

EFEK DOPING TERHADAP AKTIVITAS FOTOKATALIS $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ DALAM MENDEGRADASI LIMBAH CAIR *METHYLENE BLUE* PADA INDUSTRI TEKSTIL

Cukri Rahma

Universitas Teuku Umar
Alue Peunyareng, Meulaboh, Aceh, 23615
Email: cukri rahma@utu.ac.id

ABSTRAK

Reaksi fotokatalitik merupakan reaksi yang melibatkan foton untuk mengaktifkan katalis. Fotokatalis pada dasarnya adalah semikonduktor. Kendala penggunaan reaksi fotokatalitik adalah efisiensi fotokatalisis yang masih rendah. Beberapa faktor seperti ukuran kristal fotokatalis, lebar celah pita energi fotokatalis, dan rekombinasi langsung elektron dan *holes* sangat mempengaruhi tingkat efisiensi fotokatalis. Oleh karena itu pendopingan perlu dilakukan untuk meningkatkan efisiensi dari fotokatalis. Penelitian ini memilih logam transisi sebagai dopan karena lebih mudah didapatkan. Dopan ion Ag^+ dan Cu^{2+} yang ditambahkan ke dalam $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ melalui reaksi pertukaran ion. Hasil yang diperoleh berupa material fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ berukuran 48,44 nm, dan celah pita energi $E_g = 3,40$ eV. Hasil penelitian menunjukkan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ mempunyai ukuran 18,62 nm dan E_g 2,80 eV dan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$ mempunyai ukuran 21,33 nm dengan E_g 3,0 eV. Aktivitas fotokatalis diuji di bawah penyinaran sinar UV selama 3 jam. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mendegradasi *methylene blue* (MB) 51%. Efisiensi mendegradasi MB meningkat setelah ditambahkan dopan Cu^{2+} menjadi 70%. Akan tetapi turun ketika didoping dengan ion Ag^+ yaitu 27%. Urutan efisiensi degradasi MB oleh fotokatalis adalah $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu} > \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} > \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$.

Kata kunci: Fotokatalis, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Dopan Ag^+ dan Cu^{2+} , Degradasi *methylene blue*.

PENDAHULUAN

Kebutuhan bagi manusia terbagi ke dalam tiga kelompok yaitu kebutuhan primer, sekunder, dan tersier (penunjang). Kebutuhan primer adalah kebutuhan pokok yang dibutuhkan oleh manusia, tanpanya tidak akan terjadinya kehidupan. Kebutuhan manusia yang semakin meningkat menyebabkan ilmu pengetahuan dan teknologi juga semakin meningkat. Kebutuhan pokok manusia adalah sandang, pangan, dan papan. Sandang merupakan pakaian yang diperlukan oleh manusia sebagai makhluk berbudaya (Xing, Fang :2012). Dulu manusia hanya memanfaatkan kulit kayu sebagai pakaian untuk melindungi diri dari panas dan dingin. Masa demi masa seiring dengan berkembangnya teknologi fungsi pakaian berubah, yaitu memberi kenyamanan sesuai dengan jenis dan kebutuhan sipemakai seperti pakaian kerja, pakaian tidur, pakaian rumah dan lain sebagainya (Vithal, M, 2013).

Oleh karena itu, industri terutama industri tekstil harus melakukan penyesuaian dengan perubahan kebutuhan manusia dalam memproduksi pakaian yang sesuai. Dampak dari perkembangan industri tekstil adalah menghasilkan limbah pewarna dari pencelupan berbagai pewarna bagi pakaian. Salah satu pewarna yang paling banyak digunakan adalah *methylene blue* (pewarna biru). Pewarna biru merupakan zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, kain katun, dan tannin. Limbah hasil pewarnaan tersebut langsung dibuang tanpa diolah terlebih dahulu. Sehingga menyebabkan dampak negatif bagi ekosistem air, terutama ikan dan tumbuhan.

Berbagai usaha telah dilakukan untuk mengolah limbah berwarna sehingga dapat meminimalkan dampak buruk bagi kehidupan air. Saat ini telah dikembangkan salah satu metode untuk pengolahan zat warna tekstil yaitu metode fotodegradasi. Fotodegradasi yaitu suatu proses penguraian senyawa organik dengan bantuan energi foton dan radiasi sinar UV, sehingga menjadi molekul yang lebih sederhana. Senyawa yang digunakan dalam metode ini adalah senyawa fotokatalis. Fotokatalis merupakan suatu proses kombinasi reaksi fotokimia yang memerlukan unsur cahaya dan katalis untuk mempercepat terjadinya transformasi kimia. Transformasi tersebut terjadi pada permukaan katalis, katalis yang digunakan disebut sebagai material fotokatalis (Vaino V, 2015).

Salah satu contoh material fotokatalis yang sering digunakan adalah semikonduktor oksida (Vossoughi M., Ghanbari F :2014). Apabila semikonduktor diberikan energi cahaya yang sama atau lebih besar dari lebar celah pita energi, maka elektron pada material fotokatalis akan tereksitasi dari pita valensi. Pasangan e^- dan h^+ akan pindah ke permukaan fotokatalis (Sood A., Umar A :2015). Kelebihan atau keunggulan menggunakan fotokatalis semikonduktor adalah dapat melakukan mineralisasi total terhadap polutan organik, biaya murah, prosesnya relatif cepat, tidak beracun, dan punya kemampuan penggunaan jangka panjang (Ayu Gusti., Putu Ni :2014).

Semikonduktor $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Semikonduktor Natrium Heksa Titanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), termasuk kedalam kelompok alkali titanat dengan rumus umum $\text{A}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ($3 \leq n \leq 8$, A = Li, Na, K). kristal $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tersusun dari ion natrium (Na^+) yang

diikat oleh TiO_6 oktahedral dalam unit lapisan-lapisan $\text{Ti}_6\text{O}_{13}^{2-}$ membentuk *rectangular tunnel* (Smith : 2010). $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ memiliki nilai lebar celah pita energi sebesar 3,53 eV (Arsana P., Bubpa C, 2012). $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mempunyai sistem kristal monoklinik, grup ruang $C2/m$ dan parameter cell ; $a = 15,1032 \text{ \AA}$, $b = 3,74373 \text{ \AA}$, $c = 9,1713 \text{ \AA}$, dan $\beta = 99,056^\circ$ (Flores J, 2012). Material fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dapat digunakan untuk mendegradasi limbah organik berbahaya, yang dihasilkan oleh kegiatan manusia, baik industri maupun rumah tangga. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ juga digunakan sebagai prekursor untuk mendapatkan senyawa *ferroelectric*, *piezoelectric*, *dielectric*. Sebagai bahan anoda pada ion baterai litium (Liu, 2010).

Dopan Ion Cu^{2+}

Doping merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk mengontrol sifat semikonduktor, dengan menambahkan sejumlah kecil atom pengotor (dopan) ke dalam struktur semikonduktor, yaitu pada permukaan semikonduktor. Dopan dapat mempengaruhi sifat optik, magnetik, dan elektronik dari semikonduktor (Norris D., Efros, 2008).

Beberapa logam dari jenis logam transisi mulai dikembangkan untuk modifikasi fotokatalis. Selain lebih menguntungkan secara ekonomis, logam dari jenis ini ternyata menunjukkan hasil yang sebanding dengan logam mulia. A. Bonanni (2007) menyatakan bahwa penggunaan logam transisi sebagai dopan dalam semikonduktor dapat meningkatkan sifat kemagnetan semikonduktor karena unsur-unsur tersebut memiliki elektron tidak berpasangan. Sehingga elektron dan *hole* yang dihasilkan akan semakin banyak. Seperti dopan Cu yang dapat berlaku sebagai sumber elektron sehingga meningkatkan produksi elektron sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. M. Vital *et al.*, (2013) telah melakukan sintesis Natrium Trititanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) yang masing-masing didoping dengan Ag^+ dan Cu^{2+} , menunjukkan efektivitas reaksi fotokatalis yang tinggi dalam mendegradasi pewarna biru di bawah iradiasi cahaya tampak.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO_2 , NaOH , HCl , natrium heksa titanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) hasil sintesis, CuCl_2 , AgNO_3 , *Methylen blue*, dan Aquades.

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set alat pengaduk (*stirrer*), oven, spatula, alat-alat gelas, lampu UV (UV-C memiliki panjang gelombang $< 280 \text{ nm}$).

Cara kerja

Pembuatan fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dibuat dengan cara melarutkan TiO_2 0,21 gram ke dalam 25 ml NaOH 10 M, kemudian diaduk (± 2 jam pada temperatur ruang). Campuran yang diperoleh kemudian dipanaskan selama 24 jam pada suhu 150°C . Endapan putih yang diperoleh dicuci dengan larutan HCl 0,01 M, dan

aquades sampai $\text{pH} \leq 7$. Selanjutnya dikalsinasi pada suhu 800°C selama 24 jam. Karakterisasi dilakukan menggunakan XRD, dan SEM.

Pendopongan

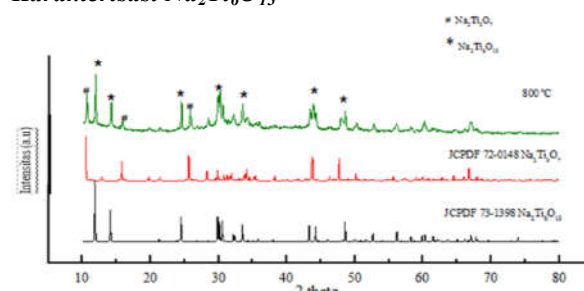
Proses pendopongan dilakukan melalui proses pertukaran ion. Hal pertama yang dilakukan adalah membuat 50 ml larutan CuCl_2 (AgNO_3) 0,1 M. Kemudian ditambahkan 0,5 g $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Lalu diaduk selama ± 12 jam pada temperatur ruang. Selanjutnya Endapan biru yang diperoleh dikeringkan pada suhu 200°C selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan Karakterisasi menggunakan XRD dan UV-Vis.

Uji aktivitas fotokatalis

Aktivitas dari masing-masing sampel $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tanpa dopan dan yang ditambahkan dopan diuji dalam mendegradasi larutan *methylen blue* (MB) di bawah penyinaran sinar UV. Lampu UV yang digunakan adalah UV-C yang mempunyai panjang gelombang $< 280 \text{ nm}$. Sampel fotokatalis ditimbang sebesar 50 mg, kemudian ditambahkan ke dalam 100 ml larutan MB $5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Sebelum penyinaran dilakukan (*dark*), campuran fotokatalis dan larutan MB diaduk selama 1 jam agar molekul MB dapat terabsorpsi di permukaan katalis. Selanjutnya pengujian dilakukan selama 3 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



Gambar 1. Pola XRD $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

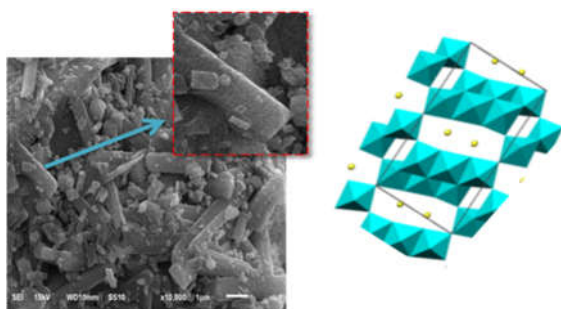
Suhu kalsinasi yang digunakan pada proses sintesis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ adalah pada suhu kalsinasi 800°C , dimana pada suhu tersebut $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sudah jelas pembentukannya. Pembentukan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ terlihat dari puncak difraksi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ yang khas yaitu pada $2\theta = 11,8^\circ$, $14,1^\circ$, dan $30,1^\circ$ yang merupakan puncak difraksi dengan intensitas tertinggi. Data yang diperoleh sesuai dengan referensi (JCPDS 73-1398).

Data XRD yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menentukan ukuran kristal rata-rata menggunakan persamaan Scherrer.

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

Dimana, D adalah ukuran kristal, K adalah konstanta Scherrer (0,89), λ adalah panjang gelombang difraksi sinar-X yang digunakan ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), β adalah lebar setengah puncak difraksi maksimum (*full width at half maximum*, FWHM) dihitung dalam satuan radian, dan θ adalah sudut difraksi yang terbaca oleh mesin XRD. Puncak difraksi yang digunakan untuk menghitung ukuran kristal adalah puncak pada $2\theta = 11,8^\circ$ (200). Dari hasil perhitungan diperoleh ukuran rata-rata $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ adalah 48,38 nanometer.

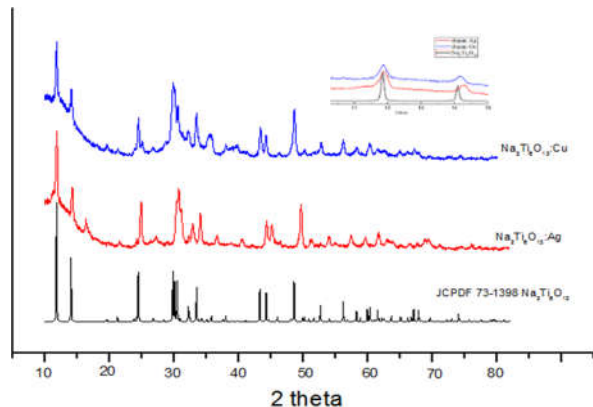
Foto SEM **gambar.2** menunjukkan arah pertumbuhannya, sebagian besar kristal berbentuk panjang kedepan tumbuh kearah a dan c. Hal ini sesuai dengan hasil XRD bidang pertumbuhan (200) dan (-201) pada sudut $2\theta = 11,8^\circ$ dan $14,1^\circ$ dengan intensitas yang lebih tinggi.



Gambar 2. Arah pertumbuhan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Dari hasil analisis spektrum DRS $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ memiliki nilai celah pita energi yang lebar berkisar di daerah UV yaitu 3,29 eV. Hal ini berarti bahwa katalis hanya aktif apabila diberi energi cahaya sama dengan energi UV. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi terhadap struktur $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ untuk mempersempit nilai celah pita energi tersebut. Sehingga energi yang dibutuhkan untuk mengaktifkan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ menjadi lebih rendah.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ doped $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$



Gambar 3. Pola XRD $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ terdopan ion $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+$

Hasil XRD memperlihatkan bahwa masing-masing ion Ag^+ dan Cu^{2+} telah berhasil tersubstitusi ke dalam struktur $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, tanpa membentuk fasa kedua dari ion dopan AgNO_3 atau CuCl_2 . Seperti yang terlihat pada **Gambar 3**. Pergeseran posisi puncak difraksi (200) dan (-201) dikarenakan perbedaan ukuran ion yang digunakan. Dopan dengan jari-jari ion (r) lebih besar mengakibatkan puncak difraksi bergeser ke 2θ lebih kecil, sebaliknya ion dopan yang mempunyai r lebih kecil puncak difraksi akan bergeser ke 2θ yang lebih besar.

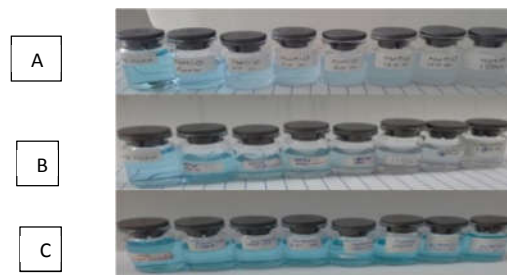
Pergeseran puncak $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$ ke nilai 2θ lebih besar mengindikasikan penurunan jarak antar kisi (parameter kisi) karena $r \text{ Cu}^{2+}$ (0,087 nm) lebih kecil daripada $r \text{ Na}^+$ (0,116 nm). Pergeseran puncak juga dapat disebabkan oleh muatan ion Cu^{2+} yang besar,

sehingga akan menarik O-Ti-O (oktahedral) berada lebih dekat, atau terjadinya distorsi pada struktur kristal. Hal ini mengakibatkan jaraknya semakin pendek, sehingga ukuran kristal juga akan menjadi lebih kecil (Ayu,2014., Elkhoini,2013).

Pada $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ terdopan tidak terdapat fasa $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ kecuali pada $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$, yaitu pada $2\theta = 15,8^\circ$ dengan intensitas rendah. Hal ini dikarenakan setelah proses pengadukan selama 1 malam, dilanjutkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu 300°C . Pemanasan tersebut membuat dua oksigen terminal pada $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bergabung menempatkan dua ion natrium di tengah, membentuk struktur $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Liu H., Yang D,2010). Dari hasil pengukuran DRS didapatkan lebar celah pita energi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ adalah 2,8 eV dan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$ sebesar 3,0 eV. Pita konduksi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dibentuk oleh orbital 3d dari atom Ti, sedangkan pita valensi dibentuk oleh orbital 2p dari O.

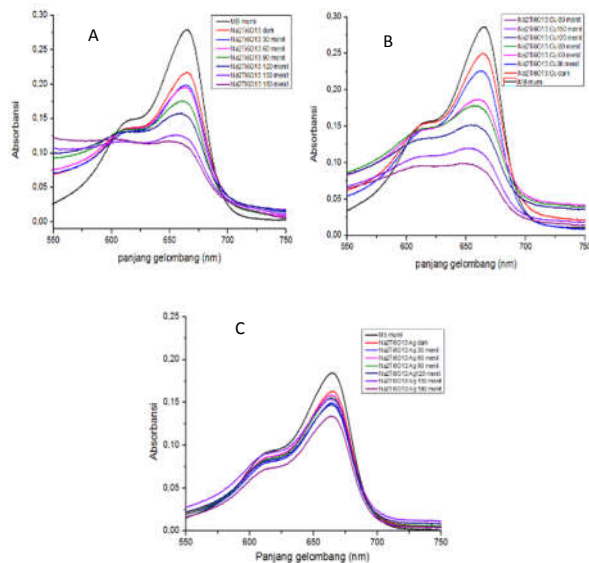
Uji Aktivitas Fotokatalis

Aktivitas dari masing-masing sampel $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tanpa dopan dan yang ditambahkan dopan diuji dalam mendegradasi larutan *methylene blue* (MB) di bawah penyinaran sinar UV. Lampu UV yang digunakan adalah UV-C yang mempunyai panjang gelombang $< 280 \text{ nm}$. Sampel fotokatalis ditimbang sebesar 50 mg, kemudian ditambahkan ke dalam 100 ml larutan MB $5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Sebelum penyinaran dilakukan (*dark*), campuran fotokatalis dan larutan MB diaduk selama 1 jam agar molekul MB dapat terabsorpsi di permukaan katalis. Selanjutnya pengujian dilakukan selama 3 jam.



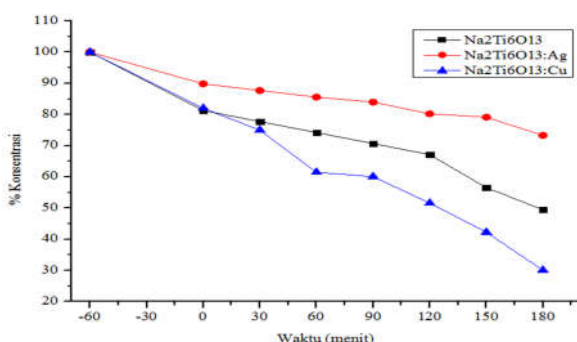
Gambar 4. Perubahan warna larutan MB setelah waktu iradiasi 3 jam menggunakan katalis (A) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (B) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$, (C) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$.

Gambar 4 memperlihatkan perubahan warna MB menjadi lebih jernih. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi MB semakin berkurang. Larutan diambil setiap 30 menit setelah penyinaran, larutan disentrifugal selama 15 menit untuk memisahkan larutan dengan fotokatalis. Konsentrasi MB yang terdegradasi diukur menggunakan spektroskopi UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 665 nm. Hasil pengukuran untuk masing-masing sampel diperlihatkan pada **Gambar 5**. Dari kurva tersebut terlihat bahwa semakin lama waktu penyinaran pita absorpsi MB semakin rendah.



Gambar 5 Kurva absorbansi MB dibawah penyinaran sinar UV menggunakan katalis (A,) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (B) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$, (C) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$.

Persentase degradasi MB menggunakan fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$, dan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ berbeda setelah 180 menit waktu penyinaran. Kurva perubahan konsentrasi MB ditunjukkan pada **Gambar 6**. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ berhasil mendegradasi 51% MB, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ mendegradasi 27% MB, dan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$ mendegradasi 70% MB. Dopan (Ag^+ , Cu^{2+}) berperan sebagai *electron trapper*, di mana elektron yang tereksitasi dari pita valensi ditangkap oleh ion dopan sehingga meningkatkan elektron yang mencapai permukaan katalis. *Electron trapper* juga mencegah terjadinya penggabungan kembali elektron dan *hole*, sehingga efisiensi aktivitas fotokatalis meningkat (Vossoughi M, 2014).



Gambar 6. Kurva perubahan konsentrasi MB terhadap lama waktu penyinaran.

Kemampuan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ mendegradasi MB lebih rendah dibandingkan dengan $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$. Dalam air potensial reduksi ion Ag^+ (0,8 V) lebih tinggi dari potensial reduksi Cu^{2+} (0,34 V). Potensial yang lebih positif seharusnya Ag^+ lebih efektif sebagai *electron trapper* untuk menghambat penggabungan kembali

elektron dan *hole*. Akan tetapi, partikel dopan dengan potensial reduksi terlalu positif akan mengikat elektron dari pita konduksi terlalu kuat. Akibatnya, elektron yang terperangkap dan sulit berpindah ke permukaan untuk bereaksi dengan oksigen yang terabsorpsi. Sehingga menurunkan efisiensi fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ (Erwin S C, 2015).

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Dari hasil penelitian yang dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa penambahan dopan ke dalam $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dapat mempengaruhi sifat fotokatalis $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Dopan ion Ag^+ dan Cu^{2+} ditambahkan ke dalam $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ melalui reaksi pertukaran ion. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$ mempunyai ukuran 18,62 nm dan E_g 2,80 eV. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu}$ mempunyai ukuran 21,33 nm dan E_g 3,0 eV. Aktivitas fotokatalis diuji di bawah penyinaran sinar UV selama 3 jam. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mendegradasi *methylene blue* (MB) 51%. Efisiensi mendegradasi MB meningkat setelah ditambahkan dopan Cu^{2+} menjadi 70%. Akan tetapi turun ketika didoping dengan ion Ag^+ yaitu 27%. Urutan efisiensi degradasi MB oleh fotokatalis adalah $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Cu} > \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} > \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Ag}$.

Saran

Berdasarkan penelitian yang dilakukan disarankan pengujian aktivitas fotokatalis dapat dilakukan langsung pada limbah cair pewarna dari industri tekstil.

DAFTAR PUSTAKA

- Arsana P., Bubpa C., & Sang-aron W. (2012). Photocatalytic activity under irradiation of silver and copper doped zinc oxide: photodeposition versus liquid impregnation metode. *Journal of Applied Sciences*, 12(17), 1809-1816.
- Ayu Gusti A., Putu Ni D., Suarya Putu. (2014). Fotodegradasi zat warna tekstil congo RED dengan fotokatalis ZnO-Arang aktif dan sinar ultra violet (UV). *Jurnal Kimia*, 9(2):175-182.
- Bonanni A. (2007). Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. *Semiconductor Science and Technology*, 22, 41-56.
- Elkhouni T., Amami M., Strobel P., Salah A. B. (2013). Structural and Magnetic Properties of Substituted Delafossite-Type Oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$. *Scientific Research*, 3, 1-8.
- Flores J C P., Alvarado F G., Hoelzel M., Sobrados I., Sanz J & Kuhn A. (2012). Insight into the channel ion distribution and influence on the lithium insertion properties hexatitanates $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A = Na, Li, H) as candidates for anode materials in lithium-ion batteries. *Paper of Dalton Transactions*, 41, 14633-14642.
- Liu S., Yu J., & Jaroniec M. (2010). Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO_2 microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, 34, 132.
- Norris D J., Efros A L., & Erwin S C. (2008). Doped Nanocrystals. *Science*, 319.

- Riyani K., Setyaningtyas T. (2011). Pengaruh karbon aktif terhadap aktivitas fotodegradasi zat warna pada limbah cair industri tekstil menggunakan fotokatalis TiO_2 . *Molekul*, 6, 113-122.
- Sood a, Swati., Umar Ahmad., Meht S K., & Kansal S K. (2015). Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticles photocatalysts for visiblelight driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 450:213–223.
- Smith A M., & Nie S. (2010). Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of chemical research*, 43, 190-200.
- Vaiano V., Sacco O., Sannino D., & Ciambelli P. (2015). Process intensification in the removal of organic pollutants from wastewater u. C., Martíneza L.M.T., Zanellad R., Sandovala F.J. A., & Sánchez .K. Del Á. (2013). Improving water sing innovative photocatalysts obtained coupling zinc sulfide based phosphors with nitrogen doped semiconductors. *Journal of Cleaner Production*, 100, 208-211.
- Vithal M., Rama K.S., Ravi S. G., Velchuri R., & Pola S. (2013). Synthesis of Cu^{2+} and Ag^+ doped $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ by afacileion-exchangemethod asvisible-light-driven photocatalysts. *Ceramics International*, 39, 8429–8439.
- Vossoughi M., Ghanbari F., Simchi A., & Shidpour R. (2014). Photo-degradation of organic dye by zinc oxide nanosystems with special defect structure: Effect of the morphology and annealing temperature. *Applied Catalysis A: General*, 472, 198-204.
- Xing J., Fang W Q., Zhao H J., & Yang H G. (2012). Inorganic Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Chemistry An Asian Journal*, 7, 642 – 657.
- Zuo R., Du G., Zhang W., Liu L., Liu Y., Mei L., & Li Z. (2014). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO_2 Impregnated Diatomite. *Advances in Materials Science and Engineering*, 201, 7.