



**ADSORPSI THORIUM DALAM LARUTAN
MENGUNAKAN ZEOLIT ALAM TERMODIFIKASI
MANGAN OKSIDA**

Skripsi

disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains Program Studi Kimia

oleh

Febri Rahmawati

4311413049

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG**

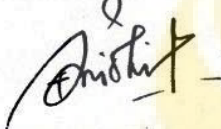
2017

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan ke Sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.

Semarang, Agustus 2017

Pembimbing I



Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si
196912171997022001

Pembimbing II



Drs. Kasmui, M.Si
196602271991021001



UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, dan apabila di kemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan peraturan perundang-undangan.

Semarang, Oktober 2017



Febri Rahmawati

4311413049

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Adsorpsi Thorium dalam Larutan Menggunakan Zeolit Alam Termodifikasi

Mangan Oksida

disusun oleh

Febri Rahmawati

4311413049

telah dipertahankan di hadapan sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA UNNES pada

tanggal 9 Oktober 2017

Panitia:



Ketua
Prof. Dr. Zaenuri Mastur, S.E, M.Si, Akt.
196412231988031001

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
196910231996032002

Ketua Penguji

Dr. Jumaeri, M.Si
196210051993031002

Anggota Penguji/
Pembimbing 1

Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si
196912171997022001

Anggota Penguji/
Pembimbing 2

Drs. Kasmui, M.Si
196602271991021001

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

1. If you cannot do great things, do small things in great way (Napoleon Hill).
2. Majulah tanpa harus merugikan orang lain, naiklah yang tinggi tanpa harus menjatuhkan hidup orang lain.
3. Apapun yang dapat dipikir dan diyakini oleh benak manusia, dapat dicapai juga olehnya (Napoleon Hill).
4. Tidak ada usaha yang sia-sia.

PERSEMBAHAN

Skripsi ini saya persembahkan kepada:

1. Kedua orang tua dan keluarga yang telah memberikan kasih sayang, doa, dan dukungan
2. Keluarga besar Jurusan Kimia FMIPA UNNES
3. Keluarga besar Pusat Sains dan Teknologi Akselerator Badan Tenaga Nuklir Nasional (PSTA-BATAN) Yogyakarta
4. Teman-teman angkatan 2013 Kimia FMIPA UNNES

PRAKATA

Segala puji syukur kehadirat Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan hidayah, taufik serta keberkahan ilmu yang diberikan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “Adsorpsi Thorium dalam Larutan Menggunakan Zeolit Alam Termodifikasi Mangan Oksida”. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia, Universitas Negeri Semarang. Penulis menyadari bahwa Skripsi ini dapat selesai berkat motivasi, bantuan, dan bimbingan dari berbagai pihak, oleh karena itu penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Rektor Universitas Negeri Semarang.
2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
3. Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
4. Ketua Prodi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
5. Dr. F.Widhi Mahatmanti, M.Si sebagai pembimbing I yang telah memberikan arahan, bimbingan dan saran dalam penyusunan skripsi ini.
6. Drs. Kasmui, M.Si sebagai pembimbing II yang telah memberikan arahan, bimbingan dan saran dalam penyusunan skripsi ini.
7. Endro Kismolo, S.T. sebagai pembimbing luar yang telah memberikan banyak arahan, petunjuk, bimbingan serta saran dalam proses penelitian serta penyusunan skripsi di Laboratorium Pengolahan Limbah Pusat Sains dan Teknologi Akselerator Badan Tenaga Nuklir Nasional (PSTA-BATAN) Yogyakarta.
8. Dr. Jumaeri, M.Si sebagai Penguji yang telah memberikan kritik dan saran yang membangun sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
9. Seluruh dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan ilmu, bantuan, serta bimbingan kepada penulis selama menempuh studi di Jurusan Kimia.

10. Mama dan Bapak, serta keluarga besar Djoyo Utomo atas limpahan kasih sayang, doa, motivasi, serta dukungan yang telah diberikan kepada penulis.
11. Para sahabat Ali Baba tercinta yang selalu memberikan dukungan semangat dan motivasi kepada penulis.
12. Keluarga besar Gedung 08 Laboratorium Pengolahan Limbah yang telah memberikan banyak bantuan selama proses penelitian.
13. Teman-teman angkatan 2013 Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.
14. Semua pihak yang telah membantu penulis dalam proses penelitian dan penyusunan Skripsi ini.

Penulis mengarapkan kritik dan saran yang membangun untuk perbaikan skripsi ini. Penulis juga berharap Skripsi ini memberikan sumbangan ilmu pengetahuan yang bermanfaat bagi pembaca.

Semarang, Oktober 2017

Penulis



UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRAK

Rahmawati, F. 2017. *Adsorpsi Thorium dalam Larutan Menggunakan Zeolit Termodifikasi Mangan Oksida*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama Dr. F.Widhi Mahatmanti, M.Si dan Pembimbing Pendamping Drs. Kasmui, M.Si.

Kata kunci: zeolit alam, zeolit termodifikasi, mangan oksida, adsorpsi, thorium

Modifikasi zeolit alam menggunakan mangan oksida untuk meningkatkan kemampuan adsorpsinya terhadap thorium dalam larutan telah dilakukan. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui karakteristik zeolit termodifikasi mangan oksida serta kemampuannya dalam mengadsorpsi thorium. Zeolit alam dimodifikasi dengan mencampurkan larutan KMnO_4 0,4 M mendidih dengan zeolit kemudian ditambahkan HCl pekat bertetes-tetes lalu diaduk selama 1 jam dan dicuci dengan aquademin. Zeolit termodifikasi dikeringkan pada suhu kamar dan digunakan untuk proses adsorpsi thorium. Zeolit termodifikasi mangan oksida dikarakterisasi dengan XRD, XRF, dan SAA. Difraktogram XRD memperlihatkan terbentuk spesi MnO yang ditandai dengan munculnya puncak pada 2θ $34,87^\circ$. Analisis XRF memperlihatkan proses modifikasi meningkatkan presentase MnO pada zeolit dari 0,11% menjadi 3,56%. Luas permukaan zeolit alam sebesar $19,350 \text{ m}^2/\text{g}$ meningkat setelah proses modifikasi menjadi $22,492 \text{ m}^2/\text{g}$, volume pori total meningkat dari $1,258 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ menjadi $1,334 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$, dan rerata jari-jari totalnya mengecil dari $130,006 \text{ \AA}$ menjadi $118,655 \text{ \AA}$. Zeolit alam mampu mengadsorpsi thorium secara optimal pada kondisi pH 5 dengan waktu kontak 90 menit dan konsentrasi thorium $74,958 \text{ mg/L}$, sedangkan zeolit termodifikasi mangan oksida pada pH 4, waktu kontak 45 menit dan konsentrasi thorium $76,417 \text{ mg/L}$. Adsorpsi thorium pada zeolit alam dan zeolit termodifikasi mangan oksida mengikuti isotherm adsorpsi Langmuir, dan kinetika adsorpsi pseudo orde dua, dimana zeolit termodifikasi mempunyai kapasitas adsorpsi $19,1938 \text{ mg/g}$ sedangkan zeolit alam $15,4083 \text{ mg/g}$. Konstanta laju adsorpsi thorium pada zeolit termodifikasi sebesar $0,1229 \text{ mg/g min}$ jauh lebih besar dibandingkan zeolit alam yang hanya $0,0114 \text{ mg/g min}$.

ABSTRACT

Rahmawati, F. 2017. *Thorium Adsorption in Solution Using Natural Zeolite Modified Manganese Oxide*. Mini thesis. Chemistry Department Faculty of Mathematics and Natural Science Semarang State University. Supervisor Dr. F.Widhi Mahatmanti, M.Si and Secondary Supervisor Drs. Kasmui, M.Si.

Keywords: natural zeolite, zeolite impregnated, manganese oxide, adsorption, thorium

Modification of natural zeolite using manganese oxide to increase its adsorption capacity against thorium has been done. This study was conducted to determine the characteristics of the zeolite which has been modified using manganese oxide, and its capability of thorium adsorption. Natural zeolites modified by mixing a boiling solution of 0.4 M KMnO_4 with zeolite then being added with concentrated HCl dropwise then stirred for 1 hour and washed with aquademin. Modified zeolite then dried at room temperature and used for the thorium adsorption process. Zeolite-modified manganese oxide is characterized using XRD, XRF, and SAA. XRD diffractogram shows that MnO has formed on the surface of natural zeolite characterized by the appearance of peak at 2θ $34,87^\circ$. XRF analysis shows that modification process has increased the amount of MnO from 0,15% to 3,56%. Natural zeolite surface area of $19,350 \text{ m}^2/\text{g}$ increased after the modification process into $22,492 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume increased from $1,258 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ to $1,334 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ and the total mean radius decreased from $130,006 \text{ \AA}$ become $118,655 \text{ \AA}$. Natural zeolite is able to adsorb thorium optimally at pH 5 with 90 minutes contact time and thorium concentration of $74,958 \text{ mg/L}$, while zeolite modified manganese oxide was able to adsorb thorium optimally at pH 4 with 45 minutes contact time and thorium concentration of $76,417 \text{ mg/L}$. Thorium adsorption on both natural zeolite and zeolite modified manganese oxide followed adsorption isotherm Langmuir and adsorption kinetics pseudo-second-order, which modified zeolite has a thorium adsorption capacity of $19,1938 \text{ mg/g}$ while the natural zeolite is only $15,4083 \text{ mg/g}$. The rate constant of thorium adsorption on a modified zeolite is $0,1229 \text{ mg/g min}$ while the natural zeolite only $0,0114 \text{ mg/g min}$.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN SAMPUL	i
PERSETUJUAN PEMBIMBING.....	ii
PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN	iii
PENGESAHAN	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	v
PRAKATA	vi
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB	
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	6
1.3 Tujuan Penelitian.....	6
1.4 Manfaat Penelitian.....	7
2. TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 Limbah Radioaktif.....	8
2.2 Thorium	9
2.2.1 Sifat-sifat thorium	10
2.2.2 Bahaya thorium	10
2.3 Zeolit	11
2.4 Modifikasi Zeolit Alam	13
2.5 Zeolit Termodifikasi Mangan Oksida	15
2.6 Adsorpsi.....	16

2.6.1 Jenis-jenis adsorpsi	17
2.6.2 Isotherm adsorpsi	18
2.6.3 Kinetika adsorpsi.....	20
2.6.3.1 Persamaan laju pseudo-orde pertama Lagergren	21
2.6.3.2 Persamaan laju pseudo-orde kedua Ho	22
2.7 Instrumentasi	22
2.7.1 Spektrofotometer UV-Vis	22
2.7.2 X-Ray Diffraction (XRD)	24
2.7.3 X-Ray Fluorescence (XRF)	26
2.7.4 Surface Area Analyzer (SAA)	27
3. METODE PENELITIAN	29
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	29
3.2 Sampel.....	29
3.3 Variabel Penelitian	30
3.3.1 Variabel bebas.....	30
3.3.2 Variabel terikat.....	31
3.3.3 Variabel terkontrol	31
3.4 Alat dan Bahan	32
3.4.1 Alat	32
3.4.2 Bahan	32
3.5 Metode Penelitian.....	33
3.5.1 Penyiapan larutan	33
3.5.2 Penentuan daerah panjang gelombang optimum	35
3.5.3 Modifikasi zeolit dengan mangan oksida.....	36
3.5.4 Karakterisasi zeolit termodifikasi mangan oksida	36
3.5.5 Pembuatan kurva kalibrasi larutan thorium nitrat	37
3.5.6 Adsorpsi thorium menggunakan zeolit termodifikasi mangan oksida	37
4. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	39
4.1 Modifikasi Zeolit Alam.....	39

4.2 Karakterisasi Zeolit Alam dan Zeolit Termodifikasi	41
4.2.1 Analisis X-Ray Diffraction	41
4.2.2 Analisis <i>X-Ray Fluoresence</i> (XRF).....	44
4.2.3 Analisis <i>Surface Area Analyzer</i> (SAA).....	46
4.3 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Larutan Thorium	48
4.4 Adsorpsi Thorium.....	50
4.4.1 Pengaruh keasaman (pH) terhadap adsorpsi thorium.....	50
4.4.2 Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi thorium	54
4.4.3 Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap adsorpsi thorium	57
4.5 Isotherm Adsorpsi Thorium	59
4.5.1 Isotherm adsorpsi Langmuir	59
4.5.2 Isotherm adsorpsi Freundlich	61
4.6 Kinetika Adsorpsi.....	66
4.6.1 Kinetika adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam	67
4.6.2 Kinetika adsorpsi thorium menggunakan zeolit termodifikasi mangan oksida	68
5. PENUTUP	72
5.1 Simpulan.....	72
5.2 Saran	73
DAFTAR PUSTAKA	74
LAMPIRAN-LAMPIRAN.....	81



DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Rantai peluruhan thorium.....	9
2.2 Tetrahedra alumina dan silika (TO) pada struktur zeolit	12
2.3 Struktur arsenazo III.....	23
2.4 Difraktogram manganese oxide coated zeolite (MOCZ).....	25
2.5 Skema analisis bahan menggunakan XRF	26
2.6 Instrumen SAA	28
4.1 Perbandingan antara zeolit alam dengan zeolit teremban mangan oksida	40
4.2 Difraktogram zeolit alam dan zeolit termodifikasi mangan oksida	41
4.3 Spektrum serapan absorbansi thorium nitrat	49
4.4 Grafik hubungan pH terhadap kemampuan adsorpsi	51
4.5 Distribusi spesies thorium versus pH pada 25° C	52
4.6 Grafik hubungan waktu kontak terhadap kemampuan adsorpsi	55
4.7 Grafik hubungan konsentrasi thorium terhadap kemampuan adsorpsi	57
4.8 Isotherm adsorpsi Langmuir pada zeolit alam	60
4.9 Isotherm adsorpsi Langmuir pada zeolit termodifikasi mangan oksida	61
4.10 Isotherm adsorpsi Freundlich pada zeolit alam	62
4.11 Isotherm adsorpsi Freundlich pada zeolit termodifikasi mangan oksida	63
4.12 Kurva kinetika adsorpsi pseudo orde pertama adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam.....	67
4.13 Kurva kinetika adsorpsi pseudo orde kedua adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam.....	68
4.14 Kurva kinetika adsorpsi pseudo orde pertama adsorpsi thorium menggunakan zeolit termodifikasi mangan oksida	69
4.15 Kurva kinetika adsorpsi pseudo orde kedua adsorpsi thorium menggunakan zeolit termodifikasi mangan oksida	69

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Sifat empat seri aktinida penyebab kontaminasi	8
2.2 Sifat fisik dan kimia beberapa senyawa thorium	10
4.1 Data difraktogram zeolit alam dan Zeolit Termodifikasi.....	43
4.2 Hasil analisis X-Ray Fluoresence (XRF) zeolit alam dan zeolit termodifikasi	45
4.3 Hasil analisis SAA zeolit alam dan zeolit termodifikasi.....	47
4.4 Parameter isotherm adsorpsi thorium menggunakan berbagai jenis adsorben	64
4.5 Parameter kinetika adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam dan zeolit termodifikasi	70
4.6 Perbandingan data kinetika adsorpsi thorium menggunakan beberapa adsorben	71



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Alir	81
1.1 Penyiapan Larutan.....	81
1.1.1 Pembuatan larutan induk thorium 1000 mg/L	81
1.1.2 Pembuatan larutan arsenazo III 0,2%	82
1.1.3 Pembuatan larutan asam oksalat 5%	83
1.1.4 Pembuatan larutan KMnO_4 0,4 M	84
1.1.5 Pembuatan larutan HNO_3 0.1 N	85
1.1.6 Pembuatan larutan NaOH 0,1 N.....	86
1.1.7 Pembuatan larutan blanko	87
1.2 Penentuan Daerah Panjang Gelombang Optimum.....	88
1.3 Modifikasi Zeolit dengan Mangan Oksida	89
1.4 Pembuatan Kurva Kalibrasi Thorium	90
1.5 Adsorpsi Thorium Menggunakan Zeolit Termodifikasi Mangan Oksida	91
1.5.1 Penentuan pH optimum	91
1.5.2 Penentuan waktu kontak optimum	92
1.5.3 Penentuan konsentrasi awal larutan thorium optimum.....	93
2. Bahan-Bahan yang Digunakan.....	94
2.1 Larutan induk thorium 1000 mg/L 250 mL	94
2.2 Larutan Arsenazo III 0,2% 100 mL	94
2.3 Larutan asam oksalat 5%	95
2.4 Larutan KMnO_4 0,4 M	95
2.5 Larutan HNO_3 0,1 N 100 mL.....	95
2.6 Larutan NaOH 0,1 N	96
2.7 Larutan thorium.....	96
3. Data Penentuan Panjang Gelombang Optimum.....	98
4. Data Adsorpsi Thorium Variasi pH.....	99
5. Data Adsorpsi Thorium Variasi Waktu Kontak	104

6. Data Adsorpsi Thorium Variasi Konsentrasi	110
7. Data Perhitungan Adsorpsi Thorium menggunakan Zeolit Alam dan Zeolit Termodifikasi dengan Variasi pH	115
8. Data Perhitungan Adsorpsi Thorium menggunakan Zeolit Alam dan Zeolit Termodifikasi dengan Variasi Waktu Kontak	117
9. Data Perhitungan Adsorpsi Thorium menggunakan Zeolit Alam dan Zeolit Termodifikasi dengan Variasi Konsentrasi Awal Thorium	119
10. Data Perhitungan Isotherm Adsorpsi Zeolit Alam	121
11. Data Perhitungan Isotherm Adsorpsi Zeolit Termodifikasi	124
12. Data Perhitungan Kinetika Adsorpsi Zeolit Alam	127
13. Data Perhitungan Kinetika Adsorpsi Zeolit Termodifikasi	130
14. Difraktogram Zeolit Alam	133
15. Difraktogram Zeolit Termodifikasi.....	135
16. Analisis Komposisi Kimia Zeolit Alam	136
17. Analisis Komposisi Kimia Termodifikasi	138
18. Karakterisasi BET Zeolit Alam	140
19. Karakterisasi BET Zeolit Termodifikasi.....	142
20. Dokumentasi Penelitian	144



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Limbah radioaktif cair merupakan jenis limbah yang paling berbahaya dibandingkan dengan jenis limbah cair yang lain. Kandungan utama dari limbah tersebut sebagian besar adalah unsur-unsur berat sisa uranium dan isotop- isotop hasil fisi. Thorium merupakan salah satu kontaminan yang berbahaya karena radioaktivitasnya yang tinggi serta memiliki toksisitas tinggi dalam konsentrasi kecil dan mempunyai waktu paruh yang panjang (Aisyah, 2011). Thorium dan senyawanya sangat beracun dan berbahaya bagi kesehatan manusia serta keseimbangan ekologis. Thorium memiliki waktu paruh yang lebih panjang dibandingkan dengan uranium, yaitu $1,4 \times 10^{10}$ tahun (Veadó *et al.*, 2006).

Beberapa metode telah dikembangkan untuk pengolahan limbah radioaktif thorium diantaranya metode ekstraksi pelarut, pertukaran ion, biosorpsi dan adsorpsi. Diantara berbagai metode tersebut, adsorpsi adalah metode yang paling populer, efisien dan mudah karena kapasitas tinggi, biaya rendah, mudah diregenerasi, serta tidak dihasilkan endapan (sludge) (Rahmati *et al.*, 2012). Beberapa jenis adsorben telah diteliti dalam upaya mengurangi kandungan thorium dalam limbah, diantaranya adalah zeolit alam, karbon aktif, zeolit sintesis, komposit polihidroksietilmetilakrilat-batu apung, ZnO nanopori, dan sebagainya.

Metaxas *et al.* (2003) telah melakukan penelitian mengenai adsorpsi thorium dengan menggunakan beberapa jenis adsorben seperti zeolit alam, karbon aktif, serta zeolit sintesis. Berdasarkan penelitian tersebut didapatkan hasil bahwa kemampuan zeolit sintesis dalam mengadsorpsi thorium lebih baik dibandingkan zeolit alam dan karbon aktif karena memiliki kerangka (framework) yang lebih bersih dan saluran kerangka yang lebih besar serta situs pertukaran ion yang lebih banyak. Zeolit juga mempunyai selektivitas yang lebih tinggi dibandingkan karbon aktif dalam proses penghilangan Th^{4+} dari larutan.

Komposit polihidroksietilmetilakrilat-batu apung telah diteliti sebagai adsorben uranium dan thorium oleh Akkaya (2013). Penggunaan komposit ini cukup efektif untuk mereduksi uranium dan thorium dalam larutan, serta dapat diregenerasi sebanyak 5 kali, tetapi selektivitasnya terhadap thorium jauh lebih rendah dibandingkan uranium serta waktu kontak adsorpsi cukup lama yaitu 24 jam.

Adsorben lain yang telah digunakan pada pengolahan limbah thorium adalah ZnO nanopori (Kaynarr *et al.*, 2015). Persen adsorpsi ZnO nanopori terhadap thorium adalah 97,9% pada 313 K. ZnO nanopori juga dapat dipisahkan dari media dengan metode sentrifugasi, dan ion thorium radioaktif dapat dipisahkan dari nanopartikel dengan menggunakan metode desorpsi. Akan tetapi, proses adsorpsi dapat berlangsung optimal pada temperatur yang cukup tinggi yakni 313 K.

Mangan oksida merupakan adsorben yang telah digunakan dalam adsorpsi beberapa polutan dalam air, seperti Cd dan Cu (Fu *et al.*, 1991), ammonium (Cheng *et al.*, 2017), dan arsen (Hou *et al.*, 2016). Pada adsorpsi Cd dan Cu, mangan oksida

jenis δ -MnO₂ mempunyai muatan permukaan negatif seiring dengan bertambahnya pH larutan dan mempunyai afinitas yang lebih tinggi terhadap Cu dibandingkan Cd (Fu *et al.*, 1991). Hou *et al.* (2016) telah mempelajari adsorpsi arsenik yang terdiri dari As(V) dan As(III) menggunakan mangan oksida. Berdasarkan penelitian tersebut persen arsen teradsorpsi maksimum sebesar 71,2% pada larutan dengan perbandingan As(III)/As(V) 90 μ M/10 μ M. Pada penelitian tersebut, mangan oksida tidak hanya berperan sebagai adsorben, tetapi juga oksidator yang mengoksidasi As(III) yang bersifat toksik dan afinitas rendah terhadap adsorben menjadi As(V) yang memiliki afinitas tinggi.

Pada adsorpsi ammonium (NH₄⁺) mangan oksida telah mampu menyerap NH₄⁺ sebanyak 96% dalam waktu 6 hari dan efisiensi penghilangan NH₄⁺ dapat terjaga dengan konstan dibawah kondisi operasi, menandakan bahwa MnO_x mempunyai stabilitas yang baik terhadap penghilangan NH₄⁺ (Cheng *et al.*, 2017). Selain beberapa polutan tersebut, mangan oksida juga telah digunakan pada adsorpsi radium (²²⁶Ra dan ²²⁸Ra), yang merupakan salah satu anak luruh thorium (Munter, 2013). Berdasarkan beberapa penelitian terdahulu yang telah dilakukan, mangan oksida merupakan salah satu jenis adsorben yang mempunyai kemampuan adsorpsi cukup baik, namun memiliki beberapa keterbatasan seperti ukuran partikel yang sangat halus sehingga sulit dipisahkan dari air (Aprianti *et al.*, 2015). Alasan tersebut menjadi dasar penggunaan zeolit sebagai penyangga karena SiO₂ dalam zeolit dapat mengikat partikel mangan oksida melalui proses *coating* (Taffarel & Rubio, 2010).

Zeolit dapat berperan sebagai material penyangga/pengemban karena memiliki luas permukaan yang besar dan merupakan adsorben yang paling banyak menarik perhatian karena mudah didapatkan dengan harga ekonomis, memiliki kemampuan mengadsorpsi thorium dalam limbah yang baik dengan selektivitas untuk beberapa radionuklida (Leppert, 1990) serta afinitas yang kuat untuk unsur-unsur toksik (Loizidou & Townsend, 1987). Zeolit memiliki kapasitas adsorpsi yang cukup baik tetapi kemampuan tersebut jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan zeolit sintesis maupun zeolit termodifikasi.

Zeolit dapat dimodifikasi dengan menggunakan oksida logam, salah satunya adalah mangan oksida. *Manganese Oxide Coated Zeolit* (MOCZ) merupakan salah satu bentuk modifikasi dimana zeolit berperan sebagai penyangga mangan oksida. MOCZ telah digunakan sebagai adsorben untuk berbagai ion logam berat seperti Zn^{2+} , Cd^{2+} , dan Cu^{2+} . Morfologi permukaan zeolit mengalami perubahan setelah perlakuan kimia dengan mangan oksida. Kemampuan MOCZ dalam mengadsorpsi ion-ion tersebut lebih baik dibandingkan dengan *Iron Oxide Coated Zeolit* (FeOCZ) dilihat dari jumlah logam yang berhasil diadsorpsi, dengan efisiensi adsorpsi lebih dari 90% (Irannajad *et al.*, 2015).

MOCZ memiliki kemampuan yang cukup baik dalam mengadsorpsi uranium(IV), dimana kapasitas adsorpsi maksimum uranium sebesar $15,1 \text{ mg g}^{-1}$ pada temperatur 293 K dan pH 4 (Han *et al.*, 2007). MOCZ sebanyak 0,6 g telah berhasil menghilangkan 93,3% Fe(III), 83,3% Cu(II), 71,2% Ni(II), 81% Zn(II) dan 80,1% Cr(III) (Nouh *et al.*, 2015). MOCZ juga telah menunjukkan kemampuan adsorpsi

yang baik dan berpotensi sebagai adsorben yang efisien bagi Mn^{2+} (Taffarel & Rubio, 2010) dan fosfat (Aprianti *et al.*, 2015).

Berdasarkan beberapa penelitian tersebut, dapat terlihat bahwa MOCZ merupakan adsorben yang baik, dimana kemampuan adsorpsinya lebih baik dibandingkan zeolit alam, dapat diregenerasi dan dapat digunakan kembali untuk 4 siklus dengan efisiensi yang hampir sama (Wihua *et al.*, 2009). Penelitian-penelitian tersebut menunjukkan bahwa modifikasi zeolit menggunakan mangan oksida dapat menghasilkan adsorben yang efektif untuk menghilangkan berbagai jenis ion logam dalam larutan karena memiliki luas permukaan spesifik yang lebih tinggi. Oleh karena itu proses modifikasi zeolit dengan mangan oksida diharapkan dapat menghasilkan adsorben yang baik pada pengolahan limbah thorium.

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi zeolit alam menggunakan mangan oksida. Zeolit alam yang memiliki luas permukaan tinggi diharapkan dapat menyediakan permukaan yang efektif untuk mangan oksida, sedangkan mangan oksida dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit alam, sehingga diharapkan setelah proses modifikasi dapat dihasilkan adsorben yang memiliki kemampuan adsorpsi thorium lebih baik daripada zeolit alam maupun mangan oksida. Zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini diambil dari daerah Gunung Kidul. Zeolit yang telah dimodifikasi tersebut kemudian digunakan pada proses adsorpsi thorium dalam larutan thorium nitrat, kemudian hasil adsorpsinya dibandingkan dengan zeolit alam untuk menentukan jenis adsorben yang lebih baik.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, dapat dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut:

- (1) Bagaimana karakteristik zeolit alam termodifikasi mangan oksida?
- (2) Bagaimana pengaruh pH, waktu kontak, serta konsentrasi awal larutan thorium terhadap proses adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam dan termodifikasi mangan oksida?
- (3) Berapa kapasitas adsorpsi maksimum dan konstanta laju adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam dan zeolit termodifikasi mangan oksida?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini, antara lain:

- (1) Mengetahui karakteristik zeolit alam termodifikasi mangan oksida.
- (2) Mengetahui pengaruh pH, waktu kontak, serta konsentrasi awal larutan thorium terhadap proses adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam dan zeolit termodifikasi mangan oksida.
- (3) Mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dan konstanta laju adsorpsi thorium menggunakan zeolit alam dan zeolit termodifikasi mangan oksida.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

- (1) Meningkatkan nilai ekonomis zeolit alam Gunung Kidul sebagai adsorben thorium yang efektif.
- (2) Menjadi terobosan terbaru untuk mengurangi kontaminan thorium dalam limbah cair radioaktif.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Radioaktif

Limbah radioaktif merupakan zat radioaktif yang sudah tidak dapat digunakan lagi, atau bahan serta peralatan yang terkena zat radioaktif atau menjadi radioaktif dan tidak dapat dimanfaatkan kembali. Bahan atau peralatan tersebut kemungkinan terkena atau menjadi radioaktif pada saat pengoperasian instalasi nuklir atau instalasi yang memanfaatkan radiasi pengion. Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa limbah radioaktif adalah unsur atau zat sisa hasil pemanfaatan zat radioaktif (Langenati *et al.*, 2012).

Limbah radioaktif dapat dikelompokkan berdasarkan aktivitas, umur zat radioaktif dan wujud zat radioaktif tersebut. Limbah radioaktif berdasarkan aktivitasnya dikelompokkan menjadi tiga yaitu limbah dengan aktivitas tinggi, sedang, dan rendah (Langenati *et al.*, 2012). Limbah radioaktif berasal dari kegiatan kedokteran nuklir, aplikasi teknik nuklir pada bidang industri, pengoperasian reaktor nuklir dan penelitian produksi bahan bakar nuklir (Aisyah, 2011). Sifat empat seri aktinida penyebab kontaminasi dalam limbah radioaktif ditunjukkan dalam Tabel 2.1.

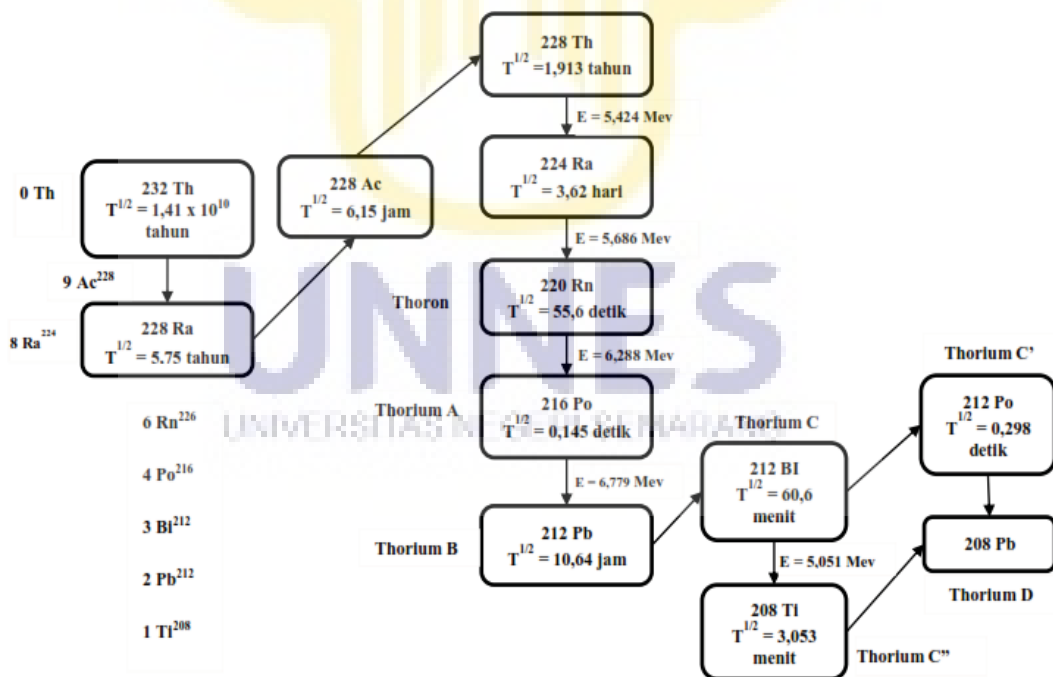
Tabel 2.1 Sifat empat seri aktinida penyebab kontaminasi

Seri	Nuklida awal	Waktu paruh (tahun)	Unsur stabil akhir
Torium	^{232}Th	$1,405 \times 10^{10}$	^{208}Pb
Neptunium	^{237}Np	$2,140 \times 10^6$	^{209}Bi
Uranium	^{238}U	$4,470 \times 10^9$	^{206}Pb
Aktinium	^{235}U	$7,038 \times 10^8$	^{207}Pb

(Wisser, 2003)

2.2 Thorium

Thorium merupakan unsur radioaktif yang terbentuk secara alami dan terdistribusi luas dalam kerak bumi terutama dalam bentuk pasir monasit (Pedroza & Olguin, 2004). Thorium dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar nuklir yang aman, karena tidak menghasilkan plutonium sebagai senjata nuklir (Oktadiansyah & Sodik, 2012). Thorium banyak digunakan sebagai bahan bakar reaktor tenaga nuklir, paduan logam untuk industri luar angkasa, katalis dalam kimia anorganik, serta reagen (dalam bentuk thorium nitrat) (Metaxas *et al*, 2003). Penggunaan thorium yang begitu luas dalam berbagai aspek menghasilkan limbah yang mengandung isotop dan ion-ion dari berbagai unsur radioaktif. Thorium merupakan jenis radionuklida alam yang dapat meluruh menjadi anak luruhnya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rantai peluruhan thorium (Suryawati, 2000)

2.2.1 Sifat-sifat thorium

Thorium termasuk dalam unsur aktinida dengan nomor atom 90 dan nomor massa 232,0381 dan merupakan elemen kedua pada rangkaian aktinida (5f) dalam tabel sistem periodic (Fatimah *et al.*, 2009). Sifat fisik dan kimia beberapa senyawa thorium ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Sifat fisik dan kimia beberapa senyawa thorium

Senyawa	Bentuk	Titik Lebur (°C)	Sifat-sifat
ThO ₂	Putih, kristalin; struktur fluorit	3220	Stabil, keras, soluble dalam HF+HNO ₃
ThN	Padatan keras	2500	Terhidrolisis lambat oleh air
ThS ₂	Padatan ungu	1905	Metal-like; larut dalam asam
ThCl ₄	Kristal putih tetragonal	770	Larut dan terhidrolisis oleh H ₂ O dan asam lewis
Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	Kristal putih ortorombik		Sangat larut dalam H ₂ O, alkohol, keton, dan eter
Th(IO ₃) ₄	Kristal putih		Mengendap karena HNO ₃ 50%; sangat tidak larut
Th(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	Kristal putih	171	Menyublim pada kondisi vakum 160°
Th(BH ₄) ₄	Kristal putih	204	Menyublim pada kondisi vakum sekitar 40°
Th(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O	Kristal putih		Mengendap karena HNO ₃ 2M

(Cotton & Wilkinson, 1972)

2.2.2 Bahaya thorium

Thorium dalam proses peluruhannya akan menghasilkan gas toron (Rn-220) dengan umur paruh 56 detik dan sewaktu di udara akan meluruh menghasilkan Po-216, Bi-212, dan Po-212 yang berupa partikel aerosol. Ketiga nuklida ini merupakan nuklida pemancar α, sehingga apabila terhisap melalui saluran pernafasan dan mengendap di trachea-bronchi dan dinding paru-paru dapat mengakibatkan

kanker paru-paru (Suryawati, 2000). Ketika thorium nitrat masuk ke dalam organisme hidup, maka senyawa tersebut akan mengendap dalam bentuk thorium hidroksida di dalam hati, limpa dan sumsum (Metaxas *et al.*, 2003).

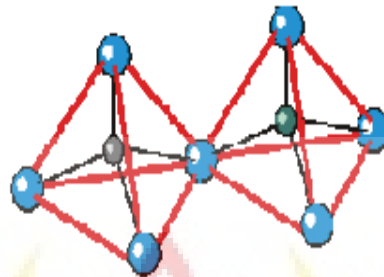
Thorium merupakan pemancar alfa dan gamma yang mempunyai radioaktivitas tinggi dan dapat menimbulkan kerusakan genetik (mutasi terhadap sistem reproduksi manusia yang dapat berakibat terhadap keturunannya) dan efek somatik, yang dapat menyebabkan leukemia, berbagai jenis kanker, keguguran, katarak, dan kematian (Kusnoputranto, 1996).

2.3 Zeolit

Zeolit adalah mineral dengan struktur kristal alumino silikat dengan bentuk rangka (*framework*) tiga dimensi. Zeolit mempunyai rongga dan saluran serta mengandung ion Na, K, Mg, Ca dan Fe serta molekul air. Zeolit dapat mengalami proses pertukaran ion, dimana pertukaran ion tersebut disebabkan substitusi “isomorf” Al pada tetrahedral Si dan semua atom Al pada zeolit dalam bentuk oktahedral (Las & Zamroni, 2002).

Zeolit biasanya ditulis dengan rumus kimia oksida atau berdasarkan satuan sel kristal $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot a \cdot SiO_2 \cdot b \cdot H_2O$ atau $M_{c/n} \{ (AlO_2)_c (SiO_2)_d \} \cdot b \cdot H_2O$. Dimana n adalah valensi logam, a dan b adalah molekul silikat dan air, c dan d adalah jumlah tetrahedra alumina dan silika. Rasio d/c atau SiO_2/Al_2O bervariasi dari 1-5. Kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral $(AlO_4)^{5-}$ dan $(SiO_4)^{4-}$ yang saling berhubungan melalui atom oksigen dan di dalam struktur tersebut Si^{+4} dapat diganti

Al^{3+} dengan substitusi isomorfik. Gambar 2.2 menunjukkan Tetrahedral alumina dan silikat (TO_4) pada struktur zeolit (Susanti & Panjaitan, 2010).



Gambar 2.2 Tetrahedra alumina dan silika (TO) pada struktur zeolit (Susanti & Panjaitan, 2010)

Zeolit dapat bersifat sebagai adsorben dan penyaring molekul, kemungkinan besar disebabkan struktur zeolit yang berongga, sehingga dapat menyerap sejumlah besar molekul yang ukurannya lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya. Kristal zeolit yang telah terhidrasi merupakan adsorben selektif yang memiliki efektivitas adsorpsi tinggi (Mahadilla & Putra, 2013). Sifat zeolit sebagai penukar ion disebabkan adanya kation logam alkali dan alkali tanah. Kation-kation tersebut dapat bergerak bebas dalam rongga dan dapat ditukarkan dengan kation logam lain dengan jumlah yang sama. Struktur zeolit yang lebih berongga menyebabkan anion atau molekul yang berukuran lebih kecil atau sama dengan rongga zeolit dapat masuk dan terjebak di dalamnya (Mahadilla & Putra, 2013).

Menurut proses pembentukannya zeolit dapat digolongkan menjadi dua jenis yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam (Setyawan, 2002). Sedangkan zeolit sintesis merupakan hasil

rekayasa manusia melalui proses kimia yang dibuat secara laboratorium ataupun dalam skala industri dan memiliki sifat khusus sesuai dengan keperluannya (Lestari, 2010).

2.4 Modifikasi Zeolit Alam

Modifikasi dilakukan untuk mengatasi kekurangan-kekurangan yang terdapat pada zeolit alam. Zeolit alam pada umumnya masih mengandung pengotor-pengotor baik berupa zat organik, anorganik, maupun air yang dapat menghalangi kemampuan zeolit sebagai katalis maupun adsorben. Proses modifikasi ini bertujuan untuk memperbaiki karakter zeolit sebagai katalis maupun sebagai pengemban logam (Junaidi, 2012). Modifikasi zeolit dapat dilakukan dengan beberapa cara, antara lain:

1. Kalsinasi dan Oksidasi

Kalsinasi merupakan proses perlakuan termal yang berfungsi mengalirkan senyawa organik dan menghilangkan uap air yang terperangkap dalam pori-pori zeolit, sedangkan oksidasi pada zeolit dilakukan untuk menghilangkan deposit karbon yang terbentuk karena adanya penyerapan senyawa-senyawa selama proses pembentukan zeolit di alam (Trisunaryati, 1991).

2. Dealuminasi

Dealuminasi dapat dilakukan dengan perendaman zeolit dalam larutan asam yang bertujuan meningkatkan rasio Si/Al. Untuk mendapatkan zeolit dengan kandungan aluminium yang optimum, dapat dilakukan melalui reaksi antara zeolit dengan larutan EDTA, SiCl_4 , uap F_2 dan NH_4SiF_4 (Suyartono & Husaini, 1991).

3. Pertukaran ion

Pertukaran ion dalam zeolit berfungsi mengaktifkan pori zeolit. Besarnya pori zeolit dapat diaktifkan dengan menurunkan sejumlah kation logam alkali dengan penukaran kation logam yang memiliki valensi lebih tinggi. Tujuan pertukaran ion adalah untuk meningkatkan kestabilan zeolit, memodifikasi pori zeolit, dan mereduksi kation membentuk partikel kation yang lebih kecil (Rachmawati & Sutarti, 1994).

4. Pengembanan logam

Pengembanan logam memberikan komponen logam aktif ke dalam suatu bahan pengemban yang berpori. Perlakuan ini dilakukan untuk memperluas permukaan aktif zeolit dan diharapkan situs aktif logam tersebar merata di seluruh permukaan zeolit (Augustine, 1996).

5. Pelapisan (*coating*) dengan oksida logam

Zeolit alam memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah, sehingga untuk meningkatkan kapasitas penyerapan zeolit alam untuk ion logam berat, beberapa peneliti memodifikasi permukaannya dengan oksida logam. Karena besi, mangan, dan aluminium oksida memiliki luas permukaan dan afinitas tinggi terhadap ion logam, material tercoating oksida logam ini telah diteliti, dan komposit ini memiliki kemampuan adsorpsi yang efektif untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair (Han *et al.*, 2009). Mangan oksida dan besi oksida merupakan contoh oksida logam yang telah digunakan dalam modifikasi zeolit melalui proses *coating* yang membuat permukaan efektif untuk adsorpsi ion-ion logam (Taffarel & Rubio, 2010).

2.5 Zeolit Termodifikasi Mangan Oksida

Mangan oksida biasanya dituliskan dalam formula kimia MnO_x , karena Mn memiliki tingkat valensi yang berbeda-beda (Mirzaei *et al.*, 2005). Mangan oksida dapat mengadopsi beberapa struktur yang berbeda seperti MnO_2 , Mn_2O_3 , dan MnO dimana bilangan oksidasi dari Mn bervariasi, yaitu +4, +3, dan +2 (Frías *et al.*, 2007). Muatan permukaan mangan oksida biasanya negatif, sehingga dapat digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan ion-ion logam berat dari limbah cair (Weihua *et al.*, 2009).

Mangan oksida merupakan adsorben yang efisien karena memiliki struktur mikropori (Zou *et al.*, 2006), luas permukaan dan afinitas yang besar terhadap ion-ion logam seperti timbal, tembaga, kadmium, seng dan uranium (Nouh *et al.*, 2015). Namun mangan oksida memiliki keterbatasan dalam aplikasinya dalam pengolahan air, karena memiliki ukuran partikel yang sangat halus dan sulit dipisahkan dari air. Oleh karena itu, mangan oksida memerlukan material penyangga dan lebih baik digunakan sebagai lapisan *coating* pada permukaan adsorben (Aprianti *et al.*, 2015). Salah satu media penyangga yang dapat digunakan adalah zeolit alam, karena zeolit mengandung SiO_2 yang dapat mengikat partikel mangan oksida melalui proses *coating* (Jianbo *et al.*, 2009).

Perlakuan *coating* mangan oksida pada material penyangga zeolit telah menunjukkan peningkatan kemampuan adsorpsi yang signifikan dibandingkan mangan oksida murni maupun zeolit (Schütz *et al.*, 2013). Proses *coating* menyediakan permukaan efektif untuk adsorpsi logam berat (Taffarel & Rubio,

2010). Proses *coating* mangan oksida pada zeolit dapat meningkatkan luas permukaan spesifik yang lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit alam, sehingga kapasitas adsorpsinya lebih tinggi dibandingkan zeolit alam (Han *et al.*, 2007).

Manganese oxide coated zeolit (MOCZ) merupakan salah satu bentuk modifikasi mangan oksida yang paling sering digunakan sebagai adsorben berbagai jenis limbah cair yang mengandung logam berat hingga limbah radioaktif uranium. Modifikasi zeolit menggunakan mangan oksida dilakukan dengan menggunakan prosedur reduksi untuk mengendapkan koloid mangan oksida pada permukaan media (Han *et al.*, 2007). Reaksi yang terjadi adalah:



(Karimian *et al.*, 2012).

2.6 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses pengambilan komponen dari cairan maupun gas dengan penjerapan oleh suatu padatan. Saat proses penjerapan zat yang diserap akan menempel pada permukaan padatan akan tetapi tidak sampai masuk ke dalam padatan. Proses *ion-exchange* juga dapat digolongkan ke dalam adsorpsi kimiawi. Pada proses adsorpsi, permukaan penjerap tidak hanya permukaan padatan saja, tetapi juga permukaan pori-pori padatan. Oleh karena itu, dalam adsorpsi terjadi proses perpindahan massa dan penjerapan di permukaan (Sediawan, 2000). Adsorpsi

dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya adalah adsorben, waktu, derajat keasaman (pH), dan temperatur (Atkins, 1999).

2.6.1 Jenis-jenis adsorpsi

Adsorpsi terbagi menjadi dua jenis yaitu adsorpsi secara fisika dan adsorpsi secara kimia. Perbedaan kedua jenis adsorpsi tersebut antara lain:

(1) Adsorpsi secara fisika (Fisisorpsi)

Jenis adsorpsi fisika hampir sama dengan proses kondensasi, karena energi yang diperlukan cukup kecil. Kesetimbangan antara permukaan padatan dan molekul-molekul gas umumnya cepat dicapai dan bersifat *reversible* (dapat balik) (Sunardjo *et al.*, 2006). Dalam fisisorpsi terdapat antaraksi van der Waals antara adsorbat dan substrat. Antaraksi van der Waals mempunyai jarak jauh, tetapi lemah, dan energi yang dilepaskan jika partikel terfisisorpsi mempunyai orde besaran yang sama dengan entalpi kondensasi. Entalpi fisisorpsi memiliki nilai khas yang berada sekitar 20 kJ/mol (Atkins, 1999).

(2) Adsorpsi secara kimia (Kemisorpsi)

Dalam kemisorpsi, partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen), dan cenderung mencari tempat yang memaksimalkan bilangan koordinasinya dengan substrat. Entalpi kemisorpsi jauh lebih besar dari pada fisisorpsi, dan nilai khasnya adalah sekitar -200 kJ/mol (Atkins, 1999).

2.6.2 Isotherm adsorpsi

Isotherm adsorpsi adalah model matematika yang menggambarkan distribusi jenis adsorbat antara fase cair dan padat, yang didasarkan pada asumsi yang terkait dengan heterogenitas/homogenitas permukaan padat, jenis cakupan, dan kemungkinan interaksi antara logam adsorbat.

(1) Isotherm adsorpsi Freundlich

Adsorpsi Freundlich menyatakan bahwa ikatan yang terjadi pada proses adsorpsi adalah ikatan fisika yang disebabkan adanya gaya *van der Waals* yang ikatannya lemah, sehingga adsorbat yang sudah terikat dengan mudah terlepas kembali (Las *et al.*, 2011). Isotherm Freundlich adalah persamaan empiris yang dapat dideskripsikan sebagai adsorpsi *reversible* pada permukaan heterogen pada situs dengan energi adsorpsi yang berbeda dan tidak dibatasi oleh pembentukan adsorbat monolayer (Ismail *et al.*, 2014).

Bentuk nonlinear dari isotherm adsorpsi Freundlich ditunjukkan sebagai berikut:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Dimana, q_e : jumlah teradsorpsi per satuan berat adsorben pada kesetimbangan (mg/g), (mol/g)

C_e : konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L), (mol/L)

K_f : konstanta empiris Freundlich atau faktor kapasitas (mg/g), (mol/g)

n : faktor heterogenitas

Parameter n merupakan faktor heterogenitas yang berhubungan dengan intensitas adsorpsi. Parameter n memberikan petunjuk mengenai tipe adsorpsi,

dimana jika nilai $n = 1$ maka adsorpsi bersifat linear, jika $n > 1$ maka adsorpsi yang terjadi adalah proses fisika yang merupakan proses *favorable* (menguntungkan), sedangkan jika $n < 1$ maka adsorpsi yang terjadi merupakan proses kimia. Di sisi lain, nilai $1/n < 1$ mengindikasikan isotherm Langmuir normal dan $1/n > 1$ mengindikasikan adsorpsi yang kooperatif (Ismail *et al.*, 2014).

Persamaan 2.3 yang merupakan persamaan nonlinear dapat diubah menjadi persamaan linear, sebagai berikut:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

Plot menghasilkan garis lurus dengan intersep sama dengan $\log K_f$ dan kemiringan sama dengan $1/n$ (Foo & Hameed, 2010).

(2) Isotherm adsorpsi Langmuir

Isotherm paling sederhana, didasarkan pada asumsi bahwa setiap tempat adsorpsi adalah ekuivalen, dan kemampuan partikel untuk terikat di tempat itu, tidak bergantung pada ditempati atau tidaknya tempat yang berdekatan. Adsorpsi Langmuir menyatakan bahwa adsorpsi tidak dipengaruhi oleh luas permukaan melainkan dipengaruhi oleh ikatan kimia. Langmuir menggambarkan proses adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi kimia (Hendrawan, 2010). Model Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi ion logam terjadi pada permukaan yang homogen melalui adsorpsi monolayer tanpa adanya interaksi antara ion-ion yang teradsorpsi. Model ini juga mengasumsikan bahwa semua situs adsorpsi identik

secara energi dan proses adsorpsi terjadi pada adsorben yang strukturnya homogen. Isoterm adsorpsi Langmuir didefinisikan sebagai:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Dimana, q_e : jumlah teradsorpsi per satuan berat adsorben pada kesetimbangan (mg/g), (mol/g)

C_e : konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L), (mol/L)

q_m : konstanta Langmuir yang menyatakan jumlah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g), (mol/g)

K_L : konstanta Langmuir (L/mg), (L/mol)

q_m mewakili jumlah total situs permukaan per massa dari adsorben.

Konstanta K_L merupakan konstanta Langmuir yaitu konstanta kesetimbangan reaksi adsorpsi, yang menyiratkan sebuah konstanta afinitas adsorbat untuk semua situs permukaan (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Persamaan (2.5) dapat dituliskan sebagai persamaan (2.6) sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.6)$$

Dengan memplotkan C_e/q_e vs C_e menghasilkan garis lurus dengan kemiringan $1/q_m$ dan intersep $1/q_m K_L$.

2.6.3 Kinetika adsorpsi

Model kinetika adsorpsi yang berkorelasi dengan laju penyerapan dalam larutan, dimana model tersebut penting dalam desain proses pengolahan limbah cair.

Model kinetika pseudo-orde pertama dan pseudo-orde kedua digunakan untuk menentukan kinetika adsorpsi.

2.6.3.1 Persamaan laju pseudo-orde pertama Lagergren

Model kinetika pseudo orde pertama dari Lagergren untuk adsorpsi pada sistem cair-padat berdasarkan pada kapasitas penyerapan padatan. Model ini mengasumsikan bahwa laju penyerapan dengan waktu berbanding lurus dengan perbedaan konsentrasi jenuh dan jumlah penyerapan zat terlarut dengan waktu. Persamaan umum dari model ini dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (2.7)$$

dimana q_e dan q_t adalah jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg g^{-1}) per unit berat adsorben pada saat kesetimbangan (equilibrium) dan pada waktu t , masing-masing dan K_1 adalah konstanta laju adsorpsi pseudo-orde pertama (min^{-1}). Persamaan 2.7 diintegrasikan untuk dengan kondisi $t = 0$ hingga $q = 0$ dan $q = 0$ hingga $q_t = q_t$, bentuk linear dari persamaan berubah menjadi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2.8)$$

(Taffarel & Rubio, 2010).

Dengan memplotkan $\log(q_e - q_t)$ vs t , konstanta laju k_1 dan kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan q_e dapat ditentukan dengan menghitung nilai slope dan intersep, berturut-turut (Irannajad & Haghghi, 2017).

2.6.3.2 Persamaan laju pseudo-orde-kedua Ho

Model kinetika pseudo-orde-kedua didasarkan pada jumlah adsorbat yang terserap oleh adsorben. Jika laju adsorpsi mengikuti mekanisme orde kedua, maka laju kinetika kemisorpsi pseudo-orde-kedua dinyatakan sebagai:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

dimana K_2 adalah konstanta laju adsorpsi pseudo-orde kedua ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Proses integrasi dari persamaan tersebut memberikan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.10)$$

(Taffarel & Rubio, 2010).

Kapasitas sorpsi saat kesetimbangan, q_e , dan konstanta pseudo-orde dua K_2 , dapat ditentukan secara eksperimental dari kemiringan (slope) dan intersep dengan kurva t/q_t terhadap t (Zou *et al.*, 2006).

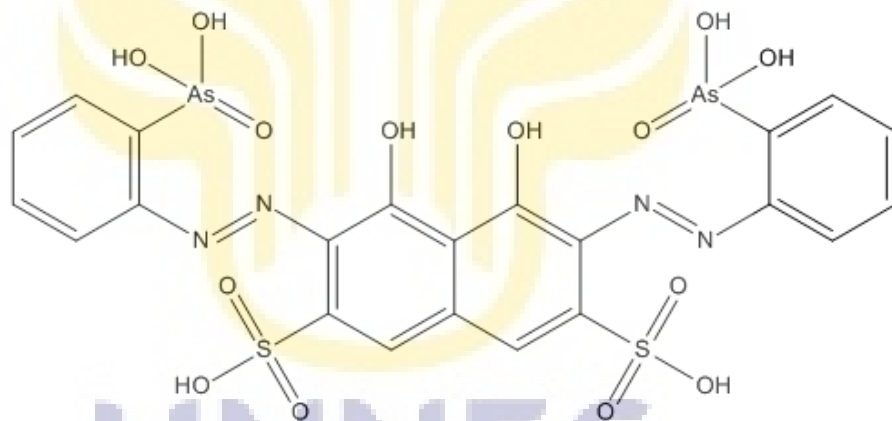
2.7 Instrumentasi

2.7.1 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengkaji sifat absorpsi material dalam rentang panjang gelombang ultraviolet hingga panjang gelombang cahaya tampak (200-700 nm) (Abdullah & Khairurrijal, 2010). Metode spektrofotometri UV-Vis merupakan metode yang paling baik digunakan dalam analisis thorium (Gunandjar, 2005). Pada penentuan konsentrasi thorium menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis digunakan pengompleks arsenazo (III) 0,2% ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_{24}\text{H}_2\text{O}$) yang mempunyai absorbansi maksimum 535 nm

(Rohwer *et al.*, 1997), dimana thorium dalam senyawa nitrat bereaksi dengan arsenazo(III) membentuk senyawa kompleks thorium-arsenazo yang berwarna ungu kemerahan (Fatimah *et al.*, 2009).

Senyawa thorium-arsenazo akan memberikan kepekaan analisis maksimum pada panjang gelombang serapan optimum karena pada keadaan tersebut hukum Lambert-Beer akan terpenuhi dengan baik. Daerah panjang gelombang serapan optimum terjadi pada panjang gelombang 664.9 nm (Noviarty *et al.*, 2011). Senyawa arsenazo III mempunyai struktur seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur arsenazo III (Choi *et al.*, 2017)

Pengukuran konsentrasi cuplikan didasarkan pada hukum *Lambert-Beer*, yang menyatakan hubungan antara banyaknya sinar yang diserap sebanding dengan konsentrasi unsur dalam cuplikan, dengan rumus sebagai berikut (Fatimah *et al.*, 2008).

$$A = \log I/I_0 \text{ atau } A = a.b.c \quad (2.11)$$

dimana A = absorbansi

a = koefisien serapan molar

b = tebal media cuplikan yang dilewati sinar

c = konsentrasi unsur dalam larutan cuplikan

I_0 = intensitas sinar mula-mula

I = intensitas sinar yang diteruskan

Konsentrasi cuplikan ditentukan dengan substitusi nilai absorbansi cuplikan ke dalam persamaan regresi dari kurva kalibrasi, dengan persamaan ini konsentrasi sampel terukur dapat ditentukan yaitu:

$$Y = ax - b \quad (2.12)$$

dimana Y adalah absorbansi, a adalah konstanta, x adalah konsentrasi, dan b adalah kemiringan/slope.

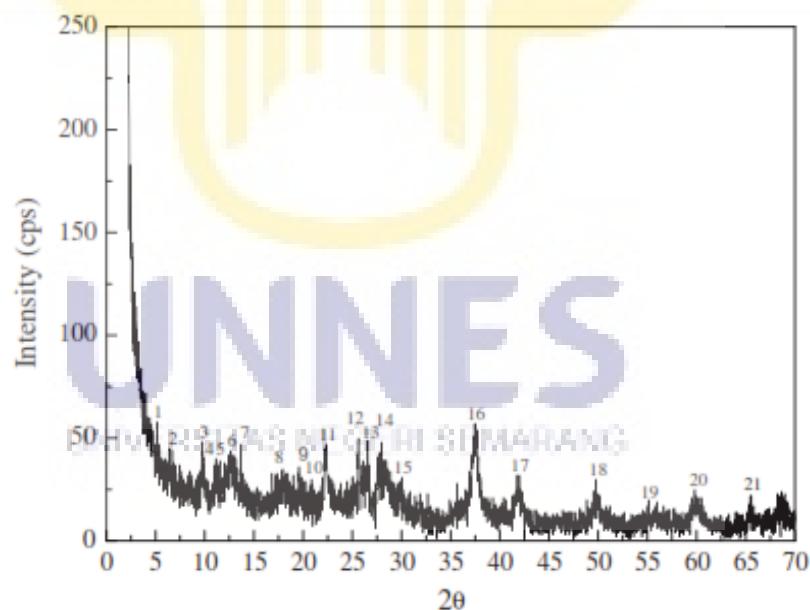
2.7.2 X-Ray Diffraction (XRD)

Metode difraksi sinar-X digunakan untuk menentukan struktur kristal tunggal berdasarkan pola difraksi dari interaksi antara analit dengan radiasi elektromagnetik sinar X. Metode ini didasari oleh jarak antar bidang kristal (d) yang khas dan berbeda pada setiap kristal (Wahyuni, 2003). Berkas yang mengenai sampel akan dipantulkan oleh bidang kristal yang arahnya sembarang menjadi sinar-sinar pantul. Hanya bidang yang membentuk sudut tertentu dengan sinar datang yang menghasilkan pola interferensi konstruktif. Syarat terjadinya interferensi konstruktif diberikan oleh persamaan *Bragg* sebagai berikut:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.13)$$

dengan d_{hkl} adalah jarak antar bidang Kristal dengan indek Miller (hkl), θ adalah sudut Bragg, n adalah bilangan bulat, dan λ adalah panjang gelombang sinar X (Abdullah & Khairurrijal, 2010).

Prinsip dasar XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Apabila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, maka sebagian sinar tersebut akan terhamburkan sementara sebagian yang lain akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif dan destruktif. Hamburan sinar yang berinterferensi inilah yang digunakan untuk analisis (Abdullah & Khairurrijal, 2010). Contoh difraktogram XRD yang dihasilkan oleh bentonit termodifikasi mangan oksida ditunjukkan oleh Gambar 2.4.

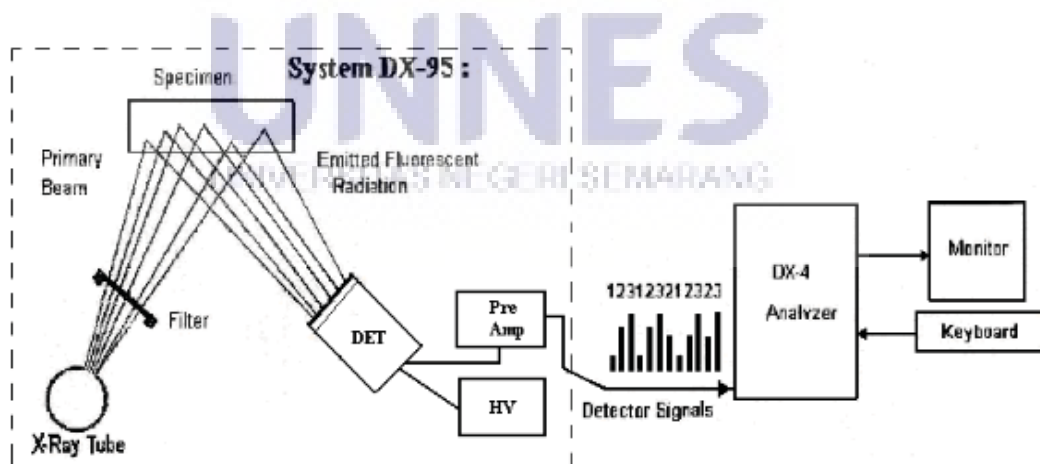


Gambar 2.4 Difraktogram manganese oxide coated zeolite (MOCZ) (Taffarel & Rubio, 2010)

2.7.3 X-Ray Fluorescence (XRF)

Instrumen *X-ray fluorescence* (XRF) merupakan alat uji yang digunakan untuk menganalisis unsur yang terkandung dalam bahan secara kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif memberikan informasi jenis unsur yang terkandung dalam bahan yang dianalisis, yang ditunjukkan oleh adanya spektrum unsur pada energi sinar-X karakteristiknya. Sedangkan analisis kuantitatif memberikan informasi jumlah unsur yang terkandung dalam bahan yang ditunjukkan oleh ketinggian puncak spektrum. Pengujian menggunakan XRF mempunyai beberapa keunggulan, diantaranya adalah tidak memerlukan preparasi bahan uji yang rumit dan waktu pengujian yang singkat (Jamaludin & Adiantoro, 2012).

Dalam analisis kuantitatif, faktor-faktor yang berpengaruh dalam analisis antara lain matriks bahan, kondisi kevakuman dan konsentrasi unsur dalam bahan, pengaruh unsur yang mempunyai energi karakteristik yang berdekatan dengan energi karakteristik unsur yang dianalisis (Jenkin *et al.*, 1995). Skema analisis bahan menggunakan XRF ditunjukkan pada Gambar 2.5.

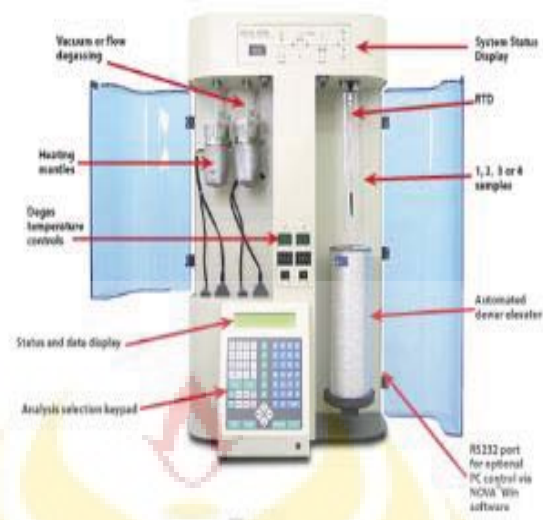


Gambar 2.5 Skema analisis bahan menggunakan XRF (Jamaludin & Adiantoro, 2012)

Prinsip kerja XRF adalah pertama-tama sampel yang disinari dengan sinar-X primer dari tabung sinar-X (*X-Ray Tube*) memancarkan sinar-X fluoresensi. Bila radiasi dari tabung sinar-X mengenai suatu bahan maka elektron dalam bahan tersebut akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih rendah, sambil memancarkan sinar-X karakteristik. Sinar-X karakteristik ini kemudian ditangkap oleh detektor kemudian diubah ke dalam sinyal tegangan (voltage), dan diperkuat oleh Preamp dan dimasukkan ke analyzer untuk dilakukan pengolahan data. Fluoresensi sinar-X tersebut kemudian dideteksi oleh detektor (Kriswarini *et al.*, 2007).

2.7.4 *Surface area analyzer (SAA)*

Instrumen *Surface Area Analyzer (SAA)* digunakan untuk menentukan luas permukaan spesifik, volume pori, dan ukuran pori suatu zat padat. Metode umum yang digunakan dalam analisis dengan menggunakan SAA adalah metode *Branauer-Emmett-Teller (BET)*. Teori BET menjelaskan fenomena adsorpsi molekul gas di permukaan zat padat. Kuantitas molekul gas yang diadsorpsi sangat bergantung pada luas permukaan zat padat tersebut, sehingga secara tidak langsung teori ini dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan zat padat (Abdullah & Khairurrijal, 2010). Instrumen *Surface Area Analyzer (SAA)* ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Instrumen SAA

Jika zat padat berupa partikel-partikel maka luas permukaan untuk zat padat dengan massa tertentu semakin besar jika ukuran partikel semakin kecil. Dengan mendefinisikan luas permukaan spesifik sebagai perbandingan luas total permukaan zat padat terhadap massanya maka luas permukaan spesifik semakin besar jika ukuran partikel semakin kecil. Metode BET memberikan informasi mengenai luas permukaan spesifik zat padat, sehingga dapat digunakan untuk memperkirakan ukuran rata-rata partikel zat padat. Pada material berpori, luas permukaan spesifik ditentukan oleh porositas zat padat (Abdullah & Khairurrijal, 2010).

BAB V

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut:

1. Modifikasi zeolit alam menggunakan mangan oksida telah menghasilkan zeolit termodifikasi mangan oksida yang ditandai dengan munculnya puncak pada sudut 2θ $34,87^\circ$ yang merupakan puncak identitas Manganosit (MnO) dan meningkatnya presentase mangan oksida (MnO) dari 0,15% menjadi 3,56%. Proses modifikasi telah memperbesar luas permukaan zeolit dibandingkan zeolit alam yang sebelumnya $19,350 \text{ m}^2/\text{g}$ menjadi $22,492 \text{ m}^2/\text{g}$, serta memperkecil rerata jari-jari totalnya dari $130,006 \text{ \AA}$ menjadi $118,655 \text{ \AA}$.
2. Zeolit alam mampu mengadsorpsi thorium secara optimal pada kondisi pH 5 dengan waktu kontak 90 menit dan konsentrasi thorium 75 mg/L. Sedangkan zeolit termodifikasi mangan oksida mampu mengadsorpsi thorium secara optimal pada kondisi pH 4 dengan waktu kontak 45 menit dan konsentrasi thorium 75 mg/L.
3. Adsorpsi thorium pada zeolit alam dan zeolit termodifikasi mengikuti isotherm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas adsorpsi maksimum $15,4083 \text{ mg/g}$ untuk zeolit alam dan $19,1938 \text{ mg/g}$ untuk zeolit termodifikasi. Adsorpsi thorium pada zeolit alam dan zeolit termodifikasi mengikuti kinetika adsorpsi pseudo orde 2

dengan konstanta laju sebesar 0,0114 mg/g min pada zeolit alam dan 0,1229 mg/g min untuk zeolit termodifikasi mangan oksida.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan variasi konsentrasi KMnO_4 pada proses modifikasi zeolit.
2. Perlu ditambahkan karakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan zeolit sebelum dan sesudah termodifikasi



DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M. & Khairurrijal. 2010. *Karakterisasi Nanomaterial : Teori, Penerapan dan Pengolahan Data*. Bandung: CV. Rezeki Putera.
- Adriany, R. 2011. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Kapasitas Adsorpsi CO₂ pada Zeolit. *Jurnal M&E*, 9(3): 76-82.
- Adamson, A.W. & A.P. Gast. 1997. *Physical Chemistry Surfaces*. New York: Wiley-Interscience.
- Aisyah. 2011. Pengelolaan Pradisposal Limbah Pabrik Kaos Lampu Petromaks yang Mengandung Thorium. *Prosiding Seminar Nasional SDM Teknologi Nuklir VII*. Yogyakarta.
- Akkaya, R. 2013. Uranium and Thorium Adsorption from Aqueous Solution using a Novel Polyhydroxyethylmethacrylate-pumice Composite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 120: 58-63.
- Allen, E., G. Fu, & C. Cowan. 1991. Adsorption of Cadmium and Cooper by Manganese Oxide. *Journal Soil Sci*, 152: 72-81.
- Anirudhan, T.S. & S. R. Rejeena. 2011. Thorium(IV) Removal and Recovery from Aqueous Solution using Tannin-Modified Poly(glycidylmethacrylate)-Grafted Zirconium Oxide Densified Cellulose. *Journal Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 13288-13298.
- Aprianti, K., L. Destiarti, & N. Wahyuni. 2015. Karakterisasi zeolit mangan komersial dan aplikasinya dalam mengadsorpsi ion fosfat. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 4(1): 39-45.
- Atkins, P.W., 1999. *Kimia Fisika*. 4th ed. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Augustine, R. L. 1996. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Bao, W.W., H.F. Zou, S.C. Gan, X.C. Xu, G.J. Ji, & K.Y. Zheng. 2013. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Zeolit Based on Oil Shale Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. *Chem. Res*, 29: 126-131.
- Boybul & Yanlinastuti. 2010. Pengaruh Penambahan Uranium pada Analisis Thorium Secara Spektrofotometri UV-Vis dengan Pengompleks Arsenazo(III). *Jurnal Urania*, 16(4): 145-205.
- Charlena, H. Purwaningsih, & T. Rosdiana. 2008. Pencirian dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Teraktivasi. *Jurnal Riset Kimia*, 1(2) : 107-116.

- Cheng, Y., T. Huang, Y. Sun, & X. Shi. 2017. Catalytic Oxidation Removal of Ammonium from Groundwater by Manganese Oxides Filter: Performance and Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*.
- Choi, S., J. Y. Lee, & J. I. Yun. 2017. Stability Constants and Spectroscopic Properties of Thorium(IV)-Arsenazo III Complexes in Aqueous Hydrochloric Medium. *Journal Solution Chem.*
- Cotton, F.A. & G. Wilkinson. 1972. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*. New York: Kohn Wiley & Sons, Inc.
- Fatimah, S., D. Ardiantoro, & Yoskasih. 2008. *Kinerja Spektrofotometer UV-Vis Menggunakan Metode Quality Control Chart*. Serpong: PTBN BATAN PTBN BATAN.
- Fatimah, S., I. Haryati, & A. Jamaludin. 2009. Pengaruh Uranium Terhadap Analisis Thorium Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. *Prosiding Seminar Nasional V SDM Teknologi Nuklir*. Serpong.
- Foo, K.Y. & B.H. Hameed. 2010. Insight Into the Modelling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, 156: 2-10.
- Frias, D., S. Nouisir, I. Barrio, M. Montes, T. López, M. Centeno, & J. Odriozola. 2007. Synthesis and Characterization of Cryptomelane-and Birnessite-type Oxides: Precursor effect. *Journal Materials Characterization*, 58(8): 776-781.
- Fu, G., H.E. Allen, & C.E. Cowan. 1991. Adsorption of Cadmium and Cooper by Manganese Oxide. *Journal of Soil Science*, 152(2): 72-81.
- Gunandjar. 2005. Analisis Uranium dan Thorium dalam Limbah Radioaktif dari Proses Daur Bahan Bakar Nuklir. *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pengolahan Limbah VI*.
- Han, R., W. Zou, Y. Wang, & L. Zhu. 2007. Removal of Uranium(VI) from Aqueous Solutions by Manganese Oxide Coated Zeolit: Discussion of Adsorption Isotherm and pH Effect. *Journal of Environmental Radioactivity*, 93: 127-143.
- Han, R., L. Zou, X. Zhao, Y. Xu, F. Xu, Y. Li, & Y. Wang. 2009. Characterization and Properties of Iron Oxide-Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Cooper(II) from Solution in Fixed Bed Column. *Chemical Engineering Journal*. 149: 123-131
- Hendrawan, A. 2010. *Adsorpsi Unsur Pengotor Larutan Natrium Silikat Menggunakan Zeolit Alam Karangtunggal*. Skripsi. Jakarta: Fakultas Sains dan Teknologi UIN Syarif hidayatullah UIN Syarif Hidayatullah.
- Hollea, R.B., A.D. Wuntu, & M.S. Sangi. 2013. Kinetika Adsorpsi Gas Benzena pada Karbon Tempurung Kelapa. *Jurnal MIPA Unsrat Online*, 2(2): 100-104.

- Hou, J., J. Lou, S. Song, Y. Li, & Q. Li. 2016. The Remarkable effect of the Coexisting Arsenite and Arsenate Species Ratios on Arsenic Removal by Manganese Oxide. *Chemical Engineering Journal*.
- Irannajad, M., H.K. Haghghi, & H.K. Soleimanipour. 2016. Adsorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} on Zeolites Coated by Manganese and Iron Oxides. *Journal Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(2): 894-908.
- Irannajad, M. & H.K. Haghghi. 2017. Removal of Co^{2+} , Ni^{2+} , dan Pb^{2+} by Manganese Oxide-Coated Zeolit: Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetic Studies. *Journal Clays and Clay Minerals*, 65(1): 52-62.
- Ismail, A.I.M., O.I. El-Shafey, M.H.A. Amr, & M.S. El-Maghraby. 2014. Pumice Characteristics and Their Utilization on the Synthesis of Mesoporous Minerals and on the Removal of Heavy Metals. *Journal International Scholarly Reseach Notices*, 1-9.
- Jamaludin, A. & D. Adiantoro. 2012. Analisis Kerusakan X-Ray Fluorescence (XRF). *Jurnal Pengolahan Instalasi Nuklir*, 5(09-10): 19-28.
- Jianbo, L., S. Liping, Z. Xinhua, L. Bin, L. Yinlei, & Z. Lei. 2009. Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Iron-oxide-coated Sand Filter Media: batch Studies. *International Conference on Environmental Science and Information Application Technologi*: 639-644.
- Jenkin, R., R.W. Gould, & D. Gedke. 1995. *Quantitative X-Ray Spectrometry Second Edition*. Marcel Dekker.
- Junaidi, H. F. 2012. *Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H5NZA dalam Proses Hidrorengkah Metil Ester Minyak Kelapa Sawit(MEPO) menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek*. Skripsi. Jember: Universitas Jember.
- Karimi, M., S. A. Milani, & H. Abolghashemi. 2016. Kinetic and Isotherm Analyses for Thorium (IV) Adsorptive Removal from Aqueous Solutions by Modified Magnetite Nanoparticle using Response Surface Methodology (RSM). *Journal of Nuclear Materials*: 1-31.
- Karimian, R., M. Zandi, N. Shakour, & F. Piri. 2012. Synthesis and Characterization of Manganese Oxide and Cobalt Oxide Nano-Structure. *Journal of Nanostructures*, 1: 39-43.
- Kaygun, A. K. & S. Akyl. 2007. Study of the Behaviour of Thorium Adsorption on PAN/Zeolite Composite Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 357-362.
- Kaynar, Ü.H., M. Ayvacikli, Ü. Hiçsonmez, & S.Ç. Kaynar. 2015. Removal of Thorium (IV) Ions from Aqueous Solution by a Novel Nanoporous ZnO:

- Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Environmental Radioactivity*, 150: 145-51.
- Khalili, F. & G. Al-Banna. 2015. Adsorption of Uranium(VI) and Thorium (IV) by Insolubilized Humic Acid from Ajloun Soil-Jordan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 146: 16-25.
- Kismolo, E., Nurimaniwathy, & V. Rindatami. 2013. Reduksi Volume Limbah Radioaktif Cair Menggunakan Zeolit Alam. *Prosiding Seminar Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*. Yogyakarta.
- Kriswarini, R., D. Anggraini, & K. Djoko. 2007. Pengujian Kemampuan XRF untuk Analisis Komposisi Unsur Paduan Zr-Sn-Cr-Fe-Ni. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir*. Bandung.
- Kusnoputranto, H. 1996. Energi Nuklir dan Dampaknya terhadap Lingkungan dan Kesehatan Masyarakat. *Prosiding Presentasi Ilmiah Keselamatan Radiasi dan Lingkungan*. Jakarta.
- Langenati, R., R. Mordiono, & D. Mustika. 2012. Pengaruh jenis adsorben dan konsentrasi uranium terhadap pemungutan uranium dari larutan uranyl nitrat. *Jurnal Teknologi Bahan Nuklir*, 8(2): 67-122.
- Las, T., F. Florentius, & H. Afrit. 2011. Adsorpsi Unsur Pengotor Larutan Natrium Silikat Menggunakan Zeolit Alam Karangnunggal. *Valensi*, 2(2): 368-378.
- Las, T. & H. Zamroni. 2002. Penggunaan Zeolit dalam Bidang Industri dan Lingkungan. *Jurnal Zeolit Indonesia*, 1(1): 27-34.
- Leppert, D. 1990. Heavy Metal Sorption with Clinoptilolite Zeolit: Alternatives for Treating Contaminated Soil and Water. *Journal of Mining and Engineering*, 42: 604-608.
- Lestari, D.Y. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010*. Yogyakarta
- Limousin, G., J.P. Gaudet, & L. Charlet. 2007. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases. *Applied Geochemistry*, 22: 249-275.
- Loizidou, M. & R.P. Townsend. 1987. Ion-exchange properties of natural clinoptilolite ferrierite and mordenite: Part II. Lead sodium and lead-ammonium aquilibria. *Zeolites* 7: 153-159.
- Mahadilla, F.M. & A. Putra. 2013. Pemanfaatan Batu Apung Sebagai Sumber Silika dalam Pembuatan Zeolit Sintesis. *Jurnal Fisika Unand*, 2(4): 262-268.

- Metaxas, M., V.K. Rigopoulou, P. Galiatsatou, C. Konstantopoulou, & D. Oikonomou. 2003. Thorium Removal by Different Adsorbents. *Journal of Hazardous materials*, 97: 71-82.
- Mirzaei, A.A., H.R. Shaterian, & M. Kaykhahi. 2005. The X-ray photoelectron spectroscopy of surface composition of aged mixed copper manganese oxide catalysts. *Journal Applied Surface Science*. 239: 246–254.
- Misaelides, P., A. Godellitsas, A. Filippidis, D. Charistos, & I. Anousis. 1995. Thorium and Uranium Uptake by Natural Zeolitic Materials. *The Science of the Total Environment*, 171: 237-246.
- Munter, R. 2013. Technology for the Removal of Radionuclides from Natural Water and Waste Management: State of the Art. *Proceeding of the Estonian Academy of Sciences*. Estonia.
- Nouh, E. S., M. Amin, M. Gouda, & A. Abd-Elmagid. 2015. Extraction of Uranium(VI) from Sulfate Leach Liquor After Iron Removal Using Manganese Oxide Coated Zeolit. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3: 523-528.
- Noviarty, S. F. & Y. Nampi. 2011. Analisis Thorium Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. *Seminar Nasional SDM Teknologi Nuklir VII*, 16 November. 555-560.
- Oktadiansyah & A. Sodik. 2012. PLTN Berefisiensi Tinggi dengan Kombinasi Teknologi Reaktor Thorium Fluorida dan Siklus Brayton Tertutup. *Prosiding Seminar Nasional Pengembangan Energi Nuklir V*. Jakarta: Pusat Pengembangan Energi Nuklir Badan Tenaga Nuklir Nasional.
- Pedroza, M.G.S. & M.T. Olguin. 2004. Thorium Removal from Aqueous Solutions of Mexican Erionite and X Zeolit. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260(1): 115-118.
- Rachmawati, M. & Sutarti, M. 1994. *Zeolit: Tinjauan Literatur*. Jakarta: Pusat Dokumentasi dan Informasi LIPI.
- Rahmati, A., Ghaemi, A., & M. Samadfam. 2012. Kinetic and Thermodynamic Studies of Uranium (VI) Adsorption using Amberlite IRA-910 Resin. *Analytical Nuclear Energy*, 39: 42-48.
- Rohwer, H., N. Rheeder, & E.Hosten. 1997. Interaction of Uranium and Thorium with Arsenazo III in Aqueous Medium. *Analytica Acta*, 341: 263-268.
- Salem, N.A. & S.M.E. Yakoot. 2016. Adsorption Kinetic and Mechanism Studies of Thorium on Nitric Acid Oxidized Activated Carbon. *Journal Desalination and Water Treatment*: 1-10.

- Samargandhi, M. R., T.J. Al-Musawi, A.M. Bandpi, & M. Zarrabi. 2015. Adsorption of Cephalexin from Aqueous Solution using Natural Zeolite and Zeolite Coated with Manganese Oxide Nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 211: 431-441.
- Schütz, T., S. Dolinská, & A. Mockovčiková. 2013. Characterization of Bentonite Modified by Manganese Oxides. *Universal Journal of Geoscience*, 1(2): 114-119.
- Schwarzenbach, R.P., M.P. Gschwend, & D.M. Imboden. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Canada: John Wiley & Sons, Inc. Publication.
- Sediawan, W.B. 2000. Berbagai Teknologi Proses Pemisahan. *Prosiding Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir V*. Jakarta.
- Setyawan. 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis. *Jurnal Ilmu Dasar*, 3(2).
- Sharma, P. & R. Tomar. 2011. Sorption behaviour of nanocrystalline MOR type zeolit for Th(IV) and Eu(III) removal from aqueous waste by batch treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362: 144-156.
- Sriyanti. 2000. Bilangan Oksidasi dan Reaksi-Reaksi Mangan. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 3(1): 171-176.
- Sunardjo, B.S. & P. Hartati. 2006. Pemisahan Zirkonium-Hafnium dengan Kolom Silika Gel. *Prosiding PPI-PDIPTN*. Yogyakarta.
- Suryawati. 2000. Pemantauan Tingkat Bahaya Radiasi Bagi Masyarakat di Sekitar Pabrik Kaos Lampu. *Prosiding Keselamatan Radiasi dan Biomedika Nuklir-BATAN*. Jakarta.
- Susanti, D.P. & Panjaitan. 2010. Manfaat Zeolit dan Rock Phosphat dalam Pengomposan Limbah. *Prosiding PPI Standarisasi*. Banjarmasin.
- Suyartono & Husaini. 1991. Tinjauan Terhadap Kegiatan Lit-Bang Pemanfaatan Zeolit Indonesia yang Dilakukan oleh PPTM periode 1980-1990. *Buletin PPTM*. Vol. 13(4): 1-13.
- Taffarel, S.R. & J. Rubio. 2010. Removal of Mn^{2+} from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Zeolit. *Journal Minerals Engineering*, 23: 1131-1138.
- Treacy, M.M.J. & J.B. Higgins. 2007. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 5th ed. Amsterdam: Elsevier.
- Trisunaryati, W. 1991. *Modifikasi, Karakterisasi dan Pemanfaatan Zeolit Alam*. Thesis. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.

- Ulfah, E.M., F.A. Yasnur, & Istadi. 2006. Optimasi Pembuatan Katalis Zeolit X dari Tawas, NaOH dan Water Glass dengan respon Surface Methodology. *Buletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 17: 2494-2513.
- Veado, M., I.A. Arantes, A.H. Oliveira, M.R. Almeida, R.A. Miguel, M.I. Severo, & H.L. Cabaleiro. 2006. Metal pollution in the environment of Minas Gerais State-Brazil. *Environ. Monit. Assess*, 117: 157-172.
- Vijayaraghavan, K., T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, & M. Velan. 2006. Biosorption on Nickel(II) Ions Onto *Sargassum Wightii*: Application of Two-Parameter and Three Parameter Isotherm Models. *J. Hazard. Matter*, B133: 304-308.
- Wahyuni, E.T. 2003. *Handout Metode Difraksi Sinar-X*. Yogyakarta: Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia Universitas Gajah Mada.
- Weihua, Z., Z. Lai, & H. Runping. 2009. Removal of Uranium(VI) by Fixed Bed Ion-Exchange Column Using Natural Zeolit Coated with Manganese Oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17: 585-593.
- Wisser, S. 2003. *Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Suply*. PhD Dissertation. Mainz, Germany: Johannes Gutenberg Universität Johannes Gutenberg Universität.
- Zou, W., R. Han, & Z. Chen. 2006. Kinetic Study of Adsorption of Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions Using Manganese Oxide Coated Zeolit in Batch Mode. *Journal Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279: 238-246.