

FOTODEGRADASI FENOL DENGAN KATALIS TiO₂ P25 BERPENYANGGA BATU APUNG

(PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL OVER TiO₂ P25 SUPPORTED ON PUMICE STONE)

Agung Sri Hendarsa^{1,2}, Jessica Tanuwijaya¹, Catur Nitya V.N.², Heri Hermansyah¹ dan Slamet^{1*}

¹)Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok, 16424, Indonesia

²)PT Aozora Agung Perkasa, Water Management & Engineering Company, Jakarta, 12310, Indonesia

Email : slamet@che.ui.ac.id

Received : 28 Maret 2013 ; revised : 19 April 2013; accepted : 29 April 2013

ABSTRAK

Modifikasi fotokatalis TiO₂ dengan batu apung sebagai penyangga untuk mendegradasi senyawa fenol telah dilakukan. Batu apung yang sudah mengalami perlakuan awal dilapisi oleh sol TiO₂, yang berasal dari prekursor TiO₂ P25, dengan menggunakan metode *dip coating*. Komposit TiO₂-batu apung tersebut dikarakterisasi dengan SEM-EDS dan BET, kemudian diaplikasikan untuk mendegradasi fenol dengan menggunakan reaktor *batch* yang dilengkapi oleh lampu merkuri 250 W. Konsentrasi fenol dianalisis dengan Spektrofotometer UV-Vis. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa penambahan udara pada sistem reaksi dapat meningkatkan kinerja katalis komposit. Pengaruh tersebut lebih nyata pada komposit dengan *loading* TiO₂ rendah (2,5%) yang mencapai sekitar 5 kali lipat. Pada katalis 2,5%TiO₂-batu apung, laju alir udara optimal dicapai pada 100 ml/menit, dengan tingkat degradasi terhadap 10 ppm fenol mencapai 100% selama 2,5 jam. Sementara itu pada katalis 25%TiO₂-batu apung, waktu yang dibutuhkan untuk degradasi fenol sampai batas baku mutu (0,5 ppm) pada konsentrasi awal fenol 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm masing-masing adalah 3 jam; 5,7 jam; 6,9 jam; dan 16,9 jam.

Kata kunci: Fenol, Fotokatalisis, TiO₂, Batu apung

ABSTRACT

Modification of TiO₂ photocatalyst with pumice as support for phenol degradation has been investigated. Treated pumice was coated by TiO₂ sol which from TiO₂ P25 as precursor using deep coating method. The composite of TiO₂-pumice characterized by SEM-EDS, BET, and then evaluated for phenol degradation using batch reactor, completed with mercury lamp 250W. The concentration of phenol was analyzed by UV-Vis spectrophotometer. The experiment results showed that the addition of air in reaction system could enhance the performance of composite catalyst. This effect was more significant for composite with low loading of TiO₂ (2.5%) that reached around 5 times. The optimum rate of air was reached at 100 mL/min with degradation rates for phenol 10 ppm reached 100% for 2.5 hours. Meanwhile on the 25%TiO₂-pumice catalyst, the time required for phenol degradation until standard limited concentration (0.5 ppm) at initial phenol concentration 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, and 1000 ppm are 3 hours, 5.7 hours, 6.9 hours, and 16.9 hours, respectively.

Key words: Phenol, Photocatalysis, TiO₂, Pumice

PENDAHULUAN

Fenol merupakan polutan organik yang sering ditemukan pada air limbah. Salah satu industri yang menghasilkan polutan fenol adalah konsentrasi cukup tinggi. Berdasarkan data limbah cair industri migas dari Santos (Sampang) Pty Ltd. di lapangan Grati, Pasuruan,

industri minyak dan gas (migas) (Villasenor *et al.* 2002). Limbah cair industri migas menghasilkan limbah cair yang mengandung fenol dengan konsentrasi fenol yang terkandung pada limbah cair tersebut mencapai 3,41 mg/L (Agung Sri

Hendarsa *et al.* 2013). Sedangkan, batas baku berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No.51/MENLH/10 /1995 adalah 0,5 mg/L.

Beberapa teknologi telah dilakukan dalam mendegradasi polutan organik pada limbah cair. Secara rinci, ada tiga jenis metode konvensional yang sering digunakan dalam mengolah limbah cair, yaitu secara fisika, kimia, dan biologi. Metode fisika yaitu adsorpsi, filtrasi, dan *reverse osmosis*. Metode kimia yaitu *ion exchange* dan ekstraksi, sedangkan, metode biologi yaitu proses *aerob* dan *anaerob* (Mozaia *et al.* 2005). Namun, kekurangan dari ketiga metode ini adalah menghasilkan *secondary waste* dan tidak ekonomis (Martin *et al.* 2003, Styliidi *et al.* 2003). Belakangan ini, beberapa penelitian telah menginvestigasi proses yang memiliki potensi dalam mengoksidasi polutan organik tanpa menghasilkan *secondary waste*, yaitu *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) (Azbar *et al.* 2004). Proses ini menggunakan gugus hidroksil radikal untuk mengoksidasi polutan organik. Karakteristik gugus hidroksil radikal adalah sangat reaktif dan tidak stabil sehingga polutan dapat dioksidasi. Proses fotokatalis adalah salah satu AOPs yang dapat mengoksidasi polutan organik menjadi CO₂ dan air (Esplugas 2001).

Proses fotokatalis adalah proses yang menggunakan bantuan cahaya dan katalis (semikonduktor) untuk melangsungkan atau mempercepat transformasi kimia (Hermann 1999). Semikonduktor TiO₂ adalah salah satu semikonduktor yang efisien dan sering digunakan karena memiliki kinerja yang baik (Barakat *et al.* 2004). Namun, metode ini tidak efektif apabila konsentrasi polutan terlalu tinggi karena rendahnya daya adsorpsi pada fotokatalis (Tryba *et al.* 2006). Proses adsorpsi adalah proses yang memiliki kelebihan dalam adsorpsi polutan dengan konsentrasi tinggi, tetapi proses ini tidak dapat mendegradasi polutan menjadi senyawa yang tidak berbahaya. Dengan kekurangan dan kelebihan dari proses adsorpsi dan fotokatalisis, dilakukan kombinasi antara kedua proses tersebut. Penelitian Mei *et al.* (2003) menunjukkan bahwa degradasi fenol pada katalis dengan media penyangga lebih tinggi dibandingkan dengan katalis tanpa media penyangga. Salah satu media penyangga yang dapat digunakan adalah batu apung. Penelitian Rachel *et al.* (2002) menunjukkan bahwa keunggulan dari batu apung adalah memiliki banyak pori sehingga penyerapan fenol hanya membutuhkan waktu yang singkat. Pada penelitian ini, batu apung berasal dari Lyon dan Prancis, yang sudah berbentuk pelet.

Metode yang digunakan untuk mengkombinasi katalis pada batu apung adalah metode *dip coating*. Komposisi utama dari

limbah cair bagi kegiatan industri di Indonesia *pumice* ini adalah mineral silikat amorf. Silika sendiri adalah substrat yang potensial untuk struktur kristal anatase (Chuan *et al.* 2004). TEOS dapat digunakan sebagai sumber SiO₂ yang berfungsi sebagai perekat antara TiO₂ dengan preparatnya (Slamet dkk 2009) karena komposisi utama batu apung dan TEOS adalah silika. Disamping itu, penelitian Rao menunjukkan bahwa permukaan yang berporous seperti batu apung dapat diimpregnasi dengan TiO₂ dan digunakan sebagai *immobilized photocatalyst* (Rao *et al.* 2003). Beberapa parameter yang mempengaruhi dari kinerja katalis TiO₂ yaitu pH, jumlah katalis, laju alir udara, dan konsentrasi awal polutan. Menurut San *et al.* (2002), semakin banyak jumlah katalis, maka semakin meningkat tingkat degradasi 4-nitrofenol, tetapi menurun apabila jumlah katalis melewati keadaan optimum. Penelitian ini dilakukan pada katalis TiO₂ yang berbentuk *aqueous solution*, sedangkan pengaruh jumlah loading katalis yang berpenyangga batu apung terhadap degradasi fenol belum diteliti. Disamping itu, pengaruh laju alir dapat meningkatkan kinerja katalis dalam mendegradasi fenol (Lam *et al.* 2009). Penelitian ini dilakukan pada katalis TiO₂ yang diimbiliasi pada *activated carbon*.

Pada penelitian ini, akan disintesis komposit katalis TiO₂ berpenyangga batu apung. Komposit ini akan dievaluasi kinerjanya dalam mendegradasi fenol dengan menggunakan reaktor *batch*. Penelitian ini akan menginvestigasi pengaruh laju alir udara dan jumlah katalis dalam batu apung terhadap kinerja komposit. Disamping itu, dilakukan pengaruh konsentrasi awal fenol untuk mengetahui waktu penyisihan fenol.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah fenol (Merck Pro Analyst), katalis yang digunakan adalah TiO₂ P25 dengan luas permukaan BET 53,6 m²/g, komposisi anatase 79,23% dan ukuran kristal anatase 20 nm serta rutile 23 nm (Slamet dkk 2008), dan batu apung.

Metode

Sintesis Katalis TiO₂ Berpenyangga Batu Apung dan Karakterisasi

Batu apung sebanyak 20 g dipotong sampai berdiameter 4 mm sampai 6 mm kemudian dibersihkan dengan *ultrasonic bath* selama 30 menit sebanyak 3 kali. Katalis TiO₂ P25 Degussa yang digunakan sebanyak 5 g

dalam 100 ml air dan ditambahkan TEOS (*Tetra Ethil Ortosilikat*) dari *Aldrich* sebanyak 2,3 mL. Metode *coating* yang digunakan adalah metode *dip coating* sebanyak 5 kali. Setelah itu, batu apung yang telah terlapiskan katalis dikalsinasi pada 400 °C selama 1 jam.

Karakterisasi SEM-EDS dilakukan dengan menggunakan alat JEOL-JSM6510LA untuk mengetahui morfologi batu apung yang dilapisi katalis. Karakterisasi BET dilakukan dengan menggunakan alat *Quantachrome Nova 1200E* pada suhu 300°C untuk mengetahui luas permukaan komposit.

Uji Kinerja Fotokatalis

Kinerja katalis TiO₂ P25 yang berpenyangga batu apung diuji dengan melarutkan serbuk fenol (*Merck Pro Analysis*) dalam 300 mL air. Pengujian ini dilakukan pada kotak uji tertutup, yang berlapis aluminium foil. Di bagian penutup kotak uji terdapat lampu merkuri PHILIPS HPL-N 250 W sebesar 165 µm/cm² pada permukaan batu apung.

Reaktor dilengkapi dengan *magnetic stirrer* yang dinyalakan selama uji kinerja agar reaksi dapat berlangsung secara merata. Kotak uji juga dilengkapi dengan *blower* untuk mengontrol suhu di dalam kotak uji selama pengujian. Untuk mengetahui pengaruh laju udara, reaktor

dialirkan udara dari tabung udara tekan.

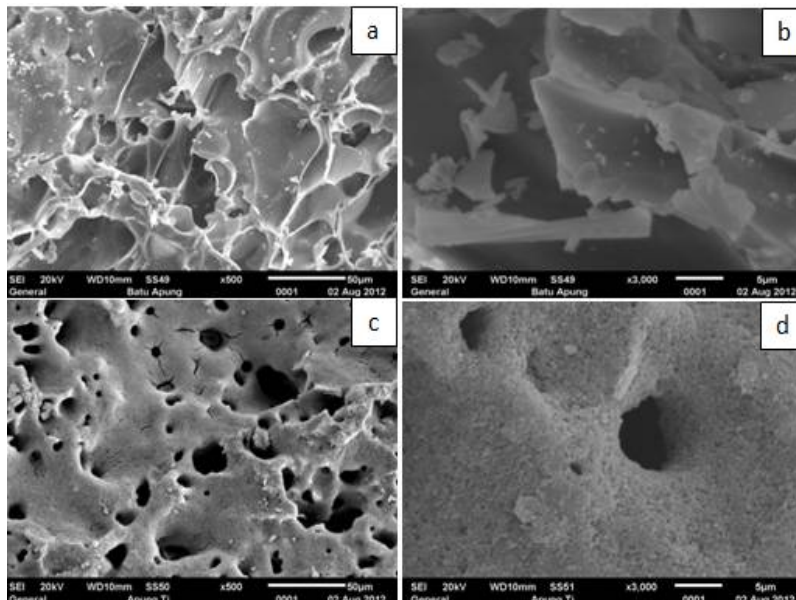
Hasil penelitian dianalisis dengan spektrofotometer UV/vis dengan menggunakan alat *Spectroquant Pharo 300* dan parameter yang diukur adalah konsentrasi fenol.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi SEM-EDS bertujuan untuk membandingkan struktur dan komposisi antara batu apung tanpa katalis dan dengan katalis TiO₂ P25.

Gambar 1 menunjukkan perbedaan morfologi antara batu apung tanpa katalis dan dengan katalis TiO₂. Pada perbesaran 500x, morfologi dari kedua batu apung sudah terlihat perbedaan, dimana batu apung dengan katalis memiliki pori yang rapat. Namun, perbesaran ini belum memperlihatkan perbedaan yang signifikan. Pada perbesaran 3000x, diperoleh perbedaan yang sangat signifikan. Pada batu apung tanpa katalis, terlihat permukaan batu apung yang memiliki banyak rongga, sedangkan pada batu apung dengan katalis, jumlah rongga menurun karena katalis TiO₂ yang mengisi pori dari batu apung tersebut secara merata.



Gambar 1. Hasil SEM batu apung : a. tanpa katalis perbesaran 500 kali, b. tanpa katalis perbesaran 3000 kali, c. dengan fotokatalis TiO₂ P25 perbesaran 500 kali, d. dengan fotokatalis TiO₂ P25 perbesaran 3000 kali.

Berdasarkan karakterisasi EDS pada Tabel 1, diperoleh komposisi dari kedua batu apung tersebut. Tabel 1 menunjukkan komposisi batu apung tanpa katalis dan dengan katalis. Batu apung tanpa katalis memiliki unsur %massa silika (Si) yang paling besar yaitu 40,12% dan %massa Al yaitu 9,62%. Namun, pada hasil batu apung dengan menggunakan katalis TiO₂, diperoleh %massa titania mencapai 44,12% dan %massa silika mengalami penurunan menjadi 14,78%. Penurunan silika ini disebabkan oleh titania yang menutupi silika.

Berdasarkan hasil karakterisasi SEM-EDS menunjukkan bahwa metode *dip coating* dapat digunakan untuk melapisi permukaan batu apung dengan katalis. Metode ini dapat melapisi permukaan batu apung secara merata.

Karakterisasi BET dapat digunakan untuk membandingkan pengaruh penggunaan penyangga. Jumlah loading katalis dalam komposit sebanyak 2,5% TiO₂. Hasil karakterisasi BET dapat dilihat pada Tabel 2.

Pada Tabel 1, luas permukaan meningkat pada TiO₂-batu apung awal dari 1,321 m²/g menjadi 4,699 m²/g. Kenaikan luas permukaan diakibatkan dari keberadaan katalis pada batu apung sehingga meningkatkan luas permukaan pada komposit. Namun, penambahan katalis TiO₂ seharusnya tidak menyebabkan perubahan

Tabel 1. Hasil SEM-EDS pada batu apung

Jenis atom	%massa	
	Tanpa katalis	Dengan katalis TiO ₂
O	31,79	31,25
Al	9,62	2,50
Si	40,12	14,78
Ti	-	44,12
Fe	6,42	1,68
Pb	2,34	5,68
Na	2,80	-
K	5,49	-
Ca	1,42	-

Tabel 2. Propertis katalis TiO₂ dan komposit

Deskripsi	Luas Permukaan (m ² /g)
TiO ₂ P25*	53,6
Batu Apung	1,321
TiO ₂ P25-Batu Apung	4,699

*Slamet dkk (2008)

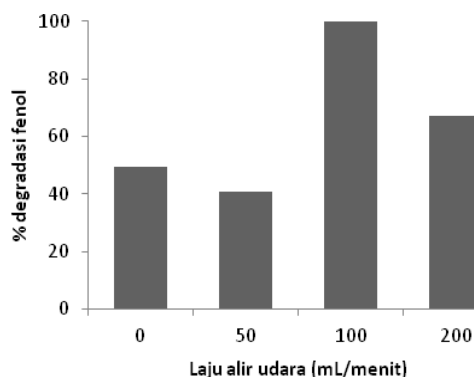
yang signifikan. Hal ini dikarenakan jumlah katalis yang menempel pada komposit hanya sekitar 0,76% dari jumlah loading. Penyebab lainnya adalah batu apung tanpa katalis tidak mengalami proses pemanasan seperti pada batu apung yang dilapisi katalis yang mengalami proses pemanasan pada suhu 400°C, sehingga kemungkinan batu apung masih mengandung air dan beberapa pengotor, yang dapat memperkecil luas permukaan dari batu apung.

Pengaruh Laju Alir Udara dan Loading TiO₂ dalam Komposit

Pengaruh laju alir udara bertujuan untuk mengetahui laju udara optimum untuk mendegradasi fenol. Pengaruh ini diamati dengan menggunakan variasi laju udara sebesar 0 mL/menit, 50 mL/menit, 100 mL/menit, dan 200 mL/menit. Disamping itu, pengaruh loading TiO₂ dalam komposit bertujuan untuk mengetahui hubungan antara loading TiO₂ dengan laju udara. Pengaruh ini diamati dengan menggunakan variasi loading TiO₂ sebesar 2,5% TiO₂ dan 25% TiO₂.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa semakin meningkat laju udara, tingkat degradasi fenol semakin meningkat. Namun, tingkat degradasi fenol menurun apabila laju alir udara terlalu tinggi. Penyisihan fenol tanpa menggunakan laju alir udara sebesar 35,5%, sedangkan penyisihan fenol dengan menggunakan laju udara 50 mL/menit sebesar 50,4% dan meningkat sampai 100% pada penambahan laju udara 100 mL/menit. Selanjutnya, penurunan tingkat degradasi fenol pada laju alir udara 200 mL/menit menjadi 52,3%.

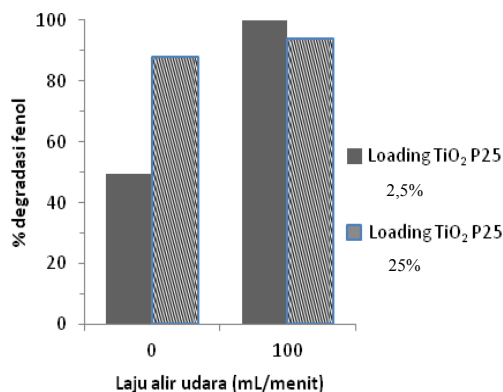
Penambahan laju udara dapat meningkatkan penyisihan fenol. Hal ini



Gambar 2. Efek variasi laju udara terhadap efisiensi degradasi fenol ($V_{\text{fenol}} = 300$ mL, Batu apung = 20 g, loading TiO₂ = 2,5% TiO₂, dan $t = 163$ menit).

dikarenakan udara yang mengandung oksigen berfungsi sebagai *electron scavenger* yang dapat mengurangi terjadinya rekombinasi yang cepat antara elektron dan *hole* (Hermann 1999) juga keberadaan oksigen terlarut dalam air menjadi anion oksigen yang akan bereaksi dengan elektron untuk membentuk OH. Namun, apabila laju udara melebihi optimum, maka penyisihan polutan akan menurun. Hal ini dikarenakan keberadaan gelembung udara yang menutupi permukaan komposit dan waktu tinggal udara yang cepat. Peningkatan laju udara menyebabkan terbentuknya gelembung udara yang berukuran besar di permukaan limbah sehingga gelembung tersebut menutupi permukaan katalis dan menghalangi penyerapan energi foton oleh katalis (Lam *et al.* 2009). Gelembung udara tersebut dapat menutupi permukaan katalis yang ada di pori batu apung seperti terlihat pada Gambar 1. Disamping itu, menurut Slamet dkk (2008), penurunan kinerja dikarenakan waktu tinggal *dissolve oxygen* yang pendek sehingga kontak antara TiO₂, foton, dan fenol kurang optimal. Oleh karena itu, laju alir udara yang optimum adalah 100 mL/menit.

Gambar 3 menunjukkan profil pengaruh loading TiO₂ terhadap degradasi fenol. Proses penyisihan fenol pada katalis TiO₂ P25 sebesar 25% TiO₂ tanpa laju alir dan dengan laju alir udara adalah 88% dan 94%. Hal ini menunjukkan bahwa apabila jumlah katalis yang digunakan banyak, maka penambahan laju alir udara tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Namun, pada jumlah katalis yang sedikit, penambahan laju alir udara dapat meningkatkan degradasi fenol sebesar 5 kali. Oleh karena itu, ada dua opsi yang dapat dipilih untuk mendapatkan kondisi yang optimum. Opsi



Gambar 3. Efek variasi loading TiO₂ terhadap efisiensi degradasi fenol ($V_{\text{fenol}} = 300$ mL, Batu apung = 20 g, dan $t = 163$ menit).

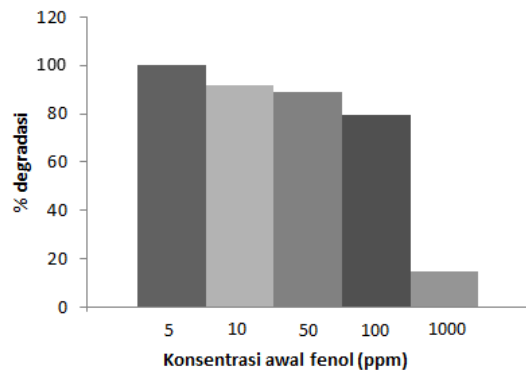
pertama adalah menggunakan *loading* TiO₂ yang tinggi, tetapi tanpa laju air alir udara. Opsi kedua adalah menggunakan loading TiO₂ yang sedikit, tetapi menggunakan laju alir udara.

Pengaruh Konsentrasi Awal Fenol

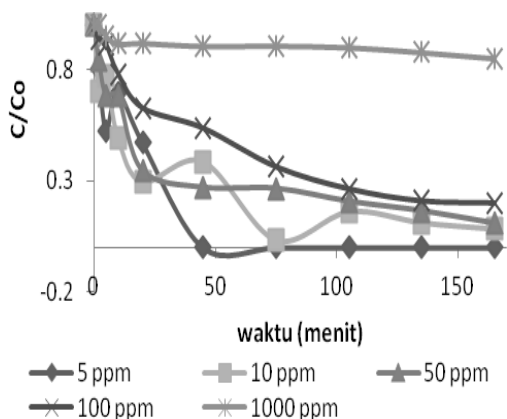
Pengaruh konsentrasi awal fenol bertujuan untuk memprediksi waktu penyisihan fenol sampai batas baku mutu (0,5 ppm). Pengaruh ini diamati dengan variasi konsentrasi awal fenol 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm.

Gambar 4 dan 5 menunjukkan semakin tinggi konsentrasi awal fenol, maka tingkat degradasi awal fenol semakin menurun. Pada dasarnya, peningkatan konsentrasi polutan menyebabkan peningkatan laju degradasi. Namun, jumlah OH tetap, sedangkan, jumlah fenol yang perlu didegradasi semakin banyak sehingga jumlah fenol yang dapat didegradasi menurun (Lam *et al.* 2009). Disamping itu, menurut Konstantinou *et al.* (2004), konsentrasi fenol yang tinggi dapat mengadsorpsi energi foton sehingga menurunkan aktivitas dari TiO₂. Oleh karena itu terjadi penurunan kinerja dari komposit pada konsentrasi tinggi. Hal ini dapat dilihat efisiensi degradasi fenol dalam waktu 2,5 jam, dimana terjadi penurunan efisiensi degradasi fenol.

Penurunan kinerja komposit berhubungan erat dengan waktu kinerja penyisihan fenol. Berdasarkan dari hasil data, waktu untuk mencapai batas baku mutu dengan konsentrasi awal fenol sebesar 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm adalah 3 jam; 5,7 jam; 6,9 jam; dan 16,9 jam. Oleh karena itu, dibutuhkan waktu yang lebih lama pada konsentrasi awal yang tinggi.

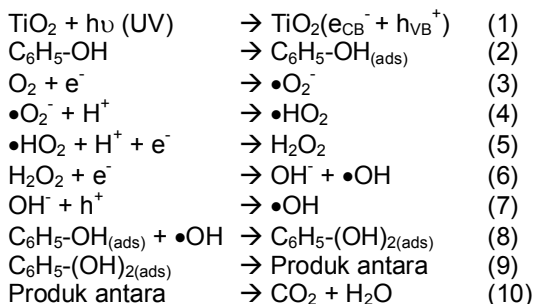


Gambar 4. Efek variasi konsentrasi awal fenol terhadap efisiensi degradasi fenol ($V_{\text{fenol}} = 300$ mL, Loading TiO₂ = 25% TiO₂, dan Batu apung = 20 g, Tanpa Aerasi, $t = 165$ menit)



Gambar 5. Pengaruh variasi konsentrasi awal fenol terhadap degradasi fenol ($V_{\text{fenol}} = 300 \text{ mL}$, $\text{Loading TiO}_2 = 25\% \text{ TiO}_2$, dan Batu apung = 20 g, Tanpa Aerasi).

Pada proses degradasi fenol, *hole* akan bereaksi dengan air membentuk gugus hidroksil radikal dan elektron mereduksi oksigen. Gugus hidroksil radikal akan mengoksidasi fenol (atau komponen organik) dan menghasilkan CO_2 dan H_2O (Zermeno *et al.* 2011). Berikut ini merupakan mekanisme dari proses degradasi fenol (Slamet dkk 2008) :



KESIMPULAN

Penambahan udara pada sistem reaksi dapat meningkatkan kinerja katalis komposit. Efek tersebut lebih signifikan pada komposit dengan *loading* TiO_2 rendah (2,5%) yang mencapai sekitar 5 kali lipat. Pada komposit dengan *loading* TiO_2 rendah (2,5% TiO_2 -batu apung), laju alir udara optimal dicapai pada 100 ml/menit, dengan tingkat degradasi terhadap 10 ppm fenol mencapai 100% selama 2,5 jam. Sementara itu dengan menggunakan komposit *loading* TiO_2 tinggi (25% TiO_2 -batu apung), waktu yang dibutuhkan untuk degradasi fenol sampai batas baku mutu (0,5 ppm) pada konsentrasi

awal fenol 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, dan 1000 ppm masing-masing adalah 3 jam, 5,7 jam, 6,9 jam, dan 16,9 jam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didukung oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) Penelitian Prioritas Nasional Masterplan Percepatan dan Perluasan Pembangunan Ekonomi Indonesia 2011-2025 (PENPRINAS MP3EI 2011-2025), Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan, Surat Perjanjian Pelaksanaan Penugasan Penelitian Strategis Nasional No. 209/SP2H/PL/Dit.Litabmas/III/2012.

DAFTAR PUSTAKA

- Agung Sri Hendarsa, Heri Hermansyah, Slamet. A Novel photobiodegradation technology for hydrocarbon wastewater treatment. *IJET* Vol. 13 Issue 1 (2013) 1-6.
- Azbar, N. and Kestigliu Yonar K.. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemos.*, 55 (2004) 35-43.
- Barakat M. A., H. Schaeer, G. Hayes G, S.I. Shah. Photo-catalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO_2 nanoparticles. *App. Catal. B: Env.*, 57 (2004) 23-30.
- Chuan, X. Y., M. Hirano., and M. Inagaki. Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 51 (2004) 255-260.
- Esplugas, Santiago. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, 36 (2001) 1034-1042.
- Hermann, J.M. Heterogenous photocatalysis fundamental and application to the removal of various type of aqueous Pollutans. *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.
- Kementrian Negara Lingkungan Hidup, (2006), "Pengolahan bahan dan limbah berbahaya dan beracun".
- Konstantinou, K., T. A. Albanis. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution kinetic and mechanistic investigations. *A review. Appl. Catal. B: Environ.*, 49 (2004) 1-14.

- Lam, Sze-Mun, Jin-Chung Sin, and Abdul Rahman Mohamed. Parameter Effect on Photocatalytic Degradation of Phenol using TiO₂-P25/Activated Carbon (AC). *J.Chem.Eng.*, 27 (2009) 1109-1116.
- Martin, M. J., A. Artola, M.D. Balageur, and M. Rigola. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 94 (2003), 231-239.
- Mei, F. C., M.Y.Qin, H.X. Gang, S.Y. Ping, L. X. Jun, and L. F. Bai. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol over TiO₂/ACF. *J. Trans. of Nonferrous Met. Soc. of China*, 13(2003) 453-456.
- Moza, S., M. Tomaszewska, A. W., Morawski. A new photocatalytic membran reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Appl. Catal.*, 59 (2005) 133-139.
- Rachel, A., B. Lavedrine, M. Subramanyam, and P. Boule. Use of porous lavas as supports of photocatalysts. *Catal. Commun.*, 3(2002) , 165-171.
- Rao, K., Subba, V., Rachel, A., Subrahmanyam, M., and Boule, P. Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 77-85.
- San, N., A. Hatipoglu, G. Kocturk, and Z. Cinar. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates. *J.Photochem.and Photobiol.A:Chemi.* 146 (2002), 189-197.
- Slamet, Indar Kustiningsih, Jayanudin, Desi Usmanizar, and Eti Yulianti. (2008). *Degradasi Senyawa Fenol dengan Metode Fotokatalisis Menggunakan Reaktor Annular UV-C*. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Slamet, Raisuli, R. F., and Tristantini, D. (2009). *Disinfeksi bakteri E.coli secara fotokatalitik dengan katalis komposit TiO₂-karbon aktif berpenyangga batu apung*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia. Universitas Indonesia, Depok.
- Stylidi, M., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 40 (2003) 271-274.
- Tryba, B., M. Toyoda, and M. Inagaki. Iron-modified Carbon-coated TiO₂ for adsorption and decomposition of phenol in water. *Appl. Catal. B-Environ.*, 50 (2006) 177-183.
- Villasenor, J., P. Reyes, and G. Pecchi. Catalytic and Photocatalytic Ozonation of Phenol on MnO₂ Supported Catalysts. *Catal. Today.*, 76 (2002) 121-131.
- Zermeno, Brenda B., Moctezuma, E., and Alamila, Ricardo Garcia. (2011). Photocatalytic Degradation of Phenol and 4-chlorophenol with Titania, Oxygen, and Ozone. *Sustain. Environ. Res.*, 21, 299-305. Indonesia Environmental Regulation Standard, Kep-51/MenLH/10/1995