

PENGARUH KONSENTRASI AWAL DAN PENAMBAHAN H_2O_2 TERHADAP EFEKTIVITAS DEGRADASI FOTOKATALISIS *METHYLENE BLUE* PADA FILM TiO_2

INFLUENCE OF INITIAL CONCENTRATION AND HYDROGEN PEROXIDE ADDITION ON DEGRADATION EFFICIENCY OF METHYLENE BLUE PHOTOCATALYSIS USING TiO_2 FILM

Akhiruddin Maddu*, Endang Palupi, Sidikrubadi Pramudito, dan M. Nur Indro
Departemen Fisika FMIPA-IPB
*e-mail: akhirmaddu@ipb.ac.id

Abstract

Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in water using TiO_2 film was investigated. TiO_2 film was coated on glass substrate by squeegee printing method. TiO_2 film has an anatase phase with crystallite size of 24.5 nm regarding to X-ray diffraction analysis result. Photocatalysis test was carried out in the static water bath containing Methylene Blue. TiO_2 film on glass substrate placed in water bath with MB dye solution was exposed with UV light source. The Effects of concentration and pH of MB solution and H_2O_2 addition were investigated. Degradation of MB showed an optimal result for MB concentration of 5 mM. Addition of H_2O_2 into water could also increase the photocatalytic degradation of MB up to 84.2% with a degradation rate of 0.01 minute^{-1} .

Keywords: photocatalysis degradation, TiO_2 , methylene blue

1. PENDAHULUAN

Pewarnaan merupakan faktor penting dalam industri pakaian, cat, kertas, dan percetakan. *Dye* merupakan senyawa pemberi warna pada suatu material. *Dye* biasanya digunakan pada proses pewarnaan yang berpotensi menghasilkan limbah yang dapat menyebabkan kerusakan ekosistem akuatik. Hal tersebut disebabkan karena tingginya konsentrasi senyawa organik beracun yang terkandung di dalam limbah *dye*. Limbah ini mendapat perhatian paling besar karena penggunaannya yang luas, pengaruhnya terhadap lingkungan, kemampuannya membentuk produk aromatik yang beracun, dan laju penguraiannya yang rendah (Senthilkumaar *et al.*, 2005; Qamar *et al.*, 2005; Guettai dan Amar, 2005; Mozia *et al.*, 2005; Carneiro *et al.*, 2004).

Di antara *dye* yang bersifat reaktif, *methylene blue* (MB) merupakan *dye* yang paling

banyak digunakan. MB adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan *dye* kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Pada umumnya MB digunakan sebagai pewarna sutra, wool, tekstil, kertas, peralatan kantor, dan kosmetik. Senyawa ini berupa kristal berwarna hijau gelap dan ketika dilarutkan dalam air atau alkohol akan menghasilkan larutan berwarna biru (Ramaswamy *et al.*, 2008; Xiao *et al.*, 2007; An *et al.*, 2001).

Proses penghilangan zat warna limbah cair yang dihasilkan dari industri tekstil menjadi isu diskusi dan regulasi di seluruh dunia. Fotokatalisis berbasis semikonduktor menawarkan solusi terbaik untuk permasalahan tersebut. Fotokatalisis adalah reaksi katalitik menggunakan katalis semikonduktor yang diaktifkan oleh foton cahaya untuk menguraikan senyawa organik menjadi mineral-mineralnya (Guettai dan Amar, 2005; Mozia *et*

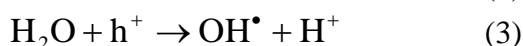
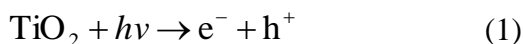
al., 2005). Proses fotokatalisis memiliki keuntungan dibandingkan proses oksidasi kimia tradisional atau proses biologi. Keuntungan tersebut, yaitu tidak spesifik sehingga mampu mendegradasi berbagai macam senyawa kimia dan sangat kuat sehingga mampu mencapai mineralisasi sempurna berupa karbon dioksida dan air. Keuntungannya yang lain adalah fotokatalisis bebas dari racun organik serta dapat diterapkan pada medium cair maupun gas.

Fotokatalisis memanfaatkan foton cahaya tampak atau ultraviolet untuk mengaktifkan katalis semikonduktor yang kemudian mengoksidasi senyawa kimia yang berada pada atau dekat dengan permukaan katalis. Semikonduktor yang paling banyak digunakan sebagai fotokatalis adalah titanium dioksida (TiO_2). TiO_2 telah dimanfaatkan untuk pemurnian air dan udara. TiO_2 dikenal memiliki tiga bentuk polimorf atau fasa kristal, yaitu rutil, anatase, dan brokit. Fasa rutil dan anatase paling umum digunakan dalam fotokatalisis karena lebih stabil. Kristal anatase memiliki daerah aktivasi yang lebih luas dibandingkan rutil sehingga kristal anatase lebih reaktif daripada rutil.

Karakter fotokatalisis sangat ditentukan oleh lebar energi celah, posisi pita konduksi dan pita valensi bahan semikonduktor. Hal ini terkait kebutuhan energi foton yang diperlukan untuk mengaktifkannya dan seberapa besar kekuatan oksidasi atau reduksinya setelah diaktifkan. Lebar celah pita untuk anatase adalah 3,2 eV sedangkan rutil adalah 3,0 eV. TiO_2 anatase di dalam larutan pH 7, *hole* (h^+) pada pita valensi memiliki potensial oksidasi -0,52 Volt dan elektron pada pita konduksi memiliki potensial reduksi +2,53 Volt vs SHE (*Standard Hydrogen Electrode*) (Carp *et al.*, 2003; Fujishima *et al.*, 2001). Dengan demikian *hole* pada permukaan TiO_2 merupakan spesies oksidator kuat yang akan mengoksidasi spesies kimia dengan potensial redoks lebih kecil termasuk molekul air dan gugus hidroksil. Proses oksidasi tersebut

menghasilkan radikal hidroksil. Kebanyakan bahan organik memiliki potensial redoks lebih kecil daripada potensial redoks radikal hidroksil, yaitu 2,8 Volt (pH 1).

Mekanisme degradasi polutan organik pada TiO_2 pada penyinaran cahaya UV diberikan oleh reaksi-reaksi sebagai berikut (Li *et al.*, 2007; Mozia *et al.*, 2005):



Ketika semikonduktor TiO_2 menyerap foton dengan energi sama dengan atau lebih besar daripada lebar energi celah TiO_2 , elektron (e^-) dipromosikan ke pita konduksi dan *hole* (h^+) dibangkitkan pada pita valensi. Pasangan muatan ini bermigrasi ke permukaan TiO_2 dan berpartisipasi dalam reaksi redoks dengan spesies-spesies yang teradsorpsi pada permukaan TiO_2 . *Hole* bereaksi dengan H_2O atau OH^- menghasilkan radikal hidroksil OH^\bullet sedangkan elektron bereaksi dengan O_2 menghasilkan anion radikal superoksida $\text{O}_2^{\bullet-}$. Kedua radikal ini merupakan agen-agen oksidasi yang sangat kuat dan pengoksidasi utama dalam proses oksidasi fotokatalitik polutan-polutan organik menjadi karbon dioksida, air dan produk-produk termineralisasi lainnya (Li *et al.*, 2007; Mozia *et al.*, 2005).

Pemasalahan utama dari sistem fotokatalisis adalah selain bereaksi dengan spesies-spesies yang teradsorpsi, 90% elektron segera berekombinasi dengan *hole* dalam waktu nanodetik sehingga menurunkan efektivitas fotokatalisis (An *et al.*, 2001). Kondisi tersebut terjadi ketika elektron tereksitasi ke pita konduksi. Masalah ini dapat diatasi, salah satunya dengan penambahan H_2O_2 ke dalam media yang bertindak sebagai akseptor

elektron. Hal tersebut bertujuan untuk menghasilkan radikal hidroksil yang lebih banyak. Penelitian ini bertujuan melakukan degradasi fotokatalitik senyawa pewarna MB di dalam air menggunakan film TiO₂. Penggunaan fotokatalis film TiO₂ memberikan keuntungan karena tidak perlu tahapan filtrasi untuk memisahkan partikel-partikel TiO₂ dari larutan uji. Dalam penelitian ini diamati pengaruh konsentrasi awal larutan MB dan penambahan H₂O₂ terhadap efektivitas degradasi fotokatalitik MB.

2. METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah bubuk TiO₂ Degussa P25, acetylacetone, *Polyethyleneglycol* (PEG), akuades, aseton, bubuk *methylene blue* (*Certistain*), dan H₂O₂. Sebagai substrat digunakan kaca berlapis ITO (*Indium Tin Oxide*) yaitu bahan oksida konduktif transparan (TCO). Peralatan yang digunakan adalah Furnace, Difraktometer sinar-X, lampu UV dengan panjang gelombang 360 nm (6 Watt), Thermo Spectronic 20D+, Spektrofotometer UV-Vis Genesys-10, Ultrasonic cleaner, neraca analitik, pengaduk magnet dan batang gelas.

Pembuatan dan Karakterisasi Film TiO₂

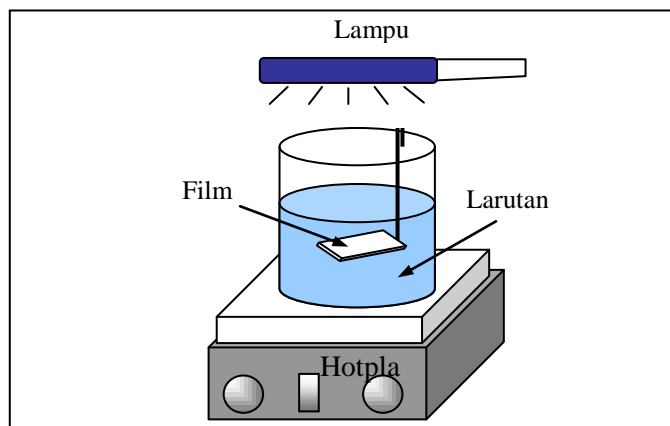
TiO₂ dibuat dalam bentuk lapisan (film) pada substrat kaca dengan metoda *squeegee printing* melalui tahapan berikut ini. Pasta TiO₂ dibuat dengan mencampurkan 3 mg

TiO₂ bubuk (Degussa P25), 3 mL akuades, 1 mL *acetylacetone*, dan 4 gr *polyethylene-glycol* (PEG). Campuran ini diaduk selama 1 jam hingga membentuk pasta. Substrat kaca berukuran 4,5 cm x 3 cm dibersihkan dengan sabun kemudian dimasukkan ke dalam *ultrasonic cleaner* berisi aseton selama 30 menit. Pasta TiO₂ ditetaskan di atas substrat dan diratakan dengan batang gelas hingga membentuk film, kemudian dipanaskan dengan pelat pemanas pada 100°C selama 10 menit. Selanjutnya substrat tersebut di-panaskan di dalam *furnace* pada 450°C selama 30 menit.

Film TiO₂ dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X untuk mengetahui struktur kristal menggunakan Difraktometer sinar-X (Shimadzu XD-610) dengan Cu pada tegangan 30 kV, arus 30mA dan panjang gelombang $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Film dipindai pada rentang sudut $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ untuk mengetahui pola difraksi sinar-X.

Rancangan Reaktor Fotokatalisis

Model reaktor fotokatalisis skala laboratorium berupa reaktor tak-alir. Reaktor ini terdiri atas bejana dengan daya tampung 100 mL. Bejana dibuat dari bahan akrilik dengan dimensi 5 cm x 4 cm x 5 cm. Substrat kaca dengan lapisan TiO₂ diletakkan melintang beberapa milimeter di bawah permukaan larutan uji. Lampu UV diletakkan 3 cm dari mulut reaktor seperti yang disajikan pada Gambar 1. Bagian atas bejana ditutup dengan *wrapping plastic* dan sisinya ditutup dengan *foil* aluminium.



Gambar 1. Reaktor Fotokatalisis

Perlakuan Fotokatalisis

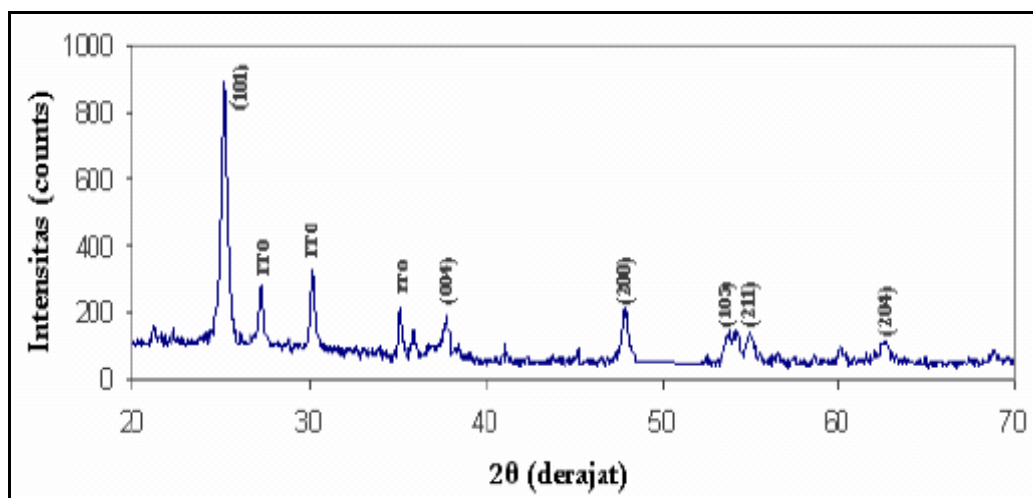
Perlakuan fotokatalisis dilakukan dengan menyinari film TiO₂ pada substrat kaca yang berada di dalam larutan MB dengan lampu UV-A, panjang gelombang maksimum 360 nm. Film TiO₂ disinari dari sisi atas reaktor dalam arah normal. Larutan MB yang digunakan sebanyak 50 mL dengan konsentrasi awal (C₀) yang divariasikan. Pengaruh hidrogen peroksida (H₂O₂) terhadap degradasi MB juga diamati dengan menambahkan 30% H₂O₂ sebanyak 0,1 mL. Perlakuan fotolisis dengan UV saja tanpa TiO₂ pada larutan uji dilakukan sebagai kontrol. Selain itu juga dilakukan pengamatan pada kondisi tanpa perlakuan apapun sebagai pembanding. Terhadap perlakuan fotokatalisis dan fotolisis

Penentuan konsentrasi MB setelah perlakuan fotokatalisis dilakukan dengan metoda absorpsi gelombang optik menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Sebelumnya, absorpsi larutan MB distandardisasi berdasarkan karakteristik absorpsinya pada konsentrasi bervariasi. Kurva standar ini digunakan untuk menentukan konsentrasi MB hasil perlakuan fotokatalisis maupun kontrol.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur Kristal TiO₂

Struktur kristal film TiO₂ dianalisis berdasarkan pola difraksi sinar-X. Gambar 2 memperlihatkan pola difraksi film TiO₂ yang telah dipanaskan pada 450° C.



Gambar 2. Difraktogram Film TiO₂

Pada Gambar 2 tampak enam puncak spesifik yang diidentifikasi sebagai puncak anatase, sedangkan fase rutil tidak teridentifikasi. Hasil ini menunjukkan bahwa proses pemanasan pada 450° cukup untuk membentuk kristal anatase namun belum cukup untuk menghasilkan kristal rutil. Puncak lainnya yang muncul adalah milik lapisan ITO pada kaca substrat. Ukuran kristal TiO₂ dihitung dengan formula Scherrer sebagai berikut:

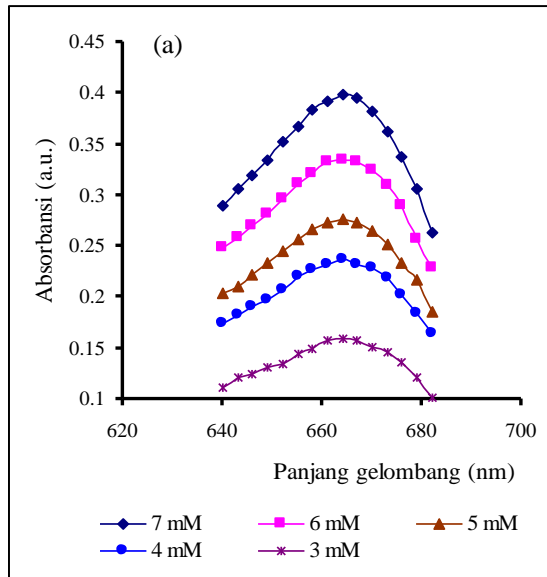
$$\sigma = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

di mana σ adalah ukuran kristalit, λ adalah panjang gelombang sinar-X; θ adalah sudut difraksi; dan β adalah lebar puncak pada setengah intensitas maksimum (FWHM). Berdasarkan hasil perhitungan keenam puncak pola XRD diperoleh bahwa partikel TiO₂ memiliki ukuran kristal rata-rata sebesar 24,5 nm. Ukuran kristal dalam orde nanometer ini mengindikasikan TiO₂ berupa nanokristal dan cocok untuk fotokatalisis karena memiliki luas permukaan aktif yang lebih besar.

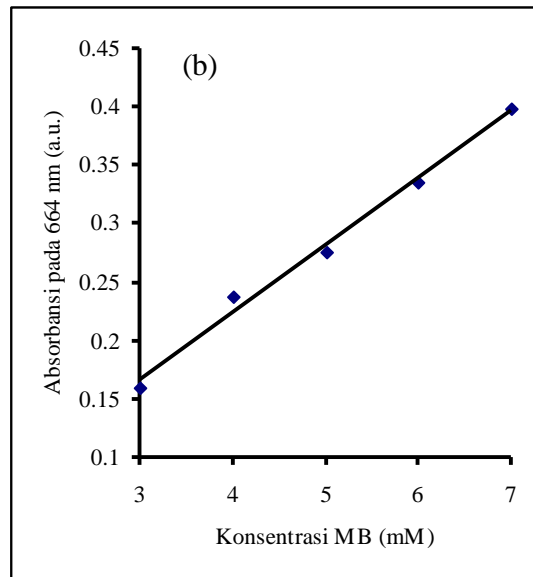
Kurva Standar Methylene Blue(MB)

Untuk mengetahui karakteristik optik larutan MB maka dilakukan *scanning* spektrum

absorpsi menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk beberapa variasi konsentrasi. Pada Gambar 3a, tampak spektrum absorpsi larutan MB memiliki nilai maksimum pada panjang gelombang 664 nm, yang meningkat terhadap kenaikan konsentrasi larutan MB.



Dari spektrum absorpsi ini dibuat kurva standar untuk larutan MB berdasarkan absorpsi maksimum pada 664 nm, hasilnya seperti ditunjukkan pada Gambar 3b dan diperoleh kurva linier terhadap kenaikan konsentrasi MB.



Gambar 3. Karakteristik Absorpsi (a) dan Kurva Standar Larutan MB Pada 664 nm (b)

Hasil Perlakuan Fotokatalisis

Gambar 4 memperlihatkan profil hasil degradasi fotokatalisis MB untuk konsentrasi awal (C_0) berbeda yaitu 5 mM, 6 mM, dan 7 mM. Konsentrasi MB setelah perlakuan fotokatalisis (C) ditentukan berdasarkan kurva standar MB yang telah dibuat sebelumnya hasil pengukuran dengan spektrofotometer. Hubungan antara konsentrasi (C) terhadap lama perlakuan diberikan oleh persamaan berikut:

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (7)$$

di mana C adalah konsentrasi MB setelah perlakuan, C_0 adalah konsentrasi awal MB, k adalah tetapan atau laju degradasi dan t adalah waktu perlakuan. Laju degradasi yang diberikan oleh nilai k dapat ditentukan dari kurva $\ln(C/C_0)$ vs t , menurut persamaan (8).

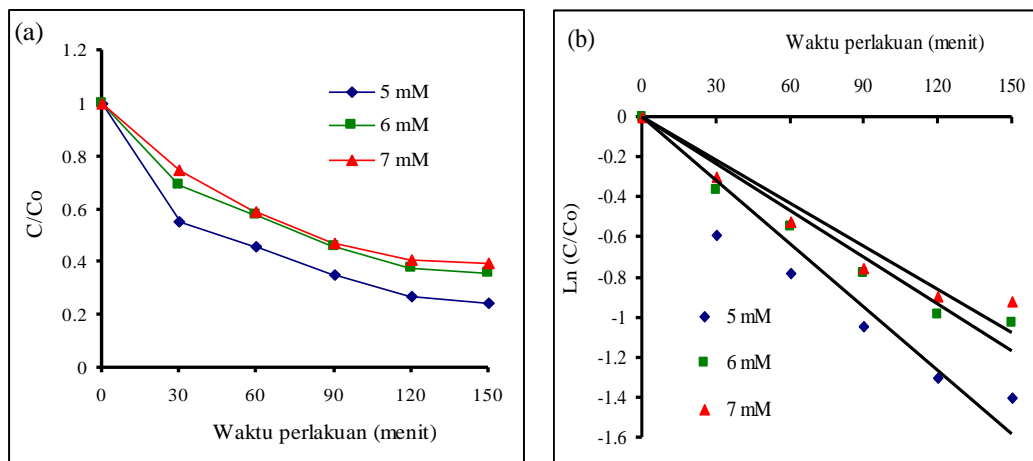
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (8)$$

Kurva-kurva degradasi MB pada Gambar 4a menggambarkan hubungan eksponensial C/C_0 terhadap waktu perlakuan fotokatalisis untuk tiga konsentrasi awal berbeda larutan MB. Kurva-kurva tersebut memenuhi persamaan (7). Tampak bahwa semakin tinggi konsentrasi awal MB menghasilkan kurva yang semakin landai, yang menyatakan proses degradasinya lebih lambat.

Kurva-kurva hubungan $\ln(C/C_0)$ vs t ditunjukkan pada Gambar 4b, di mana nilai k adalah kemiringan kurva-kurva tersebut. Berdasarkan kurva-kurva pada Gambar 4b dapat diketahui bahwa laju degradasi menurun terhadap meningkatnya konsentrasi awal MB. Laju degradasi MB untuk masing-masing konsentrasi 5 mM, 6 mM, dan 7 mM adalah 0.0075, 0.0079, dan 0.0102 menit^{-1} . Pada konsentrasi 5 mM diperoleh laju degradasi tertinggi dengan persentase terdegradasi hingga 75%. Pada konsentrasi MB yang tinggi, jumlah molekul MB yang terkandung dalam larutan

juga lebih tinggi sehingga memperlambat laju degradasi. Hal ini dikarenakan konsentrasi MB yang tinggi membutuhkan radikal hidroksil yang lebih banyak dalam proses degradasi. Luas permukaan katalis yang digunakan selama proses fotokatalisis tetap

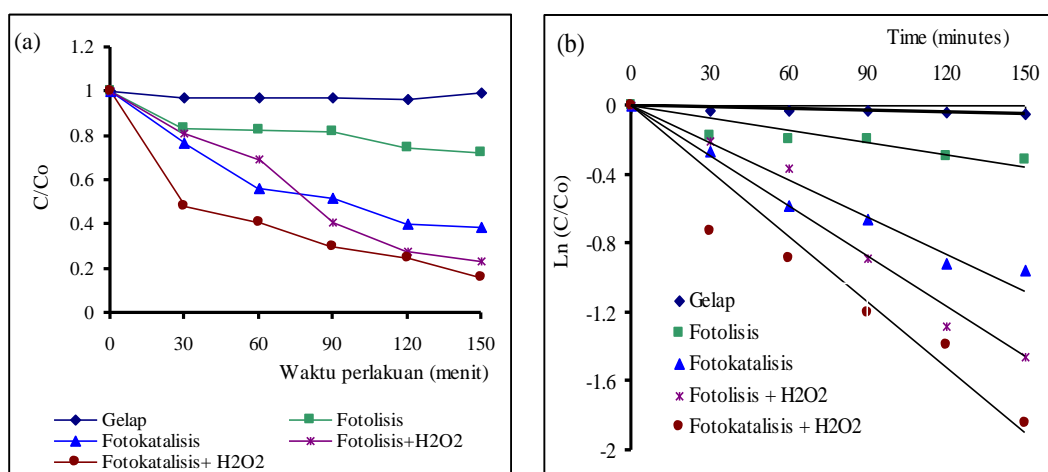
sehingga jumlah radikal OH^\bullet yang dihasilkan oleh katalis juga konstan. Akibatnya terjadi kekurangan pasokan radikal pada proses degradasi untuk konsentrasi awal yang tinggi, sehingga menghasilkan laju degradasi yang rendah.



Gambar 4. Kurva degradasi Fotokatalisis MB: (a) C/C_0 vs t dan (b) $\ln C/C_0$ vs t

Pada Gambar 5a diperlihatkan kurva-kurva degradasi MB untuk kondisi tanpa perlakuan (gelap), perlakuan fotolisis dan fotokatalisis dengan dan tanpa tambahan H_2O_2 . Kurva-kurva degradasi fotolisis dan fotokatalisis yang dihasilkan memenuhi persamaan eks-

ponensial negatif sesuai persamaan (7), khususnya untuk proses fotokatalisis baik tanpa maupun dengan penambahan H_2O_2 . Khusus untuk proses fotokatalisis dengan penambahan H_2O_2 , terjadi degradasi MB hingga 50% pada 30 menit pertama.



Gambar 5. Kurva Eksponensial Degradasi MB (a) dan Kurva Logaritmik $\ln(C/C_0)$ vs t (b)

Sedangkan Gambar 5b memperlihatkan kurva-kurva antara $\ln(C/C_0)$ vs t untuk menentukan laju degradasi MB. Laju degradasi (k) MB untuk masing-masing perlakuan dirangkum pada Tabel 1. Tampak

bahwa kemiringan kurva semakin meningkat berturut-turut untuk kondisi gelap, fotolisis, fotokatalisis, fotolisis dan fotokatalisis dengan penambahan H_2O_2 . Hal ini menggambarkan konstanta laju degradasi (k) semakin

meningkatkan, di mana kemiringan paling besar untuk proses fotokatalisis+H₂O₂ dengan nilai *k* paling besar. Sebaliknya linearitas kurva semakin menurun, namun masih memenuhi persamaan (8).

Pada kondisi gelap tidak menunjukkan adanya degradasi MB selama 150 menit, hal ini karena memang tidak diberikan perlakuan apapun, seperti ditunjukkan pada Gambar 5a. Sedangkan pada perlakuan fotolisis (penyinaran dengan UV saja tanpa kehadiran TiO₂) tidak cukup signifikan mendegradasi MB. Proses degradasi fotolisis hanya mampu mendegradasi MB hingga 27,20 % setelah penyinaran selama 150 menit, dengan laju degradasi sebesar 0,00005 menit⁻¹ (Tabel 1). Melalui proses fotolisis, hampir tidak tampak

adanya perubahan warna (dekolorisasi) larutan dibandingkan kontrol. Hal ini mengindikasikan bahwa foton tidak cukup mampu untuk menguraikan ikatan kromofor MB, sehingga tidak terjadi degradasi yang signifikan.

Kurva degradasi MB melalui proses fotokatalisis lebih curam dibandingkan proses fotolisis (Gambar 5a) dengan persentase penurunan konsentrasi MB sebesar 61,50 % dengan laju degradasinya 0,0065 menit⁻¹ (Tabel 1). Perubahan warna larutan MB terlihat lebih bening (jernih) pada menit ke-150 dibandingkan kontrolnya. Pada proses fotokatalisis, ikatan kromofor MB dipecah oleh radikal hidroksil, OH[•], yang tersedia dalam larutan yang dibangkitkan melalui mekanisme fotokatalisis pada semikonduktor TiO₂.

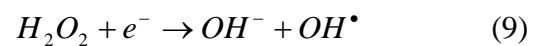
Tabel 1. Tetapan atau Laju Degradasi (*k*) MB

Perlakuan	<i>k</i> (menit ⁻¹)	% Degradasi (150 menit)
Fotolisis	0,00005	27,20
Fotokatalisis	0,0065	61,50
Fotolisis + H ₂ O ₂	0,0105	76,60
Fotokatalisis + H ₂ O ₂	0,011	84,20

Penambahan H₂O₂ ke dalam larutan uji pada kedua proses fotolisis dan fotokatalisis mengakibatkan peningkatan degradasi MB yang sangat signifikan. Pada proses fotolisis dengan penambahan H₂O₂ mampu mendegradasi MB hingga 76,60% dengan laju degradasi yang lebih besar yaitu 0,0105 menit⁻¹ (Tabel 1), bahkan dibandingkan dengan proses fotokatalisis saja. Sementara itu penambahan H₂O₂ pada proses fotokatalisis lebih signifikan meningkatkan efektifitas degradasi. Penambahan H₂O₂ pada proses fotokatalisis mampu mendegradasi MB hingga 84,2% dengan laju degradasi terbesar yaitu 0,011 menit⁻¹ dan paling efektif dalam proses degradasi MB. Bahkan pada 30 menit pertama perlakuan fotokatalisis +H₂O₂ telah mampu mendegradasi MB hingga 50% (Gambar 5a). Hal ini diyakini akibat penambahan H₂O₂ kedalam larutan uji.

Penambahan H₂O₂ sebagai akseptor elektron dapat meningkatkan konsentrasi radikal hidroksil OH[•]. Radikal ini dapat menghambat

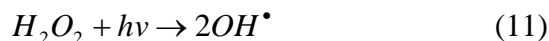
rekombinasi elektron-hole pada semikonduktor, berdasarkan reaksi berikut:



di mana *e*⁻ adalah elektron yang dibangkitkan pada semikonduktor TiO₂ ketika menyerap foton UV. Dalam hal ini, H₂O₂ mempunyai dua fungsi dalam proses degradasi, yaitu mengikat elektron sehingga terjadi pemisahan muatan serta berfungsi membentuk radikal OH[•] menurut reaksi berikut (Li *et al.*, 2007):



Penambahan senyawa H₂O₂ ke dalam larutan uji meningkatkan efektivitas degradasi baik proses fotolisis dan fotokatalisis, seperti ditunjukkan pada kurva-kurva degradasi (Gambar 5). Bahkan untuk proses fotolisis, penambahan H₂O₂ sangat signifikan berpengaruh pada proses degradasi. Hal ini disebabkan oleh tambahan radikal hidroksil yang dibangkitkan ketika foton UV diserap oleh molekul H₂O₂, menurut reaksi berikut:



Dengan demikian penambahan H_2O_2 sangat signifikan meningkatkan efektifitas degradasi fotolisis maupun fotokatalitik MB di dalam air, terutama pada proses fotokatalisis.

4. KESIMPULAN

Metoda fotokatalisis berbasis film semi-konduktor TiO_2 terbukti mampu menurunkan konsentrasi MB dalam air dengan cukup signifikan. Konsentrasi awal dan penambahan H_2O_2 merupakan faktor penting yang harus diperhatikan untuk mendapatkan hasil degradasi yang maksimal. Degradasi MB memperlihatkan hasil yang baik pada konsentrasi awal yang rendah. Penambahan H_2O_2 pada perlakuan fotolisis maupun fotokatalisis sangat signifikan menurunkan konsentrasi MB. Kombinasi perlakuan fotokatalisis dan penambahan H_2O_2 menghasilkan prosentase degradasi tertinggi hingga 84,2% dengan laju degradasi $0,01 \text{ menit}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- An,T., Li,G., Xiong,Y., Zhu,X., Xing, H., dan Liu, G. (2001). Photoelectrochemical degradation of methylene blue with nano TiO_2 under high potensial bias. *Mater. Phys. Mech.* 4. 101-106.
- Carneiro, P.A., Osugi, M.E., Sene, J.J., Anderson, M.A., dan Zanoni, M.V.B. (2004). Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes. *Electrochim. Acta.* 49. 3807–3820.
- Carp, O., Huisman, C.L., dan Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry.* 32. 33–177.
- Fujishima, A., Rao, T.N., dan Tryk, D.A.(2001). Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photo-biol. C: Photoche. Rev.* 1. 1–21.
- Guettai, N. dan Amar, H.A. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: Kinetics study. *Desalination.* 185. 439-448.
- Li, J., Ma, W., Chen, C., Zhao, J., Zhu, H., dan Gao, X. (2007). Photodegradation of dye pollutants on one-dimensional TiO_2 nanoparticles under UV and visible irradiation. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 261. 131–138.
- Mozia, S., Tomaszewska, M., dan Morawski, A.W. (2005). Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination.* 185. 449-456.
- Qamar, M., Saquib, M., dan Muneer, M. (2005). Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amino black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dye and Pigments.* 65. 1-9.
- Ramaswamy, V., Jagtap, N.B., Vijayanand, S., Bhang, D.S., dan Awati, P.S. (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods. *Mater. Res. Bull.* 43. 1145–1152.
- Senthilkumar, S., Porkodi, K., dan Vidyalakshmi, R. (2005). Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO_2 via ultrasonic irradiation. *J. Photochem Photobiol A: Chem.* 170. 225-232.
- Xiao, Q., Si Z., Zhang, J., Xiao, C., Yu, Z., dan Qiu, G. (2007). Effects of samarium dopant on photocatalytic activity of TiO_2 nano-crystallite for methylene blue degradation. *J. Mater. Sci.* 42. 9194-9199.