

## PEMANFAATAN LIMBAH KULIT NANAS (*ANANAS COMOCUS*) SEBAGAI SUMBER ASAM OKSALAT UNTUK MENINGKATKAN EFEKTIVITAS FOTOREDUKSI ION Cu(II) TERKATALISIS TiO<sub>2</sub>

Husnul hatimah<sup>1</sup> & Suryati<sup>2</sup>

<sup>1&2</sup>Dosen Program Studi Pendidikan Kimia FPMIPA IKIP Mataram

E-mail:-

**ABSTRAK:** Dalam penelitian ini telah dilakukan kajian pengaruh penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub> dan Asam oksalat yang bersumber dari kulit nanas pada pH dan konsentrasi yang bervariasi, terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) yang terkatalisis oleh TiO<sub>2</sub>. Proses fotoreduksi dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan ion Cu(II) dan serbuk fotokatalis TiO<sub>2</sub> tanpa maupun dengan adanya Asam oksalat dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV disertai pengadukan. Kondisi proses fotoreduksi adalah 50 mL larutan ion Cu(II) 10 ppm (0.157 mmol/L) dan Asam oksalat dengan konsentrasi yang bervariasi, dan TiO<sub>2</sub> seberat 20 mg, dengan waktu reaksi selama 24 jam. Hasil fotoreduksi ditentukan berdasarkan selisih konsentrasi ion Cu(II) awal dengan konsentrasi ion Cu(II) sisa dalam larutan setelah proses fotoreduksi yang ditentukan dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom (AAS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) dari 9,03% menjadi 43,22%, yang diawali dengan proses adsorpsi. Adanya asam oksalat pada kulit nanas dapat meningkatkan fotoreduksi ion Cu(II) yang relatif tinggi karena asam oksalat dapat mencegah rekombinasi elektron dengan radikal OH, sehingga proses fotoreduksi Cu(II) dapat berjalan dengan optimal karena jumlah elektron yang tersedia relatif banyak. Pada pH yang bervariasi penambahan asam oksalat pada kulit nanas memberikan *trend* fotoreduksi ion Cu(II) yang sama dengan *trend* fotoreduksi ion Cu(II) tanpa adanya asam oksalat pada kulit nanas. *Trend* tersebut menunjukkan bahwa kenaikan pH 1 sampai 7 dapat meningkatkan fotoreduksi ion Cu(II), dan semua ion Cu(II) hilang dari larutan pada pH lebih tinggi dari 8 karena terbentuknya endapan Cu(OH)<sub>2</sub>. Fenomena ini berhubungan dengan spesiasi ion Cu(II), asam oksalat pada kulit nanas, dan permukaan fotokatalis TiO<sub>2</sub>

**Kata kunci;** Fotoreduksi Cu, Asam Oksalat, TiO<sub>2</sub>

### PENDAHULUAN

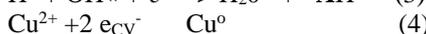
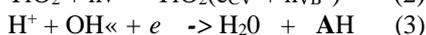
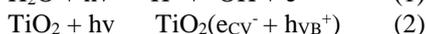
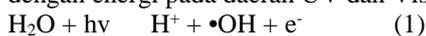
Logam Cu dapat tersebar di lingkungan akibat pembuangan air limbah industri, pergelangan kapal, pengolahan minyak bumi, pengolahan kayu lapis, obat-obatan dan limbah rumah sakit. Logam Cu sebagai polutan bersifat racun pada konsentrasi yang relatif rendah yakni 1 mg/L dan bersifat karsinogenik. Oleh karena itu penurunan konsentrasi Cu(II) atau bahkan penghilangan Cu(II) dari air limbah mutlak dilakukan. Pada dasarnya ion Cu(II) dapat mengalami reduksi menjadi Cu(I) dan Cu(o) oleh adanya cahaya matahari (fotoreduksi), namun berjalan lambat, sehingga laju akumulasi ion Cu(II) lebih tinggi daripada laju reduksinya. Akibatnya konsentrasi ion Cu(II) akan semakin meningkat sampai akhirnya melewati batas ambang yang diijinkan. Proses fotoreduksi Cu(II) pada dasarnya dapat dipercepat oleh keberadaan fotokatalis seperti TiO<sub>2</sub>, CuO, ZnO, CdO, dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yang masing-masing bertindak sebagai katalisator. Reaksi fotoreduksi terkatalisis

sangat efektif untuk menguraikan ion Cu(II) secara sempurna menjadi Cu(I) dan Cu(o) yang aman bagi lingkungan. Di samping itu, ion-ion logam seperti Cr(VI) dilaporkan juga dapat meningkatkan laju reaksi fotoreduksi Cu(II). Selain pengaruh ion Cr(VI), efek ion Cr(III) terhadap fotoreduksi Cu(II) juga telah dikaji. Hasil penelitian tersebut menyimpulkan bahwa ion Cu(II) dapat sedikit meningkatkan fotoreduksi Cu(II), sedangkan ion Cr(III) dapat menghentikan reaksi. Namun demikian reaksi fotoreduksi Cu(II) dengan adanya limbah organik belum banyak dilakukan sehingga dilakukan penelitian pengaruh asam oksalat pada limbah kulit nanas terhadap fotoreduksi Cu(II).

Di lingkungan, Cu(II) maupun asam oksalat yang berasal dari limbah organik seperti limbah kulit nanas dapat berada di dalam perairan yang sama, meskipun berasal dari air limbah yang berbeda. Dengan ketersediaan sinar matahari yang cukup, maka reaksi fotoreduksi Cu(II) dengan adanya asam

oksalat dapat berjalan lebih efektif Dengan demikian hasil penelitian ini diharapkan dapat diterapkan untuk penanganan limbah Cu(II) alamiah dan sinergi.

Reaksi fotoreduksi Cu(II) dalam larutan berair dapat berlangsung jika dalam sistem reaksi terdapat cahaya/ foton pada daerah UV dan visibel. Molekul reaktan maupun air yang telah menyerap cahaya dengan energi pada daerah UV dan Visibel,



Sesuai strukturnya, molekul Cu(II) dapat menyerap radiasi foton pada daerah UV dan visibel. Selanjutnya molekul ini akan teraktivasi dan menjadi reaktif, yang mudah mengalami reduksi menjadi molekul yang lebih kecil (reaksi). Selain itu, reaksi fotoreduksi atau fotolisis Cu(II) juga dapat berlangsung karena penyerangan oleh elektron dari molekul air (reaksi (1)), yang bertindak sebagai reduktor. Selanjutnya Cu(II) akan tereduksi dengan cepat membentuk Cu<sup>0</sup>, [4]. Reaksi semacam ini disebut reaksi fotolisis, yang biasanya relatif lambat. Namun demikian, radikal OH tersebut dapat bergabung kembali dengan elektron yang terbentuk pada reaksi (1), sambil melepaskan panas (reaksi (3)). Hal ini akan mengurangi jumlah elektron sehingga juga akan menurunkan efektivitas reaksi fotoreduksi. Penggabungan ini dapat dicegah dengan cara mengikat elektron dengan menambahkan suatu oksidator seperti asam oksalat. Reaksi penangkapan hole dapat dituliskan pada persamaan [1]: Jadi dengan penambahan asam oksalat dalam reaksi fotoreduksi Cu(II), maka jumlah elektron tetap terjaga dalam jumlah yang cukup sehingga reaksi fotoreduksi diharapkan dapat berlangsung efektif.

### METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Asam oksalat pada kulit nanas (Ananas Comocus), CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, HCl 37% (ρ = 1,19 gr/mL, Mr=36,46), NaOH, Sedangkan alat yang digunakan adalah Reaktor/tempat reaksi fotokimia tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, satu set alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) Purkin Elmer model 3110.

### Prosedur Kerja

Proses fotoreduksi dilakukan dalam

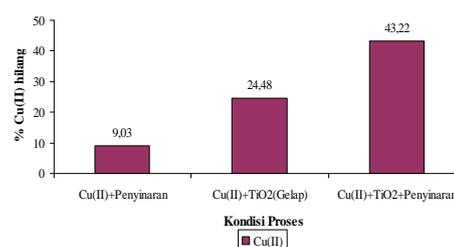
suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, dengan cara menyinari larutan yang mengandung Cu(II) tanpa maupun dengan penambahan serbuk kulit nanas dengan volume yang bervariasi, sambil dilakukan pengadukan. Setelah periode waktu tertentu, larutan dianalisis guna penentuan konsentrasi Cu(II) yang tersisa, dengan menggunakan alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)..

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan beberapa tahapan penelitian yang terdiri dari: 1) Kajian pengaruh penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub> dan sinar UV terhadap fotoreduksi Cu(II), dan 2) Kajian pengaruh penambahan Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas pada konsentrasi dan pH yang bervariasi terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis TiO<sub>2</sub>,

#### 1. Pengaruh Fotokatalis TiO<sub>2</sub> dan Sinar UV terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cu(II)

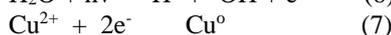
Pengaruh adanya fotokatalis TiO<sub>2</sub> terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) dipelajari dengan cara melakukan proses fotoreduksi tanpa dan dengan penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub>, sedangkan untuk mempelajari pengaruh sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) dilakukan proses tanpa dan dengan adanya penyinaran dengan sinar UV. Proses dilakukan pada kondisi optimum fotoreduksi Cu(II) sesuai dengan hasil yang diperoleh Nurhayati (2007) dan Fitriani (2007). Kondisi tersebut adalah 50 mL Cu(II) 10 ppm atau 0,157 mmol/L, 20 mg TiO<sub>2</sub> dengan lama penyinaran 24 jam dapat dilihat pada Gambar 1.



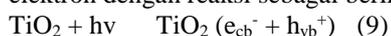
Gambar 1 Pengaruh penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub> dan sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II)

Gambar 1 menunjukkan bahwa fotoreduksi ion Cu(II) menjadi Cu(0) tanpa adanya fotokatalis TiO<sub>2</sub> dapat berlangsung, yang menyebabkan pengurangan ion Cu(II) sebesar 9,03%. Reaksi fotoreduksi Cu(II) dapat terjadi karena ion Cu(II) menangkap elektron yang berasal dari fotolisis air,

setelah terkena sinar UV. Selain melepaskan elektron, dalam fotolisis air juga terbentuk ion  $H^+$  dan radikal OH (Burrows, et al., 1998). Proses fotolisis air berlangsung lambat dan hanya menghasilkan elektron dalam jumlah yang relatif sedikit, sehingga fotoreduksi berjalan kurang efektif. Reaksi pembentukan elektron dari hasil fotolisis air dan reaksi fotoreduksi Cu(II) ditunjukkan oleh reaksi (7) dan (8):



Pada Gambar 4.1 juga terlihat bahwa efektivitas fotoreduksi Cu(II) meningkat cukup besar dengan penambahan fotokatalis  $TiO_2$ . Peningkatan fotoreduksi Cu(II) terjadi karena fotokatalis  $TiO_2$  setelah disinari dapat menghasilkan elektron dengan reaksi sebagai berikut.



Pelepasan elektron oleh  $TiO_2$  selama proses fotokatalisis relatif lebih mudah jika dibandingkan dengan pelepasan elektron dalam fotolisis molekul air, sehingga elektron yang tersedia untuk mereduksi Cu(II) lebih banyak. Jadi dalam reaksi fotoreduksi Cu(II) terkatalisis  $TiO_2$ , tersedia elektron dalam jumlah yang relatif lebih banyak, karena selain berasal dari air juga dari fotokatalis  $TiO_2$ . Oleh karena itu, reaksi fotoreduksi Cu(II) dapat berjalan jauh lebih efektif, yang menyebabkan pengurangan Cu(II) sebesar 43,22%.

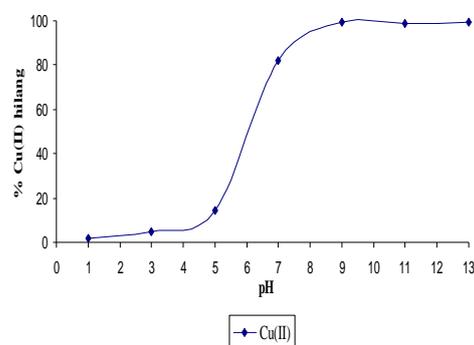
Gambar 1. juga menunjukkan bahwa proses dengan adanya  $TiO_2$  tanpa penyinaran menyebabkan penurunan jumlah Cu(II) sebesar 24,48%. Dalam proses tanpa penyinaran, penurunan konsentrasi ini bukan disebabkan oleh fotoreduksi karena tanpa penyinaran tidak dapat terbentuk elektron, melainkan akibat adsorpsi ion  $Cu^{2+}$  pada permukaan  $TiO_2$ . Adsorpsi pada permukaan padatan dapat terjadi karena adanya medan gaya permukaan adsorben yang menarik atom/ion ataupun molekul adsorbat yang ada di sekitarnya (Alberty dan Ronals, 1987). Proses adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan  $TiO_2$  dapat berlangsung, karena terjadinya interaksi elektrostatik antara ion Cu(II) yang bermuatan positif dengan pasangan elektron bebas pada atom oksigen pada permukaan  $>TiOH$ .

Selain adanya interaksi antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron dalam atom oksigen pada struktur  $TiO_2$ , adsorpsi

juga dapat terjadi karena adanya kekosongan sederetan ikatan jantai (*dangling bond*) pada permukaan  $TiO_2$ , yang merupakan pusat antara atom-atom Ti yang kehilangan atom oksigennya. Hal ini dapat dimungkinkan karena di dalam kisi-kisi kristal  $TiO_2$  terdapat titik-titik kisi yang hilang, yang menyebabkan terbentuknya kristal  $TiO_2$  yang tidak sempurna atau cacat kristal (Masel, 1996). Data adsorpsi ini mengindikasikan bahwa fotoreduksi terkatalisis  $TiO_2$  berlangsung yang dimulai dengan adsorpsi terlebih dahulu.

## 2. Pengaruh pH Larutan Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cu(II) Terkatalisis $TiO_2$

Kajian pengaruh pH dilakukan karena spesiasi Cu(II) maupun  $TiO_2$  sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Spesiasi tersebut menentukan kemudahan Cu(II) untuk tereduksi dan kemudahan  $TiO_2$  pada pelepasan elektron. Untuk mengkaji pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis  $TiO_2$ , telah dilakukan proses fotoreduksi Cu(II) terhadap larutan dengan pH yang bervariasi yaitu: 1, 3, 5, 7, 9, 11, dan 13. Hasil yang diperoleh disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis  $TiO_2$

Gambar 2 terlihat adanya peningkatan jumlah Cu(II) yang hilang meskipun kecil dengan kenaikan pH dari 1 sampai 5, kenaikan sangat tajam terlihat pada pH 5 sampai 7, dan cenderung tetap pada pH 9 sampai 13. Hal tersebut dapat dijelaskan berdasarkan spesiasi Cu(II) maupun  $TiO_2$ .

Pada rentang pH 1 sampai 5, spesies Cu(II) yang terdapat dalam larutan adalah campuran  $Cu^{2+}$ ,  $Cu(OH)^+$ , dan  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  dengan jumlah ion  $Cu^{2+}$  yang dominan dan relatif tetap (Snoeyink dan Jenkins, 1980).

Spesies  $\text{Cu}^{2+}$  lebih mudah tereduksi bila dibandingkan dengan spesies  $\text{CuOH}^+$  dan  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ . Hal ini dikarenakan spesies  $\text{CuOH}^+$  dan  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  memiliki kerapatan elektron yang besar dengan ligan hidroksida sebagai donor elektron (Day and Underwood, 2002). Didasarkan pada keberadaan ion  $\text{Cu}^{2+}$  maka seharusnya jumlah  $\text{Cu(II)}$  yang tereduksi relatif sama pada kenaikan pH dari 1 sampai 5. Akan tetapi, data menunjukkan adanya peningkatan  $\text{Cu(II)}$  yang tereduksi. Hal ini mungkin merupakan kontribusi dari spesies  $\text{TiO}_2$ .

Dalam air,  $\text{TiO}_2$  biasanya ditulis dengan  $\text{TiOH}$ . Spesies  $\text{TiOH}$  pada pH 1 sampai 5 berada dalam bentuk  $\text{TiOH}_2^+$  dan  $\text{TiOH}$ , dengan spesies  $\text{TiOH}$  yang semakin besar dengan kenaikan pH.  $\text{TiOH}$  merupakan spesies yang lebih mudah melepas elektron dibandingkan dengan  $\text{TiOH}_2^+$ . Dengan kenaikan jumlah spesies  $\text{TiOH}$  maka elektron yang dihasilkan juga semakin banyak, sehingga fotoreduksi  $\text{Cu(II)}$  juga mengalami peningkatan. Jadi jelas bahwa pada pH 1 sampai 5, fotoreduksi ditentukan oleh spesiasi  $\text{TiO}_2$ .

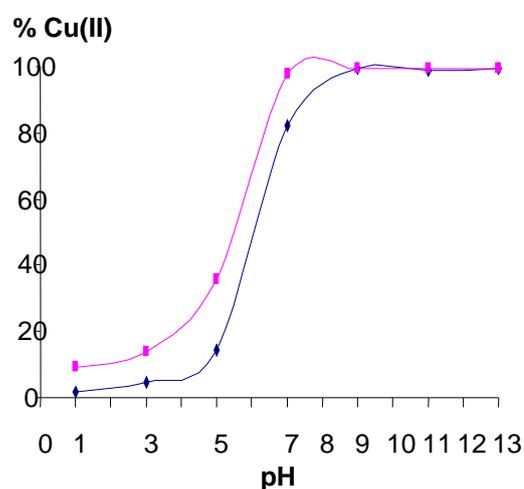
Pada kenaikan pH 5 sampai 7, terlihat persen  $\text{Cu(II)}$  yang hilang meningkat tajam. Pada rentang pH tersebut, ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{CuOH}^+$  semakin berkurang karena  $\text{Cu(II)}$  telah membentuk endapan  $\text{Cu(OH)}_2$  dalam jumlah yang besar (Snoeyink dan Jenkins, 1980). Karena endapan  $\text{Cu(OH)}_2$  padatan tidak dapat bereaksi dengan elektron maka seharusnya jumlah ion  $\text{Cu(II)}$  yang hilang sangat rendah, namun data menunjukkan yang sebaliknya, oleh karena itu penting untuk meninjau spesiasi  $\text{TiO}_2$ . Jika ditinjau dari  $\text{TiO}_2$ , pada pH 5 sampai 7 spesies  $\text{TiO}_2$  berbentuk  $\text{TiOH}$  yang mudah menghasilkan elektron sehingga seharusnya reaksi fotoreduksi berlangsung lebih efektif.

Namun karena  $\text{Cu(OH)}_2$  tidak dapat tereduksi maka keberadaan elektron tidak berpengaruh terhadap hilangnya  $\text{Cu(II)}$  dari larutan. Jadi hilangnya  $\text{Cu(II)}$  dalam jumlah besar ini bukan disebabkan oleh fotoreduksi namun dapat disebabkan oleh menempelnya endapan pada permukaan  $\text{TiO}_2$ , sehingga tidak terdeteksi dalam larutan selama analisis. Dengan demikian hilangnya  $\text{Cu(II)}$  yang relatif besar ini jelas disebabkan oleh terbentuknya endapan  $\text{Cu(OH)}_2$ .

Pada pH lebih tinggi dari 8, persen  $\text{Cu(II)}$  yang hilang mencapai 100% dan

cenderung tetap dengan kenaikan pH larutan. Pada rentang pH ini, semua spesies  $\text{Cu(II)}$  membentuk endapan  $\text{Cu(OH)}_2$  yang menempel pada permukaan  $\text{TiO}_2$  sehingga tidak terdeteksi dalam larutan. Di sisi lain spesies  $\text{TiOH}$  telah membentuk ion  $\text{TiO}^-$  yang sulit melepas elektron. Berdasarkan spesies  $\text{TiOH}$  maka seharusnya  $\text{Cu(II)}$  yang hilang relatif sangat rendah yang berkebalikan dengan data yang diperoleh. Jadi hilangnya  $\text{Cu(II)}$  pada range pH ini lebih dipengaruhi oleh spesies  $\text{Cu(II)}$  sedangkan spesies  $\text{TiOH}$  tidak berpengaruh.

**3. Pengaruh Penambahan Asam oksalat Pada pH yang Bervariasi Terhadap Efektivitas Fotoreduksi  $\text{Cu(II)}$  Terkatalisis  $\text{TiO}_2$**



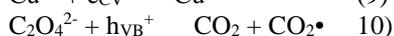
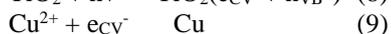
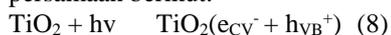
+Cu(II)Cu(II) dengan adanya Asam Oksalat

**Gambar 3** Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi  $\text{Cu(II)}$  terkatalisis  $\text{TiO}_2$  dengan adanya .

Peningkatan ini disebabkan oleh jumlah elektron bebas yang mereduksi logam  $\text{Cu(II)}$  relatif banyak karena adanya reduktor asam oksalat yang dapat mencegah rekombinasi elektron dengan oksidator radikal OH pada permukaan fotokatalis setelah dikenai sinar, sehingga jumlah elektron dalam larutan tetap terjaga. Baik yang berasal dari fotokatalis  $\text{TiO}_2$  maupun dari fotolisis air itu sendiri.

Dengan adanya oksalat sebagai hole scavenger, maka oksalat akan dioksidasi, reduksi  $\text{Cu(II)}$  terjadi melalui proses yang tidak langsung dimana proses dimulai dengan oksidasi ion oksalat oleh hole yang dihasilkan oleh fotokatalis menjadi spesies  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CO}_2^\bullet$  seperti pada

persamaan berikut:



Gambar 5 memperlihatkan *trend* fotoreduksi yang sama antara proses tanpa penambahan asam oksalat dan dengan penambahan asam oksalat dari kulit nenas. *Trend* yang terlihat adalah pada pH 1 sampai 5 penambahan asam oksalat dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi Cu(II). Hal ini disebabkan spesiasi Cu(II) dan TiO<sub>2</sub> dalam larutan pada pH 1 sampai 5, untuk Cu(II) berada dalam bentuk CuOH<sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> dan Cu<sup>2+</sup> dengan jumlah Cu<sup>2+</sup> yang semakin banyak, dan untuk TiO<sub>2</sub> berada dalam bentuk TiOH<sup>+</sup>, dan TiOH yang mudah melepas elektron dan OH radikal, sehingga pengikatan elektron oleh Cu(II) semakin mudah seiring dengan mudahnya spesiasi TiO<sub>2</sub> melepas elektron. Pada pH 7 adanya penambahan memberikan peningkatan efektivitas persentase Cu(II) yang hilang, karena pada pH ini spesies Cu(OH)<sub>2</sub> mulai terbentuk. Hilangnya Cu(II) dalam larutan selain karena telah membentuk endapan dengan ion  $\text{OH}^-$ , juga disebabkan oleh pengendapan Cu(II) membentuk Cu(OH)<sub>2</sub> dengan harga K<sub>sp</sub>  $2 \times 10^{-14}$  dengan pH 6,5 (Day and Underwood, 2002).

Pada pH 9 sampai 13 adanya penambahan tidak memberikan pengaruh terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II). Hal ini disebabkan Cu(II) telah membentuk endapan Cu(OH)<sub>2</sub>, sehingga tidak dapat tereduksi dalam larutan.

## KESIMPULAN

Penambahan katalis TiO<sub>2</sub> meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II). Pada rentang pH 1 sampai 5, adanya Asam oksalat dari ekstrak kulit nenas dapat meningkatkan fotoreduksi Cu(II) yang terkatalisis TiO<sub>2</sub> dibandingkan dengan proses tanpa adanya asam oksalat.

## DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, R.A. and F. Daniels, 1987, *Physical Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., S1 version, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Burrows, H.D., Ernestova, L.S., Kemp, T.J., Skurlatov, Y.I., Purmal, A.P., dan Yermakov, A.N., 1998, Kinetics and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenols, *Sci. Technol. Lett.*, 23, 145-207.

- Cotton, F.A. dan Wilkinson, G., 1989, *Kimia Anorganik*, 6<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York.
- Gunlazuardi, J., 2001, *Fotokatalisis pada Permukaan TiO<sub>2</sub>, Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Prosiding Seminar Nasional Kimia Fisika II, Jakarta.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., dan Bahnemann, D.W., 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Manahan, S.E., 2000, *Environmental Chemistry*, Seventh edition, Lewis Publishers, London.
- Masel, R.I., 1996, *Principles Adsorption and Reaction on Solid Surface*, John Wiley & Sons, Inc, Canada.
- Merck, 2000. *The Merck Index on CD-Room Version 12 : 3*, Merck & Co, Inc, USE.
- Palar, H, 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Cetakan pertama, Rineka Cipta, Jakarta.
- Snoeyink, V.L. dan Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York
- Wahyuni, E.T., Hadipranoto N., Tahir, I., dan Tamtama, B.H.G., 2004, Effect of Ions on the Effectiveness of Chlorophenol Photodegradation, *Indonesian Journal of Chemistry*, 49(3), 156-160.