

**PROSES SOL-GEL DALAM PEMBUATAN HIBRIDA MERKAPTO-SILIKA
UNTUK ADSORPSI ION CU(II) DALAM LARUTAN**
*(Sol-Gel Process in Synthesis of Mercapto-Silica Hybrid for Adsorption of Cu(II) ion
in Solution)*

Buhani*, **Narsito****, **Nuryono**** dan **Eko Sri Kunarti****

*Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences,
University of Lampung, Jl. Soemantri Brojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung
35145

email: buhani_s@yahoo.co.id

**Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences,
Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta 55281

Diterima: 31 Juli 2012

Disetujui: 6 September 2012

Abstrak

Hibrida merkapto-silika (HMS) telah disintesis melalui proses sol-gel dengan prekursor tetraetil ortosilikat (TEOS). Adsorben HMS dikarakterisasi meliputi gugus fungsional menggunakan spektrofotometer inframerah (IR) dan morfologi permukaan dengan *scanning electron microscopy* (SEM). Karakteristik adsorpsi HMS terhadap ion Cu(II) dalam larutan optimum pada pH 5 dan mengikuti pola isoterm adsorpsi Langmuir. Harga kapasitas adsorpsi HMS terhadap ion Cu(II) lebih besar dari silika gel (SG) tanpa modifikasi dengan 3-merkaptopropiltrimetoksilsilan (3-MPTMS). Data kapasitas adsorpsi menunjukkan bahwa perbandingan komposisi jumlah volume reaktan optimal dengan perbandingan volume: TEOS, etanol, air, dan 3-MPTMS 1 : 1 : 1 : 0,2.

Kata kunci: Hibrida merkapto-silika, adsorpsi, sol-gel, logam Cu.

Abstract

Mercapto-silica hybrid (HMS) has been synthesized through a sol gel process with a precursor of tetraethyl orthosilicate (TEOS). The HMS adsorbent was characterized using an infrared spectrophotometer (IR) to identify its functional groups and a scanning electron microscopy (SEM) to characterize its surface morphology. Adsorption characteristic of HMS upon Cu(II) ion in solution is optimum at pH 5 and it follows a Langmuir adsorption isotherm model. Adsorption capacity value of HMS upon Cu(II) ion is higher than adsorption capacity value of silica gel (SG) without modification with (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (3-MPTMS). The adsorption capacity data show that composition ratio of reactant volume amount is optimum with volume ratio: TEOS, ethanol, water, and 3-MPTMS: 1 : 1 : 1 : 0.2.

Keywords: mercapto-silica hybrid, adsorption, sol-gel, Cu metal.

PENDAHULUAN

Logam berat merupakan golongan logam dengan kriteria yang sama dengan logam lain. Perbedaannya terletak dalam pengaruh yang dihasilkan apabila logam berat berikatan atau masuk ke dalam organisme hidup. Penyebab utama logam berat menjadi bahan pencemar berbahaya adalah karena sifatnya yang tidak dapat dihancurkan (*nondegradable*) oleh

organisme hidup yang ada di lingkungan akibatnya logam-logam tersebut terakumulasi ke lingkungan.

Tembaga (Cu) merupakan salah satu logam berat yang banyak dimanfaatkan dalam industri *elektroplating* dan industri logam (*alloy*). Keberadaan tembaga dalam jumlah kecil sangat berguna bagi makhluk hidup karena merupakan logam berat *essensial*, tetapi dalam jumlah yang besar dapat meng-

akibatkan masalah kesehatan karena bersifat toksik. Dengan demikian perlu penanganan yang serius terhadap limbah yang mengandung logam tembaga, sehingga dapat mengurangi konsentrasi dan penyebarannya di lingkungan.

Berbagai upaya telah dilakukan untuk mereduksi konsentrasi dan penyebaran logam Cu di lingkungan, antara lain melalui pembuatan adsorben yang efektif dalam menyerap logam Cu (Buhani and Suharso, 2009; Walas, *et al*, 2008; Dakova, *et al* 2007). Pembuatan adsorben dapat dilakukan melalui modifikasi silika dengan gugus aktif yang bersifat selektif terhadap logam Cu.

Proses sol-gel merupakan salah satu cara yang digunakan untuk memodifikasi permukaan silika gel melalui jalur homogen. Proses sol-gel didefinisikan sebagai pembentukan jaringan oksida dengan reaksi polikondensasi yang progresif dari molekul prekursor pada medium air. Proses sol-gel merupakan proses larutan serbaguna yang awalnya digunakan dalam pembuatan material anorganik seperti gelas dan keramik dengan kemurnian dan homogenitas tinggi. Proses ini meliputi transisi sistem dari fasa larutan "sol" menjadi fasa padat "gel" (Brinker dan Scherer, 1990). Beberapa keunggulan teknik sol-gel antara lain, homogen, memiliki kemurnian tinggi, dapat dipreparasi pada temperatur rendah, bercampur dengan baik pada sistem multi-komponen, ukuran, bentuk dan sifat partikel dapat dikontrol, dan dapat dibuat material hibrida-organik dan dapat digunakan untuk meningkatkan selektivitas dalam kromatografi (Kumar *et al.*, 2008).

Dengan proses sol-gel diharapkan proses immobilisasi silika dengan gugus aktif lebih bersifat homogen sehingga akan diperoleh adsorben stabil secara kimia dan mekanik. Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi permukaan silika melalui proses sol gel menggunakan prekursor TEOS dan gugus -SH dari senyawa 3-MPTMS untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi adsorben terhadap ion logam Cu(II) dari larutan. Selain itu juga dikaji pengaruh variasi volume senyawa aktif 3-MPTMS dengan prekursor TEOS terhadap karakteristik adsorben dan sifat adsorpsi HMS terhadap

Cu(II) untuk mengetahui komposisi larutan prekursor dan senyawa aktif yang optimal dalam menghasilkan adsorben.

METODE PENELITIAN

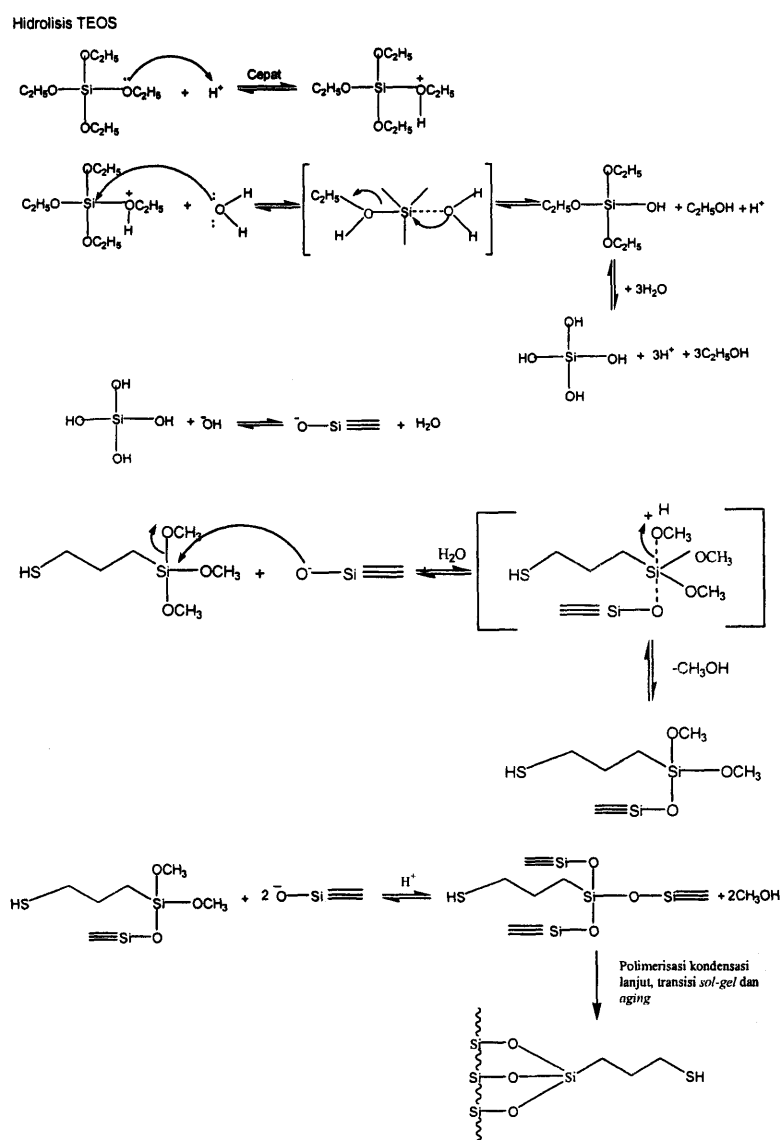
Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah 3-MPTMS berasal dari Aldrich, TEOS, NH₃, etanol, CuCl₂.2H₂O, CH₃COONa, asam asetat, kertas saring *Whatman* 42, dan kertas indikator universal berasal dari E-Merck. HCl dan NaOH dari Alba.

Alat-alat yang digunakan adalah, timbangan analitik (Mettler AE 160), alat penggerus (lumpang dan mortar), ayakan ukuran 200 mesh "Fischer", Oven (Fisher Scientific), pemanas dan pengaduk magnet, sentrifugator (OSK 6474B Sentrifuge), dan pH meter serta peralatan gelas. Spektrofotometer serapan atom (SSA) (Perkin Elmer 3110) untuk analisis kadar logam dan spektrofotometer IR Prestige-21 Shimadzu untuk identifikasi gugus fungsional adsorben. SEM *type* JSM 6360 LA untuk analisis morfologi permukaan adsorben.

PROSEDUR PENELITIAN

Adsorben merkapto-silika: Campuran TEOS, etanol, dan akuades dengan perbandingan volume 1 : 1 : 1, dimasukkan ke dalam gelas plastik, kemudian diatur hingga pH 2 dengan penambahan HCl 0,1 M. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk selama 30 menit dan diatur hingga pH 5 dengan penambahan NH₄OH 0,1 M. Kemudian pada campuran tersebut ditambahkan masing-masing 1, 2 dan 4 mL senyawa 3-MPTMS dan diaduk hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk dibiarkan selama 24 jam, kemudian disaring. Hasil penyaringan dibilas dengan etanol. Gel yang diperoleh dinetralkan dengan akuades sampai pH 7 dan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 6 jam. Gel kering yang diperoleh selanjutnya



Gambar 1. Model mekanisme pembentukan HMS dari prekursor TEOS.

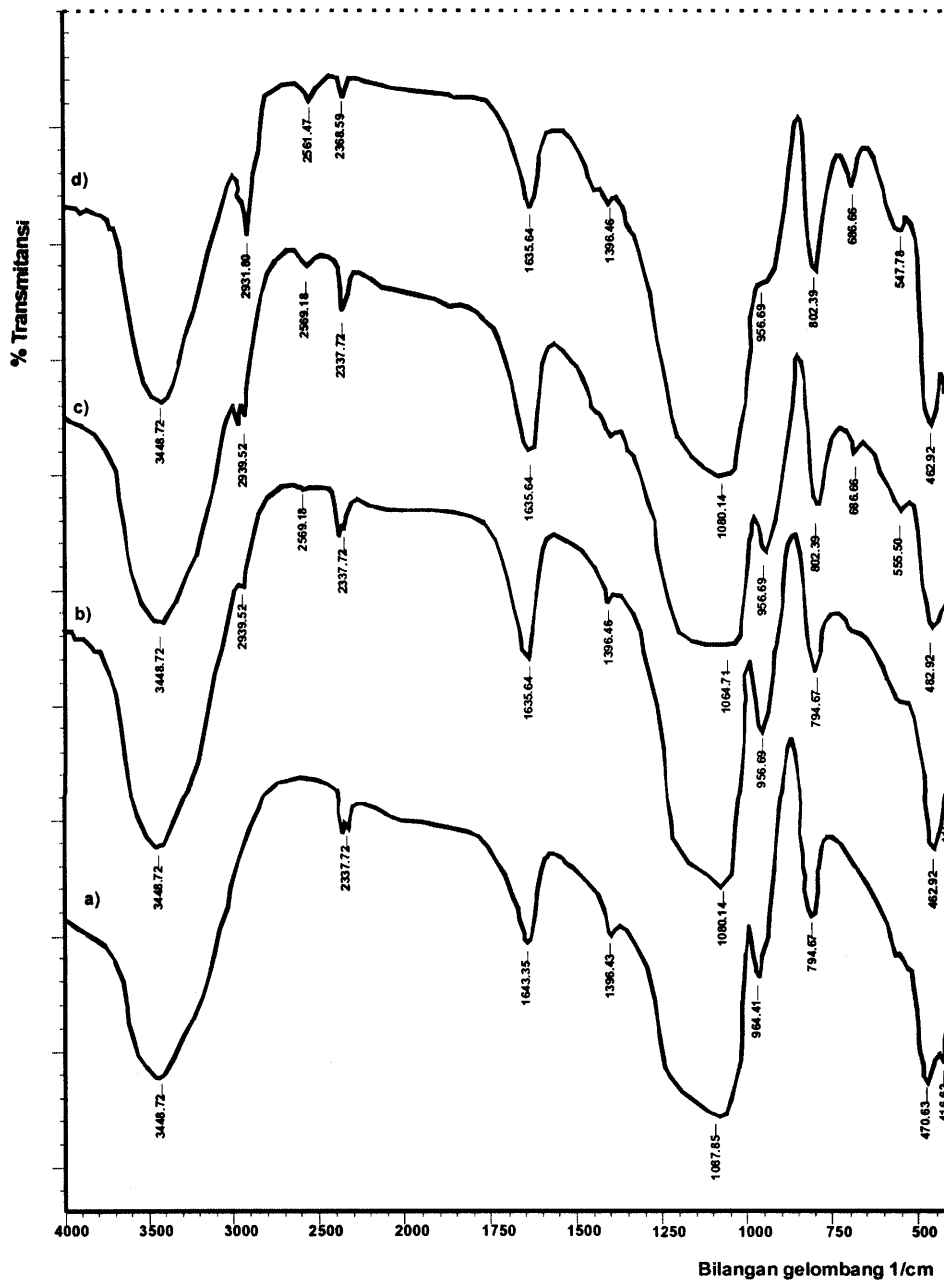
digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh. Adsorben yang dihasilkan selanjutnya disebut sebagai HMS-1 (1 : 1 : 1 : 0,1), HMS-2 (1 : 1 : 1 : 0,2), dan HMS-3 (1 : 1 : 1 : 0,4). Adsorben SG dibuat melalui prosedur yang sama dengan HMS, tetapi tanpa penambahan senyawa aktif (Buhani, *et al.*, 2009)

Karakterisasi adsorben

Untuk menentukan gugus-gugus fungsional yang ada di dalam adsorben dilakukan analisis dengan FTIR. Morfologi permukaan dengan SEM.

Pengaruh pH adsorpsi: Sebanyak 50 mg adsorben diinteraksikan dengan 20 mL ion logam Cu(II) 100 mg/L pada pH yang bervariasi : 2, 3, 4, 5, 6, 7 dan 8, larutan diberikan buffer Na-asetat/HCl (pH 2-3), Na-asetat/asam asetat (pH 4-6) dan diaduk selama satu jam. Kemudian larutan disentrifugasi, filtrat diambil untuk dianalisis kadar logam yang tersisa dalam larutan dengan SSA.

Kapasitas adsorpsi: Sebanyak 50 mg adsorben diinteraksikan dengan 25 mL larutan ion logam Cu(II) dengan variasi



Gambar 2. Spektra IR adsorben dari prekursor TEOS (a) SG, (b) HMS-1, (c) HMS-2 dan (d) HMS-3.

konsentrasi : 0,0 – 250,0 mg/L. Adsorpsi dilakukan dalam sistem *batch* menggunakan pengaduk magnet dengan pH optimum (a). Kemudian larutan disentrifugasi, filtrat diambil untuk dianalisis kadar logam yang tersisa dalam larutan dengan SSA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dan Karakterisasi Adsorben

Adsorben HMS dibuat melalui proses sol-gel menggunakan prekursor TEOS dengan variasi senyawa aktif 3-MPTMS. Reaksi hidrolisis berlangsung dalam suasana asam menggunakan HCl 0,1 M sebagai katalis (Gambar 1). Perkiraan mekanisme reaksi

yang paling mungkin adalah serangan atom O dari spesies anion silikat terhadap atom Si pada senyawa 3-MPTMS. Hal ini dapat dijelaskan untuk sintesis material HMS dari prekursor TEOS dan senyawa aktif 3-MPTMS, dimulai dari reaksi hidrolisis yang berlangsung pada suasana asam untuk menghasilkan $\text{Si}(\text{OH})_4$, dilanjutkan dengan pembentukan anion silikat ($\equiv\text{SiO}^-$) akibat serangan ion OH^- dari sifat basa yang diperlakukan pada larutan. Selain itu pada suasana basa akan menyebabkan kenaikan afinitas anion silikat ($\equiv\text{SiO}^-$) yang bermuatan negatif terhadap atom Si yang relatif lebih bersifat elektropositif pada senyawa 3-MPTMS sehingga anion silikat mempunyai kecenderungan untuk menyerang atom Si pada senyawa 3-MPTMS. Mekanisme reaksi pada pembentukan HMS yang diusulkan pada Gambar 1 merupakan modifikasi dari mekanisme yang diusulkan oleh Mujiyanti (2007).

Identifikasi gugus fungsional

Hasil analisis spektra IR HMS-1, HMS-2 dan HMS-3 (Gambar 2), menunjukkan bahwa proses modifikasi silika dengan 3-MPTMS melalui teknik sol gel mengakibatkan adanya perubahan-perubahan pada pita serapan IR HMS-1, HMS-2 dan HMS-3 (Gambar 2b-d) dibandingkan dengan pita serapan pada SG (Gambar 2a). Beberapa tambahan pita serapan muncul pada hasil modifikasi silika oleh agen sililasi 3-MPTMS yang terdapat pada HMS, yaitu pita serapan pada $2569,18 \text{ cm}^{-1}$ yang dihasilkan oleh vibrasi ulur gugus $-\text{SH}$ (serapan karakteristik $-\text{SH}$: $2600-2450 \text{ cm}^{-1}$) (Evangelista *et al.*, 2007). Selain itu adanya serapan pada frekuensi $2939,52 \text{ cm}^{-1}$, merupakan vibrasi ulur yang karakteristik dari CH_2 , ini menunjukkan bahwa pada silika yang dimodifikasi telah terikat gugus CH_2 yang berasal dari 3-MPTMS (Filha *et al.*, 2006). Dari pita serapan IR pada HMS menunjukkan bahwa proses modifikasi silika dari prekursor TEOS dengan senyawa aktif 3-MPTMS sudah berhasil dilakukan.

Morfologi permukaan

Morfologi permukaan adsorben dan komposisi unsur penyusun adsorben SG dan HMS-2 dapat diketahui melalui analisis

menggunakan SEM (Gambar 3). Dari gambar SEM, dapat diamati bahwa morfologi permukaan adsorben HMS-2 memiliki karakteristik lebih heterogen apabila dibandingkan dengan SG.

Pengaruh pH adsorpsi

Pada Gambar 4 dapat diamati bahwa pada pH 2 - 3 jumlah ion $\text{Cu}(\text{II})$ yang teradsorpsi relatif sangat sedikit dan kemampuan adsorpsi terus meningkat sampai pH 5 - 6. Pada pH di atas 6 jumlah ion $\text{Cu}(\text{II})$ yang teradsorpsi mulai menurun. Proses adsorpsi ion $\text{Cu}(\text{II})$ oleh adsorben HMS pada pH 2 - 3 kecil, karena pada pH asam gugus fungsi yang terdapat pada adsorben terprotonasi, sehingga terjadi pengikatan ion hidrogen (H^+) dan ion hidronium (H_3O^+). Sementara itu ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dahulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton (H^+) dan kompleks hidrokso $[\text{M}(\text{OH})_n^{2-n}]^+$ yang akan lebih teradsorpsi daripada kation logam bebas (M^{2+}). Pada kondisi asam jumlah kompleks hidrokso logam yang terbentuk lebih sedikit dan jumlah kation logam bebas lebih banyak. Dalam kondisi asam juga permukaan adsorben juga bermuatan positif, maka akan terjadi tolakan antara permukaan adsorben dengan ion logam, akibatnya adsorpsi rendah (Buhani and Suharto, 2009).

Proses adsorpsi ion $\text{Cu}(\text{II})$ oleh adsorben HMS mencapai kondisi optimum pada pH 5. Pada pH tersebut situs aktif adsorben HMS yang utamanya gugus $-\text{SH}$ berada dalam bentuk netral dan gugus fungsional $-\text{OH}$ (silanol) dan Si-O-Si (siloksan) bermuatan negatif sehingga memungkinkan gugus-gugus tersebut berperan sebagai donor pasangan elektron, yang dapat berinteraksi dengan ion $\text{Cu}(\text{II})$ melalui pembentukan ikatan kovalen koordinasi, untuk menghasilkan senyawa kompleks. Pada pH 5 jumlah ion $\text{Cu}(\text{II})$ yang teradsorpsi oleh adsorben HMS mencapai jumlah yang maksimum atau dapat dinyatakan bahwa proses adsorpsi ion $\text{Cu}(\text{II})$ oleh adsorben HMS mencapai kondisi optimum pada pH 5. Pada pH > 6 jumlah ion $\text{Cu}(\text{II})$ yang teradsorpsi mulai menurun karena ion $\text{Cu}(\text{II})$ sudah mulai mengendap yang

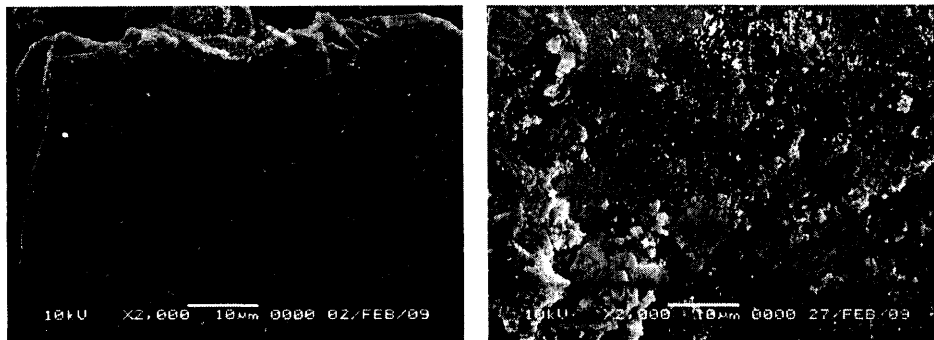
mengakibatkan berkurangnya ion Cu(II) dalam larutan dan proses pengendapan lebih dominan daripada proses adsorpsi (Say, *et al.*, 2003; Birlik *et al.*, 2006; Shamsimpur *et al.*, 2007). Selain itu juga pada pH tinggi permukaan adsorben bermuatan negatif, akibatnya terjadi tolakan antara permukaan adsorben dan spesies ion logam, sehingga adsorpsi menjadi berkurang.

Dari Gambar 4 dapat diamati bahwa secara umum jumlah ion Cu(II) yang teradsorpsi oleh HMS-2 relatif lebih besar dari HMS-1 dan HMS-3. Hal ini dapat dijelaskan berdasarkan komposisi larutan penyusun HMS-2 yang terdiri dari TEOS, etanol, air, dan 3-MPTMS dengan perbandingan volume 1 : 1 : 1 : 0,2 yang mengindikasikan bahwa pada komposisi tersebut dihasilkan pengikatan senyawa 3-MPTMS yang optimal, sehingga HMS-2

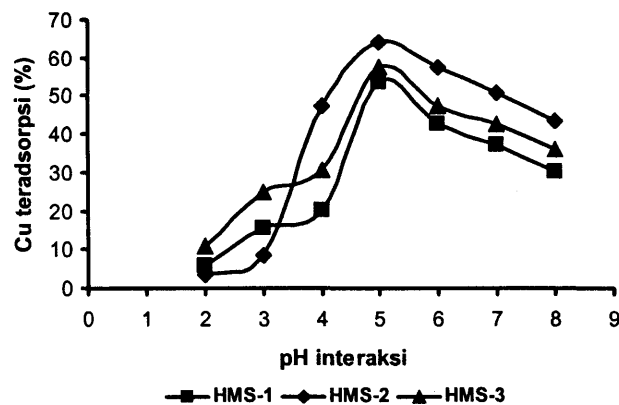
memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dari HMS-1 dan HMS-3.

Kapasitas dan energi adsorpsi

Adsorpsi ion Cu(II) oleh HMS (Gambar 5) menunjukkan kecenderungan adsorpsi dengan cepat meningkat sesuai peningkatan konsentrasi ion logam dan pada konsentrasi yang sangat tinggi kenaikan konsentrasi ion logam tidak diikuti dengan kenaikan adsorpsi ion Cu(II) secara signifikan. Pada konsentrasi kesetimbangan sebesar 500 $\mu\text{mol/L}$ untuk ion Cu(II) adsorben sudah jenuh dan mencapai kapasitas adsorpsinya. Data pada Gambar 5 dievaluasi menggunakan persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir yang masing-masing terdapat pada persamaan 1 dan 2. Energi adsorpsi ion Cu(II) ditentukan menggunakan persamaan 4 (Tabel 1).



Gambar 3. Hasil SEM dari adsorben a) SG dan b) HMS



Gambar 4. Jumlah logam ion logam Cu(II) teradsorpsi pada adsorben SG dan HMS pada pH yang bervariasi.

Persamaan Freundlich secara empiris merupakan persamaan yang didasarkan pada permukaan heterogen. Bentuk umum persamaan Freundlich adalah $q_e = K_f C_e^{1/n}$, di mana K_f adalah faktor kapasitas adsorpsi dan n adalah faktor intensitas, dengan harga n berkisar antara 1-10 (Kumar *et al.*, 2008 dan Aklil *et al.*, 2004). Persamaan linier Freundlich dinyatakan sebagai berikut:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1)$$

Selanjutnya, plot $\log q_e$ versus $\log C_e$ akan menghasilkan K_f dan eksponen n .

Isoterm Langmuir menggambarkan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan. Pada setiap situs aktif hanya satu molekul yang dapat diadsorpsi. Ikatan antara zat yang teradsorpsi dengan adsorben dapat terjadi secara fisika (*physisorption*) atau secara kimia (*chemisorption*), dan harus cukup kuat untuk menjaga pemindahan molekul yang teradsorpsi. Persamaan Langmuir dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m K C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (2)$$

Di mana C_e (mg L^{-1}) adalah konsentrasi kesetimbangan larutan ion logam, q_e (mg g^{-1}) adalah kapasitas adsorpsi ion logam pada saat kesetimbangan. Q_m kapasitas adsorpsi monolayer adsorben dan K adalah konstanta

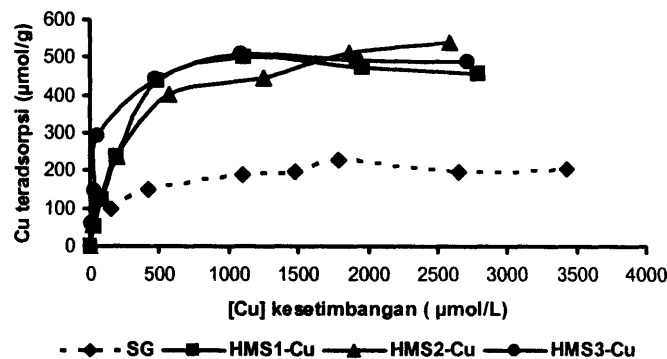
energi adsorpsi. Selanjutnya, plot $\log C_e/q_e$ versus C_e akan menghasilkan garis lurus dengan $1/Q_m$ sebagai slop dan $1/Q_m K$ sebagai intersep. Energi adsorpsi ditentukan berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs.

$$\begin{aligned} \text{Energi adsorpsi} &= \Delta G^0 \text{ ads} \\ &= -R T \ln K \end{aligned} \quad (3)$$

Dengan E = energi adsorpsi (kJ mol^{-1}), R = tetapan gas universal ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = temperatur (Kelvin) dan K = tetapan kesetimbangan adsorpsi.

Data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa pola isoterm adsorpsi ion Cu(II) cenderung mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir dengan harga koefisien regresi (R^2) rata-rata 0,99. Hal ini memberikan indikasi bahwa adsorpsi dan Cu(II) pada SG dan HMS tersebut bersifat *monolayer*.

Secara umum tampak bahwa kapasitas adsorpsi adsorben yang berasal dari modifikasi SG dengan gugus merkapto dari senyawa 3-MPTMS lebih besar dibandingkan dengan SG. Seperti telah dibahas sebelumnya bahwa SG memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah karena atom O yang berperan sebagai donor elektron pada adsorben SG kurang efektif untuk berinteraksi dengan ion logam. Setelah dilakukan modifikasi pada SG dengan penambahan gugus aktif -SH dari senyawa 3-MPTMS, kapasitas adsorpsinya meningkat menjadi sekitar 2 kali lebih besar dari



Gambar 5. Kurva hubungan antara jumlah ion logam teradsorpsi pada adsorben SG dan HMS terhadap konsentrasi ion Cu(II) dalam keadaan setimbang.

Tabel 1. Parameter Langmuir adsorpsi ion Cu(II) pada SG dan HMS.

Adsorben	Langmuir			<i>E</i> (kJ/mol)	Freundlich		
	<i>Q_m</i> (mg/g)	<i>K</i> x 10 ³ (mol/L) ⁻¹	<i>R</i> ²		<i>k_f</i> (mg/g)	<i>n</i>	<i>R</i> ²
SG	13,322	13,452	0,993	23,712	4,166	4,329	0,953
HMS-1	31,458	7,495	0,990	22,253	3,506	2,091	0,881
HMS-2	35,902	5,010	0,987	21,249	3,816	2,153	0,960
HMS-3	31,773	28,011	0,987	25,542	7,563	3,085	0,864

sebelum dimodifikasi. Peningkatan kapasitas adsorpsi pada HMS disebabkan oleh bertambahnya jenis dan jumlah situs aktif yang berperan dalam adsorpsi karena proses modifikasi SG dengan senyawa 3-MPTMS menghasilkan HMS. Pada HMS selain terdapat gugus Si-OH dan Si-O-Si seperti pada SG, juga terdapat gugus aktif baru yaitu gugus -SH.

Pada Tabel 1 dapat diamati bahwa kapasitas adsorpsi ion Cu(II) pada HMS-2 lebih besar dari HMS-1 dan HMS-3, ini menunjukkan bahwa pada HMS-2 jumlah situs aktif gugus amin yang diimmobilisasikan terdapat dalam jumlah yang lebih banyak dari HMS-1 dan HMS-2. Dari data kapasitas adsorpsi tersebut menunjukkan bahwa perbandingan komposisi jumlah volume senyawa aktif 3-MPTMS secara stoikiometri lebih tepat dengan perbandingan volume untuk HMS-2 yaitu TEOS, etanol, air, dan senyawa aktif adalah 1 : 1 : 1 : 0,2. Hal ini menunjukkan bahwa pada komposisi tersebut terjadi pengikatan 3-MPTMS yang optimal pada proses modifikasi SG melalui proses sol gel menggunakan prekursor TEOS.

KESIMPULAN

Modifikasi silika dengan senyawa aktif 3-MPTMS melalui proses sol-gel menghasilkan HMS yang memiliki kapasitas adsorpsi dua kali lebih besar dari SG tanpa modifikasi. Adsorben HMS efektif menyerap ion Cu(II) dalam larutan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, DIKTI

Kementrian Pendidikan dan Kebudayaan RI atas dana yang diberikan untuk penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Aklil A., Mouflih M., and Sebti S., 2004, Removal of Heavy Metal Ions From Water by Using Calcined Phosphate as New Adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, A112 : 183-190.
- Birlik, E., Ersoz, A., Denizili, A., and Say, R., 2006, Preconcentration of Copper Using Double-imprinted Polymer via Solid Phase Extraction, *Anal. Chim. Acta*, 565 : 145-151.
- Brinker, C.J., dan Scherer, W.J., 1990, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York.
- Buhani, Narsito, Nuryono and Kunarti, E.S., 2009, Amino and Mercapto-Silica Hybrid for Cd(II) Adsorption in Aqueous Solution, *Indo J. Chem.*, 9 (2): 170-176.
- Buhani and Suharso, 2009, Immobilization of *Nannochloropsis sp* biomass by sol-gel technique as adsorbent of metal ion Cu(II) from aqueous solution. *Asian J. Chem.*, Vol 21, No.5:3799-3808.
- Dakova, I., Karadjova, I., Ivanov, I., Georgieva, V., Evtimova, B., and Georgiev, G., 2007, Solid Phase Selective Separation and Preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-Imprinted Polymethacrylic Microbeads. *Anal. Chim. Acta*, 584: 196-203.
- Evangelista, S.M., Deoliveira, E., Castro, G.R., Zara, L.F., and Prado, A.G.S., 2007, Hexagonal Mesoporous Silica Modified with 2-Mercaptothiazoline for Removing Mercury from Water Solution, *Surf. Sci.*, 601: 2194-2202.

- Filha, V.L.S.A, Wanderley, A.F., de Sousa, K.S., Espinola, J.G.P., da Fonseca, M.G., Arakaki, T., and Arakaki, L.N.H., 2006, Thermodynamic Properties of Divalent Cations Complexed by Ethylenesulfide Immobilized on Silica Gel, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279: 64-68.
- Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K, and Singh, B., 2008, A Review on Development of Solid Phase Micro extraction Fibers by Sol-gel Methods and Their Application, *Anal. Chim. Acta*, 610: 1-14.
- Mujiyanti, D.R., 2007, *Adsorpsi Multilogam Ag(I), Pb(II), Cr(III), Cu(II) dan Ni(II) pada Hibrida Merkaptto-Silika dari Abu Sekam Padi*, Thesis, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Say, R., Birlik E., Ersoz, A., Yilmaz, F., and Gedikbey, T., 2003, Preconcentration of Copper on Ion-Selective Imprinted Polymer Microbeads, *Anal. Chim. Acta*, 480: 251-258.
- Shamsipur, M., Fasihi, J., Khanchi, A., Hassani, R., Alizadeh. K., and Shamsipur H., 2007, A Stoichiometric Imprinted Chelating Resin for Selective Recognition of Copper(II) ions in Aqueous Media, *Anal. Chim. Acta*, 599 : 294-301.
- Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M., and Mrowiec, H., 2008, Application of Metal Ion-Imprinted Polymer Based on Salen-Cu Complex to Flow Injection Preconcentration and FAAS Determination of Copper, *Talanta*, 76: 96-101.