

## Pemanfaatan Lumpur Lapindo sebagai Sumber Silika Magnetik untuk Adsorpsi Tumpahan Crude Palm Oil

Wihda Zuhara<sup>1</sup>, Rahmad Nuryanto<sup>1\*</sup>, Retno Ariadi Lusiana<sup>1</sup>, Lisna Efifyanti<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Magister Kimia Universitas Diponegoro, Indonesia

<sup>2</sup>Pusat Penelitian Biomassa dan Bioproduk, Badan Penelitian dan Inovasi Nasional, BRIN, Indonesia

Corresponding Author:  
Rahmad Nuryanto  
nuryantorahmad@live.undip.ac.id

Received: December 2023

Accepted: March 2024

Published: March 2024

©Rahmad Nuryanto et al.  
This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

### Abstract

In this paper, synthesis of silica magnetite adsorbent has been carried out from Lapindo Mud silica and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) using the template Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) through a microemulsion process. This research aims to determine the adsorption ability of magnetic silica material as an adsorbent for Crude Palm Oil (CPO) with varying contact times of 10, 20, 30, 60, 90 minutes and an adsorbate concentration of 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 and 1 gram. Silica is obtained from Lapindo Mud extraction using the acid leaching method using HCl. Magnetite was prepared by mixing ferric chloride and ferrous chloride salts with an alkaline base. Synthesis of magnetic silica adsorbent using CTAB and 1-butanol as a surfactant and co-surfactant, respectively. The characterization results from FTIR and SEM-EDX data identified the presence of silanol (Si-OH) and Fe-O groups, magnetic silica adsorbent showed an irregular morphological pattern, the size tended to be heterogeneous, contained Fe, O and Si elements. The XRD results show that there are peaks in the (200), (311) and (440) planes, the GSA results show that the pore surface area is  $37.048 \text{ m}^2/\text{g}$ , the total pore volume is  $0.321 \text{ cm}^3/\text{g}$  and the pore diameter is 33.907 nm, which indicates that the pores have a mesoporous structure. Based on this research, the optimum contact time is 60 minutes with adsorption kinetics following the pseudo-second order and Langmuir isotherm with an adsorption capacity of 1.76 mg/g.

**Keywords:** Adsorption; CTAB; Lapindo Mud; Magnetite; Microemulsion

### Pendahuluan

Minyak sawit mentah atau sering disebut *crude palm oil* (CPO) merupakan komoditas penting dalam perindustrian dan pangan. Konsumsi minyak sawit mentah yang mengalami peningkatan berpotensi meningkatkan pencemaran lingkungan dalam skala besar. Pencemaran minyak sawit mentah dapat disebabkan kebocoran selama proses operasi,

distribusi dan konsumsi yang berdampak terhadap kerusakan lingkungan dan biota perairan. Dalam sepuluh tahun terakhir, kasus pencemaran oleh CPO di Indonesia dalam skala besar terjadi saat kebocoran pipa tangki timbun minyak sawit PT. Wira Inno Mas di Pelabuhan Teluk Bayur, Sumatera Barat pada 28 September 2017 sebanyak 50 ton minyak sawit mentah mencemari perairan<sup>[1]</sup>. Pencemaran minyak sawit mentah pada

perairan akan menurunkan kualitas air sehingga tidak layak konsumsi, selain itu wilayah perairan yang tertutup oleh minyak akan berdampak pada tanaman laut dan perikanan komersil yang akan mengganggu perekonomian, sehingga perlu dilakukan upaya untuk penanganan tumpahan minyak sawit mentah di perairan. Metode yang banyak dilakukan untuk menangani tumpahan minyak di perairan telah banyak dilakukan seperti bioremediasi<sup>[2]</sup>, flotasi<sup>[3]</sup>, *in-situ burning*<sup>[4]</sup> dan adsorpsi<sup>[5]</sup>. Sedangkan material yang banyak digunakan antara lain graphene<sup>[6]</sup>, zeolit<sup>[7]</sup>, clay<sup>[8]</sup>, biosorben<sup>[9]</sup> dan silika<sup>[10]</sup> yang telah banyak dilaporkan efektif dalam penanganan tumpahan minyak di perairan. Pengembangan metode dan material terus ditingkatkan untuk memenuhi kriteria dan syarat penanganan tumpahan minyak antara lain kapasitas penyerapan yang besar, dapat didaur ulang, efektivitas biaya dan prosesnya sederhana.

Metode adsorpsi merupakan pendekatan yang efektif dan paling banyak digunakan dalam proses dekontaminasi dan penanganan tumpahan minyak. Silika merupakan bahan yang banyak digunakan dalam pembuatan adsorben untuk penanganan tumpahan minyak karena memiliki gugus hidrofobik siloksan dan mempunyai gugus silanol yang dapat dimodifikasi sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dengan peningkatan luas permukaan adsorben<sup>[11]</sup>. Sumber silika yang telah banyak dikembangkan antara lain sekam padi, ampas tebu, dan bambu<sup>[12]</sup> yang telah banyak digunakan untuk adsorben pada penyerapan tumpahan minyak. Pada penelitian sebelumnya telah banyak dilakukan sintesis silika dengan bahan magnetik sebagai adsorben untuk tumpahan minyak antara lain seperti yang dilakukan oleh Kumar et al. (2023)<sup>[10]</sup> yang menggunakan ampas tebu dan abu sekam padi sebagai sumber silika dan dilapiskan ke material magnetik dengan kapasitas adsorpsi 1,93 mg/g dan efisiensi mencapai 95%. Selain itu Lu et al. (2018)<sup>[13]</sup> menggunakan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sebagai sumber material magnetik dan TEOS sebagai sumber silika untuk adsorpsi emulsi minyak dan diperoleh kapasitas adsorpsi 0,75 mg/g dengan efisiensi penyerapan mencapai 98% yang mengkonfirmasi bahwa silika yang

dilapiskan ke material magnetik efisien dalam penggunaan sebagai adsorben tumpahan CPO. Silika dapat didapatkan dari bahan alami seperti pada Lumpur Lapindo yang merupakan erupsi lumpur vulkanik di Porong, Sidoarjo yang menjadi salah satu sumber silika dari bahan alam yang masih jarang dimanfaatkan dengan kandungan silika sekitar 47%<sup>[14]</sup>, sehingga Lumpur lapindo menjadi sumber silika alternatif yang dapat diteliti untuk pengembangan lebih lanjut.

Kapasitas adsorpsi dapat ditingkatkan dengan penambahan *template* yang mempunyai gugus amfifilik yang mampu mengikat adsorben dan adsorbat secara efektif sehingga mempengaruhi struktur adsorben yang akan meningkatkan kapasitas adsorpsi<sup>[15]</sup>. CTAB (*Cetyltrimethylammonium bromide*) merupakan surfaktan kationik yang banyak digunakan sebagai *template* dalam kondisi lingkungan asam dan meningkatkan sifat hidrofobik pada adsorben<sup>[16]</sup>. Penambahan CTAB menghasilkan adsorben dengan jumlah pori-pori yang saling berhubungan lebih banyak, sehingga luas permukaan spesifik meningkat<sup>[17]</sup>. Penggunaan magnetit sebagai modifier juga akan meningkatkan efisiensi adsorpsi dengan sifat magnetik yang bagus, reaktivitas permukaan yang tinggi serta stabilitas kimianya yang baik<sup>[18]</sup>. semakin luasnya permukaan adsorben, selain itu penggunaan magnetit akan mempermudah pemisahan adsorben dari adsorbat setelah proses adsorpsi menggunakan magnet eksternal. Metode sintesis material adsorben magnetik silika menggunakan mikroemulsi dengan mempertimbangkan kelebihannya antara lain tegangan mukanya sangat rendah, ukuran dropletnya kecil sehingga menghasilkan permeasi yang tinggi<sup>[19]</sup>.

Pada penelitian ini akan dilakukan analisis terhadap Lumpur Lapindo sebagai potensi sumber silika yang akan dilapisi bahan magnetik dan aplikasinya pada penyerapan *crude palm oil*. Pengaruh konsentrasi dan waktu kontak dianalisis terkait kapasitas penyerapan minyak. Parameter isoterm dan kinetik juga ditentukan untuk memberikan pemahaman yang lebih baik tentang mekanisme proses penyerapan.

## Metodologi Penelitian

### Bahan kimia

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck), Larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% (Merck), Asam Oleat, Urea (Merck), n-Butanol (Merck), Sikloheksana (Merck), Air deionisasi, Larutan HCl (37%), Lumpur Lapindo, Butiran NaOH (Merck), Etanol teknis (Merck), Kertas saring, *Crude Palm Oil* (CPO), CTAB MB101 (Himedia).

### Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah antara lain satu set peralatan gelas, *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (FTIR) tipe Shimadzu IR Prestige-21 yang diukur pada KBr pelet dengan resolusi  $4\text{ cm}^{-1}$ , jumlah scan 45x dan range pengujian pada bilangan gelombang  $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ , *X-Ray Diffractometer* (XRD) tipe Rigaku Miniflex 600 Benchtop dengan range pengukuran pada  $2\theta=10\text{--}90^\circ$ , *Gas Sorption Analysis* (GSA) tipe JWGB analyzer JW-BK112 yang diukur dengan adsorbat  $\text{N}_2$  dan temperatur *bath*  $77,35\text{ K}$ , *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) tipe JEOL JSM-6510LA untuk pengujian morfologi dan komposisi material.

### Prosedur penelitian

#### *Ekstraksi Silika dari Lumpur Lapindo*

Ekstraksi silika dari Lumpur Lapindo mengacu pada penelitian Nuryanto *et al.*<sup>[20]</sup> dimana Lumpur Lapindo kering sebanyak 100 gram lolos ayakan 100 mesh dan direfluks dengan 400 mL HCl 6 M pada suhu  $90^\circ\text{C}$  selama 5 jam kemudian disaring sebanyak 3 kali. Filtrat ditambahkan dengan NaOH sampai pH campuran mencapai pH 13 dan disaring sebanyak 3 kali. Residu dari refluks dengan HCl lalu dikeringkan dan direfluks kembali dengan 400 mL NaOH 6 M pada suhu  $90^\circ\text{C}$  selama 5 jam dan disaring kembali.

#### *Sintesis Nanopartikel $\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  disintesis dengan metode kopresipitasi yang mengacu pada penelitian Zhou *et al.*<sup>[21]</sup>. Sebanyak 0,44 gram  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

dan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1,09 gram dilarutkan dalam 50 mL air deionisasi. Larutan amonium hidroksida 5% sebanyak 20 mL ditambahkan secara bertetes ke dalam larutan. Suspensi yang diperoleh diaduk selama 30 menit pada suhu  $60^\circ\text{C}$ . Kemudian, nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hitam dipisahkan dari campuran dengan magnet eksternal, diikuti dengan pencucian dengan air deionisasi sebanyak tiga kali dan dikeringkan selama 5 jam pada suhu  $100^\circ\text{ C}$ .

#### *Sintesis Silika Magnetik*

Sintesis silika magnetik dilakukan dengan mengacu pada penelitian Asgari *et al.*<sup>[22]</sup> dimana sebanyak 2 gram CTAB ditambahkan ke dalam 1-butanol, sikloheksana dan asam oleat dalam temperatur kamar. Sebanyak 3 gram  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ditambahkan sehingga membentuk mikroemulsi. Natrium silikat ditambahkan ke larutan dengan pengadukan kuat lalu dipindahkan pada *autoclave* dan dipanaskan selama 12 jam di dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  dan disentrifugasi pada kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Setelah itu larutan dicuci sebanyak 3 kali dengan campuran etanol dan air lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $60^\circ\text{ C}$  lalu dikalsinasi selama 6 jam pada suhu  $600^\circ\text{C}$ .

#### *Adsorpsi Crude Palm Oil oleh Adsorben Silika Magnetik*

Proses adsorpsi dilakukan dengan teknik *batch*. Pengaruh massa adsorben silika magnetik terhadap hasil adsorpsi *crude palm oil* dikaji melalui adsorpsi dengan menggunakan massa adsorbat yang bervariasi (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 dan 1) mg dicampur dengan 15 mL air dan 0,05 mg adsorben. Campuran dikocok dengan menggunakan shaker selama 60 menit campuran kemudian dipisahkan dengan magnet eksternal. Pengaruh waktu kontak adsorben silika magnetik dilakukan dengan cara mencampurkan sebanyak 15 mL campuran *crude palm oil* dan air dengan menambahkan adsorben. Campuran dishaker dengan berbagai variasi waktu yaitu 10, 20, 30, 60, dan 90 menit. Campuran tersebut kemudian dipisahkan dengan magnet eksternal.

### Kinetika dan Isoterm Adsorpsi

Kapasitas penyerapan minyak dihitung dengan memperhitungkan berat adsorben, berat adsorben dan minyak serta berat minyak.

$$\text{Kapasitas penyerapan minyak (g/g)} = \frac{(S_{st} - S_0)}{S_0} \quad (1)$$

dimana  $S_0$  adalah berat awal adsorben,  $S_{st}$  adalah berat adsorben dengan minyak pada akhir penyerapan, sedangkan  $(S_{st} - S_0)$  adalah berat minyak yang diserap. Jumlah crude oil yang teradsorpsi ( $q_e$ ) dalam miligram per gram ditentukan melalui persamaan berikut.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

dimana  $C_0$  adalah konsentrasi minyak awal dalam mg/L,  $C_e$  adalah konsentrasi minyak akhir dalam mg/L,  $V$  adalah volume larutan dalam liter, dan  $m$  adalah massa adsorben dalam gram. Perhitungan kinetika reaksi dihitung berdasarkan variasi waktu kontak dengan perhitungan kinetika orde pertama, kedua, pseudo orde pertama dan pseudo orde kedua untuk menganalisis model kinetika adsorpsi. Bentuk linear dari kinetika adsorpsi diberikan sebagai<sup>[23]</sup>:

$$\ln C_e = -K_1 t + \ln C_0 \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_e} = K_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (4)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_3}{2303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_4 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Dimana  $q_e$  dan  $q_t$  merupakan adsorpsi komposit dalam (mg/g) pada waktu ( $t$ ) kesetimbangan dan  $K_1, K_2, K_3$  serta  $K_4$  (g/mg.h) merupakan konstanta laju reaksi. Isoterm adsorpsi dihitung menggunakan variasi konsentrasi adsorbat dengan persamaan<sup>[24],[25]</sup>:

Langmuir  
model:  $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$

Freundlich  
model:  $q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$

di mana  $q_e$  (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan dari adsorben,  $C_e$  (mg/L) adalah konsentrasi sisa adsorbat pada saat keseimbangan,  $q_m$  (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi maksimum pada saat keseimbangan yang dihitung secara teoritis,  $K_L$  (L/mg) adalah konstanta adsorpsi model Langmuir dan  $K_F$  adalah konstanta adsorpsi Freundlich.

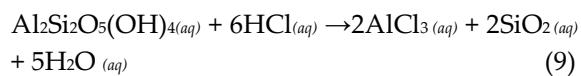
### Analisis Produk Adsorben Silika Magnetik

Adsorben silika magnetik dianalisis menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsional dalam adsorben. GSA digunakan untuk mengetahui analisis pori adsorben termasuk volume pori, luas permukaan dan diameter pori. Analisis morfologi dan komposisi dilakukan menggunakan instrumen SEM-EDX dan XRD digunakan sebagai analisis fase material.

### Hasil dan Diskusi

#### Sintesis Silika Magnetik

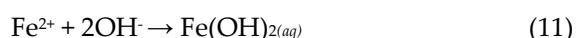
Proses sintesis silika magnetik diawali dengan leaching asam Lumpur Lapindo menggunakan HCl untuk memutus ikatan aluminosilikat pada Lumpur Lapindo<sup>[21]</sup>.

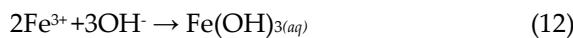


Diperoleh filtrat SiO<sub>2</sub> lalu ditambahkan dengan NaOH yang berfungsi menghilangkan logam pengotor pada larutan dengan reaksi sebagai berikut<sup>[20]</sup>.



Garam Fe<sup>2+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> mengalami hidrolisis dan dehidrasi secara bersamaan selama nukleasi nanopartikel magnetit<sup>[26]</sup>. Endapan ferihidrit dihasilkan oleh ion Fe<sup>3+</sup> saat pH sekitar 3. Ion Fe<sup>2+</sup> bergabung dengan ferihidrit membentuk kompleks Fe<sup>2+</sup>-Ferihidrit dengan adanya peningkatan pH karena penambahan ammonia. Reaksi pembentukan nanopartikel magnetit oleh garam feri klorida dan fero klorida diberikan sebagai berikut<sup>[21]</sup>.





Sintesis adsorben silika magnetik dengan metode mikroemulsi penggunaan *template* CTAB dilakukan karena akan membentuk ikatan *Van der Waals* dengan asam oleat sehingga CTAB akan mengalami *selfassembly* pada lapisan luar nanopartikel yang akan digunakan sebagai benih nukleasi dalam sistem mikroemulsi untuk pembentukan adsorben silika magnetik mesopori. 1-butanol digunakan sebagai ko-surfaktan, sikloheksana sebagai fase kontinyu dan air deionisasi sebagai fase air dalam sistem mikroemulsi.

### Karakterisasi Adsorben Silika Magnetik

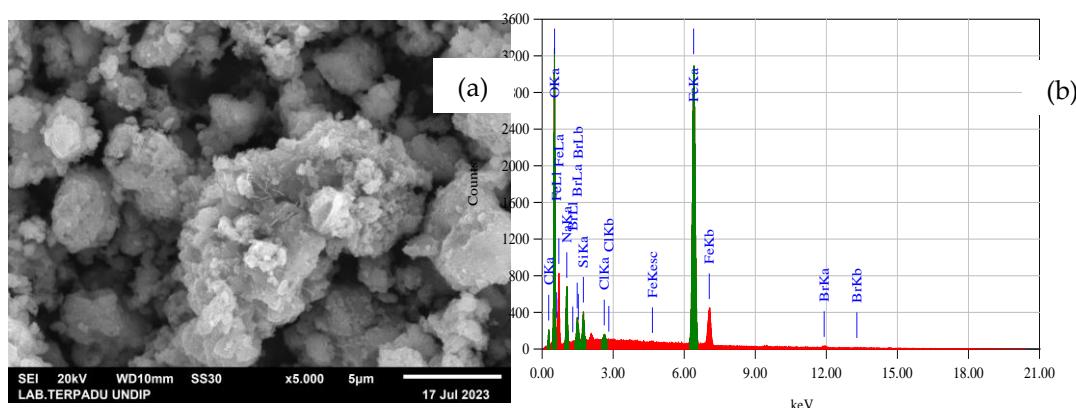
Analisis menggunakan SEM-EDX digunakan untuk mengetahui tipografi dan morfologi serta komposisi dan persentase unsur yang terkandung dalam material adsorben. Analisis SEM memiliki prinsip kerja menggunakan berkas elektron berenergi tinggi untuk menghasilkan beragam sinyal pada permukaan spesimen padat<sup>[26]</sup>. Hasil karakterisasi adsorben silika magnetik dengan template CTAB menggunakan SEM ditunjukkan pada Gambar 1. menunjukkan adsorben silika magnetik memiliki struktur tidak beraturan, ukurannya cenderung heterogen atau tidak seragam antara satu dengan yang lainnya dan memiliki tekstur yang kasar dengan ukuran rata-rata 5  $\mu\text{m}$ . Berdasarkan analisis menggunakan EDX, komposisi massa unsur Fe sebesar 48,47%, unsur O sebesar 33,5 %, unsur Si sebesar 1,26%

dan C sebesar 5,74%, selain itu terdapat unsur Na, Br dan Cl dengan jumlah yang sangat kecil.

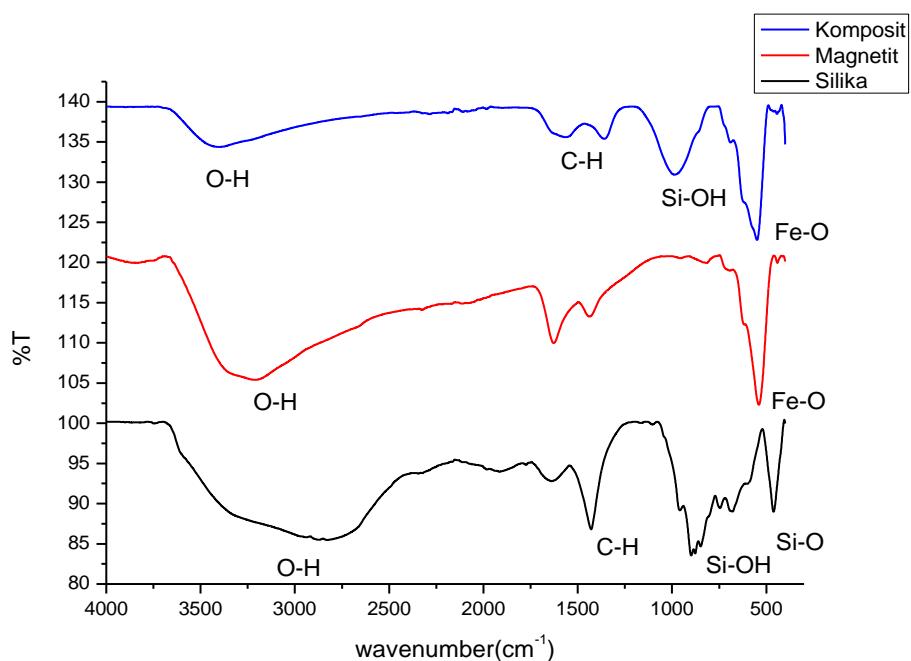
Hasil analisis menggunakan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada komposit adsorben silika magnetik. Hasil analisis FTIR ditunjukkan dari Gambar 2.

Hasil analisis FTIR komposit adsorben silika magnetik menunjukkan munculnya serapan pada panjang gelombang 549  $\text{cm}^{-1}$  yang diidentifikasi sebagai vibrasi ulur Fe-O dengan intensitas yang tinggi sehingga diindikasikan sebagai struktur oktaedral dan tetrahedral yang mengkonfirmasi pembentukan struktur spinel dari  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[27]</sup> Selain itu muncul vibrasi simetris Si-O pada panjang gelombang 986  $\text{cm}^{-1}$  dan vibrasi ulur Si-O-Fe pada panjang gelombang 443  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[28]</sup> Pada panjang gelombang 1432  $\text{cm}^{-1}$  diindikasikan muncul serapan vibrasi tekuk -CH<sub>2</sub>- Serapan pada Panjang gelombang 3371  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan jumlah yang banyak dari gugus -OH pada permukaan material<sup>[25]</sup>.

Faktor luas spesifik padatan dan luas permukaan adsorben, konsentrasi kesetimbangan spesimen terlarut serta temperatur dan waktu kontak saat proses adsorpsi berjalan dan sifat dari adsorben dan adsorbatnya sangat berpengaruh pada proses adsorpsi<sup>[29]</sup>. Kapasitas adsorpsi merupakan banyaknya adsorbat yang terakumulasi pada permukaan adsorben. Hasil uji porositas adsorben silika magnetik dilakukan dengan pengujian GSA dapat dilihat dari tabel 1.



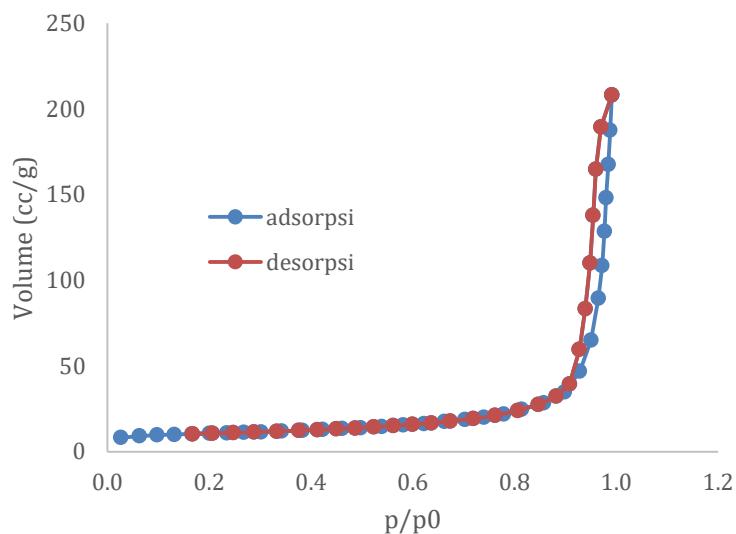
Gambar 1. Hasil analisis (a) SEM dan (b) EDX adsorben Silika Magnetik



**Gambar 2.** Hasil analisis FTIR adsorben Silika Magnetik

**Tabel 1.** Luas permukaan, volume total pori, dan diameter pori adsorben silika magnetik

|                 | Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volume Pori (cc/g) | Diameter Pori (nm) |
|-----------------|--|--------------------|--------------------|
| Silika Magnetik | 37,048                                   | 0,321              | 33,907             |



**Gambar 3.** Isoterm adsorpsi-desorpsi  $\text{N}_2$  pada adsorben silika magnetik

Berdasarkan grafik pada Gambar 3, adsorben silika magnetik mengikuti model isoterm tipe IV menurut klasifikasi dari *Brauneur, Deming, Deming, and Teller* (BDDT) oleh material adsorben mesopori karena interaksi antar molekul dalam keadaan terkondensasi. Adsorpsi tipe ini memiliki jalur yang sama seperti isoterm tipe II dimana adsorpsi awal oleh monolayer-multilayer pada dinding mesopori lalu diikuti oleh kondensasi pori dimana gas mengembun menjadi fase cair dalam pori pada tekanan  $p$  kurang dari tekanan  $p_0$ . Pembentukan kurva histeresis pada grafik isoterm adsorpsi-desorpsi gas  $N_2$  pada adsorben silika magnetik terjadi karena adanya proses kondensasi kapiler yang mengisi pori mesopori. Histeresis loops dari adsorpsi ini sesuai dengan tipe H3 dimana loop jenis ini dihasilkan oleh agregat yang terdiri dari partikel mirip pelat maupun pori-pori jaringan yang terdiri dari pori makro yang tidak terisi penuh dengan kondensat pori<sup>[22]</sup>.

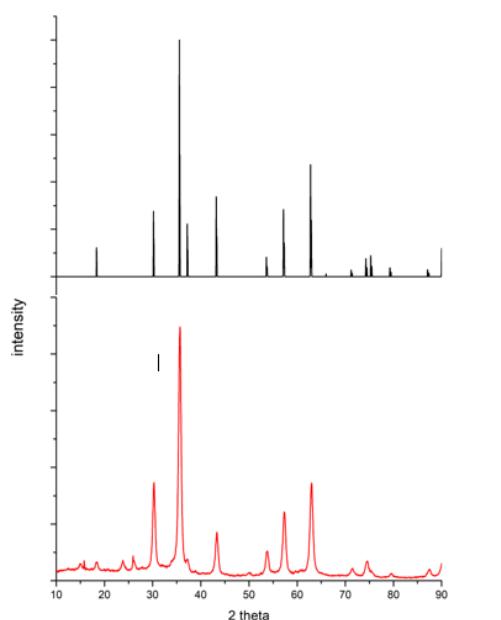
Hasil analisis menggunakan XRD dengan membandingkan data puncak dari  $Fe_3O_4$  (JCPDS Card No. 019-0629) dengan data adsorben silika magnetik diperoleh puncak

utama pada indeks (220), (311), (400), (422), (511) dan (440) yang sesuai dengan data pembanding dari data  $Fe_3O_4$  (JCPDS Card No. 019-0629). Puncak silika amorf tidak terlalu terlihat karena presentasenya yang kecil seperti yang dikonfirmasi pada analisis EDX. Puncak yang terbentuk mengkonfirmasi bahwa presentase magnetit pada komposit silika magnetik memiliki intensitas besar.

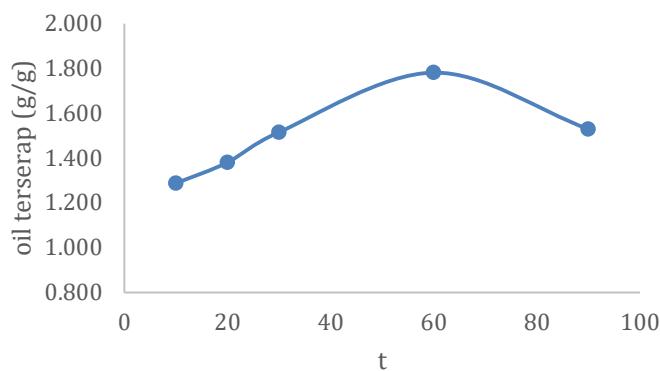
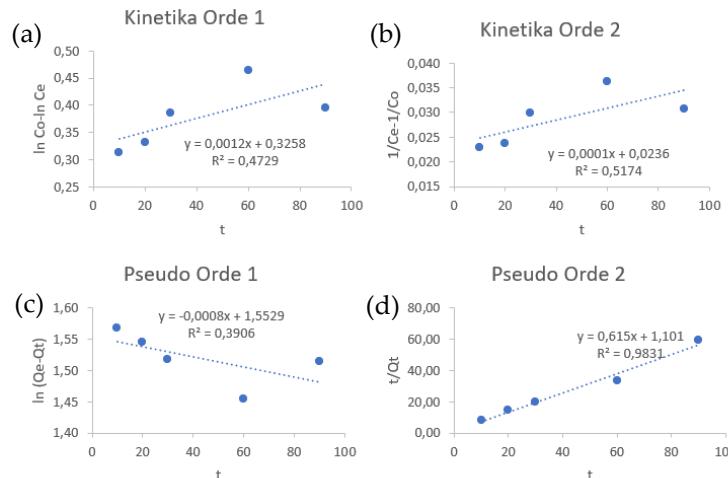
#### Pengaruh waktu kontak pada adsorpsi CPO

Hasil adsorpsi CPO dengan variasi waktu kontak ditunjukkan pada Gambar 5. Adsorpsi CPO dengan adsorben silika magnetik mencapai waktu kontak optimum pada 60 menit dengan kapasitas adsorpsi 1,76 mg/g. Pada waktu tersebut adsorpsi maksimum terjadi dimana konsentrasi larutan yang teradsorpsi secara maksimal.

Model kinetika adsorpsi didasarkan pada data variasi waktu menggunakan pendekatan model persamaan orde satu, orde dua, pseudo orde satu dan pseudo orde dua. Parameter kinetika adsorpsi CPO meliputi  $R^2$  dan  $k$  (konstanta laju adsorpsi) seperti kurva pada Gambar 6 dan Tabel 2.



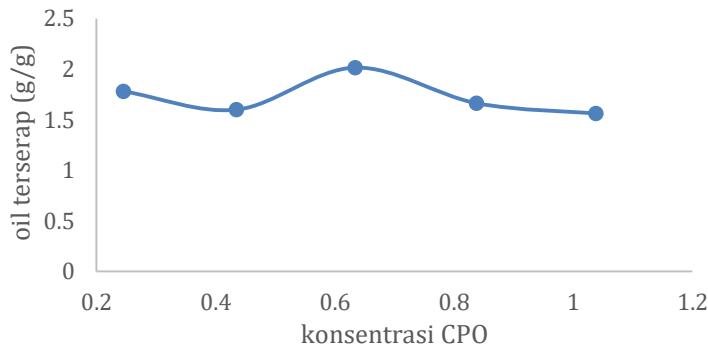
**Gambar 4.** Hasil XRD adsorben silika magnetik (a) dan magnetit (b)

**Gambar 5.** Pengaruh variasi waktu kontak adsorpsi**Gambar 6.** Kinetika adsorpsi crude palm oil oleh adsorben silika magnetik (a) orde satu (b) orde 2 (c) pseudo-orde satu (d) pseudo-orde dua**Tabel 2.** Parameter kinetika adsorpsi adsorben silika magnetik

|                  | k      | R <sup>2</sup> |
|------------------|--------|----------------|
| Orde satu        | 0,3258 | 0,4729         |
| Orde dua         | 0,0236 | 0,5174         |
| Pseudo orde satu | 1,5529 | 0,3906         |
| Pseudo orde dua  | 1,1010 | 0,9831         |

Berdasarkan Tabel 2 di atas menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi CPO pada adsorben silika magnetik mengikuti model kinetika pseudo-orde 2. Model kinetika pseudo-orde 2 menyatakan bahwa reaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat identik dengan reaksi secara monolayer<sup>[30]</sup>. Model kinetika ini mengasumsikan bahwa proses adsorpsi tidak melibatkan transfer massa, akan tetapi lebih dimungkinkan karena adanya penggunaan

elektron bersama antara gugus ester dari minyak sawit mentah dengan adsorben silika magnetik<sup>[11]</sup>. Pada proses adsorpsi ini cenderung dikontrol oleh mekanisme secara kimia dimana nilai k (menit<sup>-1</sup>) yang diperoleh menunjukkan konstanta kecepatan laju adsorpsi. Semakin besar nilai k yang diperoleh menunjukkan semakin cepat laju adsorpsinya.



**Gambar 7.** Pengaruh variasi konsentrasi CPO pada adsorpsi

**Tabel 3.** Perbandingan nilai  $R^2$  dari persamaan isoterm adsorpsi *Freundlich* dan *Langmuir* beserta konstanta isotermal lainnya untuk adsorben silika magnetik

| Adsorben        | Freundlich |        |       | Langmuir |       |                      |
|-----------------|------------|--------|-------|----------|-------|----------------------|
|                 | $R^2$      | n      | $K_F$ | $R^2$    | $Q_m$ | $K_L$                |
| Silika Magnetik | 0,1154     | 0,1371 | 0,952 | 0,9781   | 1,76  | $5,7 \times 10^{-8}$ |

#### Pengaruh konsentrasi CPO pada adsorpsi

Berdasarkan grafik pada Gambar 7 dapat dijelaskan bahwa konsentrasi optimum CPO untuk diadsorpsi adsorben silika magnetik yaitu pada 0,6 gram dimana setelah itu terjadi penurunan kemampuan adsorpsi dari adsorben silika magnetik. Adsorpsi yang terjadi pada adsorben silika magnetik terhadap CPO mengikuti jenis isoterm *Freundlich* dan *Langmuir*. Isoterm *Freundlich* didasarkan bahwa adsorben memiliki permukaan heterogen dan tiap molekulnya memiliki potensi penyerapan yang berbeda-beda dengan melibatkan gaya *Van der Waals*. Sedangkan pada isoterm *Langmuir* situs-situs aktif pada adsorben hanya mampu mengadsorpsi satu molekul saja, sehingga adsorpsi hanya terbatas pada pembentukan lapis tunggal<sup>[22]</sup>. Hasil perbandingan nilai  $R^2$  dari persamaan isoterm adsorpsi *Freundlich* dan *Langmuir* beserta konstanta isotermal lainnya untuk adsorben ditunjukkan pada Tabel 5.

Menurut data yang disajikan pada Tabel 3. dapat dilihat bahwa nilai  $R^2$  dari isoterm *Langmuir* mendekati 1 dengan nilai 0,9781 sehingga proses adsorpsi dengan adsorben silika magnetik terhadap CPO cenderung mengikuti sistem isoterm *Langmuir* yang terjadi interaksi secara kimia dan fisika, namun cenderung ke interaksi kimia. Interaksi kimia dari adsorben silika magnetik dan minyak

sawit mentah terjadi dengan ikatan kovalen antara gugus aktif pada CPO dan adsorben silika.

#### Kesimpulan

Silika lumpur lapindo yang dimodifikasi oleh magnetit dan *template* CTAB disintesis melalui proses mikroemulsi dengan 1-butanol sebagai ko-surfaktan, sikloheksanol sebagai fase kontinyu dan air deionisasi sebagai fase air. Kapasitas adsorpsi yang diperoleh pada waktu kontak optimum 60 menit sama dengan 1,76 mg/g. Hasil karakterisasi menggunakan SEM-EDX menunjukkan morfologi adsorben silika magnetik dengan ukuran yang heterogen, teksturnya kasar dengan ukuran rata rata 5  $\mu\text{m}$  dan presentase unsur Fe 48,47, O 33,5 dan Si 1,26 %. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan vibrasi simetris Si-O pada 986  $\text{cm}^{-1}$ , vibrasi ulur Fe-O pada 549  $\text{cm}^{-1}$  dan vibrasi ulur Fe-O-Si pada 443  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil karakterisasi XRD menunjukkan tiga puncak tertinggi pada bidang (200), (311), dan (400). Hasil karakterisasi GSA didapatkan luas permukaan 37,048  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume pori 0,321  $\text{cm}^3/\text{g}$  dan diameter pori 33,907 nm yang menunjukkan mesopori. Studi kinetika menunjukkan model *pseudo-orde* kedua dan isoterm *Langmuir* memberikan persamaan yang sesuai pada adsorpsi *crude palm oil* oleh adsorben silika magnetik.

## Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro yang telah mendanai penelitian ini, UPT Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro, Laboratorium Karakterisasi Lanjut BRIN Cisitu, Bandung yang telah membantu menganalisis sampel pada penelitian ini.

## Daftar Pustaka

1. Firmansyah, M. D., Ismanto, A., Wulandari, S. Y., Widiaratih, R., Rifai, A. & Atmodjo, W., Pemodelan Sebaran Tumpahan Minyak di Perairan Karawang, Jawa Barat. *Bul. Oseanografi Mar.*, **10(2)**: 200–212 (2021).
2. Dai, X., Lv, J., Yan, G., Chen, C., Guo, S. & Fu, P., Bioremediation of intertidal zones polluted by heavy oil spilling using immobilized laccase-bacteria consortium. *Bioresour. Technol.*, **309**(February): 123305 (2020).
3. Stanley, M., Palace, V., Grosshans, R. & Levin, D. B., Floating treatment wetlands for the bioremediation of oil spills: A review. *J. Environ. Manage.*, **317**(April): 115416 (2022).
4. Fritt-Rasmussen, J., Wegeberg, S., Lassen, P., Wilms, L. B., Renvald, L., Larsen, M. B., Geertz-Hansen, O., et al., Coastline in-situ burning of oil spills, analysis of a Greenland field experiment. *J. Hazard. Mater.*, **441**(September 2022): (2023).
5. Nwadiogbu, J. O., Ajiwe, V. I. E. & Okoye, P. A. C., Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies. *J. Taibah Univ. Sci.*, **10(1)**: 56–63 (2016).
6. Songsaeng, S., Thamyongkit, P. & Poompradub, S., Natural rubber/reduced-graphene oxide composite materials: Morphological and oil adsorption properties for treatment of oil spills. *J. Adv. Res.*, **20**: 79–89 (2019).
7. Masoumi, F., Safari, S., Khoshbin, R. & Karimzadeh, R., Utilization of agricultural waste (rice husk) in synthesis of TS-1 zeolite as a support for NiMo nanocatalyst employed in hydrodesulfurization of heavy oil. *Adv. Powder Technol.*, **34(9)**: 104134 (2023).
8. Ugochukwu, U. C., Jones, M. D., Head, I. M., Manning, D. A. C. & Fialips, C. I., Biodegradation and adsorption of crude oil hydrocarbons supported on 'homoionic' montmorillonite clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, **87**: 81–86 (2014).
9. Peng, D., Li, H., Li, W. J. & Zheng, L., Biosorbent with superhydrophobicity and superoleophilicity for spilled oil removal. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **209**: 111803 (2021).
10. Kumar, N., Amritphale, S. S., Matthews, J. C. & Lynam, J. G., Oil spill cleanup using industrial and agricultural waste-based magnetic silica sorbent material: a green approach. *Green Chem. Lett. Rev.*, **14(4)**: 632–639 (2021).
11. Hastuti, S., Nuryono. & Kuncaka, A., L-arginine-modified silica for adsorption of gold(III). *Indones. J. Chem.*, **15(2)**: 108–115 (2015).
12. Arefieva, O. D., Vasilyeva, M. S., Zemnukhova, L. A., Opra, D. P., Nikolaeva, D. A., Tkachev, V. V. & Shlyk, D. H., Effect of silica source on photocatalytic properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  heterostructure. *J. Bioresour. Bioprod.*, **8(2)**: 176–186 (2023).
13. Lü, T., Qi, D., Zhang, D., Lin, S., Mao, Y. & Zhao, H., Facile synthesis of N-(aminoethyl)-aminopropyl functionalized core-shell magnetic nanoparticles for emulsified oil-water separation. *J. Alloys Compd.*, **769**: 858–865 (2018).
14. Ciptawati, E., Hilfi Azra Dzikrulloh, M., Oki Septiani, M., Rinata, V., Ainur Rokhim, D., Azfa Fauziyyah, N., et al., Analisis Kandungan Mineral dari Lumpur Panas Sidoarjo sebagai Potensi Sumber Silika dan Arah Pemanfaatannya. *IJCA (Indonesian J. Chem. Anal.)*, **5(1)**: 18–28 (2022).
15. Dewi, W. P., Haryati, T., Suwardiyanto, S., Sulistiyo, Y. A. & Andarini, N., Variasi Penambahan CTABr Sebagai Template Terhadap Pembentukan  $\text{TiO}_2$  Anatase Dari Senyawa Natrium Titanat dan Aplikasinya Sebagai Fotokatalis. *Berk. Sainstek*, **7(2)**: 43

- (2019).
16. Tyrode, E., Rutland, M. W. & Bain, C. D., Adsorption of CTAB on hydrophilic silica studied by linear and nonlinear optical spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(51): 17434–17445 (2008).
  17. Bi, Z., Liao, W. & Qi, L., Wettability alteration by CTAB adsorption at surfaces of SiO<sub>2</sub> film or silica gel powder and mimic oil recovery. *Appl. Surf. Sci.*, **221**(1–4): 25–31 (2004).
  18. Tatarchuk, T., Soltyś, L. & Macyk, W., Magnetic adsorbents for removal of pharmaceuticals: A review of adsorption properties. *J. Mol. Liq.*, **384**(May): 122174 (2023).
  19. Efiyanti, L., Trisunaryanti, W., Bahri, S., Ni'mah, Y. L., Wulandari, N. M. & Sumbogo, S. D., Synthesis of Mesoporous Silica From Beach Sand Using Variation of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) . *Proc. 3rd KOBI Congr. Int. Natl. Conf. (KOBICINC 2020)*, **14**(Kobicinc 2020): 374–381 (2021).
  20. Nuryanto, R., Trisunaryanti, W. & Triyono., Variation of gelatin amount as template for mesoporous silica-alumina synthesis based on lapindo mud. *Asian J. Chem.*, **32**(7): 1576–1580 (2020).
  21. Zhou, J., Sui, H., Ma, J., Li, X., Al-Shiaani, N. H. A. & He, L., Fast demulsification of oil-water emulsions at room temperature by functionalized magnetic nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.*, **274**(January): 118967 (2021).
  22. Asgari, M., Soleymani, M., Miri, T. & Barati, A., A robust method for fabrication of monodisperse magnetic mesoporous silica nanoparticles with core-shell structure as anticancer drug carriers. *J. Mol. Liq.*, **292**: 111367 (2019).
  23. Abhishek, R., Hamouda, A. A. & Abdulhameed, F. M., Adsorption kinetics and enhanced oil recovery by silica nanoparticles in sandstone. *Pet. Sci. Technol.*, **37**(12): 1363–1369 (2019).
  24. Danalioğlu, S. T., Bayazit, Ş. S., Kerkez Kuyumcu, Ö. & Salam, M. A., Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. *J. Mol. Liq.*, **240**: 589–596 (2017).
  25. Bayramoglu, G. & Arica, M. Y., Star type polymer grafted and polyamidoxime modified silica coated-magnetic particles for adsorption of U(VI)ions from solution. *Chem. Eng. Res. Des.*, **147**: 146–159 (2019).
  26. Hu, C., Zheng, H., Zhao, R., Zhang, S., Sun, Q., Jiang, J. & Sun, Y., Structural design of a floating-magnetically responsive silica adsorbent and efficient removal of dyes. *J. Clean. Prod.*, **302**: 126985 (2021).
  27. Paramesti, C., Trisunaryanti, W., Sudiono, S., Triyono, T., Larasati, S., Santoso, N. R. & Fatmawati, D. A., The influence of metal loading amount on ni/mesoporous silica extracted from lapindo mud templated by ctab for conversion of waste cooking oil into biofuel. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **16**(1): 22–30 (2021).
  28. Amin, K. F., Gulshan, F., Asrafuzzaman, F. N. U., Das, H., Rashid, R. & Manjura Hoque, S., Synthesis of mesoporous silica and chitosan-coated magnetite nanoparticles for heavy metal adsorption from wastewater. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, **20**(January): 100801 (2023).
  29. Banihashemi, M., Dalali, N., Sehati, N. & Farajmand, B., Decoration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZnO as a high performance nanosorbent on a stir bar microextraction device for preconcentration and determination of cadmium in real water samples. *Microchem. J.*, **154**(August 2019): 104599 (2020).
  30. Andini, A. M., Azmiyawati, C. & Darmawan, A., Effect of pH on the Synthesis of Silica Sol-Gel Tetraethylorthosilicate-Trimethylchlorosilan (TEOS-TMCS). *J. Kim. Sains dan Apl.*, **25**(11): 394–398 (2022).