

REDUKSI LOGAM BERAT CHROMIUM (VI) DENGAN FOTOKATALIS KOMPOSIT TiO_2 - SiO_2

Candra Purnawan, Patiha, A.K. Ayuningtyas

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,

Universitas Sebelas Maret, Surakarta

Email: candra_pr@yahoo.com

Abstracts

Composite TiO_2 - SiO_2 has been synthesized using sol-gel process with starting materials TiCl_4 and Na_2SiO_3 . The purposes of this research were to know the effect of composite composition, pH solution and UV radiation time for reduced Chromium (VI) cations. The identification and characterization of composite were done by infrared spectroscopy (IR) and X-Ray Diffraction. Condition of Chromium (VI) reduction by composite TiO_2 - SiO_2 were carried out with variation of composite TiO_2 - SiO_2 concentration or the ratio Ti:Si were 1:0,1 ; 1:0,5 ; 1:1 ; 1:1,5 ; 1:2. Variation of pH solution in 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 and variation of UV radiation times in 2, 4, 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48 hours.

The result showed that XRD characteristic of TiO_2 - SiO_2 composite showed 2θ peaks at 22.94 degrees and 36.24 degrees. IR characteristic of TiO_2 - SiO_2 showed absorption of Ti-O-Si in the wave number 962 cm^{-1} . The optimum reduction of Chromium (VI) cations using TiO_2 - SiO_2 composite in Ti:Si = 1:1 composition, pH 3 and with 18 hours radiation times.

Keywords: composite TiO_2 - SiO_2 , reduction of Chromium (VI), SiO_2 concentration, pH, and radiation time

1. Pendahuluan

Dengan semakin pesatnya perkembangan industri dan semakin ketatnya peraturan mengenai limbah industri serta tuntutan untuk mewujudkan pembangunan yang berwawasan lingkungan, maka teknologi pengolahan limbah yang efektif dan efisien menjadi sangat penting. Salah satu limbah yang berbahaya adalah limbah logam berat Chromium (VI) yang biasanya berasal dari industri pelapisan logam (*electroplating*), industri cat/pigmen dan industri penyamakan kulit (*leather tanning*). Oleh karena sifat Cr (VI) yang berbahaya maka diperlukan adanya pengolahan (*treatment*) terhadap Cr (VI), salah satunya dengan cara mereduksinya menjadi Cr (III) yang relatif lebih aman dan tidak toksik (Slamet *et al.*, 2003).

Upaya pengolahan limbah Cr (VI) yang telah dilakukan seperti *ion exchange*, adsorpsi dengan batu bara atau karbon aktif dan reduksi dengan bantuan bakteri memiliki kelemahan yaitu diperlukannya energi yang sangat tinggi dan atau

bahan kimia yang sangat banyak. Kelemahan inilah yang membuat metode fotokatalitik lebih prospektif dan lebih unggul untuk diaplikasikan (Slamet *et al.*, 2003). Mekanisme dasar yang memungkinkan terjadinya proses fotokatalisis adalah terbentuknya pasangan elektron-hole pada permukaan katalis semikonduktor ketika diinduksi oleh energi foton yang sesuai. Elektron yang tereksitasi dan sampai ke permukaan katalis dapat mereduksi logam berat Cr (VI) (Ghorab *et al.*, 2013; Cappelletti *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2012; Linsebigler *et al.*, 1995), sedangkan hole yang terbentuk dapat bereaksi dengan pelarut air membentuk oksigen atau membentuk hidroksil radikal yang dapat mendegradasi polutan organik (Assadi *et al.*, 2012; Puangrat *et al.*, 2005). Salah satu jenis semikonduktor yang seringkali digunakan sebagai fotokatalis adalah TiO_2 (Ghorab *et al.*, 2013; Cappelletti *et al.*, 2008; Meichtry *et al.*, 2009). Semikonduktor TiO_2 (terutama dalam bentuk kristal anatase) memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi, lebih stabil dan tidak beracun. Penelitian

penggunaan komposit TiO_2 dalam pemurnian lingkungan dan upaya peningkatan aktivitas fotokatalis TiO_2 telah banyak dilakukan.

Pengembangan TiO_2 dalam lempung maupun zeolit dapat menghasilkan distribusi TiO_2 yang merata dengan ukuran yang relatif kecil. Pengembangan TiO_2 dalam lempung maupun zeolit dilaporkan dapat menghasilkan distribusi TiO_2 yang merata dengan ukuran yang relatif kecil sehingga menghasilkan luas permukaan yang relatif besar. Hal ini dapat meningkatkan aktifitas fotokatalitik TiO_2 (Hapsari, 2008). Liu *et al.* (1999) menggunakan polivinil alkohol (PVA) sebagai bahan pengikat TiO_2 , kaca oleh Yu *et al.* (2000), stainless steel oleh Zhang *et al.* (2003), dan karbon teraktivasi oleh Uchida *et al.* (1993). Semua material ini memiliki beberapa kekurangan diantaranya senyawa pengemban yang mungkin tidak stabil dan mengakibatkan penurunan aktivitas fotokatalitiknya, transmisi cahaya yang rendah, dan area permukaan yang kecil.

Pengembangan TiO_2 pada SiO_2 dapat meningkatkan efek superhidrofilik setelah radiasi UV. SiO_2 merupakan bahan yang lebih fleksibel untuk dibentuk, yang telah digunakan sebagai bahan optik transparan oleh karena itu dimungkinkan pembuatan komposit TiO_2 - SiO_2 . Damchan *et al.* (2008) dalam penelitiannya telah menggunakan SiO_2 sebagai bahan pengemban TiO_2 . Hu *et al.* (2008) menggunakan komposit TiO_2 - SiO_2 untuk mendegradasi gas asetaldehid, Elias *et al.* (2001) dan Slamet *et al.* (2008) menggunakan TiO_2 untuk menyingkirkan fenol terlarut dalam air melalui fotodegradasi, Wijaya *et al.* (2006) melakukan fotodegradasi zat warna Congo Red menggunakan TiO_2 -Zeolit.

Berdasarkan keterangan di atas belum tampak fungsi pengembangan SiO_2 terhadap reduksi chromium (VI), sehingga perlu adanya penelitian tentang reduksi logam berat chromium (VI) menggunakan fotokatalis komposit TiO_2 - SiO_2 .

2. Metodologi

2.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain: Asam Klorida 37 % p.a. (Merck), Asam Sulfat 98 % p.a. (Merck), Titanium (IV) klorida p.a. (Merck), Natrium Silikat (Merck), Metanol (Merck), Isobutanol (Merck), CTABr (Merck), kalium bikromat (Merck), Asam Nitrat (Merck), ammonia

(Merck), Indikator 1,5- Diphenylcarbazide (Merck), Akuademin, Akuades, kertas saring Whatman 42.

2.2. Alat

Alat-alat yang digunakan antara lain: Spektrofotometer X-Ray Diffraction (Shimadzu XRD-6000), Spektrofotometer UV-VIS (Shimadzu PC 1601), Spektroskopi FT-IR (Shimadzu PC 8201), Furnace (Thermolyne 48000), Oven (Memmert), pH meter (Walklab TI9000), Neraca analitis (Sartorius BP 110), Stop watch, Hot Plate, Lampu UV 9 W (Goldstar ; SNI : 04-6504-2001, $\lambda = 254$ nm), Magnetic stirrer, Desikator, Alat – alat gelas.

2.3. Prosedur penelitian

2.3.1. Sintesis komposit TiO_2 - SiO_2

Sintesis komposit TiO_2 - SiO_2 menggunakan metode sol-gel dengan bahan prekursor Na_2SiO_3 dan TiCl_4 yang digunakan menyesuaikan dengan variasi perbandingan mol Ti/Si (1/0,1; 1/0,5; 1/1; 1/1,5 dan 1/2). Prekursor Na_2SiO_3 yang dilarutkan dalam campuran metanol, HCl 37%, H_2O dan CTABr dalam hal ini konsentrasi CTABr yang digunakan 16 mM. Larutan SiO_2 tersebut direfluks dengan ditambahkan TiCl_4 sedikit demi sedikit dan distirer sampai homogen dengan menjaga temperatur 70 °C. Proses refluks dihentikan setelah TiCl_4 habis dan campuran ditutup rapat kemudian distirer selama 3 hari. Setelah 3 hari ditambahkan NH_3 sebanyak 6,20 ml dan diaduk disertai pemanasan pada temperatur 70 °C sampai menjadi gel. Setelah menjadi gel, kemudian dioven pada temperatur 100 °C selama 1 hari. Kemudian serbuk komposit TiO_2 - SiO_2 dikalsinasi pada temperatur 600 °C. Komposit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer IR dan XRD. Karakterisasi FTIR menggunakan menggunakan range bilangan gelombang 500 – 4000 cm^{-1} , sedangkan karakterisasi XRD menggunakan range 2 theta 5 – 90°, scan speed 5°/menit, divergence dan scatter slit 1°, receiving slit 0,3 mm.

2.3.2. Reduksi Cr (VI)

Sebanyak 0,1 g masing-masing variasi komposit ditambahkan ke dalam 20 mL larutan Cr (VI) 40 ppm dan disinari lampu UV dengan $\lambda = 254$ nm dalam reaktor selama 24 jam. Hal yang sama dilakukan pada variasi pH 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7. Kemudian masing-masing larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis sehingga didapatkan komposisi dan pH optimum. Sedangkan optimasi

waktu dilakukan pada waktu 2 jam, 4 jam, 6 jam, 12 jam, 24 jam, 30 jam, 36 jam, 42 jam dan 48 jam dalam suasana pH optimum. Pengukuran konsentrasi Cr (VI) dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 540 nm dengan penambahan larutan pengompleks *diphenylcarbazine* (SNI, 2009).

3. Hasil dan Pembahasan

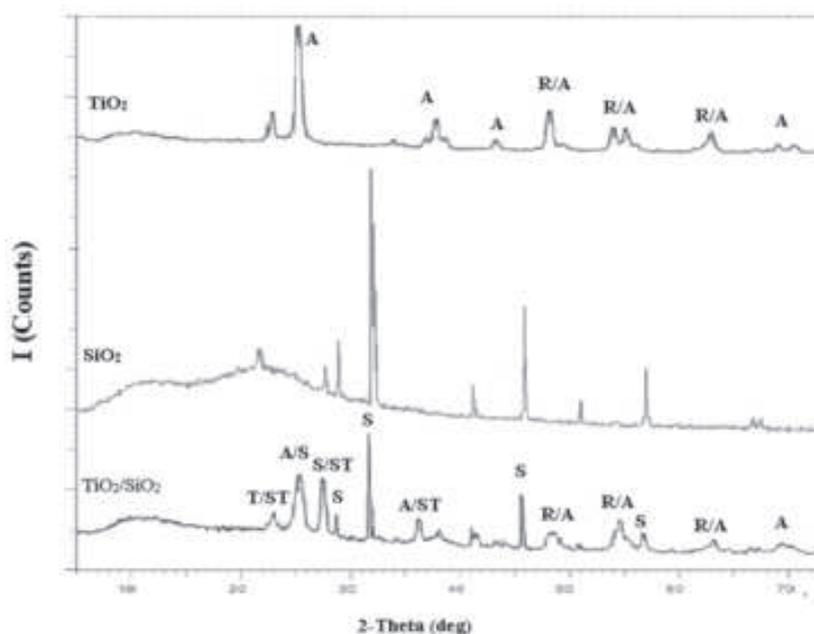
3.1. Karakterisasi XRD dan IR komposit TiO_2-SiO_2

Sintesis material komposit TiO_2-SiO_2 menggunakan proses sol-gel. Hasil karakterisasi XRD dan IR komposit TiO_2-SiO_2 mengindikasikan adanya ikatan antara TiO_2 dan SiO_2 . Hal ini ditunjukkan oleh perubahan spektra dan difraktogram komposit.

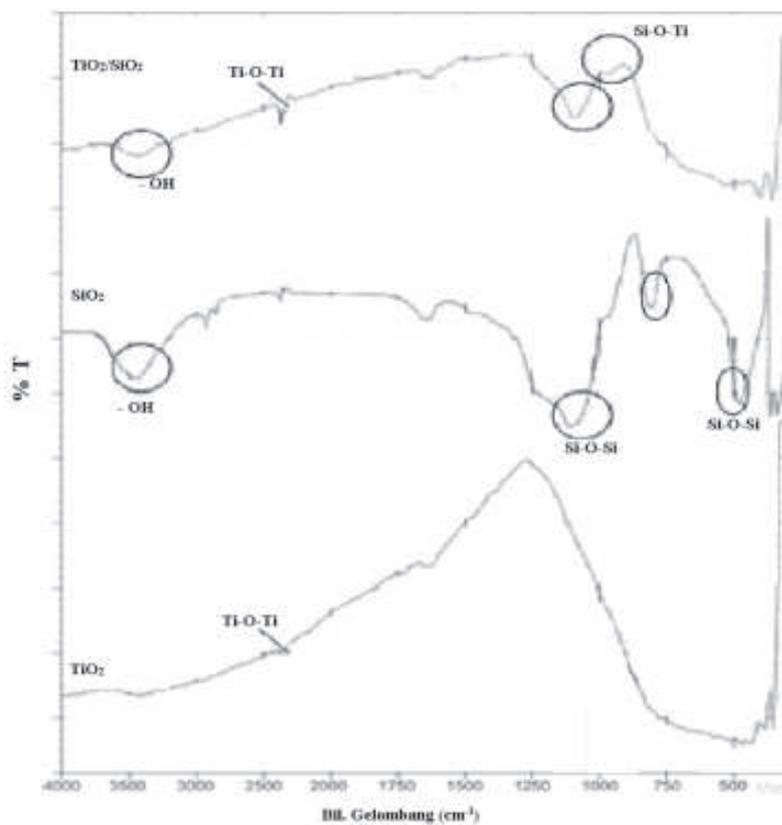
Dari Gambar 1 diketahui puncak-puncak utama karakteristik milik TiO_2 dan SiO_2 . TiO_2 memiliki puncak utama pada 2θ sebesar 25,49 derajat dan SiO_2 memiliki puncak utama pada 2θ sebesar 32,01. Adanya penurunan intensitas pada puncak utama milik TiO_2 dan SiO_2 dimungkinkan karena terjadinya pembentukan TiO_2-SiO_2 yang ditunjukkan oleh

adanya puncak-puncak baru yang merupakan karakteristik komposit TiO_2-SiO_2 yaitu diantaranya pada 2θ sebesar 22,94 derajat ($d = 3,87 \text{ \AA}$) dan 36,24 derajat ($d = 2,47 \text{ \AA}$) (JCPDS 43-0055). Hal ini juga diperkuat dengan adanya intensitas SiO_2 yang hilang pada difraktogram komposit TiO_2-SiO_2 yaitu pada 2θ sebesar 21,73 derajat.

Untuk memperkuat dugaan analisis XRD, dilakukan analisis gugus fungsi dengan FT-IR. Dari Gambar 2 diketahui bahwa SiO_2 memiliki serapan pada 470,63 cm^{-1} yang merupakan *rocking mode* ikatan Si-O-Si. Serapan pada 802,39 cm^{-1} dan 1095,57 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri Si-O dari Si-O-Si. Serapan lemah sekitar 2337,72 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi Ti-O-Ti dari TiO_2 . Pembentukan ikatan Si-O-Ti ditandai dengan hilangnya serapan 470,63 cm^{-1} , 802,39 cm^{-1} dan 1095,57 cm^{-1} yang merupakan serapan karakteristik Si-O (Si-O-Si), serta munculnya serapan baru sekitar 962 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus Si-O-Ti (Ehman *et al.*, 1999; Hadi Nur, 2006).



Gambar 1. Difraktogram komposit TiO_2 ; SiO_2 ; dan TiO_2/SiO_2

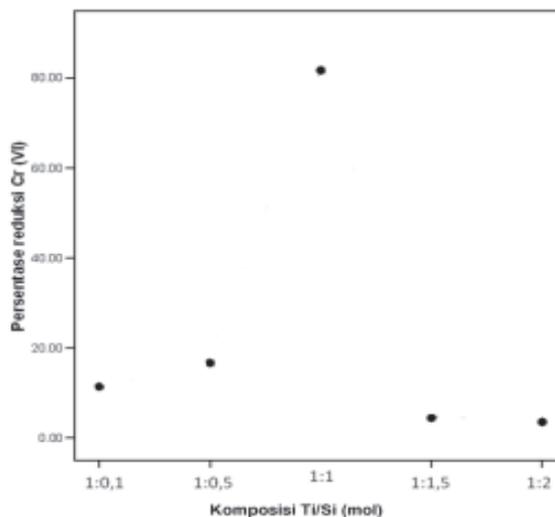


Gambar 2. Spektra FTIR komposit TiO_2 ; SiO_2 ; dan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

3.2. Pengaruh komposisi TiO_2 - SiO_2 terhadap reduksi Cr (VI)

Uji aktifitas reduksi Cr (VI) pada variasi komposisi dapat dilihat pada Gambar 3 yang menunjukkan penurunan konsentrasi Chromium (VI) paling tinggi terjadi pada komposisi TiO_2 : SiO_2 = 1:1 yaitu sebesar 81,76%.

Semakin besar SiO_2 yang terdapat dalam sistem akan mengakibatkan TiO_2 yang terdispersi dan terembankan ke dalam SiO_2 semakin banyak sehingga interaksi TiO_2 dengan Cr(VI) semakin banyak yang mengakibatkan peningkatan aktivitas fotokatalisnya hingga perbandingan TiO_2 : SiO_2 = 1:1. Semakin besar komposisi SiO_2 yang digunakan setelah komposisi optimum tertentu akan mengalami penurunan aktivitas fotokatalisnya. Hal ini dimungkinkan karena semakin banyak SiO_2 dalam komposit, SiO_2 yang berlebih akan menghalangi interaksi TiO_2 dengan sinar UV sehingga aktivitas fotokatalisis reduksi Cr (VI) menurun.



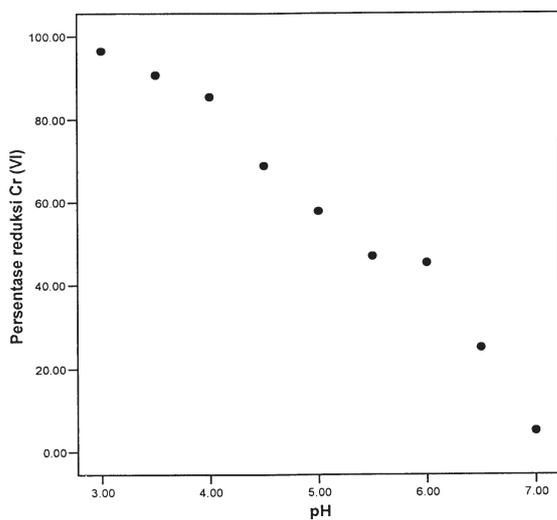
Gambar 3. Pengaruh variasi komposisi komposit TiO_2 - SiO_2 terhadap penurunan konsentrasi Cr (VI) dengan konsentrasi awal Cr (VI) 40 ppm selama 24 jam

Di sisi lain dilakukan uji blangko untuk mengetahui pengaruh absorpsi dan kemampuan reduksi Cr (VI) dapat berlangsung secara katalitik tanpa komposit. Hasil tersebut menunjukkan bahwa proses reduksi Cr (VI) tanpa katalis dan tanpa sinar UV sangat kecil yaitu sebesar 1,245 %, demikian halnya proses reduksi Cr (VI) dengan katalis dan tanpa penyinaran UV yaitu sebesar 2,006%.

Berdasarkan hasil perhitungan analisis varians (ANOVA) diperoleh nilai $F_{hitung} = 22920$ dengan signifikansi 0,00. Nilai F_{tabel} pada taraf kepercayaan 95% ($\alpha=0,05$) adalah 2,70. Kondisi $F_{hitung} > F_{tabel(4;30)}$ ($22920 > 2,70$) atau nilai signifikansi 0,00 lebih kecil dari 0,05 menunjukkan terdapat pengaruh komposisi komposit TiO_2-SiO_2 terhadap reduksi ion logam Cr (VI). Hasil uji lanjut dengan model *Scheffe* menunjukkan bahwa pengaruh komposisi komposit terhadap reduksi Cr (VI) paling optimal terjadi pada komposisi 1: 1 yaitu sebesar 81,76%

3.3. Pengaruh pH larutan awal terhadap reduksi Cr (VI)

Uji aktifitas reduksi Cr (VI) pada variasi pH dilakukan dengan katalis perbandingan Ti : Si = 1: 1. Variasi pH yang digunakan sebanyak 9 (sembilan) variasi yaitu : 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 dan 7 dengan katalis sebanyak 0,1gr/20mL, dan waktu penyinaran sinar UV sebanyak 24 jam. Hasil uji aktivitas katalis menunjukkan rata – rata penurunan konsentrasi *Chromium* (VI) bervariasi dari 5,07%



Gambar 4. Pengaruh variasi pH terhadap penurunan konsentrasi Cr (VI) dengan konsentrasi awal Cr (VI) 40 ppm selama 24 jam

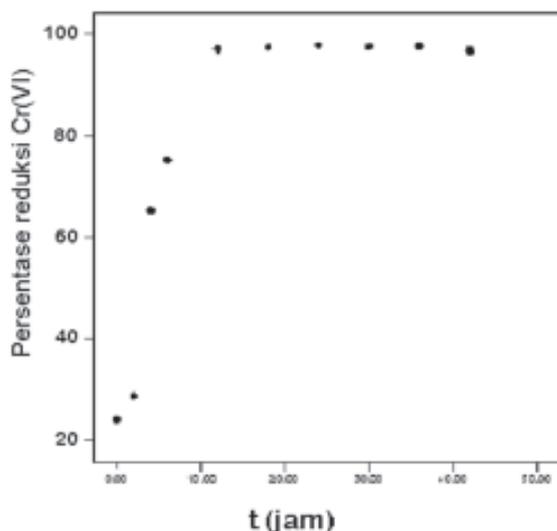
sampai 96,48%. Penurunan konsentrasi *Chromium* (VI) paling tinggi terjadi pada pH 3.0 yaitu sebesar 96,48%. Gambar 4 menunjukkan grafik prosentase penurunan konsentrasi Cr (VI) dengan variasi pH larutan. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa penurunan konsentrasi *Chromium* (VI) semakin besar dengan semakin kecilnya pH larutan yang digunakan.

Pada pH rendah, spesies $Cr_2O_7^{2-}$ adalah agen pengoksidasi kuat dan dapat tereduksi dengan cepat dalam kehadiran agen pereduksi dimana dalam penelitian ini elektron tersebut dihasilkan dari aktivitas fotokatalis TiO_2 . Pada pH 3 persentase reduksi Cr (VI) dalam penelitian ini menunjukkan nilai yang paling besar, hal ini dikarenakan semakin rendah pH larutan yang digunakan maka hasil reduksi Cr (VI) akan semakin meningkat pula. Fenomena ini dapat terjadi karena semakin rendah pH, maka konsentrasi ion H^+ akan meningkat dan menyebabkan hasil reduksi Cr (VI) semakin meningkat. Dari persamaan reaksi reduksi Cr (VI) diketahui bahwa reaksi reduksi Cr (VI) membutuhkan proton (H^+) sehingga dengan semakin banyak/tersedianya proton maka kesetimbangan reaksi akan bergeser ke kanan dan hasil reduksi Cr (VI) akan semakin meningkat. Adapun reduksi *Chromium* (VI) pada pH 3 tanpa sinar UV sebesar 2,147%. Persamaan reaksi reduksi *Chromium* (VI) menurut Yoon *et al.* (2009) adalah: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightleftharpoons 2 Cr(III) + 7 H_2O$

Berdasarkan hasil perhitungan analisis varians (ANOVA) diperoleh $F_{hitung} > F_{tabel(4;30)}$ ($14566.563 > 2,18$) atau nilai signifikansi 0,00 lebih kecil dari 0,05 pada taraf kepercayaan 95%. Hal ini menunjukkan terdapat pengaruh pH larutan terhadap reduksi ion logam Cr (VI). Minimal terdapat 1 variasi pH yang memberikan perbedaan pengaruh yang signifikan terhadap reduksi *Chromium* (VI). Uji lanjut ANOVA (Komparasi Ganda) model *Scheffe* menunjukkan bahwa pada semua kondisi pH larutan memiliki pengaruh yang berbeda. Pengaruh komposisi pH larutan terhadap reduksi Cr (VI) paling tinggi ditunjukkan pada pH larutan sebesar 3.00 yaitu sebesar 96,48% .

3.4. Pengaruh waktu kontak terhadap reduksi Cr (VI)

Uji aktifitas reduksi Cr (VI) pada variasi waktu dilakukan dengan katalis (komposisi Ti:Si = 1:1) 0,1gr/20mL dan kondisi pH larutan 3.00. Variasi waktu



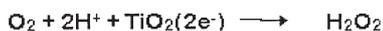
Gambar 5. Pengaruh variasi waktu terhadap penurunan konsentrasi Cr (VI) dengan konsentrasi awal Cr (VI) 40 ppm

yang digunakan sebanyak 9 (sembilan) yaitu: 2 jam, 4 jam, 6 jam, 12 jam, 24 jam, 30 jam, 36 jam, 42 jam dan 48 jam.

Gambar 5 menunjukkan grafik prosentase penurunan konsentrasi Cr (VI) dengan variasi waktu penyinaran. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa penurunan konsentrasi Chromium (VI) semakin besar sejalan dengan lamanya waktu penyinaran dari 2 jam sampai 18 jam dengan variasi penurunan konsentrasi dari 24,10% sampai 97,19% dan pada 18 jam sampai 48 jam penurunan konsentrasi Chromium (VI) mulai stabil dengan variasi penurunan antara 97,19% sampai 96,89%. Hasil ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu penyinaran sinar UV yang diberikan maka akan semakin besar penurunan konsentrasi Chromium (VI) sampai pada 18 jam waktu penyinaran. Semakin lama penyinaran sinar UV akan memberikan pengaruh pada aktivitas fotokatalitik TiO₂ yang semakin meningkat. Hal ini dikarenakan semakin lama penyinaran sinar UV, akan semakin banyak elektron yang terus tereksitasi dan berperan dalam aktivitas fotokatalisis reduksi Cr (VI). Kemungkinan reaksi secara keseluruhan adalah:



Meskipun sedikit, adanya Oksigen dan ion hidrogen yang terbentuk dapat menangkap elektron dari eksitasi elektron TiO₂ membentuk hidrogen peroksida dan mereduksi Cr(VI) (Assadi *et al.*, 2012; Puangrat *et al.*, 2005).



Dari persamaan reduksi Chromium (VI) diketahui apabila semakin besar elektron yang diberikan dalam proses reduksi tersebut maka kesetimbangan akan bergeser ke kanan dan menyebabkan hasil reduksi Chromium (VI) akan meningkat. Reduksi ini berlangsung sampai Cr (VI) di dalam sistem tidak mengalami perubahan signifikan.

Berdasarkan hasil perhitungan analisis varians (ANOVA) diperoleh nilai $F_{hitung} = 16613,669$ dengan signifikansi 0,00. Nilai F_{tabel} pada taraf kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) dengan derajat bebas 10 (empat) dan jumlah sampel 44 adalah 2,13. Kondisi $F_{hitung} > F_{tabel}$ (16613,669 > 2,13) atau nilai signifikansi 0,00 lebih kecil dari 0,05 menunjukkan terdapat pengaruh lamanya waktu penyinaran terhadap reduksi ion logam Cr (VI). Uji lanjut ANOVA (Komparasi Ganda) model *Scheffe* menunjukkan bahwa pada waktu penyinaran 18 jam sampai 48 jam tidak terdapat perbedaan pengaruh (sama), akan tetapi pada waktu tersebut berbeda dengan waktu penyinaran 0 jam, 2 jam, 4 jam, 6 jam, 12 jam. Pengaruh waktu penyinaran terhadap reduksi Cr (VI) mulai optimum pada waktu penyinaran 18 jam yaitu sebesar 96,91%.

4. Simpulan

Berdasarkan hasil analisa data dan pembahasan beberapa kesimpulan dalam penelitian ini antara lain:

1. Konsentrasi SiO₂ berpengaruh dalam pembuatan komposit TiO₂-SiO₂ terhadap fotokatalis reduksi ion logam Cr (VI). Semakin besar komposisi SiO₂ yang digunakan reduksi Cr (VI) akan semakin tinggi, tetapi setelah mencapai suatu keadaan optimum (1:1), hasil yang didapat akan menurun.
2. pH larutan berpengaruh terhadap fotokatalis reduksi ion logam Cr (VI) dengan pH optimum
3. Semakin rendah pH larutan maka reduksi Cr (VI) akan semakin tinggi.
3. Lama penyinaran sinar UV berpengaruh terhadap fotokatalis reduksi ion logam Cr (VI).

Semakin lama penyinaran sinar UV maka reduksi Cr (VI) akan semakin tinggi, tetapi setelah 18 jam hasil reduksi Cr (VI) penurunannya tidak signifikan atau cenderung konstan.

5. Saran

Untuk meningkatkan efektivitas dan efisiensi fotoreduksi Cr(VI), perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang pengaruh penambahan jenis dan konsentrasi penangkap hole (*hole scavenger*) dan larutan elektrolit.

Daftar Pustaka

- Assadi A., Dehghani M.H., Rastkari N., Nasseri S., Mahvi A.H., 2012. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution with Zinc Oxide Nanoparticles and hydrogen Peroxide, *environment Protection Engineering, Vol.38, No.4*
- Badan Standarisasi Nasional, 2009. Standar Nasional Indonesia: Air dan Air Limbah-Bagian 71: Cara Uji Krom Krom Heksavalen (Cr-VI) dalam Contoh Uji secara Spektrofotometri, SNI 6989-71:2009
- Cappelletti G., Bianchi C.L., Ardizzone S., 2008. Nanotitania Assisted Photoreduction of Cr(VI): The Role of the Different TiO₂ Polymorphs, *Applied Catalysis B: Environmental* 78
- Damchan, J., Lek S., Kalayane K., Sutham N., 2008. Contact Angle of Glass Substrate Coated with TiO₂/SiO₂ Thin Film, *CMU. J.Nat.Sci. Special Issue on Nanotechnology*, 7(1), 19 – 23
- Ehrman, S.H., Friedlander S.K., 1999. Phase Segregation in Binary SiO₂/TiO₂ and SiO₂/Fe₂O₃ nanoparticle aerosols formed in a preximed flame, *Journal of Material Research*, 14(12), 4551-4561
- Elias, S., Zulkarnain Z., M. Zobir H., Taufiq-Yap Y.H., 2001. Penyingkiran Fenol terlarut dalam air melalui fotodegradasi menggunakan Titanium Dioksida (TiO₂), *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 7(1), 1-6
- Feng X.H., Ding S., Zhang L., 2012. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium Induced by Photolysis of Ferric/Tartrate Complex, *Bull.Korean Chem.Soc. Vol. 33 No.11*
- Ghorab M.F., Djellabi R., Messadi R., 2013. *Photoreduction of Hexavalent Chromium in Aqueous solution in The Presence TiO₂ as Semiconductor Catalyst*, E3S web of Conferens, EDP Science
- Hadi Nur, 2006. Modification of Titanium Surface Species of Titania by Attachment of Silica Nanoparticles, *Material Science and engineering B Vol.33*
- Hu, H., Wenjun X., Jian Y., Jianwei S., Wenfeng S., 2008. TiO₂/SiO₂ Composite Films Immobilized on Foam Nickel Substrate for the Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde, Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Photoenergy*, 2008, 1–8
- Linsebigler, A. L., G. Lu, Yates Jr J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758
- Liu, H., Cheng S., Zhang J., Cao C., Zhang S., 1999. Titanium dioxide as photocatalyst on porous nickel: adsorption and the photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid, *Chemosphere*, 38 (2) 2, 283–292
- Meichtry J.M., Rivera V., Di Lorrio Y., Rodriguez H.B., Roman E.S., Grella M.A., Litter M.I., 2009. Photoreduction of Cr(VI) using Hydroxoaluminium Tricarboxy Monoamide Phthalocyanine Adsorbed on TiO₂, *Photochemical and Photobiological Science, vol.8*
- Puangrat K., Chulaluck C., 2005. Photocatalytic Removal of Tri and Hexavalent Chromium Ions from Chrom Electroplating Waste Water, *AJSTD Vol.22, Issue 4*
- Slamet, Ellyana, M. Bismo, S., 2008. Modifikasi Zeolit Alam Lampung Dengan Fotokatalis TiO₂ Melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Penyisihan Fenol, *Jurnal Teknologi*, 22 (1), 59-68

- Slamet, Syakur, R., Danumulyo, W., 2003. Pengolahan Limbah Logam Berat *Chromium (VI)* Dengan Fotokatalis TiO_2 , *Makara, Teknologi*, 7 (1), 27-32
- Uchida, H., Itoh S., Yoneyama H., 1993. Photocatalytic decomposition of propylamide using TiO_2 supported on activated carbon, *Chemistry Letters*, 22(12), 1995–1998
- Wijaya, K., Sugiharto E., Fatimah I., Sudiono S., Kurniaysih D., 2006. Utilisasi TiO_2 -Zeolit dan Sinar UV Untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red, *Berkala MIPA*, 16 (3), 27-35
- Yoon, J., Shim E., Bae S., Joo H., 2009. Application of immobilized nanotubular TiO_2 electrode for photocatalytic hydrogen evolution: Reduction of hexavalent chromium (Cr (VI)) in water, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1069-1074
- Yu, J., Zhao X., Zhao Q., 2000. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 379, (1-2), 7–14
- Yu, W., Cheng J., Yan H., 2000. Preparations and Applications of Ultrafine Zinc Oxide Powders. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science)*, 24(4), 509-512
- Zhang, L., Y. Zhu, Y. He, W. Li, and H. Sun, 2003. Preparation and performances of mesoporous TiO_2 film photocatalyst supported on stainless steel, *Applied Catalysis*, 40(4), 287–292