

IMOBILISASI 1,8-DIHIDROXYANTHRAQUINON PADA SILIKA GEL MELALUI PROSES SOL-GEL

Immobilization of Silica Gel onto 1-8-dihydroxyanthraquinone Through Sol-Gel Process

Maria Dewi Astuti*, Radna Nurmasari, Dwi Rasy Mujiyanti
PS Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat
Jl. A. Yani Km 36 Banjarbaru 70714 Kalimantan Selatan

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang immobilisasi silika gel dengan 1,8 *Dihydroxyanthraquinone* melalui proses sol-gel dan karakterisasinya. Kajian yang dilakukan meliputi sintesis dan karakterisasi silika terimobilisasi 1,8 *Dihydroxyanthraquinone*. Metode yang digunakan ialah metode sol-gel. Karakterisasi silika gel dilakukan dengan spektrofotometer inframerah (FTIR) dan difraktometer sinar-X (XRD). Hasil penelitian menunjukkan bahwa silika terimobilisasi 1,8 *Dihydroxyanthraquinone* berhasil dibuat yang ditunjukkan oleh munculnya serapan inframerah dari gugus fungsional –OH, C=O, C-C dan C-H,. Data XRD menunjukkan bahwa struktur silika terimobilisasi 1,8 *Dihydroxyanthraquinone* semakin bersifat kristal hampir menyerupai senyawa organik sebagai agen pemodifikasi silika gel.

Kata kunci : silika gel, immobilisasi, 1,8 *Dihydroxyanthraquinone*, sol-gel

A research on immobilizing 1,8-dihydroxyanthraquinone onto silica gel through sol-gel process was conducted. The synthesized absorbent was then characterized by using FTIR spectrophotometre and X-Ray diffractometre. By observing the IR spectrum obtained that showed absorption peak for –OH, C=O, C-C and C-H functional groups, it can be concluded that the synthesis was successful. Based on the XRD analysis, it appears that the synthesized absorbent has a crystal-like structure.

Keywords: silica gel; immobilization; 1,8-dihydroxyanthraquinone

PENDAHULUAN

Sekam merupakan lapisan terluar dari gabah dan merupakan hasil samping tanaman padi selain jerami dan bekatul. Menurut Houston dalam Kurniawati (2003) padi mengandung sekam sekitar 16,3-23,2 %. Abu sekam padi merupakan hasil pembakaran limbah sekam padi. Limbah sekam padi jika dibakar pada suhu 700–900 °C akan menghasilkan abu sekam antara 16-25% (tergantung pada variasi iklim dan lokasi geografis persawahan), sehingga untuk 52 juta ton produksi padi per tahun dapat diperoleh abu sebanyak 2,08- 3,25 juta ton per tahun. Abu sekam ini mengandung kadar silika tinggi antara 87- 97%, sedikit oksida alkali, alkali tanah, dan unsur-unsur minor lainnya (Enymia dkk., 1998). Tingginya kadar silika dalam abu sekam padi tersebut, dapat dimanfaatkan sebagai prekursor pembuatan bahan berbasis silika.

Salah satu bahan berbasis silika adalah silika gel. Silika gel merupakan salah satu adsorben yang paling sering digunakan dalam proses adsorpsi. Hal ini disebabkan oleh mudahnya silika diproduksi dan sifat permukaan (struktur geometri pori dan sifat kimia pada permukaan) yang dapat dengan mudah dimodifikasi (Fahmiati, 2004). Kelemahan penggunaan silika gel adalah rendahnya efektivitas dan selektivitas permukaan dalam berinteraksi dengan

ion logam berat sehingga silika gel tidak mampu berfungsi sebagai adsorben yang efektif untuk ion logam berat. Hal ini terjadi karena situs aktif yang ada hanya berupa gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si). Akan tetapi kekurangan ini dapat diatasi dengan memodifikasi permukaan dengan menggunakan situs aktif yang sesuai untuk mengadsorpsi ion logam berat yang dikehendaki.

Menurut Jal dkk (2004), berdasarkan jenis senyawa yang digunakan, modifikasi permukaan silika gel dapat dibedakan menjadi 2 jenis secara fisik (impregnasi) dan kimia. Modifikasi secara kimia itu sendiri terbagi atas dua metode, yakni : imobilisasi reagen silan dan imobilisasi melalui reaksi homogen (proses sol-gel). Terrada dkk dalam Kurniasari (2005) melaporkan bahwa 2-merkaptobenzimidazol (MBI) yang diimpregnasikan pada padatan pendukung silika gel, karbon aktif dan politrifluorokloroetilen menggunakan bahan-bahan impregnasi 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol(DMT), 2-merkaptobenzotiazol (MBT) dan 2-merkaptobenzimidazol (MBI) dapat digunakan untuk prekonsentrasi ion-ion logam dalam pelarut air.

Modifikasi kimia melalui reagen silan telah dilaporkan Arakaki dan Airolidi (2000) dengan cara mengikatkan senyawa penghubung 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (mps)

pada permukaan silika gel yang diikuti pengikatan etilenimin (etn) dan menghasilkan padatan terimobilisasi yang stabil dan mampu mengekstrak Cu^{2+} pada medium air. Sedangkan modifikasi kimia melalui teknik sol – gel dilakukan oleh Cestari, dkk (2000) melalui imobilisasi ethilendiamin pada permukaan silika gel melalui proses sol gel dan digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi ion logam Cu(II) , Hg(II) dan Co(II) . Dengan metode yang sama, Mujiyanti dkk, (2007) juga telah mensintesis silika gel yang terimobilisasi gugus merkapto untuk mengkaji kinetika adsorpsi beberapa logam transisi Ag(I) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) dan Cr(III) .

Dari beberapa perbandingan metode tersebut, teknik sol – gel mempunyai kelebihan diantaranya proses yang sederhana dan cepat karena reaksi pengikatan berlangsung secara bersamaan dengan proses terbentuknya padatan. Selain itu, teknik modifikasi melalui proses sol – gel lebih mudah dilakukan di laboratorium karena reaksi dapat dilakukan pada temperatur kamar sehingga dapat menggunakan alat – alat sederhana. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan modifikasi silika gel dengan 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* yang disintesis dari abu sekam padi melalui teknik sol – gel dan dilakukan

karakterisasinya secara kualitatif dan kuantitatif melalui FTIR dan XRD.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan Penelitian

Alat-alat yang seperangkat alat plastik, pengaduk magnet, pipet tetes, peralatan gelas, corong, cawan porselin, mortar, ayakan 170 Mesh, neraca analitik, tanur, oven, difraktometer sinar-X *Shimadzu XRD-6000* dan spektrofotometer inframerah *Shimadzu FTIR Prestige-21*

Bahan-bahan yang digunakan adalah sekam padi (Gambut, Kalimantan Selatan), larutan HCl (Merck), NaOH (Merck), 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* (Merck), 3-trimetoksisilil-1-propanthiol (Merck), toluena (Merck), piridin, indikator universal, akuades, kertas saring Whatman 42.

Cara Kerja

a) Pembuatan larutan natrium silikat dari abu sekam padi

Pembuatan abu sekam padi.

Sekam padi dibersihkan dari tanah, kerikil dan kotoran lainnya kemudian dicuci dengan air dan dibilas dengan akuades lalu dikeringkan pada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dalam oven. Sekam padi bersih dan kering dibakar dengan nyala api sehingga diperoleh arang sekam yang berwarna hitam dan tidak ada lagi asap. Arang yang diperoleh diabukan pada suhu $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 4 jam dalam

tanur. Abu sekam berwarna putih yang diperoleh kemudian digerus dan diayak sehingga diperoleh abu yang lolos pada ayakan 170 Mesh. Selanjutnya, 20 gram sampel abu sekam dicuci dengan 120 mL HCl 6 M dan dinetralkan kembali dengan akuades. Abu sekam padi bersih ini dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C.

Pembuatan larutan natrium silikat. Abu sekam padi yang telah kering dilarutkan dengan NaOH 4 M, dididihkan sampai mengental, selanjutnya didestruksi pada 500 °C selama 30 menit. Hasilnya ditambahkan dengan 200 mL akuades, didiamkan semalam kemudian disaring. Filtrat yang dihasilkan merupakan larutan natrium silikat.

b). Modifikasi silika gel dengan 1,8 Dihidroxyanthraquinone

Sebanyak 20 mL larutan natrium silikat hasil dari peleburan abu sekam padi dimasukkan ke dalam gelas plastik, ditambahkan 3-trimetoksisilil-1-propantiol sebanyak 1 mL, 50 mg 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* yang dilarutkan dalam 100 mL toluena, sedikit piridin kemudian diaduk dengan pengaduk magnet sambil terus ditambahkan HCl 3 M secara bertetes-tetes hingga terbentuk gel dan diteruskan hingga pH netral. Gel yang terbentuk dicuci dengan akuades

hingga netral, dikeringkan dalam oven pada temperatur 70 °C. Setelah kering, gel digerus dan diayak dengan ayakan 170 Mesh. Perlakuan tersebut dilakukan juga untuk massa 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* 1 dan 2 gr lainnya sebagai pembanding.

c). Karakterisasi silika gel termodifikasi

Hasil berupa silika gel kering yang lolos ayakan kemudian dikarakterisasi dengan FTIR, XRD dan penganalisis luas permukaan. Perlakuan ini dilakukan juga untuk massa 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* 50 mg; 1 gram dan 2 gram dan silika gel tanpa imobilisasi 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* sebagai pembanding

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Larutan Natrium Silikat dari Abu Sekam Padi

Proses pembuatan larutan natrium silikat sebagai prekursor dalam pembuatan silika gel (SG) dan silika gel termodifikasi (SGT), mula-mula dengan membuat abu sekam padi dari sekam padi. Proses pembuatan abu sekam padi yaitu pencucian sekam padi, pengabuan dan pencucian abu

Sekam padi dibersihkan terlebih dahulu dari pengotor seperti jerami dan kerikil, kemudian dicuci dengan air, dibilas dengan akuades dan dikeringkan. Sekam padi yang telah bersih dan kering ini dibakar dengan

nyala api sehingga diperoleh arang sekam padi yang berwarna hitam. Pengarangan sekam ini bertujuan untuk mendekomposisi senyawa organik dalam sekam. Warna hitam pada sekam mengindikasikan bahwa senyawa-senyawa organik belum teroksidasi sempurna. Selanjutnya arang sekam ini diabukan dalam tanur pada temperatur 700 °C selama 4 jam untuk menghilangkan komponen organik yang masih ada dan mengoksidasi karbon secara sempurna. Berdasarkan penelitian yang dilakukan hasil pengabuan yang diperoleh adalah abu sekam berwarna putih.

Abu sekam yang berwarna putih menunjukkan kandungan silika yang tinggi. Dipilihnya temperatur 700 °C untuk pengabuan karena berdasarkan penelitian Nuryono (2004), pengabuan sekam pada temperatur 700 °C akan menghasilkan abu dengan silika berstruktur amorf daripada pengabuan pada temperatur 800 dan 900 °C yang menghasilkan abu dengan silika berstruktur kristal. Abu dengan struktur amorf lebih mudah dilebur dan mengoptimalkan silika yang dihasilkan.

Abu sekam yang diperoleh kemudian digerus dan diayak dengan ayakan 170 Mesh. Setelah diayak, abu sekam dicuci dengan HCl 6 M dan dibilas dengan akuades sampai netral. Pencucian ini bertujuan untuk

menurunkan kadar pengotor berupa oksida-oksida logam seperti Na_2O , K_2O dan CaO dalam abu sekam padi. Selanjutnya abu sekam padi yang telah bersih ini dipanaskan pada temperatur 120 °C untuk menghilangkan kandungan air.

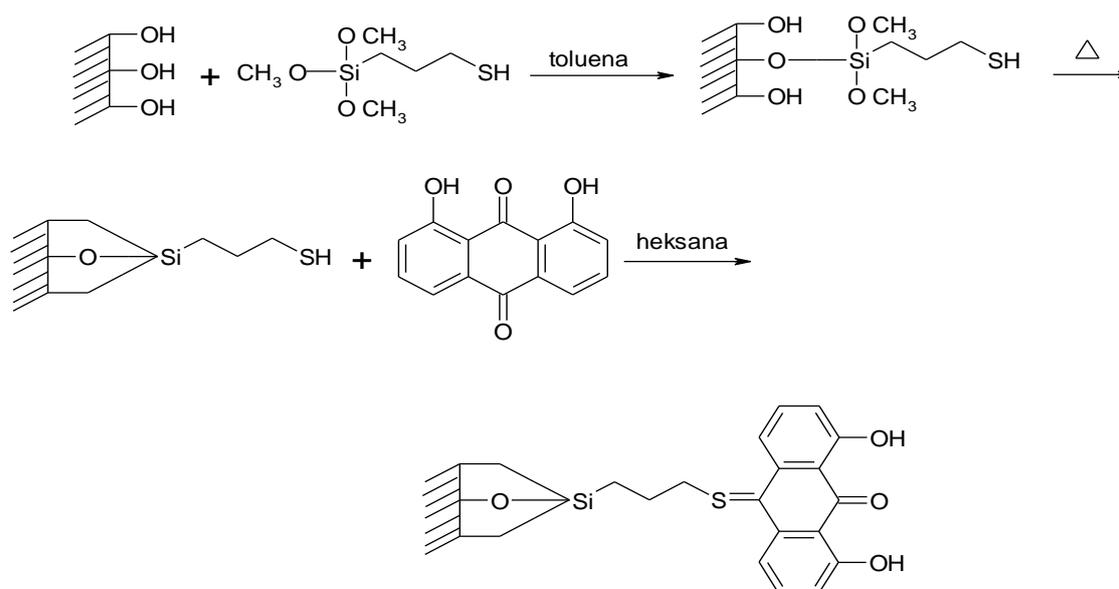
Setelah diperoleh abu sekam yang bersih dan kering, dilakukan peleburan menggunakan larutan natrium hidroksida. Peleburan dilakukan dalam tanur pada temperatur 500 °C selama 30 menit dengan maksud agar reaksi antara abu sekam dan NaOH dapat berjalan sempurna sehingga semua silika dalam abu sekam dapat terlebur. Peleburan ini bertujuan untuk mengubah komponen silika dalam abu sekam menjadi natrium silikat (Na_2SiO_3). Natrium silikat yang diperoleh dari hasil peleburan didinginkan, kemudian ditambah dengan akuades dan didiamkan semalam agar terbentuk larutan natrium silikat. Mekanisme reaksi yang terjadi adalah OH^- akan menyerang atom Si yang bermuatan parsial positif dan terbentuk intermediet SiO_2OH^- yang tidak stabil. Pada tahap ini akan terjadi dehidrogenasi dan ion hidroksil yang terlepas akan berikatan dengan hidrogen membentuk molekul air. Dua ion Na^+ yang ada akan menyeimbangkan muatan negatif yang terbentuk.

b. Silika Gel Termodifikasi 1,8-dihidroxyanthraquinone

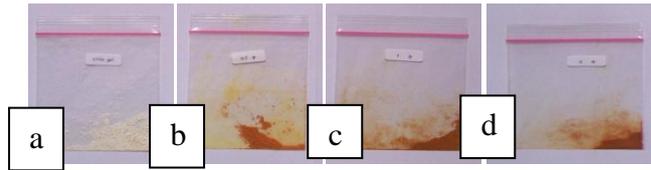
Pembuatan silika gel termodifikasi 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* dilakukan melalui proses sol-gel. Pada tahap ini larutan natrium silikat dicampurkan dengan 3-trimetoksisilil-1-propantiol, 1,8 *dihidroxyanthraquinone* yang telah larut dalam toluena dan sedikit piridin. Campuran yang berwarna orange pekat ini kemudian diaduk dengan pengaduk magnet sambil ditambahkan HCl 3 M secara bertetes sampai terbentuk gel. Tahapan reaksi silika gel termodifikasi 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* dapat dilihat pada Gambar 1.

Pada penelitian ini gel yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH-nya netral.

Selanjutnya dikeringkan pada temperatur 70 °C dengan maksud agar tidak terjadi dekomposisi dari produk karena mengandung senyawa organik yaitu 1,8 *dihidroxyanthraquinone* yang sangat peka terhadap temperatur yang tinggi. Dari hasil pengeringan diperoleh silika gel termodifikasi 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* yang berwarna merah bata. Produk ini selanjutnya digerus dan diayak dengan ayakan 170 mesh untuk menghomogenkan ukuran partikel dan memperluas permukaan silika gel termodifikasi 1,8 *Dihidroxyanthraquinone*. Gambar silika gel termodifikasi 1,8 *dihidroxyanthraquinone* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 1. Tahapan reaksi modifikasi silika gel dengan 1,8 *Dihidroxyanthraquinone*



Gambar 2. Silika gel terimobilisasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* a) tanpa 1,8 *Dihydroxyanthraquinone* b) 0,5 g c) 1 gram d) 2 gram

Secara kasat mata warna silika gel terimobilisasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* 0,5 g, 1 dan 2 gram menunjukkan perbedaan yang spesifik. Dimana semakin banyak jumlah 1,8 *dihydroxyanthraquinone* maka warna merah bata akan semakin pekat.

c. Karakteristik Silika Gel

Temodifikasi 1,8

dihydroxyanthraquinone

1). Gugus Fungsional

Karakteristik dengan spektroskopi inframerah digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional yang terdapat pada silika gel termodifikasi 1,8

dihydroxyanthraquinone. Setiap gugus fungsi mempunyai serapan inframerah yang karakteristik pada bilangan gelombang tertentu sehingga secara kualitatif dapat diidentifikasi. Pada penelitian ini dilakukan analisis spektrum inframerah untuk silika termodifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* yang dibandingkan terhadap silika gel tanpa modifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone*. Spektrum FTIR untuk silika gel terimobilisasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* dan tanpa modifikasi 1,8 *Dihydroxyanthraquinone* dapat diinterpretasikan seperti dalam Tabel 1.

Tabel 1. Interpretasi Spektrum Inframerah

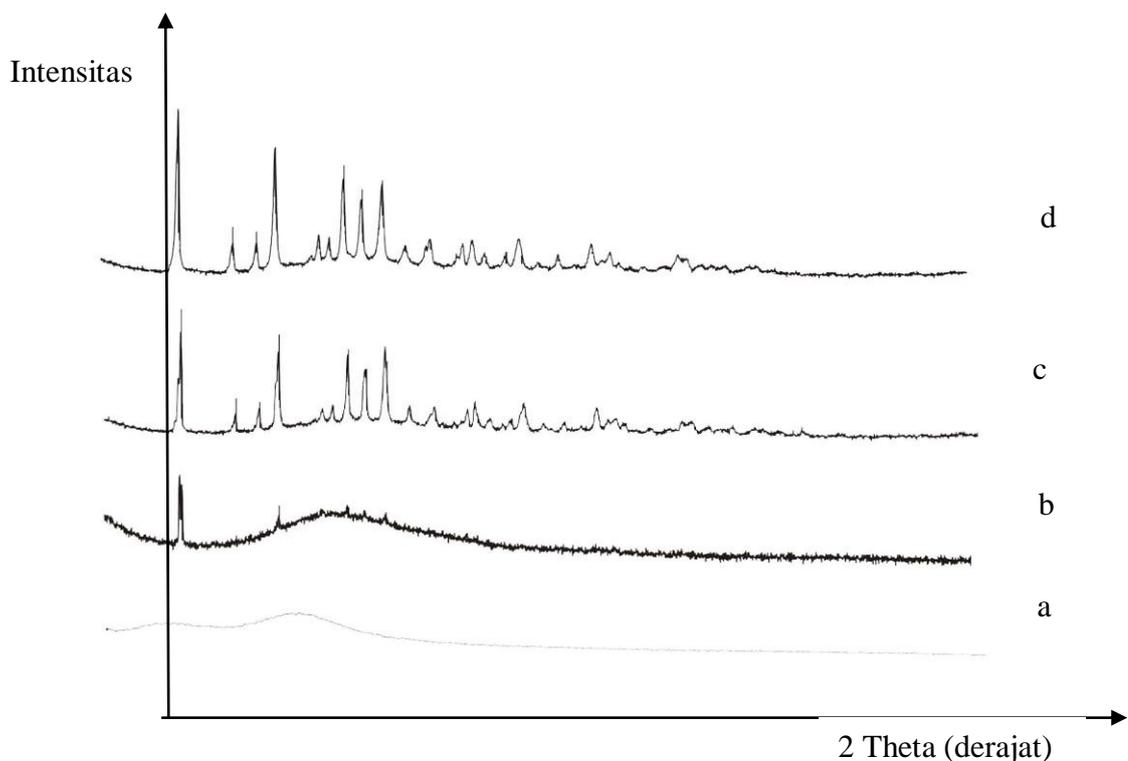
Gugus Fungsi	SG	SGT 1	SGT 2	SGT 3
Vibrasi tekuk Si-O siloksan	347,19	347,19	354,90	354,90
Vibrasi tekuk -OH silanol	378,05	424,34	447,49	470,63
Vibrasi ulur -OH silanol	478,35	-	-	-
Vibrasi ulur Si-O silanol	794,67	748,38	740,67	740,67
Vibrasi siloksan (Si-O-Si)	1067,85	1080,14	-	1080,14
Vibrasi ulur C=O	1635,64	1627,92	1627,92	1627,92
Vibrasi tekuk Si-O siloksan	2368,59	2337,72	2368,59	2337,72
Vibrasi ulur Si-O siloksan	2931,80	2931,80	2931,80	2931,80
Vibrasi -OH silanol	3425,58	3425,58	3433,29	3425,58
Vibrasi C=C aromatik	-	1442,75	1465,90	1465,90
Vibrasi C-H	-	3055,24	3055,24	3055,24
Vibrasi -S=CH ₂	-	748,38	740,67	740,67

Berdasarkan hasil interpretasi spektrum FTIR dari Tabel 1 maka dapat disimpulkan bahwa silika gel termodifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* telah berhasil disintesis. Hal yang menunjukkan bahwa silika termodifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* berhasil disintesis adalah adanya C=C, C=O, C-H dan -S-CH₂

2). Struktur silika termodifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone*

Karakterisasi dengan metode difraksi sinar-X memberikan informasi mengenai struktur padatan yang dianalisis berupa pola difraksi sesuai dengan tingkat kristalinitasnya. Pola difraksi dari silika gel menunjukkan

pola yang melebar di sekitar $2\theta = 21-23^\circ$. Menurut Kalaphaty (2000) silika gel dengan puncak melebar di sekitar $2\theta = 20-22^\circ$ menunjukkan struktur amorf. Difraktogram dari silika gel dan silika gel termodifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* dapat dilihat dari Gambar 3. Adanya proses modifikasi dalam pembentukan silika gel termodifikasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* dengan ligan organik menyebabkan perubahan SG yang semula amorf menjadi berstruktur kristal. Dan semakin bertambah senyawa organik senyawa 1,8 *dihydroxyanthraquinone*, maka semakin berstruktur kristal adsorben yang diperoleh.



Gambar 3. Difraktogram sinar-X dari (a) silika gel, silika terimobilisasi 1,8 *dihydroxyanthraquinone* (b) 0,5 g, (c) 1 gram dan (d) 2 gram

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Pengolahan abu sekam padi menjadi silika gel termodifikasi 1,8 *dihidroxyanthraquinone* dapat dilakukan melalui proses sol-gel.
2. Berdasarkan hasil interpretasi spektrum inframerah maka dapat disimpulkan bahwa silika gel termodifikasi 1,8 *dihidroxyanthraquinone* telah berhasil disintesis. Hal yang menunjukkan bahwa silika termodifikasi 1,8 *dihidroxyanthraquinone* berhasil disintesis adalah adanya gugus C=C.,C=O, C-H dan -S-CH₂. Sedangkan data difraktogram menggambarkan penambahan senyawa 1,8 *Dihidroxyanthraquinone* mengubah kekristalan silika yang semula amorf menjadi bersifat kristal.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya atas dana penelitian DIPA FMIPA Universitas Lambung Mangkurat, Surat Keputusan Dekan Fakultas MIPA No. 386a/H8.1.28/PG/2011 sehingga penelitian dapat dilaksanakan.

DAFTAR PUSTAKA

Arakaki, L.N.H. dan Airoidi, C., 2000, Ethylenimine in the Synthetic Routes of a New Silylating agent: Chelating Ability of Nitrogen and Sulfur donor Atoms after Anchoring onto the Surface of Silica Gel, *Polyhedron*, 19, 367-737.

Arakaki, L.N.H., dan Airoidi, C., 2001, Immobilization of Ethylenesulfide on Silica Surface Through Sol-Gel Proses and Some Thermodynamic Data of Divalent Cation Interaction. *Polyhedron*, 20, 929-936.

Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Simoni, J.A., dan Airoidi, C., 2000, Thermochemical Investigation on the Adsorption of Some Divalent Cations on Modified Silicas obtained from Sol-Gel Process, *Thermochimica Acta*, 348, 25-31.

Enymia, Suhandi, dan Sulistarihani, N., 1998, Pembuatan Silika Gel Kering Dari Sekam Padi Untuk Pengisi Karet Ban, *Jurnal Keramik dan Gelas Indonesia*, 7 (1&2), 1-9.

Fahmiati, Nuryono dan Narsito, 2004, Kajian Kinetika Adsorpsi Cd(II), Ni(II) dan Mg(II) pada Silika Gel Termodifikasi 3-Merkapto-1,2,4-triazol, *Alchemy*, 3(2), 22-28.

Goswami, A dan Singh, A.K., 2002, 1,8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 669-678

Hara, et.al, 1986, Utilization of Agrowastes for Building Materials, International Research and Development Cooperation Division, AIST, MITI, Japan

Houston, D.F, 1972, Rice Chemistry and Technology, American

Association of Cereal Chemist Inc, Minnesota

Jal, P.K., Patel, S., dan Mishra, B.K., 2004, Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions, *Talanta*, 62, 1005-1028.

Kalapathy, U., Proctor, A., dan Shultz, J., 1999, A Simple Method for Production of Silica from Rice Hull Ash, *Bioresource Technology*, 73, 257-262.

Kurniasari, M.R., 2005, *Pembuatan Hibrida Amino-Silika dari Abu Sekam Padi untuk Mengkaji Kinetika Adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) dalam Larutan*, Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta

Kurniawati, 2003, *Sintesis Silika Gel dari Abu Sekam Padi Menggunakan NaOH dan Asam Sitrat*, Skripsi, FMIPA UGM, Jogjakarta.

Mujiyanti, D.R, Nuryono dan Kuniarti, E.S, 2007, *Simultaneous Adsorption Of Ag(I), Pb(II), Cu(II), Cr(III), And Ni(II) on Mercapto Immobilized Rice Hull Ash Silica*, Proceeding of International Conference on Chemical Science in Yogyakarta, 24-26 May 2007

Mujiyanti, D.R, Astuti, M.D dan Umaningrum, D., 2010. *Pembuatan Silika Amorf Pada Limbah Sekam Padi Gambut di Kabupaten Banjar Kalimantan Selatan*. Laporan Penelitian DIPA. FMIPA Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru

Nirarita, N.C.H.dkk, 1996, Ekosistem Lahan Basah, Buku Panduan untuk Guru dan Praktisi Pendidikan, Direktorat Jenderal Perlindungan Hutan dan Pelestarian, Bogor

Nuryono, Narsito, dan Astuti, E., 2004, Pengaruh Temperatur Pengabuan Sekam Padi terhadap Karakter abu dan Silika gel Sintetik, *Review Kimia*, 7(2), 67-81.

Schubert, U., dan Husing, N., 2000, *Synthesis of Inorganic Material*, Willey-VCH Verlaq GmbH, D-69469 Wernbeim, Federal Republic of Germany.

Tokman, N., Akman, S., dan Ozcan, M., 2003, Solid phase Extraction of Bismuth, Lead and Nickel from Seawater using Silica Gel Modified with 3-aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 59, 201-205.