

SINTESIS NANOKOMPOSIT MAGNETIK BERBASIS BAHAN ALAM UNTUK ADSORBEN THORIUM

Adel Fisli dan Saeful Yusuf

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

SINTESIS NANOKOMPOSIT MAGNETIK BERBASIS BAHAN ALAM UNTUK ADSORBEN THORIUM. Telah dilakukan sintesis adsorben nanokomposit magnetik dari oksida besi dan mineral bahan alam *montmorillonite* dan bentonit. Pembuatan komposit ini bertujuan untuk meningkatkan kualitas adsorben. Komposit dibuat dengan cara mencampurkan larutan garam Fe^{3+}/Fe^{2+} ke dalam suspensi mineral tanah liat. Kation besi diubah menjadi bentuk oksidanya yang terkomposit di dalam struktur mineral tanah liat *montmorillonite* atau bentonit, setelah mengalami presipitasi dan pemanasan. Hasil uji difraksi sinar-X menunjukkan bahwa di dalam komposit telah terbentuk fasa $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$. Sedangkan pengujian sifat magnet dengan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* menunjukkan bahwa semua komposit memperlihatkan perilaku superparamagnetik. Sebagai adsorben, komposit memiliki respon terhadap medan magnet sehingga mudah ditarik dari air dengan batangan magnet permanen. Penyerapan adsorben terhadap thorium menunjukkan bahwa efisiensi dapat mencapai 80% hingga 84% untuk semua jenis adsorben.

Kata kunci : Adsorben, Nanokomposit magnetik, $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, Thorium, *Montmorillonite*

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOCOMPOSITE WITH NATURAL BASE MATERIAL FOR THORIUM ADSORBENT. Synthesis of magnetic nanocomposite adsorbent from iron oxide with *montmorillonite* and bentonite minerals has been done. The aim of this research is to improve quality of adsorbent. The composite have been made by mixing Fe^{3+}/Fe^{2+} salt solution within clay suspension. Iron cations will transform to iron oxides within composite after precipitation and heating process. The result of x-ray diffraction of composite showed that the iron oxide is of $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ phase. The magnetic properties measured with *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* showed that the composite have superparamagnetic properties. The composite is attracted to permanent magnetic field, after adsorbing a contaminant in water. Adsorbtion efficiency of these magnetic nanocomposite adsorbent is 80%-84% for thorium.

Key words : Adsorbent, Magnetic nanocomposite, $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$, Thorium, *Montmorillonite*

PENDAHULUAN

Beberapa tahun belakangan ini, penelitian tentang bahan penukar kation anorganik sedang giat-giatnya dilakukan untuk mencari bahan alternatif atau komplemen dari resin organik konvensional, terutama sekali dalam hal pengolahan limbah radioaktif cair dan aplikasi daur ulang bahan bakar nuklir bekas. Dipilihnya penukar kation anorganik ini karena mempunyai beberapa keunggulan dibanding resin organik yaitu lebih selektif, murah, mudah disiapkan, tersedia cukup berlimpah, memiliki kestabilan termal dan radiasi yang baik serta kapasitas penukar kation cukup tinggi [1].

Montmorillonite adalah sejenis tanah liat (*clay*) yang banyak terdapat dalam batuan bentonit dengan rumus kimia $(Na, Ca)(Al, Mg)_6 (Si_4O_{10})_3(OH)_6 \cdot nH_2O$ (Hidrat Sodium Calcium Aluminium Magnesium Silikat Hidroksida). Indonesia mempunyai deposit

batuan bentonit yang cukup berlimpah yang tersebar di seluruh wilayah Indonesia. Bahan ini telah digunakan dalam berbagai bidang seperti bahan adsorben, katalis, *bleaching earth* dan pemurnian bahan kimia. Sebagai adsorben, bahan ini telah digunakan sebagai pengadsorpsi kontaminan organik dalam air, seperti pestisida dan zat warna [2,3]. Sedangkan, melalui proses pertukaran ion, *montmorillonite* dapat juga mengadsorpsi kontaminan metalik dengan baik. Pertukaran ion dapat terjadi karena *montmorillonite* memiliki muatan negatif sehingga sangat memungkinkan untuk mengikat spesies yang bermuatan positif, seperti logam berat Ni dan Cu [4].

Aplikasi dalam bidang nuklir, *Montmorillonite* telah digunakan untuk menyerap Cs [5], U [6], Th [7,8] dan Np [9]. Bahan ini juga sering digunakan sebagai

bahan penahan atau penyangga pembuangan limbah radioaktif karena sifat penukar ionnya [1].

Seiring dengan perkembangan teknologi magnet, memungkinkan membuat partikel magnet dalam ukuran nano [10]. Bila nanopartikel magnet digabungkan dengan *Montmorillonite* maka akan terbentuk suatu bahan nanokomposit magnetik yang bersifat sebagai adsorben. Nanokomposit magnetik yang terbentuk diharapkan memiliki kualitas sifat kimia dan fisika yang lebih baik dari bahan aslinya.

Dalam aplikasinya, penggunaan bahan nanokomposit magnetik sebagai adsorben kontaminan dapat memudahkan dan mempersingkat proses. Nanokomposit magnetik yang telah mengadsorpsi kontaminan dalam air dapat langsung dipisahkan dengan menggunakan suatu magnet permanen. Metode ini sangat mudah, tidak dibatasi oleh volume limbah yang besar karena dapat dilakukan dengan sistem kontinyu. Bahan adsorben ini sangat efektif merubah limbah cair volume besar menjadi bentuk padatan. Karena beberapa keuntungan tersebut di atas maka penggunaan nano komposit magnetik sebagai adsorben limbah radioaktif sangat menguntungkan.

Pada penelitian ini akan dibuat adsorben nanokomposit magnetik yang digunakan untuk mengadsorpsi thorium di dalam air. Pembuatan komposit ini bertujuan untuk meningkatkan kualitas adsorben sehingga dapat menyederhanakan proses pemisahan. Unsur thorium (Th-232) yang terbentuk secara alami bersifat radioaktif dan memiliki umur paruh yang sangat panjang yaitu $1,41 \times 10^{10}$ tahun.

Penggunaan thorium dalam produk dan proses industri sangat luas antara lain sebagai katalis untuk oksidasi ammonia menjadi asam nitrat, sebagai filamen bola lampu, sebagai bahan *refractive glass* dalam industri lensa kamera. Untuk pembuatan lensa kamera yang lebih kecil atau lebih akurat. Penggunaan yang luas menimbulkan masalah pula, karena akan dihasilkan limbah Th yang besar pula. Limbah Th yang besar dihasilkan pula pada penambangan dan ekstraksi minyak dan gas [11,12].

Bahan adsorben nano komposit magnetik dibuat dengan cara membuat nano partikel oksida besi dengan *Montmorillonite* dan atau bentonit. Sifat magnet dari komposit yang terbentuk dikarakterisasi dengan menggunakan *Vibrating Sample Magnetic (VSM)*. Untuk mengetahui fasa komposit yang terbentuk, komposit dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X. Sedangkan efisiensi penyerapan bahan nanokomposit terhadap unsur thorium, dilakukan dengan cara uji kimia menggunakan teknik spektrometri *UV-Vis*.

Bahan

Bahan kimia yang digunakan sebagai bahan dasar pembentuk oksida besi dan bersifat magnetik adalah $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH. Sedangkan untuk uji penyerapan digunakan bahan kimia Thoriumnitrat Pentahydrat [$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] seluruhnya bahan pro analisis.

Bahan yang digunakan sebagai penukar kation ada tiga jenis yaitu : *Montmorillonite* K10 produksi *Aldrich*, bentonit standar produksi *Aldrich* dan bentonit lokal dari Sukabumi. Bentonit lokal yang digunakan adalah bentonit yang telah mengalami pemurnian dengan ukuran partikel lebih kecil dari 2 μm yang diperoleh dari proses sedimentasi dan penjenuhan dengan NaCl.

Pembuatan Komposit Bentonit-Oksida Besi

Adsorben komposit oksida besi-bentonit dan komposit oksida besi *montmorillonite* dibuat dengan cara melarutkan 6,48 g *montmorillonite* dan bentonit ke dalam 250 mL air dan diultrasonik selama 5 menit sehingga terbentuk suspensi yang homogen. Suspensi bentonit dipanaskan pada suhu 70 °C sambil diaduk dengan magnetik *stirrer* Pada wadah lain, dibuat 200 mL campuran 28 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan 14 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan dicampurkan ke dalam suspensi bentonit. Kemudian pada campuran ditambahkan 100 mL NaOH 5M dengan kecepatan 2 mL/menit. Campuran dicuci dengan air bebas mineral sampai air hasil cucian mempunyai konduktivitas < 10 $\mu\text{S}/\text{Cm}^2$. Padatan komposit di panaskan dalam oven pada suhu 100 °C selama 3 jam, selanjutnya digerus perlahan-lahan sehingga menjadi bubuk halus.

Karakterisasi

Sifat magnet dianalisis menggunakan *VSM* Oxford Tipe 1.2 T di PTBIN-BATAN. Kurva histeresis diukur pada suhu ruang dengan kecepatan 0,25T/menit dengan medan magnet luar maksimum 1 T.

Karakterisasi fasa dilakukan dengan teknik difraksi sinar-X pada kisaran sudut pengukuran 10° hingga 80 °C menggunakan target Cu-K α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). menggunakan *X-Ray Diffractometer* XD-610 di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN.

Uji Penyerapan

Disiapkan 7 buah *erlenmeyer* 100 mL yang masing-masing diisi dengan 50 mL larutan Thorium 200 mg/L, dimasukkan ke dalam *erlenmeyer* 100 mL. Selanjutnya komposit dimasukkan ke dalam *erlenmeyer* yang berisi larutan Thorium masing-masing seberat 0,025 g; 0,05 g; 0,075 g; 0,1 gram 0,15g; 0,2 g dan 0,4 g. pH larutan tidak dilakukan pengaturan, sesuai dengan

pH dasar campuran sebesar 4.5. Larutan diaduk selama 24 jam pada suhu kamar dengan menggunakan alat *shaker*. Partikel komposit yang ada dalam larutan dipisahkan dengan mendekatkan magnet permanen ke erlenmeyer. Pada kondisi ini partikel komposit tertarik ke arah magnet sedemikian hingga larutan menjadi jernih. Larutan jernih dipipet dan diukur kandungan Thorium yang masih tersisa dalam larutan.

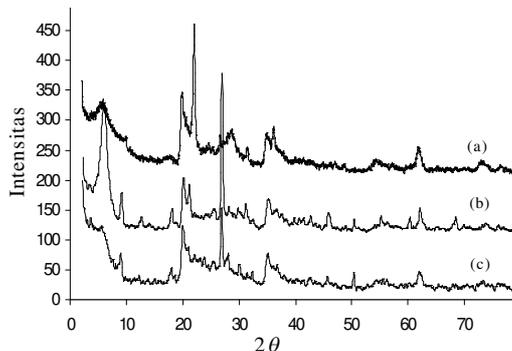
Pengukuran Thorium dalam Larutan dengan UV-VIS

Larutan Thorium standar dengan konsentrasi bervariasi dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL. Sebanyak 6 mL HCl 3M dan 3 mL 8% asam oksalat ditambahkan dan diaduk sampai homogen. 2 mL arsenazo 0,05% ditambahkan ke dalam takar, larutan diencerkan sampai batas dengan air bebas mineral dan diaduk sampai homogen. Larutan kompleks Thorium-arsenazo diukur absorbansinya dengan spektrometer *UV-Vis* pada panjang gelombang 655 nm. Selanjutnya dibuat kurva kalibrasi standar berupa hubungan linier antara absorbansi dan konsentrasi Thorium.

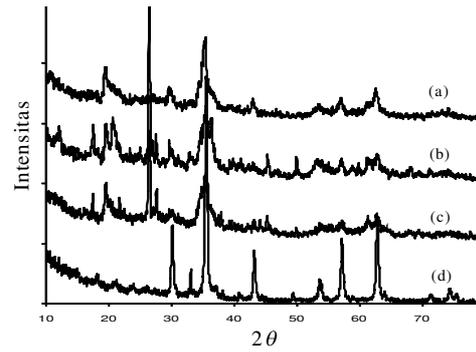
Dengan cara yang sama seperti di atas, larutan Thorium hasil uji penyerapan diukur absorbansinya dan ditentukan konsentrasinya menggunakan kurva kalibrasi standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan jenis bentonit yang digunakan ada tiga macam nanokomposit yang dibuat, yaitu: nanokomposit magnet oksida besi *montmorillonite* K10 *Aldrich* (Mmt K10-OB), nanokomposit magnet oksida besi bentonit Standar *Aldrich* (Bent Std-OB) dan nanokomposit magnet oksida besi bentonit lokal (Bent Lkl-OB). Magnet oksida besi dibuat dengan menggunakan prekursor $\text{FeCl}_3\text{-FeSO}_4$ dengan perbandingan mol 2:1. Sedangkan bentonit-oksida besi dengan perbandingan berat 2:1. Semua nanokomposit di karakterisasi dengan *XRD* dan *VSM* untuk mengetahui fasa dan sifat magnetnya.



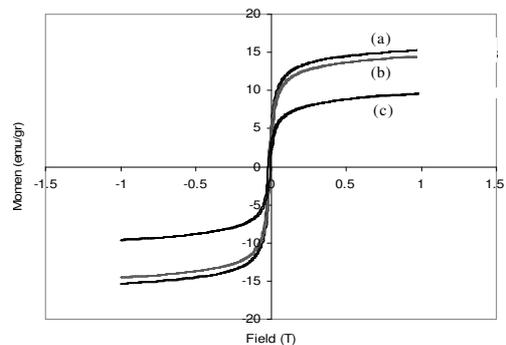
Gambar 1. Pola difraksi : (a) *montmorillonite* K10, (b) bentonit standar dan (c) bentonit lokal.



Gambar 2. Pola difraksi : (a) komposit *montmorillonite*-OB, (b) bentonit standar-OB, (c) bentonit lokal-OB dan (d) oksida besi.

Pola difraksi sinar-X dari masing-masing mineral alam *Montmorillonite* K10 *Aldrich* (Mmt K10), bentonit standar *Aldrich* (Bent Std) dan bentonit lokal (Bent Lkl) ditunjukkan pada Gambar 1. Pola difraksi masing-masing sampel berbeda-beda meskipun bahan ini mempunyai jenis yang sama. Hal ini menunjukkan masing-masing bahan ini mempunyai fasa-fasa struktur yang berbeda-beda. Setelah mineral ini dikompositkan dengan nanopartikel magnet oksida besi terjadi perubahan pola difraksi dimana timbul puncak-puncak baru berasal dari oksida besi meskipun puncak dasar dari mineral alam ini masih kelihatan (Gambar 2). Puncak baru yang timbul mempunyai pola difraksi yang mirip dengan bahan standar Fe_3O_4 dari *Aldrich*. Fasa ini adalah fasa oksida besi yang bersifat magnet yang dikenal dengan fasa magnetik. Hal ini menunjukkan fasa magnet oksida besi telah masuk kedalam jaringan antar lembaran struktur *montmorillonite*-bentonit.

Hasil pengujian sifat magnet dengan menggunakan *VSM* ditampilkan dalam bentuk kurva histeresis seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Semua komposit yang terbentuk menunjukkan perilaku superparamagnetik namun demikian nilai magnetik jenuh pada 1 tesla dari masing-masing komposit berbeda-beda, yaitu; 15,343 emu/g (Bent Lkl-OB), 14,428 emu/g (Bent Std-OB) dan 9,634 emu/g (Mmt K10-OB). Hasil ini menunjukkan bahwa komposit yang berbasis bentonit lokal (Bent Lkl-OB) mempunyai sifat magnetik paling tinggi bila dibandingkan dengan yang lain sehingga



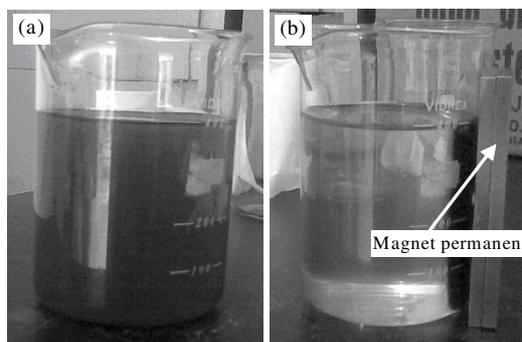
Gambar 3. Kurva histeresis dari masing-masing komposit: (a) Bent Lkl-OB, (b) Bent Std-OB dan Mmt K10-OB.

dapat diharapkan akan lebih mudah dan cepat di rekoleksi setelah proses penyerapan.

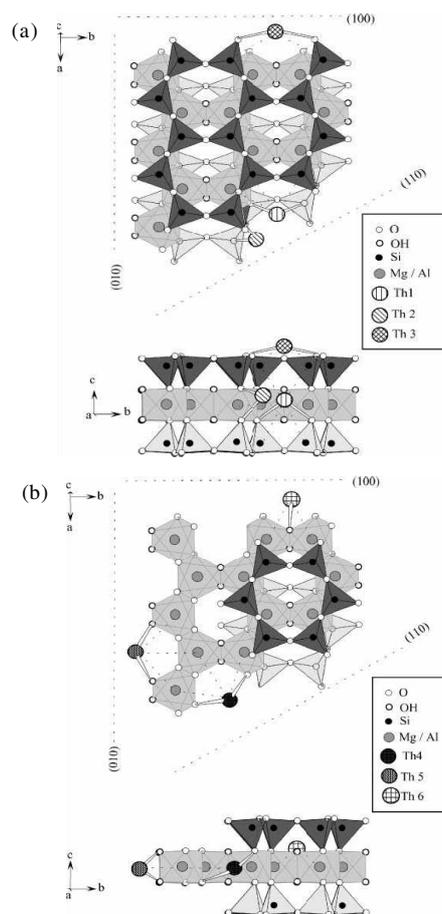
Gambar 4 adalah uji sifat magnet komposit magnet yang dibuat di dalam air secara manual. Pada Gambar 4(a) komposit magnet di dalam air membentuk suspensi yang stabil. Setelah magnet permanen batangan diletakkan di samping wadah maka partikel komposit di dalam larutan terkumpul ke arah magnet. Hasil ini menunjukkan sifat magnet yang dimiliki oleh komposit cukup tinggi. Dan air yang ditinggalkan partikel magnet menjadi jernih. Dengan proses ini, diharapkan proses pengumpulan kembali partikel adsorben didalam larutan limbah lebih sederhana. Proses pengumpulan partikel adsorben ini dapat dilakukan dengan beberapa cara seperti memasukkan batangan magnet yang dibungkus dengan plastik di dalam larutan limbah. Partikel adsorben yang menempel pada magnet dapat dikeluarkan dari sistem dengan mudah. Cara lain dapat pula dilakukan yaitu dengan mengalirkan air limbah yang mengandung adsorben ke tempat yang diberi medan magnet. Pada saat aliran melewati medan magnet, adsorben tertarik sedangkan air yang telah bebas adsorben tetap mengalir.

Ketika larutan Th dicampur dengan adsorben nano komposit magnetik maka akan terjadi reaksi kimia sehingga Th terserap ke dalam adsorben. Ikatan yang terbentuk antara adsorben *Montmorillonite* dengan Th telah diteliti oleh peneliti sebelumnya menggunakan teknik *Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)* [8], mengusulkan kemungkinan model ikatan yang terbentuk antara Th dengan permukaan *Montmorillonite* seperti ditunjukkan pada Gambar 5(a) dan Gambar 5(b). Gambar 5(a) memperlihatkan Th terikat pada *Montmorillonite* dengan struktur Si tetrahedral yang kongruen sedangkan Gambar 5(b) Th terikat pada *Montmorillonite* dengan struktur Si tetrahedral yang tidak kongruen.

Menurut penelitian sebelumnya yang mengamati strukturmikro dari oksida besi dan bentonit menunjukkan bahwa partikel oksida besi yang terbentuk diperkirakan berukuran lebih kecil dari 100 nm, sedangkan partikel bentonit yang umumnya memiliki bentuk lonjong berukuran lebih kecil dari 2µm [13]. Setelah direaksikan



Gambar 4. (a). Pelarutan komposit dalam air membentuk suspensi dan (b). pemberian suspensi dengan magnet permanen.

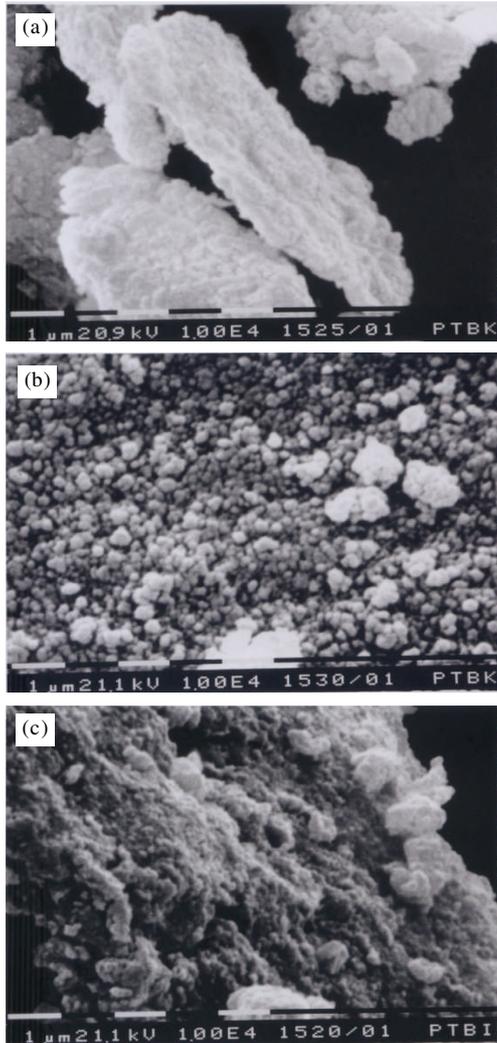


Gambar 5. (a). Ikatan yang terjadi antara Th dan (b). permukaan *montmorillonite*

maka terbentuk suatu komposit dan strukturmikro permukaan bentonit berubah menjadi bentuk benjolan-benjolan yang menandakan bahwa oksida besi telah masuk kedalam struktur lembaran bentonit. Strukturmikro dari oksida besi, bentonit dan komposit yang diteliti oleh peneliti sebelumnya ditunjukkan pada Gambar 6(a), Gambar 6(b) dan Gambar 6(c) [13].

Gambar 7 adalah kurva kalibrasi kompleks Thorium-Arsenazo III yang diukur dengan alat Spektrofotometer *UV-VIS* pada panjang gelombang 655 nm. Hubungan antara konsentrasi Thorium dengan adsorbansi terlihat linier dengan derajat linieritasnya cukup tinggi yaitu 0,9986. Absorbansi yang terukur pada sampel Thorium masuk dalam kisaran adsorbansi pada kurva kalibrasi yang diperlihatkan dalam Gambar 7.

Absorbansi sampel yang terukur dikonversikan ke dalam bentuk konsentrasi Thorium dengan menggunakan persamaan linier : $y = 0,032 x - 0,0253$. Dengan memperhitungkan faktor pengenceran, selanjutnya data absorbansi ditampilkan dalam suatu kurva hubungan jumlah adsorben yang digunakan dengan efisiensi penyerapan. Efisiensi penyerapan dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :



Gambar 6. (a) Strukturmikro bentonit (10.000 x), (b). Strukturmikro Fe₃O₄ (10.000 x) dan (c). Strukturmikro komposit (10.000 x)

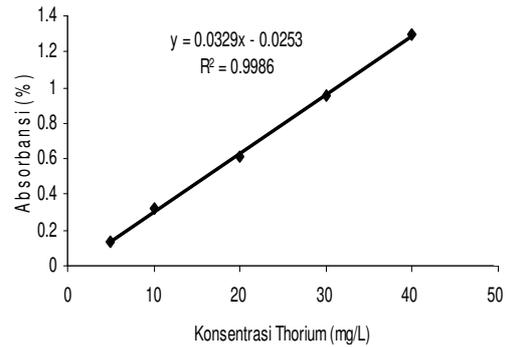
$$\text{Efisiensi Penyerapan} = \frac{[Th]_{\text{awt}} - [Th]_{\text{lar}}}{[Th]_{\text{awt}}} \times 100\%$$

dimana :

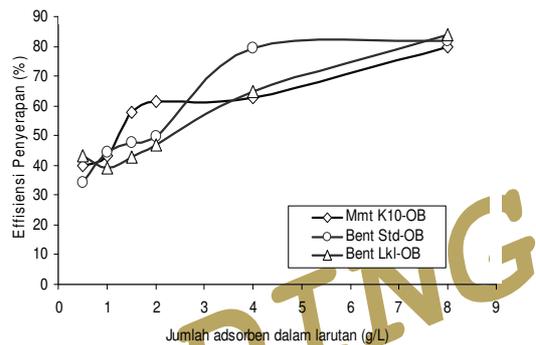
[Th]_{awt} = Konsentersasi throrium awal yang diberikan (mg/L)

[Th]_{lar} = Konsentrasi thorium dialam larutan setelah proses adsorpsi oleh adsorben (mg/L)

Data uji penyerapan Th oleh ketiga jenis komposit yang dibuat ditunjukkan dalam Gambar 8. Dalam gambar ini terlihat bahwa semakin banyak komposit yang diberikan maka efisiensi penyerapan Th oleh komposit juga semakin besar, berlaku untuk semua jenis komposit. Penjelasan yang masuk akal adalah meningkatnya jumlah adsorben akan meningkatkan jumlah sisi adsorpsi permukaan yang tersedia. Dengan jumlah adsorben sebanyak 0,5 g/L larutan maka efisiensi penyerapan Th berkisar antara 34% hingga 43%. Namun demikian untuk jumlah komposit 8 g/ L larutan, efisiensi penyerapan Th meningkat dengan tajam menjadi



Gambar 7. Kurva kalibrasi Thorium dengan UV-Vis



Gambar 8. Hasil Uji Penyerapan Thorium oleh berbagai jenis komposit

sekitar 80% hingga 84%. Efisiensi penyerapan Th terhadap masing-masing komposit berflutuasi, dimana dengan jumlah komposit 0,5 g/L sampai dengan 2 g/L larutan efisiensi penyerapan Mmt K10-OB lebih tinggi bila dibandingkan dengan yang lain, tetapi untuk jumlah komposit 4 g/L Bent Std-OB paling baik. Untuk jumlah komposit 8 g/L kesemuanya komposit relatif sama.

KESIMPULAN

Telah berhasil disintesis adsorben nanokomposit magnetik dari nanopartikel oksida besi magnetik dengan mineral tanah liat *Montmorillonite*, bentonit standar dan bentonit lokal. Besi yang terbentuk di dalam adsorben adalah fasa Fe₃O₄/γ-Fe₂O dengan sifat magnet super paramagnetik. Semua adsorben memiliki respon terhadap medan magnet sehingga mudah ditarik di dalam air dengan batangan magnet permanen. Efisiensi penyerapan adsorben terhadap Th mencapai 80 % hingga 84 % untuk semua jenis adsorben. Sebagai adsorben, komposit yang disintesis memiliki kualitas yang baik dan dapat menyederhanakan proses pemisahan Th dari limbah air.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada Bapak Dr. Setyo Purwanto, M.Eng selaku Kepala BKAN dan Bapak Ir. Iman Kuntoro selaku Kepala PTBIN-BATAN dan semua pihak yang telah membantu terselesainya makalah ini.

DAFTARACUAN

- [1]. IAEA, *Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers*, TRS No. 408, IAEA, (2002)
- [2]. B. SARKAR, N. VEBKATESWRALU, R. N. RAO, C. BHATTACHARJEE and V. KALE., Doi:10.1016/J.Desal.2006.09.021, Elsevier B.V. (2007)
- [3]. P. JARUWONG, J. AUMPUSH and R. KIATTIKOMOL, *Thammasat Int. J. Sc. Tech*, **10** (2005) 47-56
- [4]. SITI WARDIYATI, ADEL FISLI dan SARYATI, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **10** (3) (2009) 149-152
- [5]. ADEL FISLI, SAEFUL YUSUF dan DESWITA, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **Edisi khusus Oktober 2006**, (2006) 200-210
- [6]. C. HENNING, T. REICH, R. DAHN and A.M. SCHEIDEGGER, *Radiochim. Acta*, **90** (2002) 653-657
- [7]. A. BAUER, T. SHAFER, R. DOHRMANN, H. HOFFMANN and J.I. KIM, *Clays Minerals*, **36** (2001) 93-103
- [8]. R. DAHN, A. M. SCHEIDEGGER, A. MANCEAU, E. CURTI, B. BAEYENS, M.H. BRADBBURY and D. CHATEIGNER, *J. Colloid and Interface Science*, **249** (2002) 8-21
- [9]. St.N. KALMYKOV, G.A. BADUN, A.V. SEVEROV, YU.A. SAPOZHNIKOV, Neptunium Mobility in Clays Studied by Column Sorption Experiments, *Separation of Ionic Solutes*, Modra-Harmonia (2001)
- [10]. S.J. LEE, J.R. JEOUNG, S.C. SHIN, J.C. KIMI and J.D. KIM, *J. Magnetism. Magnetic Mater.*, **282** (2004) 147-150
- [11]. IAEA, Thorium Fuel Cycle-Potential Benefits and Challenges, *Tecdoc-1450*, IAEA, (2005)
- [12]. P.H. SANTSCI, J.W. MURRAY, M. BASKARM, C.R. BENITEZ-NELON, L.D. GUO, C.C. HUNG, C. LAMBORG, S.B. MORAN, U. PASSOW and M. ROY-BARMAN, *Marine Chemistry*, **100** (2006) 250-268
- [13]. ADEL FISLI, MUJAMILAH dan GRACE T. SULUNGBUDI, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **10** (2) (2009) 164-169