

Nanopartikel TiO₂ Dari Ekstrak Daun Kemangi (*Ocimum Sanctum*) Untuk Degradasi Metilen Biru

Rahma Nurisnaini

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, Indonesia

Dina Kartika Maharani

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, Indonesia

Alamat: Jl. Lidah Wetan, Surabaya

Korespondensi penulis: dinakartika@unesa.ac.id*

Abstract. *The part of the basil plant is the leaves which have various types of benefits if studied further. With the introduction of secondary metabolites, it can be said that basil leaves contain eugenol compounds. The eugenol compound can be used as a reducing agent in the synthesis of TiO₂ nanoparticles. The precursor used in the synthesis of TiO₂ is titanium isopropoxide which has an oxidation state of +4. By utilizing the green synthesis method, TiO₂ was reacted with basil leaf extract and then characterized using XRD and FTIR. The resulting particle size is 10.86 nm. And FTIR shows a wave number of 874.59 which represents the Ti-O functional group. Photocatalytic activity can take advantage of the synthesis of TiO₂ nanoparticles by placing the nanoparticles in a methylene blue solution which has a concentration of 20 ppm and varies based on contact time and adsorbent mass. Photocatalytic activity testing obtained a degradation percentage of 79%-84% which varied based on adsorbent mass and contact time. Varying the adsorbent mass and time results in a degradation percentage that increases with each additional mass but will not increase again if it has reached the optimum phase and can reduce the degradation percentage.*

Keywords: *Green synthesis, Eugenol, Photocatalytic activity, Percent degradation.*

Abstrak. Bagian tanaman kemangi adalah daunnya yang mempunyai berbagai jenis manfaat jika dikaji lebih lanjut. Dengan masuknya senyawa metabolit sekunder maka dapat dikatakan daun kemangi mengandung senyawa eugenol. Senyawa eugenol dapat digunakan sebagai zat pereduksi dalam sintesis nanopartikel TiO₂. Prekursor yang digunakan dalam sintesis TiO₂ adalah titanium isopropoksida yang memiliki bilangan oksidasi +4. Dengan memanfaatkan metode sintesis hijau, TiO₂ direaksikan dengan ekstrak daun kemangi kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR. Ukuran partikel yang dihasilkan adalah 10,86 nm. Dan FTIR menunjukkan bilangan gelombang 874,59 yang mewakili gugus fungsi Ti-O. Aktivitas fotokatalitik dapat memanfaatkan sintesis nanopartikel TiO₂ dengan menempatkan nanopartikel tersebut dalam larutan metilen biru yang memiliki konsentrasi 20 ppm dan bervariasi berdasarkan waktu kontak dan massa adsorben. Pengujian aktivitas fotokatalitik memperoleh persentase degradasi sebesar 79%-84% yang bervariasi berdasarkan massa adsorben dan waktu kontak. Memvariasikan massa dan waktu adsorben menghasilkan persentase degradasi yang semakin meningkat dengan setiap penambahan massa namun tidak akan meningkat lagi jika sudah mencapai fasa optimum dan dapat menurunkan persentase degradasi.

Kata Kunci: Sintesis ramah lingkungan, Eugenol, Aktivitas fotokatalitik, Persen degradasi.

LATAR BELAKANG

Pewarna merupakan senyawa organik yang umumnya digunakan dalam industri tekstil, percetakan, dan makanan. Limbah yang diperoleh dari penggunaan pewarna berbahaya bagi lingkungan yang apabila tidak diolah terlebih dahulu dapat menjadi pencemaran berat pada media air (Vasiljevic et al., 2020).

Penurunan konsentrasi metilen biru dapat dilakukan dengan berbagai metode antara lain secara elektrokimia dengan elektroda yang dikombinasikan dengan polivinil klorida dan

karbon (Riyanto, 2013) secara reduksi direct continuous ozone (Athikoh et al., 2020), dan fotokatalis dengan bantuan nanopartikel TiO₂ (Fajriati et al., 2014).

Metode alternatif yang akhir-akhir ini dikembangkan adalah adanya fotokatalis. Material fotokatalis meliputi nanopartikel logam, oksida, maupun polimer alam. Katalis yang paling baik dan yang paling sering digunakan adalah nanopartikel TiO₂. Aktivitas fotokatalitik ini dapat memecah senyawa organik yang memiliki struktur yang rumit menjadi struktur yang lebih sederhana yaitu H₂O dan CO₂ dengan bantuan cahaya matahari. Proses ini selain ramah lingkungan juga membutuhkan biaya yang sedikit karena material yang murah (Al-Nuaim et al., 2023).

Nanopartikel TiO₂ disebutkan dalam penelitian mengenai pengelolaan air limbah yang dijadikan sebagai fotokatalis dan dikolaborasikan dengan metode semprot sederhana sehingga pengelolaan air limbah dalam skala industri lebih praktis dan efisien (Utami et al., 2019). Penelitian lainnya berasal dari (Le et al., 2020) yang berusaha meneliti mengenai perbandingan aktivitas fotokatalitik yang terjadi oleh sinar UV dan sinar tampak. Hasilnya keduanya memiliki aktivitas yang berbeda sesuai dengan jenis pewarna dan jenis sinar yang digunakan. Penggunaan sinar tampak menurut peneliti lebih dapat diandalkan karena mudah diakses dan waktu yang berkelanjutan daripada sinar UV. Material TiO₂ juga dibuat menjadi berbentuk nanosheet pada penelitian yang menggunakan TiO₂ nanosheet dibiarkan terapung pada limbah tekstil yang daerahnya terkena sinar matahari. Dari penelitian yang dilakukan, nanosheet TiO₂ terbukti mampu melakukan aktivitas fotokatalitik dengan metode baru yang tidak rumit yaitu dengan mengapungkan nanosheet TiO₂ dalam badan air yang tercemar (Nair et al., 2021).

Mulainya dilakukan sintesis hijau adalah untuk mengurangi penggunaan bahan kimia yang mahal, menggunakan lebih sedikit energi, dan produk yang dihasilkan ramah lingkungan. Sintesis hijau merupakan metode yang menggunakan ekstrak tumbuhan untuk membentuk suatu nanopartikel. Keunggulan dari sintesis hijau antara lain adalah menggunakan bahan alam mentah dalam sintesis tidak membahayakan bagi lingkungan, serta adanya dorongan untuk melestarikan dan mengembangkan tumbuhan yang telah terbukti memiliki banyak manfaat (Mondal et al., 2017).

Kemangi telah diketahui dari berbagai studi dapat berfungsi sebagai analgesik, anti-amnesia, obat cacing, antibakteri, anti-inflamasi, antimalaria, antioksidan, dan sebagainya. Dengan berbagai kandungan kimia yang dimiliki yaitu tanin, flavonoid, alkaloid, terpenoid, saponin, glikosida, dan golongan asam amino (fenilalanin, lisin, dan triptofan) (Rahmawati & Silaban, 2021).

Metilen biru dapat memberikan dampak negatif bagi tubuh manusia. Apabila terhirup dapat menyebabkan gangguan pernafasan. Ketika tertelan dapat menimbulkan sensasi terbakar, menyebabkan mual, muntah, diare, gastritis, nyeri perut dan dada, sakit kepala parah, banyak berkeringat (Saravanan et al., 2018).

Metilen biru merupakan senyawa organik yang tidak bersifat *biodegradable* karena adanya gugus benzena yang membuat metilen biru sulit didegradasi atau membutuhkan waktu yang lama. Senyawa yang memiliki gugus benzena bersifat karsinogenik dan mutagenik sehingga limbah yang konsentrasi metilen birunya berlebihan harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke saluran air (Rizki, 2019). Selain itu limbah tekstil memiliki warna yang terlihat jelas oleh indra penglihatan yaitu semakin pekat warnanya maka semakin besar konsentrasinya. Senyawa yang terlalu banyak akibat besarnya konsentrasi akan menghalangi cahaya matahari masuk ke dalam air sehingga menjadi beracun (Kumari et al., 2023).

Maka dari itu adanya penelitian ini adalah untuk mencari kebenaran bahwa sintesis hijau yang bahannya berasal dari tumbuhan menghasilkan pengujian pada persen degradasi yang baik atau tidak. Aktivitas fotokatalitik divariasikan berdasarkan massa atau waktu kontak supaya dapat dilihat pengaruhnya bagi persen degradasi metilen biru.

KAJIAN TEORITIS

Nanopartikel memiliki ukuran yang dengan kisaran 1-100 nm dipengaruhi oleh bentuknya, besar luas permukaan, tingkat reaktivitas (Hardeli et al., 2014). Karakteristik dari bahan nano yang telah dilakukan berbagai penelitian dalam bidang kesehatan mendapatkan respon positif dari segi fungsinya.

Diantara berbagai nanopartikel terdapat titanium dioksida (TiO_2) yang merupakan logam serbaguna karena stabilitasnya yang baik dan nontoksitas. TiO_2 telah banyak digunakan sebagai berbagai aplikasi diantaranya pada aplikasi fotokatalis. Berbagai penelitian menunjukkan bahwa banyak faktor yang mempengaruhi aktivitas fotokatalitik TiO_2 di bawah penyinaran instrumen spektrofotometer UV-Vis seperti ukuran partikel, luas permukaan spesifik, dan struktur.

Nanopartikel TiO_2 dalam aktivitas fotokatalitik memiliki perbedaan ketika strukturnya berbeda. Struktur yang diketahui dimiliki oleh TiO_2 adalah rutil, anafase, dan brookite. Hal yang membuat perbedaan adalah energi gap yang dimilikinya. Umumnya struktur yang paling baik digunakan untuk aplikasi ini adalah struktur rutil dan anafase yaitu berkisar antara 3,0 – 3,2 eV. Struktur yang paling baik dalam aktifitas fotokatalitik yaitu anafase karena memiliki

ukuran partikel yang kecil serta luas permukaan yang luas jika dibandingkan dengan dua jenis struktur lainnya (Kaur & Singh, 2019).

Metilen biru dalam keadaan murni berbentuk padat, tidak berbau, dan ketika dalam bentuk larutan menghasilkan larutan berwarna biru yang semakin pekat konsentrasinya semakin berwarna lebih tua. Bahan ini sangat larut dalam air, aseton, etil asetat, serta alkohol (metanol, etanol) (Khan et al., 2022). Bahan ini digunakan sebagai pewarna tekstil karena sifatnya yang tahan lama (Wijaya et al., 2020). Bahan ini memiliki pKa sebesar 3,8, kelarutan dalam air 43,6 g/L pada suhu 25°C dengan titik lebur pada 100°C - 110°C. (Pham et al., 2020).

METODE PENELITIAN

Sintesis dilakukan dengan memanfaatkan tumbuhan kemangi. Mula-mula kemangi diekstrak dahulu menggunakan pelarut aquades dengan perbandingan 1:5 yaitu nilai 1 untuk serbuk tumbuhan dan nilai 5 untuk volume pelarut. Ekstraksi dilakukan dengan memanaskan larutan ekstrak dalam penangas dengan suhu 100°C selama 30 menit. Penyaringan dilakukan menggunakan kertas whattman no 1.

Proses selanjutnya menyiapkan larutan titanium isopropoksida dengan konsentrasi 5mM. Setelah selesai membuat larutan tersebut, larutan TTIP distirer terlebih dahulu selama kurang lebih 1 jam supaya pengenceran larut sempurna.

Sintesis dapat dilakukan dengan cara mencampurkan larutan ekstrak daun kemangi dengan larutan TTIP 5mM dengan perbandingan volume 1:1. Campuran tersebut diaduk menggunakan stirer magnetik dengan kecepatan 600 rpm selama 8 jam. Setelah 8 jam, larutan disentrifugasi dengan kecepatan 9000 rpm selama 10 menit. Endapan yang didapatkan kemudian dikeringkan menggunakan oven hingga kering. Pengeringan dilakukan kembali menggunakan tanur dengan suhu 570°C selama 3 jam untuk menghilangkan kadar air dari nanopartikel TiO₂ (Sethy et al., 2020).

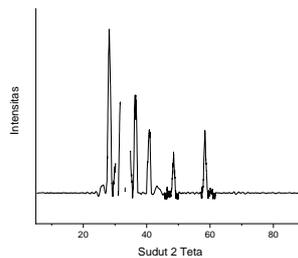
Penelitian ini dilakukan pada bulan september 2023 dan dilaksanakan di Jurusan Kimia Universitas Negeri Surabaya. Nanopartikel dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR. Selanjutnya pengujian nanopartikel untuk aktivitas fotokatalitik.

Aktivitas fotokatalitik dilakukan dengan memasukkan nanopartikel TiO₂ ke dalam gelas kimia yang berisi metilen biru 20 ppm. Selanjutnya gelas kimia dimasukkan ke dalam uv box yang memiliki daya lampu watt 6 watt 220 volt yang lapisan dalamnya telah ditutup menggunakan aluminium foil. Pengujian divariasikan berdasarkan massa adsorban, waktu kontak, dan konsentrasi metilen biru pada konsentrasi 5, 10, 15, 20, dan 25 ppm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian sintesis hijau untuk membuat TiO_2 dari daun kemangi telah selesai dilakukan. Sintesis dilakukan dengan menggunakan pengadukan menggunakan stirer supaya kedua larutan yaitu ekstrak dan larutan TTIP dapat melakukan kontak sehingga membentuk TiO_2 . Ekstrak dalam tumbuhan kemangi memiliki senyawa sekunder berupa eugenol. Eugenol ini berperan dalam proses reduksi Ti^{4+} sehingga menjadi senyawa TiO_2 .

Hasil sintesis TiO_2 dikarakterisasi menggunakan XRD dan menghasilkan data sebagai berikut :



Gambar 1. Difraktogram TiO_2 ekstrak daun kemangi

Dari data XRD yang hasil instrumennya pada gambar nomor 1. diketahui bahwa puncak berada pada sudut $29,50^\circ$; $33,09^\circ$; $47,47^\circ$; $59,10^\circ$ dimana dihitung ukuran partikelnya sebesar 10,86 nm.

Karakterisasi dilanjutkan menggunakan FTIR. Data yang dihasilkan dari FTIR dapat dilihat dari tabel berikut ini :

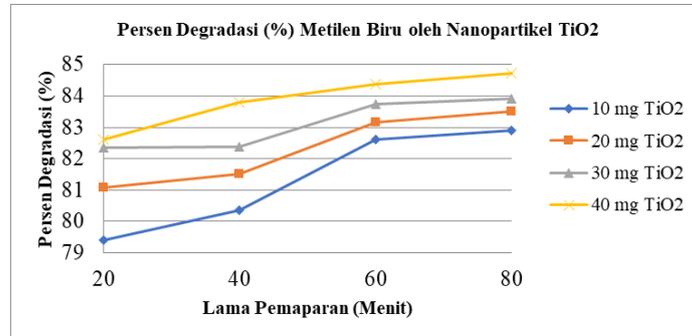
Tabel 1. Gugus fungsi TiO_2

| Bilangan Gel (cm^{-1}) | Gugus Fungsi |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 3480,88 | Vibrasi ulur O-H |
| 1416,69 | Vibrasi tekuk C-H |
| 874,59 | Vibrasi Ulur Ti-O TiO_2 |
| 1029,68 | Vibrasi tekuk Ti-O-C dan C-N |

Pada bilangan gelombang vibrasi OH yang berkisar dekat dengan bilangan 3300 O-H dengan TiO_2 . Hal ini menandakan bahwa gugus OH terbentuk karena adanya H_2O yang terserap pada permukaan partikel. Vibrasi tekuk C-H terdapat bilangan gelombang 1416,69; 1418,16; 1416,88; dan 1415,22 yang terdapat pada panjang gelombang antara $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (Wolkers et al., 2004). Panjang gelombang yang mewakili TiO_2 dengan gugus fungsi Ti-O adalah 874,59; 744,38; 746,22; dan 748,28 yang berada dalam rentang panjang gelombang $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (Saravanan et al., 2018).

Karakterisasi telah dilakukan sehingga pengujian selanjutnya adalah pengujian aktivitas fotokatalis. Data yang dihasilkan dari pengujian fotokatalis disajikan dalam beberapa kategori yaitu :

1. Berdasarkan lama pemaparan

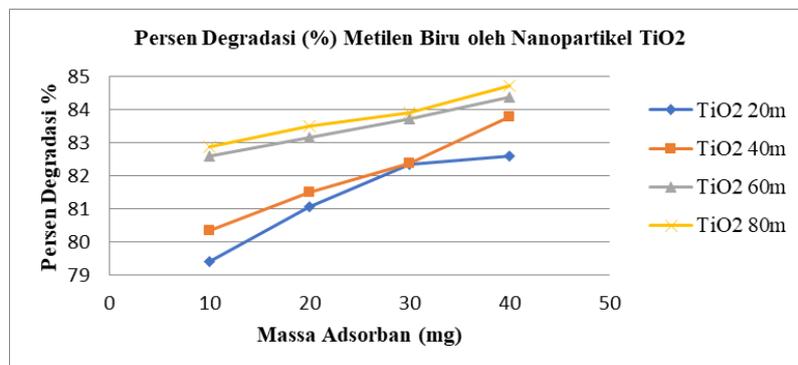


Grafik 1. Persen degradasi metilen biru TiO₂ berdasarkan lama pemaparan

Pada grafik 1 disajikan bahwa pada menit awal memulai dari bawah tetapi saat sampai menit ke 60 serta 80, nilai persen degradasi tidak naik maupun turun secara signifikan.

Selain itu, pada 20 menit pertama seluruh nanopartikel memulai aktivitas penurunannya pada bagian rendah selanjutnya semakin tinggi hingga variasi menit terakhir yaitu pada 80 menit yang sudah mulai tidak naik secara signifikan sehingga dapat dikatakan bahwa aktivitas fotokatalitik metilen biru oleh nanopartikel TiO₂ telah mencapai tahap optimal dengan lama pemaparan 80 menit.

2. Berdasarkan massa adsorban



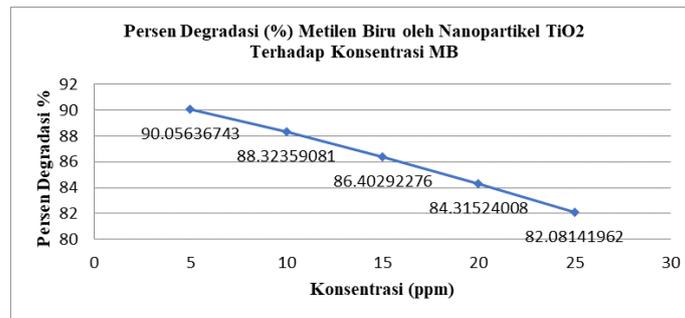
Grafik 2. persen degradasi metilen biru TiO₂ berdasarkan massa adsorban

Pada grafik 2 diperoleh juga bahwa karakteristik yang dimiliki tidak berbeda secara signifikan jika dilihat berdasarkan masing-masing garisnya baik pada 10 mg, 20 mg, 30 mg, dan 40 mg tetapi pada masing-masing garis terdapat perbedaan yang dapat terlihat dalam 20 menit dimana pada saat nanopartikel jumlahnya 30 mg dan 40 mg menunjukkan bahwa perubahan persen degradasinya tidak naik secara signifikan.

Hal ini menandakan bahwa penambahan adsorben akan melalui tahap optimal. Pada penelitian (A & Jothivenkatachalam, 2014) dipaparkan bahwa apabila terjadinya penambahan

zat katalis yang jumlahnya berlebihan tidak memberikan penurunan konsentrasi yang signifikan pada zat pewarna karena adanya peningkatan pantulan cahaya dan pemblokiran cahaya oleh katalis berlebihan dan penurunan penetrasi cahaya. Hal itu menyebabkan radikal hidroksil sebagai oksidan utama dalam proses fotokatalis turun sehingga dapat menyebabkan penghilangan warna tidak efisien lagi.

3. Berdasarkan konsentrasi metilen biru



Grafik 3. persen degradasi metilen biru TiO_2 berdasarkan konsentrasi metilen biru

Dari gambar 4 dapat dilihat bahwa setiap penambahan konsentrasi, persen degradasi yang dihasilkan semakin besar maka dapat dikatakan bahwa semakin besar konsentrasi metilen biru maka semakin tinggi juga persen degradasinya. Hal ini disebabkan oleh adanya penambahan TiO_2 sebagai adsorben metilen biru yang berlebih. Jika semakin banyak zat terlarut yang terdapat dalam larutan maka semakin banyak juga yang dapat terserap oleh nanopartikel TiO_2 . Metilen biru merupakan zat pewarna yang menyebabkan adanya perubahan konsentrasi dapat mempengaruhi fisik luarnya yang ditandakan dengan perubahan warna. Pada gambar 2. perubahan warna yang nampak jelas terjadi dalam pengaruh konsentrasi karena memiliki rentang konsentrasi yang cukup besar yaitu naik sebesar 5 ppm setiap tingkatnya.



Gambar 2. Metilen biru beragam konsentrasi setelah pengujian fotokatalis TiO_2

Nanopartikel TiO_2 dapat dikatakan katalis karena merupakan bahan semikonduktor yang memiliki pita valensi dan pita konduksi. Ketika penyinaran matahari mencapai permukaan nanokomposit, pita elektron valensi mencengkeram penyinaran matahari atau foton selanjutnya ditransfer menuju pita konduksi. Lubang tetap berada pada pita valensi. Sistem nanokomposit karena celah pitanya yang kecil sangat disukai untuk penyerapan cahaya tampak sehingga dimanfaatkan untuk pengujian fotokatalis (Wijaya et al., 2020).

Sistematika terjadinya aktivitas fotokatalitik pada TiO₂ yaitu saat pita valensi yang merupakan lubang berinteraksi dengan air dapat menghasilkan OH radikal selanjutnya pita konduksi memiliki elektron yang berikatan dengan oksigen membentuk O₂ radikal. Oksidator dari sistem ini adalah OH radikal sedangkan O₂ radikal sebagai reduktor. Kedua senyawa ini kemudian berkolaborasi terhadap metilen biru sehingga senyawa organik yang ada dirubah menjadi senyawa sederhana yaitu H₂O, CO₂, dan senyawa asam lainnya (Andari & Wardhani, 2014).

KESIMPULAN DAN SARAN

Nanopartikel TiO₂ dapat disintesis menggunakan metode sintesis hijau. TiO₂ dengan metode tersebut dapat dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR. Dari data XRD dapat dihitung bahwa ukuran partikel yaitu 10,86 nm sedangkan dari data FTIR, TiO₂ terbukti mengandung gugus fungsi yang mewakili TiO₂ khususnya ikatan Ti-O pada bilangan gelombang 874,59 cm⁻¹. Nanopartikel TiO₂ hasil sintesis hijau ini memiliki aktivitas fotokatalitik yang cukup baik yaitu berkisar antara 78%-84% untuk persen degradasi terhadap metilen biru. Variasi massa dan waktu kontak terhadap zat warna dapat dikatakan signifikan naik hingga mencapai batas optimal. Jika fase optimal terlewat mungkin saja persen degradasi akan turun. Kenaikan konsentrasi terhadap metilen biru akan menyebabkan naiknya persen degradasi akibat makin banyaknya zat terlarut dalam metilen biru yang teradsorpsi.

DAFTAR REFERENSI

- A, N., & Jothivenkatachalam, K. (2014). Visible light assisted TiO₂- chitosan composite for removal of reactive dye. *Journal of Environmental Nanotechnology*, 3(3), 20–26. <https://doi.org/10.13074/jent.2014.09.42085>
- Al-Nuaim, M. A., Alwasiti, A. A., & Shnain, Z. Y. (2023). The photocatalytic process in the treatment of polluted water. *Chemical Papers*, 77(2), 677–701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>
- Andari, N. D., & Wardhani, S. (2014). Fotokatalis TiO₂-Zeolit Untuk Degradasi Metilen Biru. *Chem. Prog*, 7(1), 9–13.
- Athikoh, N., Yulianto, E., Kinandana, A. W., Sasmita, E., Sanjani, A. H., Wahyu Mustika, R., Putra Pratama, A., Farida Amalia, N., Gunawan, G., & Nur, M. (2020). Reduction of Methylene Blue by Using Direct Continuous Ozone. *Journal of Environment and Earth Science*, 10(4), 46–56.

- Fajriati, I., Mudasir, Tri Wahyuni, & Endang. (2014). The Influence of Cu(II) on Methyl Orange and Methylene Blue Photodegradation Catalyzed by TiO₂ – Chitosan Nanocomposites. *International Journal of Advances in Chemical Engineering and Biological Sciences*, 1(1), 21–24. <https://doi.org/10.15242/IJACEBS.C1113037>
- Hardeli, A., Ramadhani, D., Kurniawati, N., Andriko, & Sanjaya, H. (2014). Degradasi Methyl Violet Dan Methylene Blue Oleh Fotokatalis TiO₂. *Jurnal EKSAKTA*, 1.
- Kaur, M., & Singh, K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 844–862. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., Kumar, A., & Parmar, R. (2023). A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(6), 349. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>
- Le, A. T., Pung, S. Y., Chiam, S. L., Josoh, N. A. H. B. N., Koay, T. Y., Lee, J. S., & Mustar, N. B. (2020). Photocatalytic performance of TiO₂ particles in degradation of various organic dyes under visible and UV light irradiation. 020017. <https://doi.org/10.1063/5.0016025>
- Mondal, S., De Anda Reyes, M. E., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Advances*, 7(14), 8633–8645. <https://doi.org/10.1039/C6RA28640B>
- Nair, A. K., Roy George, D., Jos Baby, N., Reji, M., & Joseph, S. (2021). Solar dye degradation using TiO₂ nanosheet based nanocomposite floating photocatalyst. *Materials Today: Proceedings*, 46, 2747–2751. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.481>
- Pham, V. L., Kim, D.-G., & Ko, S.-O. (2020). Mechanisms of Methylene Blue Degradation by Nano-Sized β-MnO₂ Particles. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 24(5), 1385–1394. <https://doi.org/10.1007/s12205-020-2036-4>
- Rahmawati, F., & Silaban, H. (2021). Bioactivity of Kemangi Leaves (*Ocimum sanctum*) and Ruku Leaves (*Ocimum tenuiflorum*). *International Journal of Health Sciences and Research*, 11(5), 379–391. <https://doi.org/10.52403/ijhsr.20210558>
- Riyanto. (2013). Pengolahan Limbah Zat Warna Industri Batik Dengan Metode Elektrolisis Menggunakan Elektroda Komposit Karbon (C-PVC). 107–113.
- Rizki, A. (2019). Pengaruh Waktu Kontak dan Massa Adsorben Biji Asam Jawa (*Tamarindus indica*) Dengan Aktivator H₃PO₄ Terhadap Kapasitas Adsorpsi Zat Warna Methylene Blue. Universitas Sumatera Utara.

- Saravanan, R., Aviles, J., Gracia, F., Mosquera, E., & Gupta, V. K. (2018). Crystallinity and lowering band gap induced visible light photocatalytic activity of TiO₂/CS (Chitosan) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1239–1245. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.125>
- Sethy, N. K., Arif, Z., Mishra, P. K., & Kumar, P. (2020). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles from *Syzygium cumini* extract for photo-catalytic removal of lead (Pb) in explosive industrial wastewater. *Green Processing and Synthesis*, 9(1), 171–181. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0018>
- Utami, F. D., Rahman, D. Y., Sustini, E., & Abdullah, M. (2019). Immobilization of TiO₂ on transparent plastic and its application in photocatalytic wastewater treatment. *Journal of Physics: Conference Series*, 1171, 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1171/1/012030>
- Vasiljevic, Z. Z., Dojcinovic, M. P., Vujancevic, J. D., Jankovic-Castvan, I., Ognjanovic, M., Tadic, N. B., Stojadinovic, S., Brankovic, G. O., & Nikolic, M. V. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol–gel method. *Royal Society Open Science*, 7(9), 200708. <https://doi.org/10.1098/rsos.200708>
- Wijaya, R., Andersan, G., Permatasari Santoso, S., & Irawaty, W. (2020). Green Reduction of Graphene Oxide using Kaffir Lime Peel Extract (*Citrus hystrix*) and Its Application as Adsorbent for Methylene Blue. *Scientific Reports*, 10(1), 667. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57433-9>
- Wolkers, W. F., Oliver, A. E., Tablin, F., & Crowe, J. H. (2004). A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses. *Carbohydrate Research*, 339(6), 1077–1085. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.01.016>