

**FOTOREDUKSI CO₂ HASIL DEGRADASI LIMBAH CAIR ORGANIK
MENGUNAKAN FOTOKATALIS TiO₂-Zn**

**CO₂ PHOTOREDUCTION FROM THE RESULTS OF PHOTODEGRADATION
OF ORGANIC WASTEWATER USING TiO₂-Zn PHOTOCATALYST**

Kapti Riyani*, Tien Setyaningtyas, Dian Windy Dwiasi

Fakultas Sain dan Teknik, Universitas Jenderal Soedirman

*e-mail: kapti.riyani@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk membuat metanol dari limbah cair tahu menggunakan proses fotoreduksi. Penelitian diawali dengan pembuatan fotokatalis TiO₂-Zn menggunakan teknik fotodeposisi. Karakterisasi fotokatalis dilakukan menggunakan UV-Vis DRS dan FTIR. Optimasi kondisi fotokatalis yang digunakan yaitu perbandingan mol TiO₂ : Zn (100:0 ; 99:1 ; 98:2 ; 97:3 dan 96:4) yang dipreparasi menggunakan metode fotodeposisi dan pH limbah cair untuk proses fotokatalisis (2, 5, 7, 9 dan 13). Limbah cair organik akan didegradasi oleh fotokatalis TiO₂-Zn dimana akan menghasilkan CO₂. CO₂ yang dihasilkan selanjutnya akan mengalami fotoreduksi menjadi metanol. Metanol yang dihasilkan dianalisis menggunakan kromatografi gas. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metanol dapat dibuat dari limbah cair organik menggunakan fotokatalis TiO₂-Zn. Hasil fotoreduksi CO₂ dari hasil fotodegradasi limbah cair organik adalah metanol dengan kondisi optimum katalis TiO₂ : Zn 98:2 dan pH limbah cair 2.

Kata Kunci : Fotokatalis, limbah cair, metanol, TiO₂, TiO₂-Zn,

ABSTRACT

This study was aims to make methanol from wastewater using a photo reduction process. The study was begins with the preparation of TiO₂-Zn photocatalyst using photodeposition techniques. Characterization of photo catalysts was performed using UV-Vis DRS and FTIR. Optimization conditions were used that mole ratio photocatalyst TiO₂: Zn (100:0; 99:1; 98:2; 97:3 and 96:4) which were preparation using photodeposition techniques and the pH of wastewater for photocatalysist process are 2, 5, 7, 9 and 13. Organic waste water will be degraded by TiO₂-Zn photocatalyst which will generate CO₂. CO₂ produced will then undergo photoreduktion into methanol. Methanol was analyzed using gas chromatography. The results showed that methanol can be made from wastewater using TiO₂-Zn photocatalyst. Photoreduction of CO₂ result from organic waste water photodegradation is methanol with optimum condition of TiO₂-Zn catalyst is 98: 2 and the pH of wastewater is 2.

Keywords: Methanol, photocatalyst, TiO₂, TiO₂-Zn, wastewater

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan dan krisis energi merupakan masalah yang cukup penting pada masa sekarang ini.

Sementara itu kebijakan politik di dunia sangat mempengaruhi harga bahan bakar fosil, dan secara substansi harga bahan bakar fosil terus meningkat setiap

tahunnya. Oleh karena itu diperlukan sumber energi alternatif sebagai pengganti bahan bakar fosil dimasa yang akan datang. Bahan bakar dimasa depan harus memenuhi beberapa kriteria yaitu pasokan banyak, pembaruan, keselamatan dan bebas polusi. Sehingga fokus utama penemuan bahan bakar baru adalah pada bahan-bahan yang membakar lebih bersih daripada bensin dan bahan bakar berbasis minyak bumi lainnya. Salah satu sumber energi baru dan terbarukan adalah metanol. Metanol, umumnya digunakan sebagai bahan baku untuk berbagai macam produk petrokimia, sintesis kimia (misal: formaldehid, asam asetat, metil amina) dan bahan bakar mesin pembakaran dalam pada kendaraan bermotor yang sudah dikenal sejak sekitar tahun 1960-an. Saat ini metanol mulai diterapkan sebagai bahan bakar kendaraan *fuel cell* (Baglio, *et al.*, 2006).

Proses produksi dari industri dengan bahan baku organik akan menghasilkan limbah cair. Limbah cair ini biasanya bersifat toksik dan akan memperburuk lingkungan serta akan meningkatkan penyakit pada manusia disamping kerusakan pada komponen lingkungan lainnya apabila tidak ditangani secara benar. Limbah cair industri umumnya mengandung bahan organik yang tinggi. Kandungan bahan organik yang tinggi akan meningkatkan nilai BOD dan COD perairan, sehingga akan berdampak buruk bagi lingkungan dan akan merusak ekosistem dan biota yang berada di sekitar perairan tempat pembuangan limbah tersebut (Wardhana, 2004). Industri tahu merupakan industri rumah tangga, limbah cair industri tahu banyak mengandung senyawa organik sehingga nilai BOD dan COD dari limbah akan tinggi (Wardhana, 2004). Pada umumnya limbah cair yang dihasilkan dari industri tahu langsung dibuang ke saluran air, sehingga makin lama makin menimbulkan dampak

negatif seperti bau, ekosistem air rusak dll. Nilai BOD limbah cair tahu pada umumnya berkisar antara 3000 – 4000 mg/L (Irmanto dan Suyata, 2009), sedangkan baku mutu limbah cair industri, nilai BOD maksimal adalah 150 mg/L (Bapedalda, 2004).

Teknologi fotokatalis dapat digunakan untuk pengolahan limbah cair organik karena kemampuannya untuk mendegradasi senyawa organik menjadi CO₂ dan air yang relatif tidak berbahaya (Michela, *et al.*, 2012). CO₂ merupakan salah satu gas penyebab efek rumah kaca yang mengakibatkan pemanasan global. Pada tahun 1997 lahirlah Protokol Kyoto yang diisinya mengenai pembatasan emisi gas yang menyebabkan efek rumah kaca, salah satunya adalah gas CO₂. Salah satu cara untuk mengurangi emisi gas CO₂ yaitu dengan mengolah CO₂ sebelum dilepas ke atmosfer. CO₂ dapat direduksi menjadi metanol dengan bantuan katalis. Reduksi CO₂ selama ini merupakan proses yang mahal karena menggunakan suhu dan tekanan tinggi, serta memerlukan reduktan H₂ (Gao and Au, 2000). Untuk mengurangi biaya produksi, dapat menggunakan fotokatalis TiO₂, dimana TiO₂ merupakan fotokatalis yang paling banyak diteliti mengenai pemanfaatannya untuk mengatasi masalah pencemaran lingkungan karena sifatnya yang stabil secara kimia dan fisika (Anpo, 2008). Penggunaan fotokatalis TiO₂ untuk reduksi CO₂ dengan adanya air akan menghasilkan metana, metanol serta produk hidrokarbon lainnya yang dikenal sebagai proses fotoreduksi CO₂ (Tseng and Wu, 2004 dan Liu and Li, 2014). Penggunaan fotokatalis TiO₂ memiliki kelemahan yaitu menggunakan sumber lampu UV karena energi celah pitanya yang besar jadi perlu di modifikasi agar energi celah pitanya turun sehingga bisa menggunakan sinar tampak yang banyak terdapat pada sinar matahari untuk

proses fotokatalisisnya. Salah satu cara menurunkan energi celah pita dari TiO_2 adalah dengan penambahan dopan logam sehingga TiO_2 dapat menggunakan sinar tampak sebagai sumber energinya (Zaleska 2008). Pada penelitian ini akan dicoba untuk membuat metanol dari limbah cair tahu menggunakan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ dengan sumber sinar tampak yang berasal dari lampu tungsten.

METODE PENELITIAN

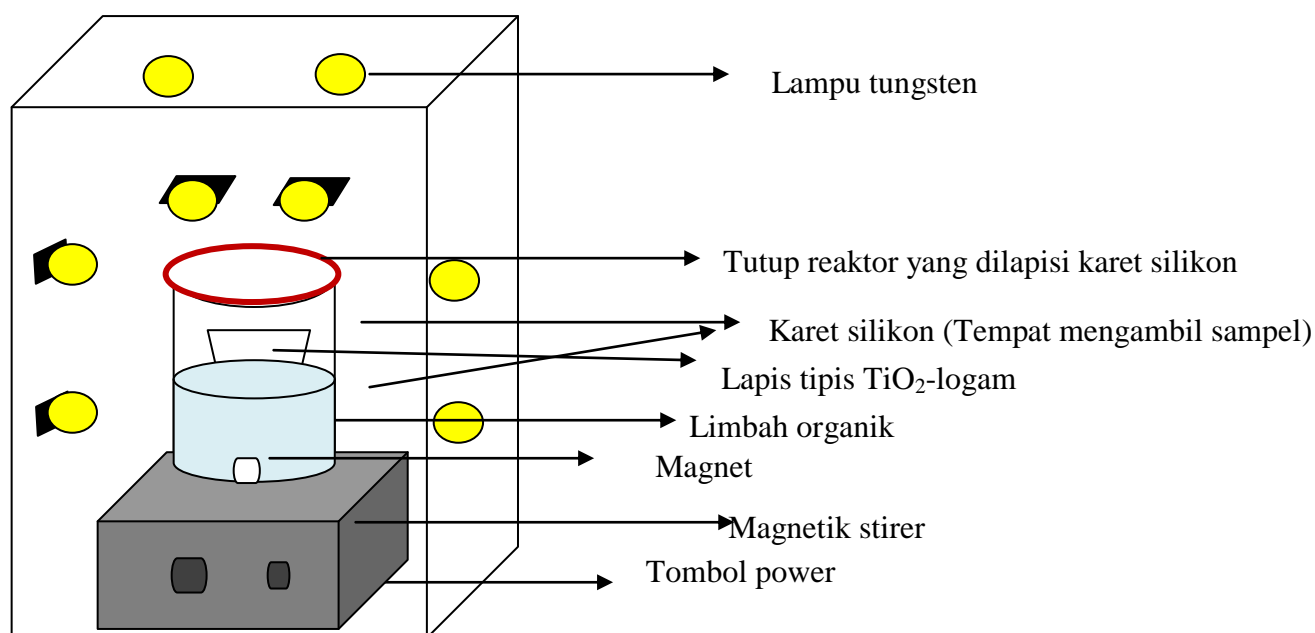
Alat dan Bahan

Alat yang diperlukan labu ukur, gelas ukur, pipet volume, beker gelas, Erlenmeyer, mortar, magnetik stirer, furnace, GC merk shimazu, spektrofotometer UV-Vis DRS. Bahan yang digunakan adalah TiO_2 Merch, aquademin, asam perklorat, ZnCl_2 , HCl , NaOH .

Pembuatan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Zn}$

$\text{TiO}_2\text{-Zn}$ dibuat dengan perbandingan mol TiO_2 : Zn yaitu 100 :

0; 99 : 1; 98 : 2, 97:3, dan 96:4 dengan kontrol TiO_2 tanpa logam, sebagai sumber logam adalah ZnCl_2 . $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ dibuat dengan metode fotodeposisi. Untuk pembuatan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ dengan metode fotodeposisi mempunyai beberapa tahapan. Pertama, 3,0 gram TiO_2 ditambahkan pada 100 mL air bebas mineral, pH dari suspensi TiO_2 dibuat menjadi 3 dengan penambahan asam perklorat. Kemudian sejumlah sumber logam yaitu garam logam untuk dopan ditambahkan pada suspensi TiO_2 . Campuran selanjutnya disinari dengan lampu UV selama 3 jam, selanjutnya di keringkan menggunakan oven pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Padatan kering selanjutnya di gerus dalam mortar dan dikalsinasi pada suhu $400\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam dalam furnace. Fotokatalis yang sudah dibuat dikarakterisasi energi *band gap*-nya menggunakan spektrofotometer UV-Vis DRS, gugus fungsi pada permukaan fotokatalis menggunakan FTIR, kristalinitas fotokatalis dianalisis menggunakan XRD.



Gambar 1. Reaktor fotoreduksi limbah cair organik

Uji Aktivitas Fotokatalis untuk Produksi Metanol dari Limbah Cair Organik

Fotokatalis yang telah dibuat diuji aktivitasnya untuk produksi metanol dari limbah cair organik. Optimasi kondisi fotokatalisis yang digunakan yaitu perbandingan mol TiO₂:Zn (100:0, 99:1, 98:2, 97:3 dan 96:4) dan pH limbah cair yang digunakan (2, 5, 7, 9 dan 13). Sampel limbah cair organik yang digunakan adalah limbah cair tahu yang banyak terdapat di Banyumas. Sebelum digunakan untuk uji aktivitas, fotokatalis dibuat lapis tipis terlebih dahulu pada kaca kuarsa dengan metode *dip-coating*.

Fotokatalis TiO₂ tanpa dopan logam digunakan sebagai kontrol. 250 mL air limbah yang telah disaring untuk menghilangkan endapan dimasukkan ke dalam reaktor dengan volume reaktor 900 mL. Tingkat pH limbah diatur menggunakan HCl dan NaOH. Kemudian lapis tipis fotokatalis dimasukkan dalam medium. Selanjutnya terhadap masing-masing medium untuk fotokatalisis diberi perlakuan dengan sumber sinar lampu tungsten sebagai sumber sinar tampak.

Reaktor untuk fotokatalisis disetimbangkan selama 30 menit pada kondisi gelap, kemudian reaktor diberi sumber sinar lampu tungsten sebagai sumber sinar tampak selama 25 jam. Sampel diambil pada saat 0 jam dan 25 jam penyinaran. Metanol dan metana yang dihasilkan dianalisis menggunakan GC. Setiap percobaan diulang 2x (duplo).

HASIL DAN PEMBAHASAN

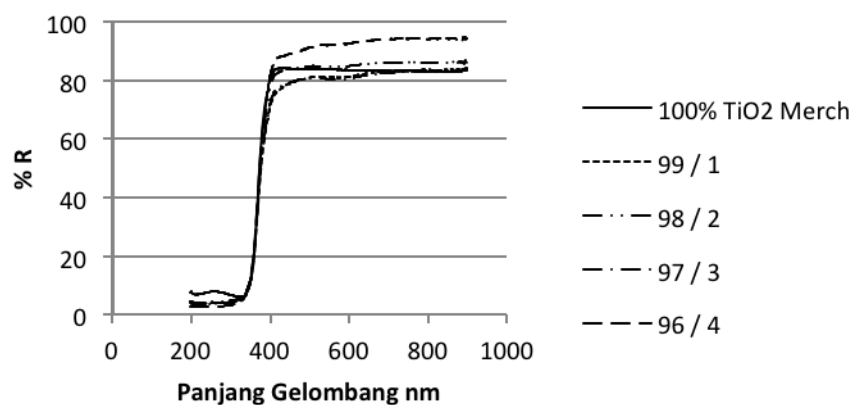
Karakterisasi Fotokatalis

Fotokatalis TiO₂-Zn yang telah dibuat menggunakan teknik fotodeposisi dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis DRS untuk mengetahui besarnya energi celah pita dari fotokatalis. Gugus fungsi pada permukaan fotokatalis dikarakterisasi menggunakan FTIR. Material pada fotokatalis dianalisis menggunakan XRD. Hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis DRS dapat dilihat pada **Tabel 1**, spektra UV-Vis DRS dapat dilihat pada **Gambar 2**, hasil karakterisasi menggunakan FTIR dapat dilihat pada **Gambar 3** sedangkan hasil karakterisasi menggunakan XRD dapat dilihat pada **Gambar 4**.

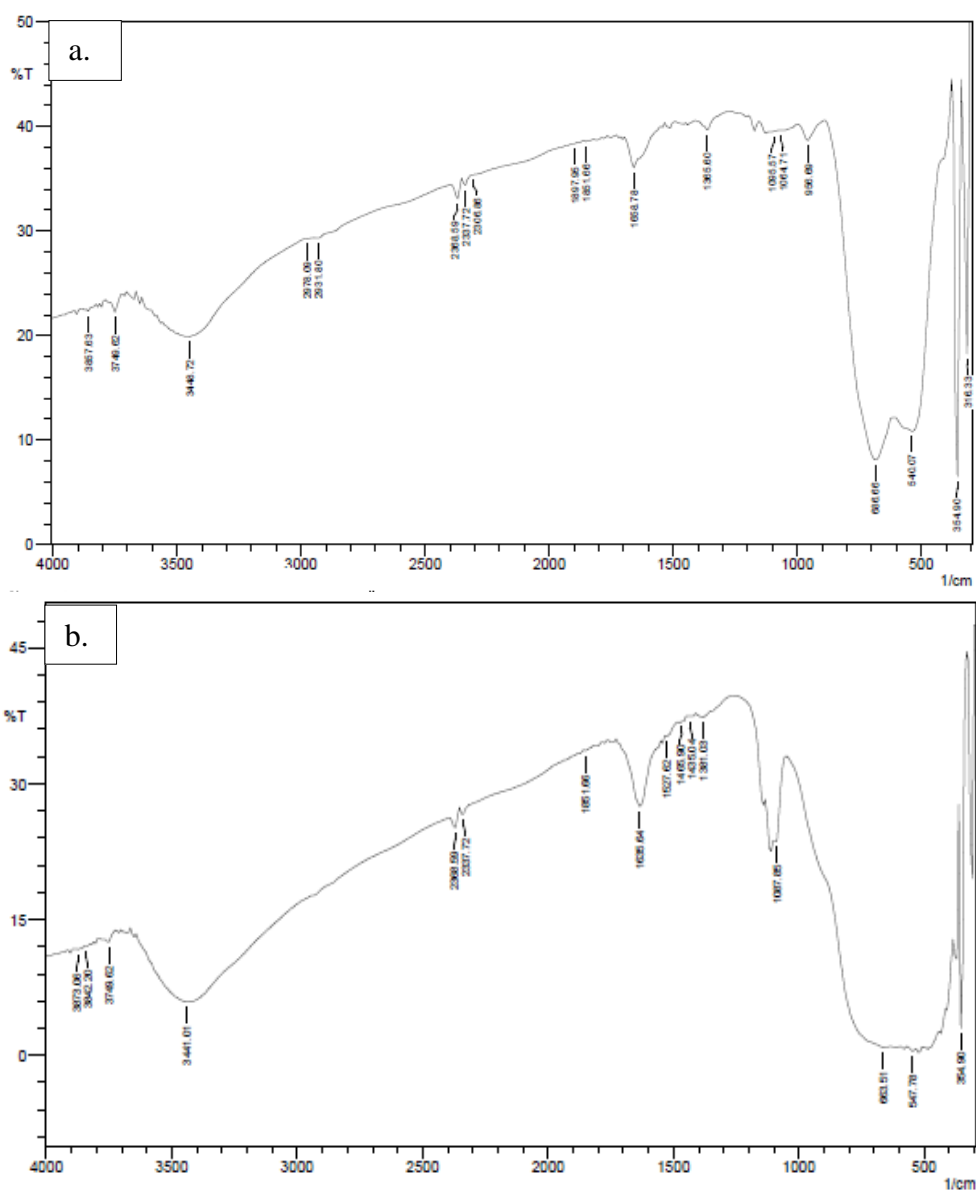
Tabel 1. Karakterisasi UV-Vis DRS

Katalis	Energi Celah Pita (eV)
TiO ₂	3,43
TiO ₂ -Zn (99:1)	3,33
TiO ₂ -Zn (98:2)	3,33
TiO ₂ -Zn (97:3)	3,35
TiO ₂ -Zn (96:4)	3,53

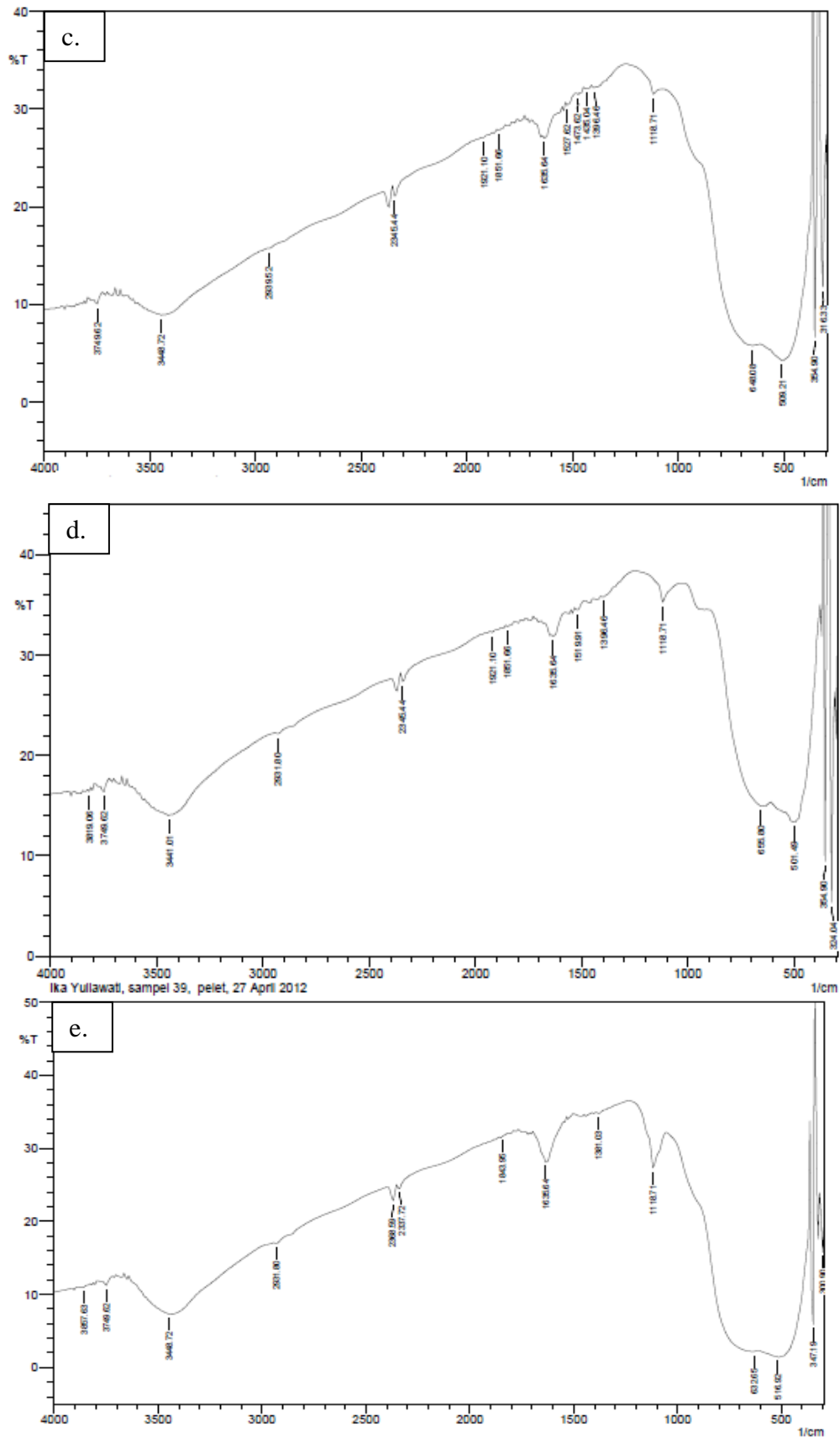
Dalam **Tabel 1** terlihat bahwa penambahan logam Zn pada fotokatalis TiO₂ akan menurunkan energi celah pita dari fotokatalis. Hal ini terjadi karena adanya substitusi Ti oleh Zn dimana terlihat adanya senyawa ZnO pada hasil karakterisasi menggunakan XRD dan adanya selitan logam Zn pada celah kristal TiO₂ dengan adanya logam Zn pada hasil karakterisasi menggunakan XRD. Pada perbandingan TiO₂-Zn 96:4 terjadi peningkatan energi celah pita yang disebabkan karena logam Zn yang ditambahkan terlalu banyak sehingga struktur kristal akan rusak.



Gambar 2. Spektra UV-Vis DRS TiO₂: Zn



Gambar 3. Spektra FTIR TiO₂-Zn dengan metode photodeposisi pada perbandingan TiO₂: logam (a) 100:0 (b) 99:1 (c) 98:2 (d) 97:3 (e) 96:4

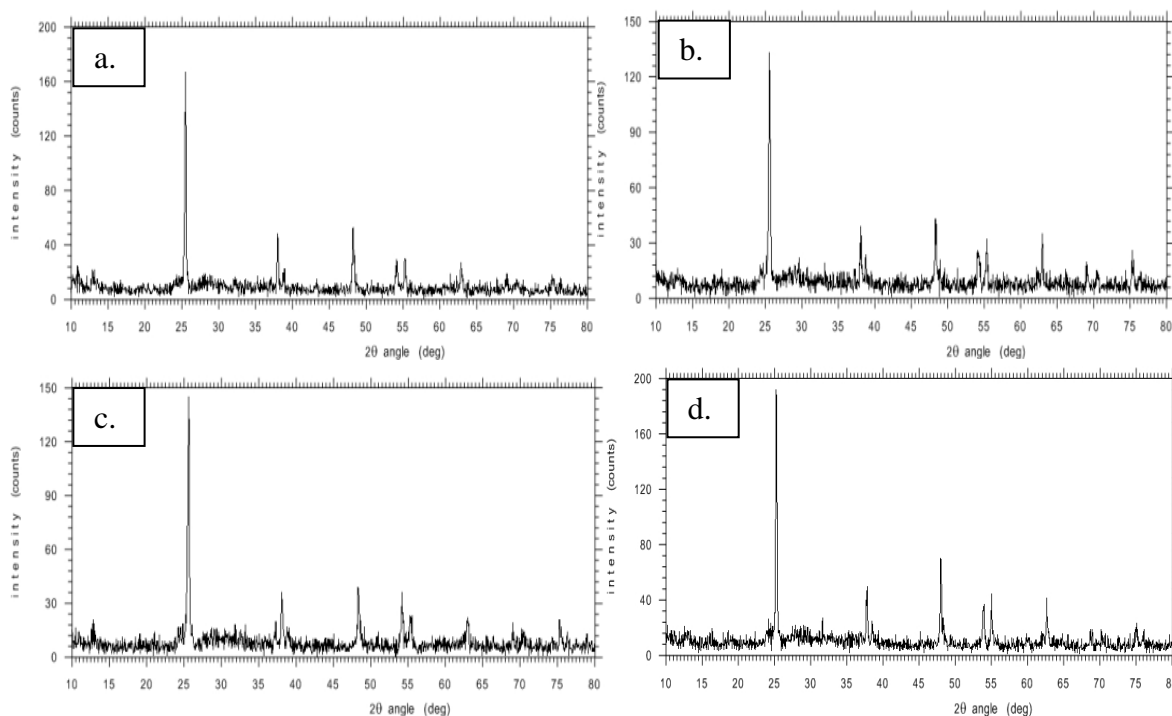


Gambar 3. Spektra FTIR TiO₂-Zn dengan metode photodeposisi pada perbandingan TiO₂: logam (a) 100:0 (b) 99:1 (c) 98:2 (d) 97:3 (e) 96:4

Pada **Gambar 3** yaitu spektra FTIR terlihat bahwa untuk katalis TiO_2 muncul serapan spesifik anatase yang terlihat pada daerah 686 cm^{-1} dan 540 cm^{-1} dimana merupakan struktur Ti-O-Ti. Serapan pada $3448,72\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan stretching -OH dari Ti-OH pada permukaan TiO_2 dan molekul air, serapan pada $1658,78$ menunjukkan -OH bending dari Ti-OH pada permukaan TiO_2 dan molekul air yang teradsorpsi katalis (Zhou, *et al.*, 2012).

Serapan spesifik TiO_2 pada daerah $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (Songkhum and Tantirungrotechai, 2011) berubah dengan penambahan logam, dimana tidak terlihat adanya puncak yang menunjukkan serapan spesifik TiO_2 , serapan anatase muncul pada $663,51\text{ cm}^{-1}$. Muncul serapan pada $354,90\text{ cm}^{-1}$ yang spesifik untuk ZnO (Drmosh, *et al.*, 2010). Muncul serapan pada $1087,85 - 1118,71\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan spesifik untuk spesies oksigen aktif O_2^{2-} (Cheng, *et al.*, 2009). Dengan penambahan logam,

terjadi peningkatan serapan Ti-OH dan air teradsorpsi yang ditunjukkan oleh serapan pada 3448 cm^{-1} yang menunjukkan stretching -OH dari Ti-OH pada permukaan TiO_2 -Zn dan molekul air, serapan pada $1658,78$ menunjukkan -OH bending dari Ti-OH pada permukaan TiO_2 dan molekul air yang teradsorpsi oleh katalis (Zhou, *et al.*, 2012). Adanya spesies oksigen aktif dan banyaknya molekul air yang teradsorpsi diharapkan aktivitas fotokatalis akan meningkat karena spesies oksigen aktif diperlukan sebagai spesi oksidator untuk proses fotodegradasi senyawa organik, air yang teradsorpsi akan dimanfaatkan oleh fotokatalis untuk menghasilkan spesi radikal hidroksil $\cdot\text{OH}$ yang digunakan sebagai oksidator pada proses fotodegradasi senyawa organik. Dengan makin banyaknya senyawa organik yang didegradasi maka akan semakin banyak CO_2 yang dihasilkan sehingga hasil reduksi CO_2 tersebut akan semakin banyak.



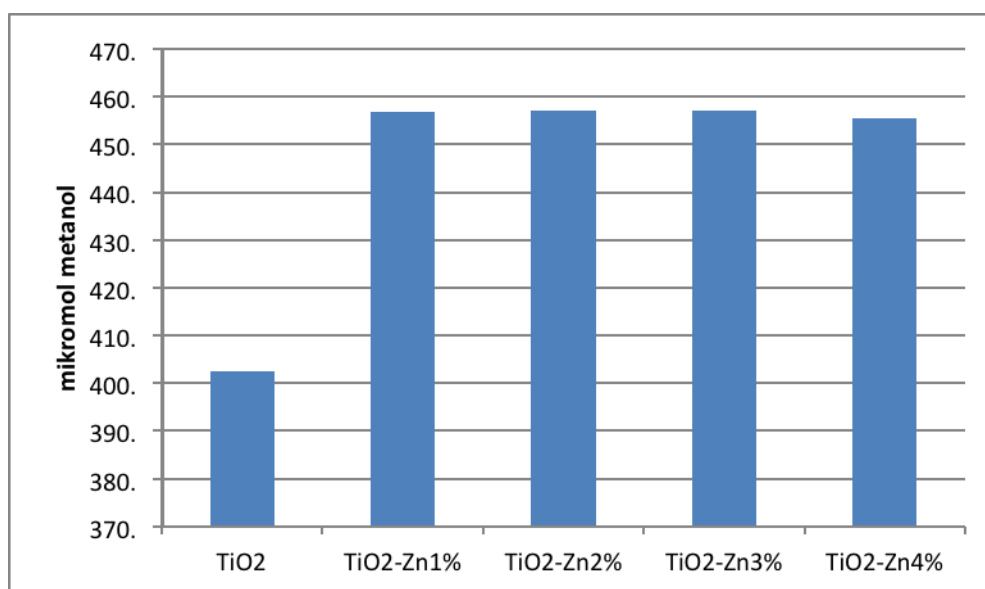
Gambar 4. Karakterisasi XRD untuk TiO_2 -Zn menggunakan metode impregnasi dengan perbandingan TiO_2 :logam (a) 99:1 (b) 98:2 (c) 97:3 (d) 96:4

Dari **Gambar 4** yaitu pola difraksi sinar-X terlihat bahwa TiO₂ pada fotokatalis merupakan campuran dari anatase dan rutil. Serapan TiO₂ anatase muncul pada peak 2θ = 25,485; 48,210; 55,245; 62,273; 62,863; 68,913, sedangkan TiO₂ rutil muncul pada peak 2θ = 27,893; 37,065; 43,262. TiO₂ nanotube muncul pada peak 2θ = 10,936 dan 24,281. Logam seng pada komposit berada sebagai oksida ZnO dan sebagai logam Zn. Serapan ZnO terlihat pada 2θ = 35,273 ; 37,065 ; 48,210 ; 62,273 ; 66,918 ; 67,751 ; 70,055 ; 72,946, sedangkan serapan spesi logam Zn pada 2θ = 39,980 ; 43,262 dan 54,090 (Ascensao, *et al.*, 2011).

Pengaruh Perbandingan Mol TiO₂ : Zn terhadap Aktivitas Produksi Metanol dari Limbah Cair Organik

Penambahan dopan seng pada fotokatalis TiO₂ telah meningkatkan aktivitas produksi metanol dari TiO₂. Hal

ini karena adanya dopan logam seng akan menurunkan energi celah pita dari TiO₂ sehingga akan aktif pada sumber sinar tampak, dalam penelitian ini digunakan lampu tungsten sebagai sumber sinar tampak. Selain energi celah pita yang lebih kecil, katalis TiO₂-Zn mengadsorpsi lebih banyak air dan gugus hidroksil, sehingga aktivitasnya lebih tinggi dibanding TiO₂. Proses fotokatalisis terjadi pada permukaan fotokatalis sehingga adanya air dan gugus hidroksil yang teradsorpsi akan meningkatkan terbentuknya radikal hidroksil yang akan meningkatkan terjadinya proses fotodegradasi senyawa organik sehingga CO₂ yang dihasilkan akan semakin banyak. Semakin banyak CO₂ yang dihasilkan akan semakin banyak hasil fotoreduksi CO₂ tersebut, dalam hal ini metanol. Aktivitas optimum terjadi pada fotokatalis dengan perbandingan rasio mol TiO₂: Zn 98:2.



Gambar 5. Pengaruh perbandingan mol TiO₂ : Zn terhadap produksi metanol dari limbah tahu menggunakan sumber sinar tungsten dengan lama penyinaran 25 jam.

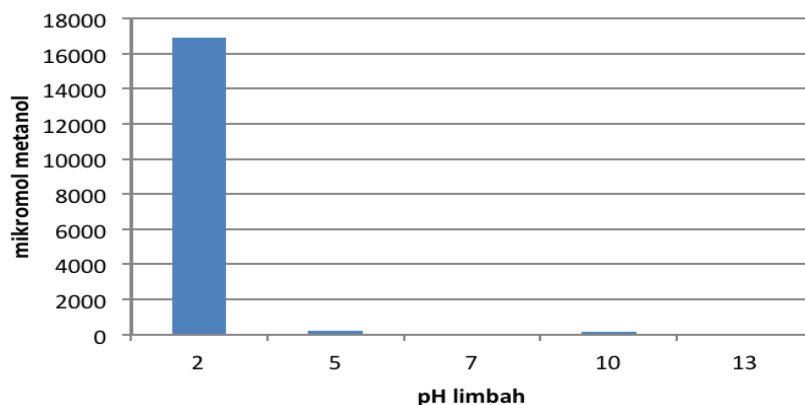
Pengaruh pH terhadap Aktivitas TiO₂:Zn untuk Produksi Metanol dari Limbah Cair Organik

Dari **Gambar 6** terlihat bahwa aktivitas fotokatalis TiO₂-Zn dipengaruhi

oleh pH limbah. Aktivitas optimum untuk produksi metanol adalah pada pH 2. Semakin tinggi pH akan semakin rendah aktivitas fotokatalis TiO₂-Zn untuk memproduksi metanol. Dari hasil

dimungkinkan bahwa pH isoelektrik dari $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ berada di sekitar pH 2 karena untuk fotoreduksi CO_2 dibutuhkan adanya ion H^+ yang banyak terdapat pada pH asam. Pada pH yang lebih tinggi dari 2 terjadi penurunan aktivitas fotoreduksi CO_2 hasil degradasi limbah cair menjadi

metanol karena untuk memproduksi metanol dibutuhkan keberadaan ion H^+ . Semakin besar nilai pH maka keberadaan ion H^+ akan semakin berkurang sehingga metanol yang dihasilkan juga akan semakin menurun.

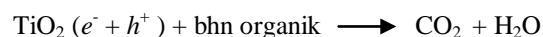


Gambar 6. Pengaruh pH limbah terhadap aktivitas $\text{TiO}_2 : \text{Zn}$ (98:2) untuk produksi metanol dari limbah tahu menggunakan sumber sinar lampu tungsten dengan lama penyinaran 25 jam

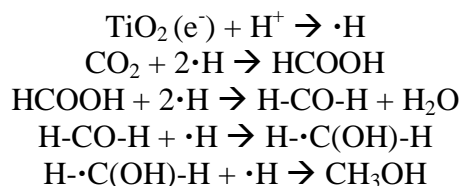
Proses fotodegradasi senyawa organik pada limbah cair organik dapat terjadi karena fotokatalis pada saat disinari dengan energi yang sesuai dengan celah pita akan mengalami eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan akan meninggalkan hole positif pada pita valensi. Hole positif pada pita valensi ini akan mengoksidasi air menjadi radikal hidroksil. Radikal hidroksil yang dihasilkan dari oksidasi air tersebut mempunyai kemampuan cukup besar untuk mendegradasi senyawa organik menjadi CO_2 dan air. Elektron pada pita konduksi juga akan bereaksi dengan oksigen menghasilkan radikal superoksida $\cdot\text{O}_2^-$ yang dapat mengoksidasi senyawa organik menjadi karbon dioksida dan air.

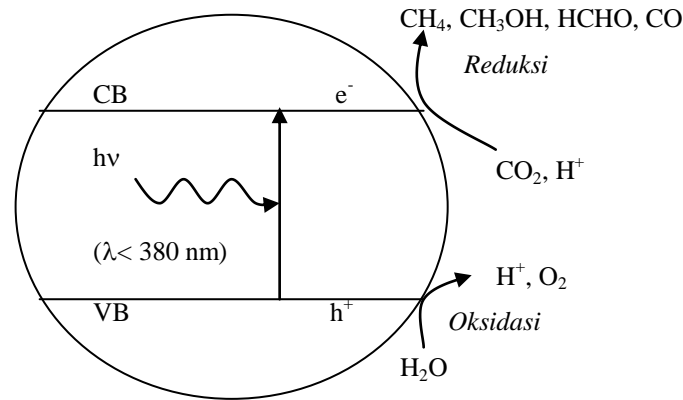
Radikal ($\cdot\text{OH}$) dan ($\cdot\text{O}_2^-$) akan terus menerus terbentuk selama sumber sinar masih mengenai fotokatalis TiO_2 dan akan mendegradasi senyawa organik menjadi CO_2 dan H_2O . Efektivitas reaksi fotokatalitik tergantung pada kompetisi

antara rekombinasi pembawa muatan dengan donasi elektron dari substrat ke *hole* (h^+_{vb}). Reaksi katalisis TiO_2 untuk menurunkan senyawa organik adalah sebagai berikut :



Karbon dioksida CO_2 yang dihasilkan dari fotodegradasi senyawa organik akan direduksi oleh elektron pada pita valensi fotokatalis sebagai hasil eksitasi elektron dengan adanya sumber sinar menghasilkan produk hidrokarbon seperti metanol, metana, aseton dan lain-lain. Produk utama dari hasil fotoreduksi CO_2 bergantung dari fotokatalis yang digunakan. Mekanisme reaksi terbentuknya metanol adalah sebagai berikut :





Gambar 7. Skema reaksi untuk fotoreduksi CO₂ dengan H₂O dalam *bulk* TiO₂ (Sciavello, 1997)

KESIMPULAN

Penambahan logam Zn pada TiO₂ dapat menurunkan energi celah pita fotokatalis. Aktivitas fotokatalis untuk produksi metanol dipengaruhi oleh perbandingan mol TiO₂ : Zn serta pH limbah cair yang digunakan. Perbandingan optimum mol TiO₂: Logam adalah 98 : 2. pH optimum limbah cair organik adalah pH 2.

DAFTAR PUSTAKA

- Anpo, M. 2000. Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method, *Pure Appl. Chem.*, 72, 9, 1787-1792
- Ascensao, C., L. Ciriaco, M.J. Pacheco, A. Lopes. 2011. Metal Recovery From Aqueous Solutions, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(5), 349-359
- Baglio, A, A. Di Blasi, E. Modica, P. Cretì, V. Antonucci, A. S. Aricò. 2006. Electrochemical Analysis of Direct Methanol Fuel Cells for Low Temperature Operation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1, 71-79
- Bapedalda Jateng. 2004. *Peraturan Daerah Propinsi Jawa Tengah*

nomor 10: tentang Baku Mutu Air Limbah, Bapedalda Propinsi Jawa Tengah. Hal. 30

- Cheng, S., D. Yan, J.T. Chen, R.F.Zhou, J.J. Feng, H.J. Li, H.T. Feng dan P.X. Yan. 2009. Soft-Template Synthesis and Characterization of ZnO₂ and ZnO Hollow Spheres, *J. Phys. Chem. C*, 113, 13630-13635
- Drmosh, Q.A., M.A. Gondal, Z.H. Yamani, T.A. Saleh. 2010. Spectroscopic Characterization approach to Study Surfactants Effect on ZnO₂ Nanoparticles Synthesis by Laser Ablation Process, *Applied Surface Science*, 256, 14, 4661-4666
- Gao, L.Z. and C.T. Au. 2000. CO₂ Hydrogenation to Methanol on YBa₂Cu₃O₇, *Catalyst. J. Catal.*, 189: 1-15.
- Irmanto dan Suyata. 2009. Penurunan Kadar Amonia, Nitrit, dan Nitrat Limbah Cair Industri Tahu menggunakan Arang Aktif dari Ampas Kopi, *Molekul*, 4(2): 105 – 114.
- Liu, L.J., Li, Y. 2014. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review *Aerosol*

- and Air Quality Research*.14: 453-469
- Michela, S, Andrea Speltini, Federica Maraschi, Antonella Profumo, Luca Pretali, Epelde Aitziber Irastorza, Elisa Fasuni, Angelo Albini. 2012. Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight, *Applied Catal. B* 119-120 (2012) p 32-39
- Sciavello, M. 1997. *Heterogeneous Photocatalysis*, John Wiley and Sons Ltd
- Shongkum, P dan J. Tantirungrotechai. 2011. *Synthesis of Nitrogen and Iron (III) Co-Doped TiO₂ for Photodegradation of Methyl Orange Dyes*, Pure and Applied Chemistry International Conference, 437-439
- Tseng, I.H. and J.C.S. Wu. 2004. Chemical states of metal-loaded titania in the photoreduction of CO₂, *Catal. Today*, 97(2-3): 113-119.
- Wardhana, W.A. 2004. *Dampak Pencemaran Lingkungan*, Penerbit Andi, Yogyakarta. 45 pp
- Zaleska, A. 2008. Doped TiO₂ : A Review, *Recent Patents on Engineering*, 2 , 157-164
- Zhou, Xian-Tai, Hong-Bing Ji dan Xing-Jiao Huang. 2012. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Metalloporphyrins Supported on TiO₂ Degussa P25, *Molecules*, 17, 1149-1158