

**PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
TERHADAP KARAKTERISTIK TiO_2 DAN AKTIFITAS
FOTOKATALITIKNYA DALAM MENDEGRADASI *METHYLENE
BLUE***

SKRIPSI

*Diajukan sebagai salah satu persyaratan guna memperoleh gelar
Sarjana Sains*



Oleh :

**NOVERA ELSI MUDIA
NIM/BP. 17036025/ 2017**

**PROGRAM STUDI KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2021**

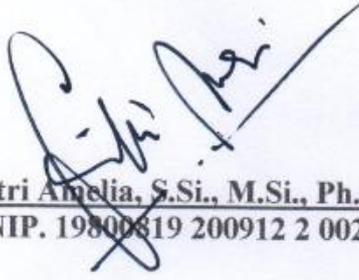
PERSETUJUAN SKRIPSI

PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ TERHADAP KARAKTERISTIK TiO_2 DAN AKTIFITAS FOTOKATALITIKNYA DALAM MENDEGRADASI *METHYLENE BLUE*

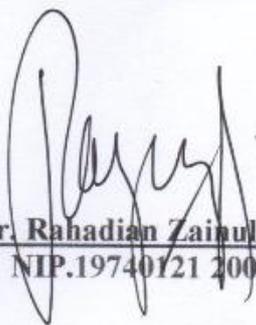
Nama : Novera Elsi Mudia
NIM : 17036025
Program Studi : Kimia (NK)
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, November 2021

Mengetahui,
Ketua Jurusan


Fitri Amelia, S.Si., M.Si., Ph.D
NIP. 19800819 200912 2 002

Disetujui oleh :
Dosen Pembimbing


Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si
NIP.19740121 200012 1 001

PENGESAHAN SKRIPSI

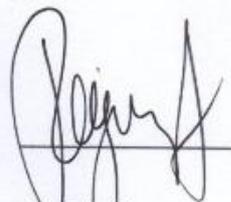
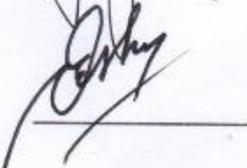
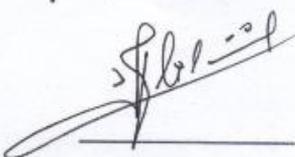
Nama : Novera Elsi Mudia
NIM : 17036025
Program Studi : Kimia (NK)
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ TERHADAP KARAKTERISTIK TiO_2 DAN AKTIFITAS FOTOKATALITIKNYA DALAM MENDEGRADASI *METHYLENE BLUE*

Dinyatakan Lulus Setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi
Program Studi Kimia Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang

Padang, November 2021

Tim Penguji

	Nama	Tanda Tangan
Ketua	: Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si	
Anggota	: Dr. rer. nat. Deski Beri, S.Si., M.Si	
Anggota	: Dra. Syamsi Aini, M.Si., Ph.D	

SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama : Novera Elsi Mudia
NIM : 17036025
Tempat/Tanggal lahir : Kumun Hilir/04 November 1999
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Judul Skripsi : **Pengaruh Penambahan Konsentrasi $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
Terhadap Karakteristik TiO_2 dan Aktifitas
Fotokatalitiknya dalam Mendegradasi *Methylene
Blue***

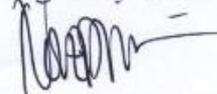
Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Karya tulis/skripsi ini adalah hasil karya saya dan belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar akademik (sarjana) baik di UNP maupun perguruan tinggi lainnya.
2. Karya tulis/skripsi ini murni gagasan, rumusan, dan penelitian saya sendiri tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan tim pembimbing.
3. Pada karya tulis/skripsi ini tidak terdapat karya atau pendapat yang telah ditulis atau dipublikasikan orang lain kecuali tertulis dengan jelas dicantumkan pada kepustakaan.
4. Karya tulis/skripsi ini sah apabila telah ditandatangani **Asli** oleh tim pembimbing dan tim penguji.

Pernyataan ini saya buat dengan sungguh-sungguh dan apabila dikemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran di dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima **Sanksi Akademik** berupa pencabutan gelar akademik yang telah diperoleh karena karya tulis/skripsi ini, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi.

Padang, November 2021

Yang menyatakan



Novera Elsi Mudia

NIM : 17036025

**PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI (NH₂)₂CO
TERHADAP KARAKTERISTIK TiO₂ DAN AKTIFITAS
FOTOKATALITIKNYA DALAM MENDEGRADASI
*METHYLENE BLUE***

Novera Elsi Mudia

ABSTRAK

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan material semikonduktor yang sering diaplikasikan sebagai fotokatalis. TiO₂ memiliki band gap 3,20 eV yang mana kurang efektif bila digunakan pada cahaya tampak. Dopan nitrogen merupakan dopan yang memiliki efektifitas tinggi untuk meningkatkan kinerja TiO₂ dalam wilayah sinar tampak. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan konsentrasi dopan nitrogen terhadap karakteristik TiO₂ dan aktifitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi *methylene blue*. Preparasi TiO₂-N dilakukan dengan metode sonokimia. Variasi penambahan dopan yakni sebanyak, 1%, 3%, 5%, 7% (b/b). Dilakukan uji UV-DR untuk menentukan energi celah pita dengan hasil berturut-turut 3,00 eV, 2,96 eV, 2,97 eV, 2,99 eV . Uji kristalinitas TiO₂ menggunakan XRD didapati puncak anatase pada difraksi sudut 2θ yakni 25,2760 dengan ukuran kristal 26,34 nm. Aktifitas fotokatalitik dari TiO₂-N di uji dengan *methylene blue* 10 ppm di bawah sinar matahari selama 1 jam. Hasil degradasi terbaik diperoleh pada konsentrasi dopan 3% dengan persentase degradasi 67,50%. Penambahan dopan pada matriks TiO₂ memberikan pengaruh terhadap *band gap* dan aktifitas fotokatalitik dari TiO₂.

Kata Kunci : TiO₂ doping nitrogen, urea, *band gap*, fotokatalisis

EFFECT OF INCREASED CONCENTRATION (NH₂)₂CO ON THE CHARACTERISTICS OF TiO₂ AND ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES IN THE DEGRADATION OF *METHYLENE BLUE*

Novera Elsi Mudia

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) is a semiconductor material that is often applied as a photocatalyst. TiO₂ has a band gap of 3.20 eV which is less effective when used in visible light. Nitrogen dopants are dopants that have high effectiveness to improve the performance of TiO₂ in the visible light region. This study aims to determine the effect of adding nitrogen dopant concentration on the characteristics of TiO₂ and its photocatalytic activity in degrading methylene blue. TiO₂-N preparation was carried out by sonochemical method. Variations in the addition of dopant as much as, 1%, 3%, 5%, 7% (w/w). UV-DR test was performed to determine the band gap energy with the results of 3.00 eV, 2.96 eV, 2.97 eV, 2.99 eV, respectively. TiO₂ crystallinity test using XRD found anatase peak at 2θ diffraction angle, namely 25.2760 with a crystal size of 26.34 nm. The photocatalytic activity of TiO₂-N was tested with 10 ppm methylene blue under sunlight for 1 hour. The best degradation results were obtained at a dopant concentration of 3% with a degradation percentage of 67.50%. The addition of dopants to the TiO₂ matrix has an effect on the band gap and photocatalytic activity of TiO₂.

Keywords: TiO₂ doped nitrogen, urea, band gap, photocatalysis

KATA PENGANTAR

Puji Syukur penulis haturkan kehadiran Allah Subhaanahu wa ta'ala yang telah memberikan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “PENGARUH PENAMBAHAN KONSENTRASI $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ TERHADAP KARAKTERISTIK TiO_2 DAN AKTIFITAS FOTOKATALITIKNYA DALAM MENDEGRADASI *METHYLENE BLUE*”. Skripsi ini diajukan sebagai salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar sarjana sains.

Penulisan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan, petunjuk, arahan, dan masukan yang berharga dari berbagai pihak. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si. sebagai Dosen Pembimbing sekaligus Penasehat Akademik
2. Dr. rer. nat. Deski Beri, S.Si., M.Si. dan Dra. Syamsi Aini, M.Si., Ph.D. selaku Dosen Penguji
3. Fitri Amelia, S.Si., M.Si., Ph.D. sebagai Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNP.
4. Budhi Oktavia, S.Si., M.Si., Ph.D. sebagai Ketua Program Studi Kimia Jurusan Kimia FMIPA UNP.
5. Bapak dan Ibu dosen, Staf Akademik dan Pranata Labor Pendidikan (PLP) Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang
6. Kedua orangtua dan Tim penelitian yang telah memberikan semangat dan dorongan kepada penulis.

Penulisan skripsi ini, penulis berpedoman kepada buku Panduan Penulisan Skripsi Non Kependidikan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang. Untuk kesempurnaan skripsi ini, maka penulis mengharapkan masukan dan saran yang membangun dari semua pihak. Atas masukan dan saran yang diberikan penulis ucapkan terima kasih.

Padang, November 2021

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang Masalah	1
B. Identifikasi Masalah	5
C. Batasan Masalah	5
D. Rumusan Masalah	6
E. Tujuan Penelitian	6
F. Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
A. Semikonduktor	7
B. Semikonduktor Titanium Dioksida (TiO ₂)	9
C. Dopan Nitrogen	11
D. Metode Sonokimia	14
E. Metilen Biru (<i>Methylene Blue</i>)	15
F. Fotokatalisis	16
G. <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	18
H. DRS UV-VIS (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopic</i>)	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	23
A. Tempat dan Waktu Penelitian	23
B. Objek Penelitian	23
C. Jenis Penelitian	23
D. Variabel Penelitian	23
E. Alat dan Bahan	23

F. Prosedur Kerja Penelitian.....	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	26
A. Karakterisasi TiO ₂ -N	26
1. UV-DR (<i>Diffusse Reflectance Ultra Violet</i>).....	26
2. XRD (<i>X-Rayy Diffraction</i>).....	28
3. FT-IR (<i>Fourier Transform – Infra Red</i>)	31
B. Fotodegradasi <i>Methylene Blue</i>	32
BAB V PENUTUP.....	34
A. Kesimpulan.....	34
B. Saran	34
DAFTAR PUSTAKA	35
LAMPIRAN.....	43

DAFTAR GAMBAR

Gambar		Halaman
1	Model pita energi bahan semikonduktor.....	8
2	Representasi skema proses degradasi limbah oleh semikonduktor.....	9
3	Struktur kristal TiO ₂	10
4	Ikatan N-TiO ₂ , Substitusi (Ns) dan <i>Interstitial</i> (Ni).....	13
5	Struktur molekul <i>methylene blue</i>	16
6	Mekanisme fotokatalitik pada permukaan katalis.....	16
7	<i>X-Ray Diffraction</i> oleh kristal	18
8	Serapan TiO ₂ -N pada konsentrasi dopan 3% hasil pengukuran UV-Vis <i>Diffuse Reflectance Spectra</i>	27
9	(a) Hasil XRD TiO ₂ undoped, (b) Hasil XRD TiO ₂ setelah penambahan (NH ₂) ₂ CO pada suhu kalsinasi 500°C.....	29
10	Spektrum FT-IR TiO ₂ doping nitrogen	31
11	Spektrum <i>methylene blue</i> 10 ppm	32
12	(a) Hasil pengukuran absorbansi larutan <i>methylene blue</i> setelah di degradasi, (b) Grafik persentase degradasi <i>methylene blue</i> selama satu jam dibawah sinar matahari.....	34

DAFTAR TABEL

Tabel		Halaman
1	Energi celah pita TiO ₂ -N.....	26
2	Hasil Analisa XRD fotokatalis TiO ₂ -N 3%	29

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
1	Preparasi fotokatalis TiO ₂ -N	43
2	Preparasi methylene blue 10 mg/L.....	44
3	Perhitungan kadar Nitrogen yang ditambahkan.....	45
4	Desain Penelitian.....	49
5	Hasil UV-DR dari TiO ₂ -N	50
6	Spektrum XRD hasil karakterisasi TiO ₂ -N 3% (b/b).....	52
7	Hasil pengukuran FT-IR	54
8	Hasil UV-VIS Metil Biru 10 ppm.....	58
9	Perhitungan pembuatan metil biru dan % degradasi metil biru	61
10	Dokumentasi hasil penelitian	62

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

Indonesia memiliki intensitas sinar matahari yang melimpah. Hampir seluruh cahaya yang ada pada sinar matahari merupakan sinar tampak, hanya 3-4% merupakan sinar UV (Janaloka, 2015). Pada saat ini studi pemanfaatan material fotokatalis banyak dilakukan untuk memperoleh fotokatalis yang efektif pada sinar tampak sehingga sinar matahari yang melimpah bisa dijadikan sumber energi foton dalam proses fotokatalisis (Akple et al., 2015, Moradi et al., 2018, Wu et al., 2015). Fotokatalisis merupakan metode untuk menguraikan polutan organik lalu membentuk produk baru yang tidak berbahaya dengan menggunakan oksida semikonduktor sebagai senyawa kimia pembantu penguraiannya (Zhu and Zhou, 2019).

Material fotokatalis memiliki peranan penting dalam kehidupan manusia terutama dalam pengolahan lingkungan. Selain sebagai pengolah limbah cair industri (Barndök et al., 2016), fotokatalis juga berperan sebagai material isi ulang baterai lithium/ ion natrium (Chen et al., 2018), pemurnian VOC (*Volatile Organic Compound*) (Ren et al., 2016), adsorben logam berat (Cheng et al., 2015), bahan campuran pada tabir surya (Zhang et al., 2019), sensor (Nikfarjam et al., 2017), sel surya (Wang et al., 2018), dan sebagai material pembersih diri (*Self Cleaning*) (Powell et al., 2016).

Salah satu oksida semikonduktor yang sering digunakan dalam aplikasi fotokatalis adalah titanium dioksida (TiO_2) (Shayegan et al., 2018). TiO_2 tidak

hanya memiliki kestabilan termal dan kimia yang tinggi (Perego et al., 2010) tetapi juga merupakan fotokatalis dengan luas permukaan yang tinggi (Sun et al., 2018), tidak beracun (Grande and Tucci, 2016), bersifat inert (Liang et al., 2019) dan mudah untuk dipreparasi (Shayegan et al., 2018). TiO_2 memiliki keterbatasan dalam penyerapan cahaya tampak karena memiliki celah pita sebesar 3,2 eV (Smith and Nie, 2010). Dimana energi celah pita tersebut lebih memungkinkan digunakan pada sinar UV yang ketersediaannya sedikit di alam (Chen et al., 2010). Untuk meningkatkan kemampuan penyerapan cahaya pada sinar tampak, dilakukan beberapa upaya salah satunya dengan pendopingan (Schubert, 2015). Doping merupakan substitusi ion pengotor didalam material fotokatalis (Schubert, 1996). Doping logam disebut juga kation doping (Schipper et al., 2016) sementara doping non logam disebut juga dengan anion doping (Samsudin and Abd Hamid, 2017).

Doping logam merupakan doping yang banyak mendapatkan perhatian karena memberikan banyak perubahan terhadap karakteristik material fotokatalis dalam menyerap sinar tampak (Kadam et al., 2017). Seperti dopan ion Aluminium (Cranton et al., 2016), Lantanium (Alam et al., 2018), *Copper* (Hernández et al., 2017), *Cromium* (Dubey and Singh, 2017), Mangan (Bharati et al., 2020), Vanadium (Wang et al., 2015) dan logam mulia (Güy and Özacar, 2016). Meskipun kation dopan dapat menghasilkan respons terhadap cahaya tampak, akan tetapi dopan tidak hanya berperilaku sebagai tempat penyerap cahaya tetapi juga sebagai pusat rekombinasi antara elektron dan *hole* yang di-fotogenerasi (Blasse et al., 1981). Selanjutnya, tingkat energi pengotor yang terbentuk biasanya

tidak kontinu sehingga tidak menguntungkan bagi *hole* yang dibuahi untuk bermigrasi (Choi et al., 2002). Oleh karena itu, penting untuk membuat penyesuaian dalam hal substitusi dopan dan metode sintesisnya (Anpo, 2000, Yamashita et al., 2002).

Dewasa ini pendekatan doping non logam memberikan hasil yang menjanjikan dengan tingkat efisiensi yang lebih baik daripada kasus sebelumnya. Di mana, anion dopan (S, C, N) menggantikan oksigen yang ada dalam kisi oksida fotokatalis (Asahi et al., 2001, Ge et al., 2017, Liu and Chen, 2008). Pencampuran antar orbital p dari dopan dan orbital 2p oksigen mengurangi energi celah pita fotokatalis dengan menaikkan tepi pita valensi (Li et al., 2005). Diantara dopan non logam yang telah berhasil disintesis, dopan nitrogen memiliki efektifitas lebih baik daripada dopan non logam lainnya (Rehman et al., 2009). Nitrogen merupakan unsur dengan jari-jari ionik mirip atom oksigen dan memiliki energi ionisasi yang rendah (Li et al., 2005), sehingga menjadi sistem yang banyak dipelajari dan berbagai usaha terus dikembangkan berkaitan dengan metode sintesis, karakterisasi dan aplikasinya.

Beberapa metode sintesis dilakukan dalam penyediaan material fotokatalis yang dimodifikasi dengan penambahan dopan, diantaranya metode sol gel (Nakamura and Matsui, 1995), hydrothermal (Kolen'ko et al., 2004), solvothermal (Aita et al., 2004), elektrodposisi (Yang et al., 2015), dan MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) (Tan et al., 2005). Akan tetapi, metode-metode ini memiliki permasalahan biaya pengadaan alat dan bahan yang masih menjadi perdebatan.

Metode sonokimia merupakan metode sintesa yang memiliki kemudahan dalam segi biaya (Xu et al., 2013). Metode ini termasuk metode yang potensial untuk mensintesa partikel berstruktur nano karena adanya proses kavitasi gelombang ultrasonik dalam medium liquid encer (Suslick et al., 1995). Keuntungan dari metode sonokimia adalah tergolong sintesa hijau atau ramah lingkungan (Cintas and Luche, 1999), kemurnian tinggi (Ley and Low, 2012), produk samping minimal (Sutkar and Gogate, 2009), laju reaksi yang cepat dan dapat dikontrol (Suslick et al., 1996), serta intensitas pencampuran yang tinggi (Entezari and Kruus, 1996). Beberapa nanopartikel telah berhasil disintesis melalui metode ini seperti TiO_2 (Arami et al., 2007), immobilisasi Pt, Au, dan Pd ke dalam TiO_2 (Mizukoshi et al., 2007), dan TiO_2 doping Fe-N (Kim et al., 2013). Sehingga, metode ini termasuk metode yang efektif dan perlu dilakukan kajian mengenai implementasinya dalam mensintesa material nano seperti fotokatalis.

Salah satu aplikasi fotokatalis dalam mengurai polutan organik adalah pada limbah cair. Limbah cair merupakan limbah yang dihasilkan dari industri tekstil dengan konsentrasi yang cukup tinggi (Sucahya et al., 2016). Zat warna yang terkandung didalam limbah cair industri tekstil berada pada kisaran 20-30 mg/L sehingga bersifat *non-biodegradable*. *Methylene Blue* adalah salah satu zat warna yang banyak dijumpai yang memiliki kadar yang cukup tinggi diperairan yakni sekitar 5-10 mg/L (Setyawati and Haris, 2015).

Berdasarkan latar belakang diatas, sintesis material fotokatalis TiO_2 doping nitrogen dengan metode sonokimia dilakukan guna mengkaji pengaruh doping nitrogen terhadap karakteristik fotokatalis TiO_2 serta aktifitas

fotokatalitiknya dalam mendegradasi limbah zat warna tekstil *methylene blue*. Dopan Nitrogen diharapkan dapat mempengaruhi celah pita dan kristalinitas pada fotokatalis titanium dioksida (TiO_2) sehingga dapat digunakan sebagai fotokatalis dengan daerah serapan sinar yang lebih luas dengan metode sintesis yang mudah untuk dilakukan.

B. Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, maka dapat diidentifikasi beberapa masalah sebagai berikut :

1. Diperlukannya fotokatalis yang efektif pada sinar matahari sebagai sumber cahaya yang ketersediaannya melimpah dialam.
2. Diperlukannya pengembangan metode sintesis fotokatalis yang mudah dan efisien.

C. Batasan Masalah

Berdasarkan dari latar belakang diatas, agar penelitian ini terarah maka penelitian ini dibatasi. Adapun penelitian dibatasi sebagai berikut :

1. TiO_2 yang digunakan sebanyak 2,5 gram
2. Sumber Nitrogen yang digunakan adalah urea
3. % Nitrogen yang diembankan adalah 1%, 3%, 5%, dan 7% (b/b)
4. Metode sintesis yang digunakan adalah metode sonokimia
5. Uji karakterisasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) , DRS UV-Vis (*Diffuse Reflectance*).
6. Uji aktifitas fotokatalitik dilakukan pada *Methylene Blue* di bawah sinar matahari.

7. Variabel kontrol pada penelitian ini adalah suhu dan waktu kalsinasi, dan waktu sonikasi.
8. Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah % kadar nitrogen (b/b).

D. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang, maka peneliti merumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh penambahan nitrogen terhadap energi gap TiO_2 ?
2. Bagaimanakah kristalinitas TiO_2 setelah dilakukan pendopingan dengan nitrogen?
3. Bagaimana aktifitas fotokatalitik $\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap degradasi *Methylene Blue* dibawah sinar matahari?

E. Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang tujuan yang ingin dicapai pada penelitian ini adalah:

1. Melihat bagaimana pengaruh doping nitrogen terhadap kristalinitas TiO_2 dengan XRD (*X-Ray Diffraction*).
2. Melihat bagaimana band gap TiO_2 menggunakan DRS-UV (*Diffuse Refletance spectroscopic*) setelah dilakukan pendopingan.
3. Melihat pengaruh konsentrasi dopan nitrogen pada $\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap degradasi *Methylene Blue* dibawah sinar matahari.

F. Manfaat Penelitian

Dari penelitian yang dilakukan diperoleh manfaat diantaranya :

1. Diperolehnya fotokatalis TiO_2 termodifikasi dopan nitrogen.
2. Didapatkan referensi baru tentang metode sintesis fotokatalis dari TiO_2 sehingga dapat dikembangkan pada aplikasi yang lebih luas.

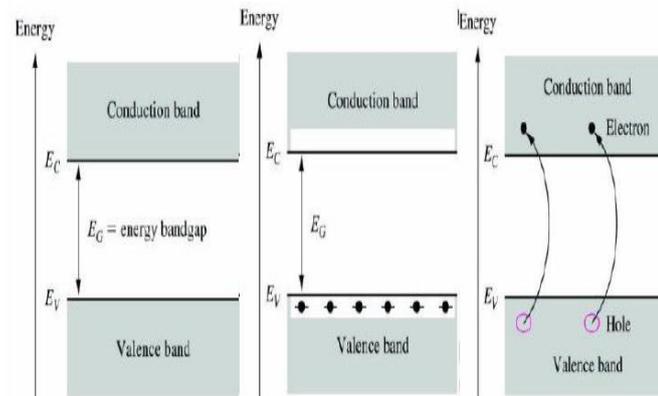
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Semikonduktor

Elektron valensi pada setiap atom penyusun agregat semikonduktor yang berada pada kulit terluar menduduki kondisi valensi, kondisi ini memiliki tingkatan energi yang disebut Energi Valensi (EV). Peranan penting elektron valensi adalah pada proses terbentuknya ikatan kovalen antara atom-atom penyusun agregat semikonduktor. Agregat semikonduktor bila berada pada temperatur tertentu akan terjadi penambahan energi termal sehingga terjadi pemutusan ikatan kovalen yang telah terbentuk sebelumnya. Keadaan saat elektron terlepas dari ikatan dinamakan kondisi konduksi dengan tingkat Energi Konduksi (EC).

Pada saat ikatan kovalen terputus maka akan dihasilkan elektron bebas dalam kondisi konduksi dengan tingkat energi konduksi sedangkan elektron pada keadaan valensi pada tingkat energi valensi akan bermigrasi ke keadaan konduksi pada tingkat energi konduksi. Jarak pada *Conduction Band* dengan *Valence Band* disebut dengan energi celah pita (*energy gap*) yang mana energi *gap* adalah energi minimal yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan kovalen pada agregat semikonduktor (Lestari, 2011).

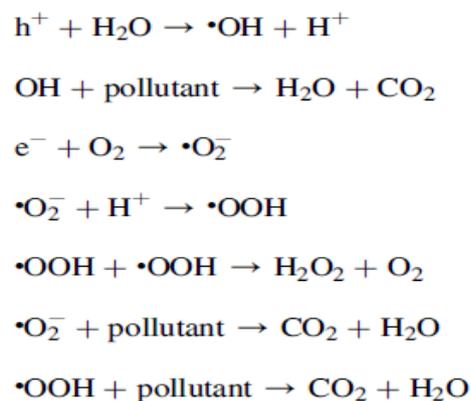


Gambar 1. Model pita energi bahan semikonduktor

Semikonduktor merupakan material dengan energi *gap* berkisar 2 - 3,9 eV. Material dengan kisaran energi celah semikonduktor diatas adalah material isolator. Material logam memiliki tingatan energi kontinue, dengan demikian elektron yang tereksitasi oleh cahaya akan mengalami rekombinasi dengan mudah sehingga menjadikan umur pasangan elektron-*hole* pendek, sehingga tidak dapat dimanfaatkan. Adanya energi *gap* pada material semikonduktor dapat menghambat rekombinasi elektron-*hole* sehingga umur pasangan elektron-*hole* menjadi lebih panjang untuk melakukan transfer elektron antar muka (Febrian, 2008).

Semikonduktor dapat mengabsorpsi foton dengan energi yang lebih besar daripada energi *gap*-nya (E_g). Elektron-*hole* yang dihasilkan kemudian menjalani reaksi redoks. Secara termodinamika, Ukuran kekuatan reduksi dari elektron adalah tingkat energi pada sisi pita konduksi sedangkan kekuatan *hole* untuk melakukan oksidasi adalah energi pada sisi pita valensi. Semakin negatif nilai potensial sisi valensi maka makin besar kekuatan oksidasi *hole* (Arutanti et al., 2009).

Ketika material semikonduktor diberikan energi yang sama besar dengan energi *gap*-nya, maka electron akan tereksitasi ke *Conduction band* lalu akan meninggalkan muatan positif yang disebut *hole*. Kebanyakan dari elektron-*hole* tersebut berada pada permukaan semikonduktor, sehingga *hole* dapat melakukan reaksi oksidasi dan elektron melakukan reaksi reduksi senyawa kimia yang berada disekitar permukaan TiO₂. Dari mekanisme reaksi inilah didapatkan sebagai dasar reaksi untuk mendapatkan senyawa reaktif dalam mengurai polutan organik ataupun sebagai desinfektan mikroorganisme didalam air (Dahlan et al., 2012).



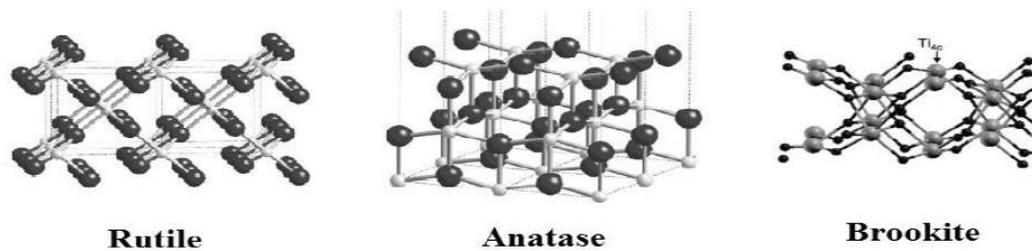
Gambar 2. Representasi skema proses degradasi limbah oleh semikonduktor

B. Semikonduktor Titanium Dioksida (TiO₂)

Titanium Dioksida (TiO₂) adalah material semikonduktor yang bersifat inert dibandingkan senyawa-senyawa lain. TiO₂ memiliki fungsi sebagai fotokatalis dengan fotoaktifitas dan stabilitas yang tinggi dalam menyerap energi foton yang mendekati celah energinya (3,2 eV) yakni sinar UV (Ashari, 2018). Menurut (Caroles, 2017), TiO₂ adalah oksida semikonduktor yang mayoritasnya diimplementasikan pada penurunan konsentrasi *heavy metal* atau polutan organik yang terdapat di dalam limbah industri. TiO₂ sering digunakan pada teknologi

pengolahan lingkungan karena memiliki kestabilan kimia dan fisika, juga memiliki harga celah energi yang tinggi, aman, serta harganya murah.

Morfologi dan struktur kristal TiO_2 merupakan dua aspek yang memengaruhi sifat fisis dan kimia TiO_2 , diantaranya yaitu anatase, rutil dan brookite.



Gambar 3. Struktur kristal TiO_2

Agregat TiO_2 fase anatase memiliki aktifitas yang lebih baik daripada dua fase lainnya. Anatase merupakan fase yang sering dimanfaatkan sebagai fotokatalis dan konversi solar energi. TiO_2 hanya memiliki kemampuan mengabsorpsi sinar ultraviolet (350-380 nm). Perbedaan keduanya adalah pada distorsi oktahedron. Fase anatase memiliki distorsi oktahedron yang lebih besar sehingga berbentuk asimetris, berbeda dengan rutil yang distorsi oktahedronnya sedikit orthorombik (Ashari, 2018).

Dalam (Suchaya et al., 2016), keunggulan yang dimiliki titania, diantaranya: memiliki sifat *non-toxic*, murah, memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik, *bandgap* yang lebar, mudah ditemukan, tidak larut di dalam air, memiliki luas permukaan yang tinggi, stabil secara mekanik dan termal, serta ramah lingkungan. Agar proses fotodegradasi terjadi, TiO_2 murni yang memiliki celah pita besar 3,2 eV memerlukan panjang gelombang lebih besar dari 387 nm yaitu sinar UV untuk

eksitasi foto. Namun, hanya 5% - 8% dari sinar matahari alami adalah UV, TiO₂ menunjukkan batasan detoriasi polutan organik. Sehingga untuk mencapai peningkatan produktivitas katalitik aktivitas menggunakan cahaya tampak, rekayasa celah pita dapat meningkatkan kinerja katalitik dengan secara tepat mengubah celah pita semikonduktor dengan penambahan dopan (C, N, Ag, Au, Ni, Pt, dll.) yang menghasilkan pergeseran merah dari TiO₂. (Chakraborty et al., 2020)

C. Dopan Nitrogen

Atmosfer mengandung gas nitrogen (N₂) sebanyak 78,1%. Nitrogen dengan nomor atom 7 memiliki konfigurasi elektron 1s² 2s² 2p³. Elektron yang terdapat pada sub kulit 2p digunakan untuk membentuk ikatan kovalen rangkap tiga dengan atom nitrogen lain. Ikatan rangkap 3 pada nitrogen ini memiliki panjang yang sangat pendek yakni 0,070 nm sehingga membentuk ikatan yang sangat kuat.

Nitrogen memiliki jari-jari ion yang tidak jauh berbeda dengan oksigen sehingga memungkinkan untuk atom nitrogen disisipkan ke dalam semikonduktor TiO₂. Selain daripada itu, Nitrogen memiliki orbital 2p yang dekat dengan orbital 2p dari oksigen sehingga dapat membentuk tingkat energi baru diatas pita valensi TiO₂ sehingga dapat mempersempit *band gap* dari TiO₂. Dengan demikian, aktivitas fotokatalitik TiO₂ bisa bergeser ke daerah sinar tampak sekaligus meningkatkan efisiensi fotokatalis TiO₂ (Rohmah, 2015).

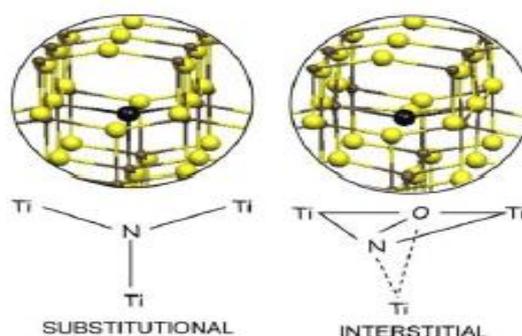
Doping merupakan proses mensubsitusikan atom lain untuk memperbaiki sifat-sifat suatu material sesuai kebutuhannya sedangkan atom yang disubsitusi

disebut dengan dopan. Elemen dopan akan membentuk matriks katalis baru dengan energi celah lebih rendah (Ashari, 2018). Doping TiO_2 dengan non logam, seperti N, S, C, F, I, dan B telah banyak diteliti karena dapat menggeser daerah serapan foton dari daerah UV ke wilayah sinar tampak. Khususnya Fotokatalis TiO_2 doping-N aktif, fotokatalis doping-N telah menerima banyak perhatian. Berbagai cara telah dilakukan dikembangkan untuk mempersiapkan fotokatalis TiO_2 doping nitrogen (bubuk dan film), seperti sputtering, implantasi ion, hidrolisis terkontrol atau sol-gel, dan perawatan kimia dari TiO_2 (Fang et al., 2008).

Semikonduktor memiliki dua tipe yaitu tipe p (positif) dan n (negatif) yang dibedakan berdasarkan elektron valensi lebih sedikit dengan material yang digantikan. Tipe semikonduktor positif karena jumlah elektron lebih sedikit sehingga muatan listrik bersifat positif. Sedangkan semikonduktor tipe n dibuat dengan substitusi material yang memiliki elektron valensi lebih banyak dibanding material yang digantikan. Semikonduktor tipe negatif karena arus listriknya diasumsikan adalah negatif (Ashari, 2018).

Pencampuran antar orbital p dari dopan dan orbital 2p oksigen mengurangi energi celah pita fotokatalis dengan menaikkan tepi pita valensi. Tidak seperti substitusi kation-dopan, untuk teknik penggantian anion hanya situs rekombinasi bebas yang dihasilkan sebagai akibatnya mereka cenderung menunjukkan efisiensi yang lebih baik daripada kasus sebelumnya. Namun, jumlah cacat oksigen harus dihambat atau cacat itu sendiri dapat beroperasi sebagai pusat rekombinasi. Contoh menarik doping anion untuk pemurnian udara beracun

dengan mempelajari TiO_2 terkoordinasi N-F di mana dopan menunjukkan efek sinergis. N-dopan menghasilkan peningkatan respons cahaya tampak sementara F-dopan menghasilkan pembentukan radikal $\bullet\text{OH}$ dan $\bullet\text{O}_2^-$ melalui kekosongan oksigen. (Chakraborty et al., 2020)



Gambar 4. Ikatan N- TiO_2 , Substitusi (N_s) dan *Interstitial* (N_i)

Dalam (Karim et al., 2016), $\text{TiO}_2\text{-N}$ memiliki dua bentuk ikatan nitrogen terhadap TiO_2 yaitu substitusi (Ti-N-Ti) dan *interstitial* (Ti-OTi) dalam struktur anatase. Dalam bentuk ikatan substitusi, tiga atom Ti mengikat nitrogen dan menggantikan oksigen pada matriks TiO_2 . Sedangkan dalam ikatan *interstitial* atom nitrogen terikat satu oksigen pada kisi dan mengalami oksidasi positif. Posisi impuls N dalam matriks TiO_2 bergantung pada kondisi preparasi dan hasil dari perhitungan DFT (*Density Functional Theory*) menunjukkan lokasi dua nitrogen di celah pita. Perbedaan aktivitas fotokatalitik antara dua jenis model ikatan TiO_2 dapat dikaitkan dengan spesi dopan nitrogen, proporsi gugus hidroksil dan laju pemisahan pasangan lubang elektron.

Oksigen di atmosfer sangat mempengaruhi lokasi nitrogen dalam kisi selama proses sintesis. Dalam hal ini, dopan nitrogen lebih suka menempati situs interstisial dalam kisi. Pada penelitian (Zeng et al., 2014), aktifitas fotokatalitik

nitrogen substitusi pada TiO_2 lebih tinggi daripada TiO_2 yang didoping nitrogen interstisial. Dopan nitrogen dan gugus hidroksil pada permukaan bertanggung jawab untuk peningkatan aktivitas fotokatalitik untuk N- TiO_2 . Maka daripada itu, sangat penting untuk menghindari masuknya oksigen selama sintesis TiO_2 yang didoping Nitrogen (Zeng et al., 2014) .

D. Metode Sonokimia

Metode sonokimia adalah metode solvolisis yang melibatkan iradiasi gelombang ultrasonik. 20 kHz sampai 1 MHz merupakan daerah yang pada umumnya digunakan untuk proses sonokimia. Iradiasi dari gelombang ultrasonik yang merambat di dalam media liquid dapat membangkitkan semacam gelembung di dalam media secara kontinu lalu meletus dengan sangat cepat. Letusan gelembung dapat menghasilkan energi kinetik yang sangat tinggi lalu bertransformasi menjadi energi panas.

Proses terbentuk dan meluruhnya gelembung yang cepat dapat memberikan efek perpindahan energi panas yang cepat pula. Gelembung yang tercipta bisa mencapai temperatur 5000 K dan memiliki kecepatan migrasi panas-dingin 10^{11} K/s. Dalam proses terbentuknya gelembung, keadaan fisis-kimia suatu reaksi bisa berubah drastis akan tetapi temperatur media yang terpantau tidaklah berubah karena proses penciptaan dan luruhnya gelembung tadi terjadi dalam skala mikroskopik (Suslick and Price, 1999).

Metode sonokimia memiliki beberapa kelebihan (Suslick and Price, 1999), yaitu :

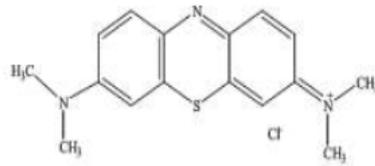
1. Waktu reaksi lebih cepat dan memiliki hasil yang lebih banyak

2. Membutuhkan energi yang lebih kecil dengan suhu reaksi rendah
3. Memungkinkan reaksi intermediet, untuk tahap reaksi berikutnya, misalnya pada tahapan kalsinasi
4. Tidak memerlukan katalis dalam reaksinya

E. Metilen Biru (*Methylene Blue*)

Metilen biru (*Methylene Blue*) adalah salah satu dari zat warna yang digunakan dalam ilmu bakteri, indikator reaksi oksidasi-reduksi, antiseptik, desinfektan dan bahan pencelupan pada kertas. Sebagian besar zat warna organik merupakan senyawa yang tidak dapat terurai secara alami di alam dan mengandung senyawa azo serta bersifat karsinogen (Rohmah, 2015). Dalam pengolahan limbah cair dari industri yang berupa zat warna diperlukan metode yang efektif karena masalah pengolahan limbah cair bukanlah masalah yang kecil. Beberapa solusi pengolahan biologis konvensional telah diupayakan seperti, pencernaan anaerobik dan lumpur aktif. Tetapi, upaya ini hanya mampu menguraikan sekitar 10% dari pewarna reaktif sedangkan 90% lainnya tidak berubah. Sedikitnya efektifitas kerja pencernaan anaerobik dan lumpur aktif dipengaruhi oleh biodegradabilitas zat warna organik yang rendah (Mouni et al., 2018).

Metilen biru (*Methylene Blue*) adalah senyawa kimia aromatik heterosiklik dengan rumus molekul $C_{16}H_{18}ClN_3S$. *Methylene Blue* memiliki massa molar 319,85 g/mol dan titik leleh $100^{\circ}C$. *Methylene Blue* memiliki warna merah dan tidak berbau pada suhu ruang serta akan berubah menjadi warna biru saat dilarutkan ke dalam air.

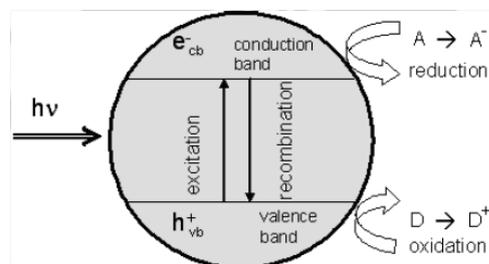


Gambar 5. Struktur molekul *methylene blue*

F. Fotokatalisis

Menurut miyake dkk (2015) dalam jurnal (Sucahya et al., 2016) Fotokatalis merupakan proses gabungan dari fotokimia dan katalis, yang mengubah energi cahaya menjadi energi kimia yang menghasilkan $\bullet\text{OH}^-$ yang akan bereaksi redoks dengan senyawa organik (polutan) sehingga air menjadi jernih, sedangkan katalis merupakan substansi untuk mempercepat laju reaksi.

Fotokatalisis, proses oksidasi lanjutan (AOP) sering digunakan dalam degradasi polutan organik karena tingginya efisiensi, kesederhanaan, reproduktifitas yang baik, dan penanganan yang mudah (Zhu and Zhou, 2019). Dalam prosedur fotokatalisis, elektron dan *hole* dihasilkan dari semikonduktor di bawah cahaya iradiasi molekul organik dioksidasi oleh *hole* (Belver et al., 2019). menjadi oksidan kuat yang akan mengubah sebagian besar bahan organik menjadi karbon dioksida dan air (Robertson, 1996).



Gambar 6. Mekanisme fotokatalitik pada permukaan katalis

Reaksi fotokatalisis adalah reaksi yang terjadi pada permukaan suatu material sehingga efektivitasnya dapat dipengaruhi oleh beberapa hal, diantaranya adalah morfologi dan bentuk material yang digunakan. Partikel dengan ukuran nano yakni 1-100 nm merupakan ukuran yang efektif pada proses fotokatalisis. Dimana, ukuran partikel yang kecil akan memperbesar luas permukaan sehingga interaksi antara reaktan pada permukaan partikel akan semakin aktif (Naimah and Ermawati, 2011). Fotokatalis tergolong kedalam material semikonduktor dengan band gap berkisar antara 1-3 eV. Secara umum, fotokatalis dapat terbagi menjadi dua jenis yaitu:

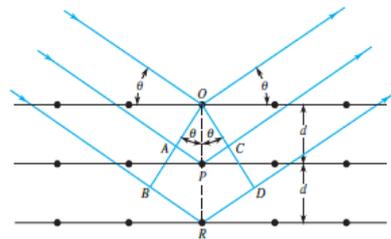
1. Fotokatalis homogen yang melibatkan katalis, medium, dan reaktan berada dalam satu fasa, umumnya berupa senyawa oksidator seperti ozon dan hidrogen peroksida.
2. Fotokatalis heterogen dimana proses ini melibatkan katalis yang tidak satu fasa dengan medium dan reaktan, umumnya katalis berupa semikonduktor seperti tembaga oksida (CuO), titanium dioksida (TiO₂) dan (ZnO₂) sebagai katalis.

Semikonduktor yang sering diaplikasikan antara lain: oksida logam (TiO₂, ZnO, WO₃), dan senyawa sulfida (CdS, ZnS). Kemampuan fotokatalisis suatu material semikonduktor sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu derajat kristalinitas, serta ukuran partikel zat. Ukuran dari partikel semikonduktor juga memegang peran penting dalam menentukan aktivitas katalitik dari senyawa semikonduktor. Umumnya, senyawa dengan ukuran partikel lebih kecil memiliki aktivitas fotokatalitik lebih baik karena proses transfer muatan ke sisi aktif dari

permukaan semikonduktor akan lebih cepat (Ismail and Bahnemann, 2014). Ketika fotokatalis terkena sinar atau cahaya, sejumlah energi foton akan diserap. Peyerapan energi foton tersebut akan membuat elektron tereksitasi pada *valence band* ke *conduction band*. Sumber foton untuk aktivasi fotokatalis dapat berasal dari lampu maupun sumber cahaya alami seperti cahaya matahari.

G. *X-Ray Diffraction (XRD)*

X-Ray Diffraction ialah instrumentasi analisis berdasarkan hubungan antar partikel dengan iradiasi sinar-X yaitu pengukuran iradiasi sinar-X yang terdifraksi oleh permukaan kristal. Penyebaran sinar-X pada atom-atom penyusun kristal, dapat dihasilkan peak-peak difraksi yang nantinya akan digunakan untuk menentukan susunan partikel pada padatan (Skoog et al., 2017).



Gambar 7. *X-Ray Diffraction* oleh kristal

X-Ray Diffraction pada umumnya diaplikasikan sebagai karakterisasi suatu materi sehingga dapat diperoleh informasi tentang besar dan kecilnya atom kristal ataupun materi atom nonkristalin, struktur kristal, dan pada penelitian pola padatan polikristalin atau bubuk sampel. Materi yang dianalisa dapat diketahui struktur kristalnya berdasarkan data dari puncak-puncak yang terbaca pada difraktogram. Kemudian, analisa XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi besaran kristal yang telah dikenai difraksi sinar-X dengan metode Debye Scherrer, yaitu memakai pers (1).

$$D = K \frac{\lambda}{B \cos \theta}$$

Keterangan :

D = Besar kristal (nm)

K = Ketetapan (0,9)

λ = Gelombang sinar-X yang dipakai saat pengukuran (nm)

B = FWHM peak yang terpilih (3 peak utama)

θ = Sudut *diffraction*

Data difraktogram dari analisa menggunakan XRD kemudian diamati dengan melihat perbandingan pola difraksi yang telah didapatkan dengan pola difraksi standar yang terdapat pada data *Powder Diffraction File (PDF)* (Prambasto, 2013).

H. DRS UV-VIS (*Diffuse Reflectance Spectroscopic*)

Karakterisasi UV-DRS digunakan untuk menentukan nilai celah energi titanium dioksida hasil sintesis. Prinsip spektrofotometer UV-DR berdasarkan teori Kubelka-Munk. Berdasarkan teori Kubelka – Munk, jika suatu lapisan

material dengan ketebalan x , diradiasikan dengan sejumlah energi foton, maka material tersebut akan menyerap atau menghamburkan foton (Torrent and Barrón, 2008).

Prinsip kerja DRS UV-Vis didasari pada besaran daya UV-Vis yang direfleksikan oleh materi. Reflektansi yang telah diketahui besarnya termasuk reflektansi dasar dan dapat dituliskan ke dalam pers (2):

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty} (\text{sampel})}{R_{\infty} (\text{standar})}$$

Kemudian pers. (2) diperlukan untuk mendapatkan informasi pada pers. (3)

Kubelka-Munk:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}}$$

Hubungan persamaan (3) terhadap k (koefisien absorptansi) dan s (koefisien hamburan reflektansi difusi), $F(R'_{\infty}) = k/s$, sehingga pers. (4) dinyatakan :

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}}$$

Spektrum DRS UV dapat diterima sebagai kurva hubungan antara koefisien absorptansi dengan koefisien hamburan reflektansi difusi terhadap panjang gelombang (λ) / absorptansi (A) berlawanan dengan panjang gelombang (λ). Hubungan absorptansi dengan reflektansi disajikan dalam pers. (5):

$$\log \frac{1}{R'_{\infty}} = A$$

Pengolahan data yang didapatkan dilakukan pada seluruh materi yang dianalisa dengan metode Kubelka Munk yang mana energi-*gap* didapatkan dari hasil grafik interaksi antara energi foton ($h\nu$ (eV)) dan $(F(R'\infty)h\nu)^{1/2}$. Energi-*gap* fotokatalis merupakan besarnya $h\nu$ disaat $(F(R'\infty)h\nu)^{1/2} = 0$, yang didapatkan dari data persamaan regresi linier (Prambasto, 2013).

BAB V PENUTUP

A. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka didapatkan kesimpulan sebagai berikut :

1. Penambahan dopan nitrogen pada TiO₂ menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita TiO₂. Band gap terkecil 2,96 eV pada variasi dopan 3% (b/b).
2. Kristalinitas TiO₂ sebelum dan setelah penambahan dopan nitrogen membentuk pola difraksi yang tidak jauh berbeda. Sudut difraksi 2θ sebesar 25,2676 untuk TiO₂ *undoped* dan 25,2760 untuk TiO₂ *doped* Nitrogen.
3. Kemampuan fotokatalitik terbaik TiO₂-N dihasilkan pada konsentrasi dopan 3% sebesar 67,50 %.

B. Saran

1. Melakukan pengembangan dan modifikasi metode sintesis agar fotokatalis yang dihasilkan lebih bagus.
2. Menggunakan prekursor TiO₂ yang lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Wahab, M. S., Jilani, A., Yahia, I. & Al-Ghamdi, A. A. 2016. Enhanced the photocatalytic activity of ni-doped zno thin films: morphological, optical and xps analysis. *Superlattices and microstructures*, 94, 108-118.
- Aita, Y., Komatsu, M., Yin, S. & Sato, T. 2004. Phase-compositional control and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania via solvothermal process. *Journal of solid state chemistry*, 177, 3235-3238.
- Akple, M. S., Low, J., Qin, Z., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J. & Liu, S. 2015. Nitrogen-doped tio₂ microsheets with enhanced visible light photocatalytic activity for co₂ reduction. *Chinese journal of catalysis*, 36, 2127-2134.
- Alam, U., Khan, A., Ali, D., Bahnemann, D. & Muneer, M. 2018. Comparative photocatalytic activity of sol-gel derived rare earth metal (la, nd, sm and dy)-doped zno photocatalysts for degradation of dyes. *Rsc advances*, 8, 17582-17594.
- Anpo, M. 2000. Utilization of tio₂ photocatalysts in green chemistry. *Pure and applied chemistry*, 72, 1265-1270.
- Arami, H., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R. & Sadrnezhad, S. 2007. Sonochemical preparation of tio₂ nanoparticles. *Materials letters*, 61, 4559-4561.
- Arutanti, O., Abdullah, M., Khairurrijal, K. & Mahfudz, H. 2009. Penjernihan air dari pencemar organik dengan proses fotokatalis pada permukaan titanium dioksida (tio₂). *Jurnal nanosains & nanoteknologi*, 53-55.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 269-271.
- Ashari, S. H. 2018. *Pengaruh konsentrasi tio₂n, rasio fotokatalis, dan lama penyinaran terhadap aktivitas fotokatalis tio₂n-zeolit/alginat dalam mendegradasi limbah cair industri tempe menggunakan sinar uv*. Universitas brawijaya.
- Barndök, H., Hermosilla, D., Han, C., Dionysiou, D. D., Negro, C. & Blanco, Á. 2016. Degradation of 1, 4-dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized nf-tio₂ composite with monodisperse tio₂ nanoparticles. *Applied catalysis b: environmental*, 180, 44-52.