya 54,43 % dan oksigen 40,91 %, tanpa adanya impuritis. Diameter SM menunjukkan bahwa hasil sesuai dengan rentang ukuran pori dari material mesopori yaitu 2-50 nm (Aneu *et al.*, 2021), SM hasil penelitian mempunyai diameter 16-19 nm. Dalam proses pembuatan SM, pH larutan natrium silikat mempengaruhi karakternya. Hasil yang diperoleh dengan pH 4 mempunyai luas permukaan 286,46 m^2/gr dan dengan pH 3 mempunyai luas permukaan 112,35 m^2/g pH larutan akan mempengaruhi terbentuknya mesopori.

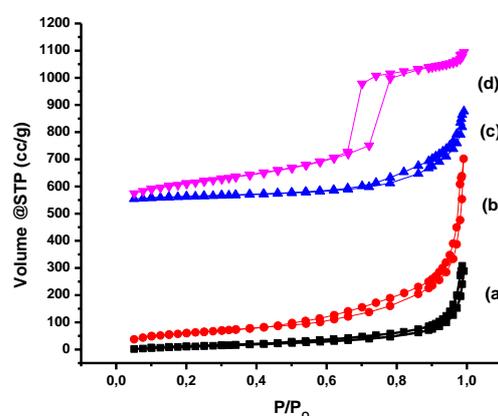
Tabel 1. Karakter Silika Mesopori

No	Material	Luas permukaan (m ² /gr)	volume pori(cm ³ /g)	Diameter pori (nm)
1	Silika pasir	8,50	0,039	18,63
2	Silika Standar	248,31	0,59	9,59
3	SM1	112,35	0,456	16,25
4	SM2	286,46	1,09	15,21
5	SM3	106,83	0,51	19,09
6	SBA-15	473,79	0,95	8,05

Kim *et al.*, (2015) menyatakan bahwa pembentukan misel sebagai monomer SM, terbentuk pada kondisi asam. Karena SiO₂ akan bereaksi dengan air membentuk ikatan Si-OH. Misel akan membentuk polimer sebagai SM. Pada pembentukan tahap pertama diameter SM yang terbentuk sekitar 4,2 nm. SM tahap selanjutnya terbentuk akan mempunyai range diameter 25-30 nm. Pada penelitian ini kondisi pH4 diameter SM 15,21 nm dan pada pH 3 diameter SM naik. Karena SM yang luas permukaannya tinggi adalah SM 4 maka dalam penelitian selanjutnya untuk mendapatkan SM dalam jumlah banyak yang akan digunakan sebagai adsorben pembentukan SM pada pH larutan: 4 (Ramasamy *et al.*, 2017).

Ditinjau diameternya, hasil yang diperoleh dari penelitian sudah masuk katagori silika mesopori. Silika mesopori mempunyai luas permukaan 122,78 m²/gr dapat digunakan sebagai adsorben. Dibandingkan dengan silika mesopori standar digunakan SBA-15 (Zhu *et al.*, 2017), luas pori permukaannya SM lebih rendah, Hal ini karena material silikanya sebagai material awal belum murni sehingga akan mempengaruhi masuknya templet ke dalam silika.

Volume pori pada material menunjukkan volume ruang yang ada pada adsorben. Hal ini menunjukkan kapasitas muat ruang adsorben dalam menyerap adsorbat seperti logam Pb dan Cu. Hasil dari pengujian yang didapat diameter pori cukup besar tetapi volume pori kecil yaitu 0,4-0,5, sedangkan untuk SM2, 1,09 cc/g, hal ini menunjukkan bahwa bentuk dari ruangan di dalam pori semakin mengecil dan menyebabkan permukaan untuk menjerap zat kecil.

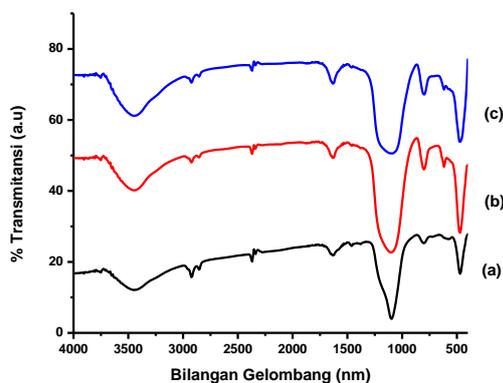
**Gambar 1.** Adsorpsi-desorpsi (a)SM1 (b) SM2, (c) SM3 dan (d) SBA-15

Pada Gambar 1, isoterm adsorpsi-desorpsi gas N₂ pada permukaan SM terjadi pada tekanan yang sedikit berbeda sehingga membentuk *hysteresis loop*. Pola isoterm sesuai IUPAC tipe iv, (Aneu, *et al.*, 2021, Kusumastuti *et al.*, 2018). Kedua material sama-sama memiliki mesopori, yang ditandai dengan adanya *hysteresis loop*. SM1 SM1, dan SM3 memiliki *hysteresis loop* tipe H_{iv}. Pada SM1 dilihat dari penutupan atau pertemuan dari kurva desorpsi dan adsorpsi yang baru terjadi pada P/P₀ yang relatif rendah, hal ini mengindikasikan distribusi persebaran pori yang tidak merata. Untuk Mesopori Standar SBA-15 menunjukkan memiliki *hysteresis loop* tipe H_{iva}. Silika mesopori yang dibuat termasuk silika mesopori. Hal ini sesuai dengan rentang ukuran pori dari material mesopori yaitu 2-50 nm (Aneu, *et al.*, (2021) dan Kusumastuti *et al.* (2018).

SM2 mempunyai karakter yang lebih baik dibandingkan SM1, SM3 maka untuk proses aplikasi pada proses adsorpsi limbah selanjutnya yang digunakan adalah SM2.

Analisis FTIR Silika mesopori

Silika mesopori yang disintesis, serapan hasnya dianalisis dengan FTIR, hasil analisis terdapat pada Gambar 2. Pada spektra terdapat bilangan gelombang pada daerah 470 cm^{-1} , vibrasi pada bilangan gelombang tersebut merupakan vibrasi *bending* asimetri Si-O-Si, menunjukkan hadirnya silika (Salamah *et al.*, 2022). Pada spektra terdapat bilangan gelombang daerah 1095 cm^{-1} memiliki serapan yang kuat dan tajam. Vibrasi pada bilangan gelombang tersebut merupakan vibrasi *stretching* asimetri Si-O-Si. Selain itu, munculnya bilangan gelombang pada daerah 1627 cm^{-1} menunjukkan bahwa adanya gugus *bending* Si-OH yang menandakan adanya molekul air yang terikat. Hong *et al.*, (2014) menyatakan pada daerah bilangan gelombang $450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ diidentifikasi sebagai serapan has dari silika. Vibrasi pada bilangan gelombang 3441 cm^{-1} mengindikasikan gugus *stretching* Si-OH. Hal ini disebabkan adanya interaksi gugus OH yang berasal dari silanol dengan air yang terdapat pada permukaan silika melalui ikatan hidrogen merupakan vibrasi *stretching* asimetri Si-O-Si (Salamah *et al.*, 2022). Hasil tersebut menunjukkan bahwa silika mesopori (SM) yang disintesis dari silika pasir pantai dengan metode sol gel terbentuk.



Gambar 2. Spektra InfraRed (a) SM1 (b) SM2 dan (c) SM3

Hasil Adsorpsi Limbah Percetakan

Filtrat hasil adsorpsi limbah dianalisis dengan AAS, hasil terdapat dalam Tabel 2. Adsorben yang telah menyerap limbah dianalisis dengan SEM-EDX. LA adalah limbah asli yang tidak dilakukan adsorpsi, A1,A2 dan A3 adalah kode sampel dengan waktu kontak limbah dan adsorben 60 menit dengan variabel kecepatan putaran pengaduk 120, 150 dan 180 rpm. B1,B2 dan B3 adalah kode sampel dengan waktu kontak limbah dan adsorben 90 menit dengan variabel kecepatan putaran pengaduk 120, 150 dan 180 rpm, C1,C2 dan C3 adalah kode sampel dengan waktu kontak limbah dan adsorben 120 menit dengan variabel kecepatan putaran pengaduk 120, 150 dan 180 rpm.

Berdasarkan data pada Tabel 2, kandungan Pb dalam limbah $0,009\text{ mg/L}$, sehingga setelah diadsorpsi kandungan Pb tidak terdeteksi. Hal ini dikarenakan kemungkinan kandungan logam dalam limbah relatif kecil dan situs aktif adsorpsi pada SM tidak sepenuhnya digunakan, juga larutan dalam kondisi jenuh, sehingga jumlah adsorpsi secara bertahap akan berkurang (Hong *et al.*, 2014).

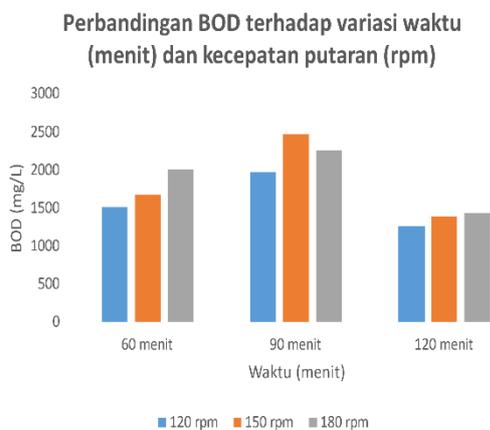
Kandungan Cu dalam filtrat setelah proses kontak 60 menit penurunann Cu terjadi pada kecepatan putaran pengaduk 150 rpm. Hasil adsorpsi Cu pada filtrat $0,097\text{ mg/L}$. Pengadukan diharapkan menyempurnakan terjadinya transfer massa sehingga proses adsorpsi dapat optimal, namun pada 180 rpm terjadi penurunan hal ini kemungkinan disebabkan karena karakteristik dari adsorbennya, dimana pori pada permukaanya kecil, sehingga proses penyerapan kurang optimal. Hal ini sesuai dengan penelitian (Khdary *et al.*, 2014; Da'na, 2017; Zhu *et al.*, 2017)

Untuk waktu kontak 90 menit Cu dalam filtrat optimal dengan kecepatan putaran pengaduk 180 rpm. Pada waktu kontak 120 menit, kecepatan putaran pengaduk 180 rpm kandungan Cu $0,05\text{ mg/L}$. Semakin lama waktu kontak dan semakin besar rpm, maka logam yang diserap semakin banyak.

Tabel 2. Hasil Uji Limbah Sebelum dan Sesudah Pengontakkan

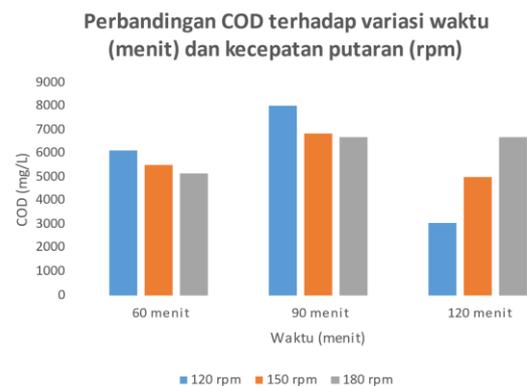
Kode	Waktu (menit)	Kecepatan (rpm)	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)
LA	-	-	<0,0099	0,5589
A1	60	120	<0,0099	0,2345
A2	60	150	<0,0099	0,0927
A3	60	180	<0,0099	0,1569
B1	90	120	<0,0099	0,1975
B2	90	150	<0,0099	0,4881
B3	90	180	<0,0099	0,1062
C1	120	120	<0,0099	0,3597
C2	120	150	<0,0099	0,2346
C3	120	180	<0,0099	0,0555

BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) adalah ukuran berapa banyak oksigen yang digunakan oleh mikro organisme dalam proses oksidasi Aerobic di dalam air. Bahan organik yang akan terdekomposisi dan siap terurai (*readily decomposable organicmatter*) terdapat dalam BOD (Boyd, 1990; Umaly & Ma, 1988). Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan didapatkan penurunan nilai BOD sebesar 4 % untuk waktu kontak 60 menit. Penurunan BOD yang optimal pada waktu kontak 120 menit. Nilai COD dan BOD hasil adsorpsi limbah masih relatif tinggi meski sudah terjadi penurunan nilai, pada waktu kontak 120 menit terjadi penurunan 27 %. Nilai COD dan BOD hasil adsorpsi limbah masih relatif tinggi meski sudah terjadi penurunan nilai. Hal ini kemungkinan disebabkan karena luas permukaan adsorben yang relatif kecil juga kemurnian adsorbennya. Untuk kandungan BOD dan COD terdapat dalam Gambar 3 dan 4.



Gambar 3. Grafik Perbandingan BOD terhadap Variasi Waktu dan Kecepatan Putaran Pengaduk

COD (*Chemical Oxygen Demand*) adalah jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air (Boyd, 1990). Hasil penurunan COD terdapat pada Gambar 4.



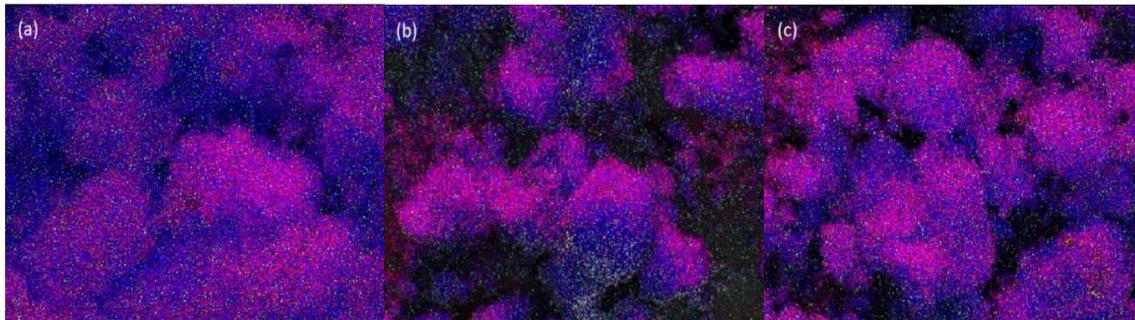
Gambar 4. Grafik Perbandingan COD terhadap Variasi Waktu dan Kecepatan Putaran Pengaduk

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan didapatkan penurunan nilai COD sebesar 6 % pada waktu kontak 60 menit, pada waktu kontak 90 menit terjadi kenaikan. Penurunan COD yang optimal pada waktu kontak 120 menit mencapai 50 %. Ketidak teraturan ini kemungkinan disebabkan karena karakteristik dari adsorben dimana silika yang diekstrak dari pasir pantai masih memiliki impuritis ion Br, Na dan juga memiliki nilai volume pori silika tidak terlalu stabil (Salamah *et al.*, 2021 dan Salamah *et al.*, 2022). Adsorben yang baik mempunyai luas permukaan 11164 m²/g (Hao *et al.*, 2019). Menurut Standar kualifikasi limbah cair yang ditetapkan pemerintah (Effendi *et al.*, 2019). BOD limbah cair 150 mg/L, COD: 300 mg/L.

Hasil analisis adsorben dengan SEM-EDX Mapping

Analisis SEM pada adsorben setelah proses penjerapan, SEM digunakan untuk lebih mengkonfirmasi struktur morfologi dari material setelah mengadsorpsi pada perbesaran 10000 kali dengan energi 15 kV dan EDX digunakan untuk mengetahui jumlah konsentrasi logam Cu dan Pb

yang diadsorb oleh SM. Kandungan unsur Si warna biru, warna merah adalah oksigen dan warna Hijau adalah logam Cu. Dapat dilihat jika terdapatnya sebaran logam Cu yang berada pada union silika mesopori yang mana hal ini mengindikasikan logam Cu dapat diserab oleh silika mesopori secara merata.



Gambar 5. Hasil Analisis SEM-EDX *mapping*; (a) SMA, (b) SMB, dan (c) SMC

Citra SEM-EDX diperlukan untuk memastikan bahwa silika mesopori memiliki celah pori sesuai dengan hasil analisis GAS yang dilakukan dan kandungan logam setelah terjadi adsorpsi. Kandungan logam yang teradsorpsi terdapat dalam Tabel 3 dimana SMA, SMB dan SMC adalah adsorpsi limbah dengan SM pada kecepatan putaran pengaduk 120 rpm, 150 rpm dan 180 rpm, waktu adsorpsi 120 menit dan Citra SEM-EDX ditunjukkan pada Gambar 5.

Tabel 3. Data hasil analisis SEM-EDX kandungan unsur setelah adsorpsi

Unsur	Kandungan (% b/b)				
	SP	S std	SMA	SMB	SMC
O	60,80	61,05	60,63	59,18	60,46
Si	22,89	25,76	37,99	38,41	36,89
Cu	0,29	0,41	0,83	1,70	1,48
Pb	0	0,12	0,55	0,62	1,17

SIMPULAN

SM yang dibentuk pada pH 4 memiliki hasil optimum yaitu luas permukaan 286,46 m²/gr, volumpe pori total 10,9 cm³/g dan diameter pori 15,21 nm. Hasil analisis FTIR menyatakan bahwa MS mengandung gugus silason Si-O-Si dan silanol Si-OH. Limbah percetakan sebelum adsorpsi mengandung logam timbal (Pb) <0,009 mg/L dan tembaga (Cu) 0,5589 mg/L, level BOD 1740 dan COD 6534. Setelah diadsorpsi menggunakan SM optimum, dengan kecepatan

putaran pengaduk 180 rpm, didapatkan kandungan Cu dalam filtrat sebesar 0,05 mg/l. Semakin lama waktu kontak dan semakin besar kecepatan putaran pengaduk, penyerapan logam semakin besar, sehingga logam Cu dalam filtrat semakin kecil. Level BOD pada sampel setelah adsorpsi dengan waktu 120 menit terjadi penurunan 20 % dan level COD terjadi penurunan 50 %. Level BOD dan COD setelah adsorpsi masih relatif tinggi, BOD sebesar 1260 dan COD sebesar 3059,5. Hasil analisis SEM-EDX Mapping SM setelah adsorpsi didapatkan adanya logam Pb pada adsorben sebanya 1,17 %b/b massa dan Cu 1,48% b/b massa.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, H., Khan, E. & Ilahi, I. 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*.
- Aneu, A., Wijaya, K. & Syoufian, A. 2021. Silica-Based Solid Acid Catalyst with Different Concentration of H₂SO₄ and Calcination Temperature: Preparation and Characterization. *Silicon*. 13(7): 2265–2270.
- Bishop, P.L. 2000. *Pollution Prevention: Fundamentals and Practice*, Mc Graw-Hill Book Co.
- Boyd, C.E. 1990. *Water Quality in Ponds for Aquaculture*. Auburn University,

- Alabama Agricultural Experiment Station.
- Da'na, E. 2017. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 247: 145–157.
- Effendi, H., Seroja, R. & Hariyadi, S. 2019. Response surface method application in tofu production liquid waste treatment. *Indonesian Journal of Chemistry*. 19(2): 298–304.
- Hao, P., Shi, Y., Li, S., Zhu, X. & Cai, N. 2019. Adsorbent Characteristic Regulation and Performance Optimization for Pressure Swing Adsorption via Temperature Elevation. *Energy and Fuels*. 33(3): 1767–1773.
- Haryanto, B., Siswarni, M.Z., Chang, C.H., Kuo, A.T. & Singh, W.B. 2018. Interaction models on sand surface of natural adsorbent with adsorbate Cd²⁺ metal ions in solution with batch operation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 308: 1-9.
- Hayta, P. & Oktav, M. 2019. The Importance of Waste and Environment Management in Printing Industry. *EJENS*. 3(2):18–26.
- Hong, J.M., Lin, B., Jiang, J.S., Chen, B.Y. & Chang, C.T. 2014. Synthesis of pore-expanded mesoporous materials using waste quartz sand and the adsorption effects of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(5): 3667–3671.
- Khdary, N.H., Ghanem, M.A., Merajuddine, M.G. & Bin Manie, F.M. 2014. Incorporation of Cu, Fe, Ag, and Au nanoparticles in mercapto-silica (MOS) and their CO₂ adsorption capacities. *Journal of CO₂ Utilization*. 5: 17–23.
- Kim, H.J., Yang, H.C., Chung, D.Y., Yang, I.H., Choi, Y.J. & Moon, J.K. 2015. Functionalized Mesoporous Silica Membranes for CO₂ Separation Applications. *Journal of Chemistry*.
- Kusumastuti, H., Trisunaryanti, W., Falah, I.I. & Marsuki, M.F. 2018. Synthesis of mesoporous silica-alumina from lapindo mud as a support of Ni and Mo metals catalysts for hydrocracking of pyrolyzed α -cellulose. *Rasayan Journal of Chemistry*. 11(2): 522–530.
- Mritunjay & Quaff, A.R. 2022. Adsorption of copper on activated Ganga sand from aqueous solution: kinetics, isotherm, and optimization. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 19 (10): 9679–9690.
- Ramasamy, D.L., Khan, S., Repo, E. & Sillanpää, M. 2017. Synthesis of mesoporous and microporous amine and non-amine functionalized silica gels for the application of rare earth elements (REE) recovery from the waste water-understanding the role of pH, temperature, calcination and mechanism in Light REE and Heavy REE separation. *Chemical Engineering Journal*. 322: 56–65.
- Salamah, S., Trisunaryanti, W., Kartini, I. & Purwono, S. 2022. Hydrocracking of Waste Cooking Oil into Biofuel Using Mesoporous Silica from Parangtritis Beach Sand Synthesized with Sonochemistry. *Silicon*. 14(7): 3583–3590.
- Salamah, S., Trisunaryanti, W., Kartini, I. & Purwono, S. 2021. Synthesis and characterization of mesoporous silica from beach sands as silica source. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 1053(1): 1-9
- Salamah, S. & Suhendra. 2022. Effective Treatment of Industrial Wastewater Contaminated with Mn and Pb using Mesoporous Silica from Yogyakarta Beach. *CHEMICA: Jurnal Teknik Kimia*. 8(2): 80-90.
- Umaly, R.C. & Ma, L.A.C. 1988. *Limnology: Laboratory and field guide, Physico-chemical factors, Biological factors*. National Book Store, Inc. Metro Manila.
- Wahyuni, E.T., Suherman, S., Setyawati, D., Puspita, R. & Mudasar, M. 2020. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ prepared from silica contained in volcanic ash for ammonia removal. *Rasayan Journal of Chemistry*. 13, (1): 574–584.
- Zhu, W., Wang, J., Wu, D., Li, X., Luo, Y., Han, C., Ma, W. & He, S. 2017. Investigating the Heavy Metal Adsorption of Mesoporous Silica Materials Prepared by Microwave Synthesis. *Nanoscale Research Letters*. 12(1).