

# PENGARUH PENAMBAHAN $\text{SiO}_2$ TERHADAP KARAKTERISTIK DAN KINERJA FOTOKATALITIK $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ PADA DEGRADASI METHYLENE BLUE

(THE  $\text{SiO}_2$  ADDITION EFFECT TO  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  PHOTOCATALYTIC CHARACTERISTIC AND PERFORMANCE ON METHYLENE BLUE DEGRADATION)

Siti Wardiyati, Wisnu Ari Adi, dan Didin S. Winatapura

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, BATAN  
Gedung 42, Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan

E-mail : siti-war@batan.go.id

Received: 9 Februari 2016; revised: 28 Februari 2016; accepted: 21 Maret 2016

## ABSTRAK

Telah dilakukan penambahan  $\text{SiO}_2$  pada bahan nanokatalis bermagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  menggunakan larutan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) membentuk  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dengan tujuan untuk meningkatkan efektivitas katalitik bahan nano komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dilakukan dengan metode kombinasi yaitu presipitasi dan sol-gel. Metode presipitasi digunakan pada pembuatan superparamagnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sedangkan "sol-gel" digunakan pada pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan  $\text{SiO}_2$  menggunakan larutan TEOS untuk membentuk  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , dan pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  oleh  $\text{TiO}_2$  dengan *Tetrabutyl Orthotitanate* (TBOT) membentuk komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Karakterisasi hasil sintesis menggunakan alat *X-ray Diffraction* (XRD), *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Vibration Scanning Microscope* (VSM), *Surface Area Analyzer* (SAA), dan *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic* (UV-Vis DRS). Uji kinerja fotokatalitik dilakukan terhadap senyawa *methylene blue*. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan  $\text{SiO}_2$  pada bahan katalis bermagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  tidak mempengaruhi fase maupun ukuran partikel, akan tetapi menurunkan nilai energi *band gap*. Dengan berkurang nilai energi *band gap*, efektivitas fotokatalitik menjadi meningkat. Dari hasil uji kinerja fotokatalitik terhadap *methylene blue* menunjukkan bahwa dengan penambahan  $\text{SiO}_2$  pada katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  terjadi kenaikan efisiensi degradasi dari 85% hingga mendekati 100%.

Kata kunci :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Fotokatalis, *Methylene blue*

## ABSTRACT

$\text{SiO}_2$  has been added on material of nano catalyst magnetized  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  using a solution of *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) to form  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  with the aim to improve the effectiveness of composite of nanocatalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  was conducted using of combination methods, "precipitation and sol-gel". The precipitation method was used for the manufacture of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , while the "sol-gel" method was used for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated by  $\text{SiO}_2$  using a solution of TEOS to form  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  coated with  $\text{SiO}_2$  using *Tetrabutyl Orthotitanate* (TBOT) to form a composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . The characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  of the synthesis results was performed by using *X-ray Diffraction* (XRD), *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Vibration Scanning Microscope* (VSM), *Surface Area Analyzer* (SAA), dan *UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopic* (UV-Vis DRS). The catalytic performance test conducted on *methylene blue* compound. The results showed that the addition of  $\text{SiO}_2$  on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  does not affect phase or particle size, but it reduces the value of the energy band gap. By the reducing of energy band gap value, the photocatalytic effectiveness is increased. The test results of photocatalytic performance  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  to *methylene blue* show that with the addition of  $\text{SiO}_2$  in the catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  can be raise degradation efficiency from 85% to nearly 100%.

Keywords :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Photocatalytic, *Methylene blue*

## PENDAHULUAN

Perkembangan bahan nanofotokatalis magnetik dewasa ini mengalami kemajuan yang cukup signifikan dikarenakan bahan tersebut sangat efektif dan praktis untuk penanganan limbah cair, baik limbah organik maupun limbah anorganik. Penanganan limbah organik seperti zat warna yang berasal dari limbah industri tekstil atau batik seperti *methylene blue*, *methyl orange* dengan menggunakan bahan nanofotokatalis magnetik telah banyak dilakukan dan memberikan hasil yang cukup memuaskan (Niu *et al.* 2014, Zhang *et al.* 2011). Bahan nanofotokatalis  $\text{TiO}_2$  paling banyak digunakan karena sifat optik yang lebar dan daya degradasi yang kuat, tidak beracun, sifat kimia yang stabil, dan murah (Scanlon *et al.* 2013). Dengan penambahan bahan magnet pada katalis tersebut dapat meningkatkan efektivitas katalis dan penyederhanaan proses, dikarenakan dengan adanya bahan magnet pada bahan katalis dapat mempermudah pengambilan kembali bahan katalis yang tersebar pada larutan pewarna dan adanya sifat serap bahan magnet terhadap pewarna. Bahan magnetik yang tepat adalah jenis super paramagnetik, yaitu bahan yang bersifat magnet apabila diberikan medan magnet, dan bahan tersebut akan hilang sifat magnetnya apabila medan magnet dihilangkan. Bahan magnet yang bersifat super magnetik diantaranya  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , karena bahan tersebut tidak mempunyai moment magnet spontan, sehingga terdispersi secara baik di dalam air dan mudah dikumpulkan kembali dengan bantuan medan magnet dari luar. Penggabungan bahan katalis  $\text{TiO}_2$  dengan super paramagnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ini akan membentuk komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Hasil evaluasi dari beberapa penelitian, aktivitas fotokatalitik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  kurang maksimal karena terjadi fenomena fotodisolusi (Xue *et al.* 2013). Efek fotodisolusi ini terjadi karena interaksi elektronik antara  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{TiO}_2$  mengakibatkan aktivitas  $\text{TiO}_2$  melemah, hal ini dapat diatasi dengan memberi lapisan penghalang diantara  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{TiO}_2$ . Bahan penghalang yang digunakan harus bisa mempertahankan efektivitas katalis  $\text{TiO}_2$  maupun fungsi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan relatif lebih stabil, misalnya  $\text{SiO}_2$ . Sifat fisik  $\text{SiO}_2$  memungkinkan untuk dijadikan lapisan penghalang karena stabil dan mempunyai luas permukaan tinggi (Fatimah 2009) dan biasa digunakan sebagai substrat katalis (Music 2011). Dengan penambahan  $\text{SiO}_2$  pada katalis magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  akan terbentuk komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ .

Pembuatan komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  saat ini sedang dikembangkan oleh beberapa

peneliti dengan berbagai metode, diantaranya dengan metode *solvothermal* oleh Huang *et al.* (2011) dan Wang *et al.* (2012), *hydrothermal* oleh Fan *et al.* (2012), sol-gel oleh Wang *et al.* (2012), serta kombinasi *hydrothermal* dan kalsinasi (pada pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ ) oleh Jing *et al.* (2013). Pembuatan nanofotokatalis bermagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  pada umumnya diawali dengan pembuatan nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , kemudian dilanjutkan pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan  $\text{SiO}_2$ , dan diikuti pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  oleh  $\text{TiO}_2$ . Pada penelitian ini dilakukan pembuatan nanofotokatalis bermagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dengan metode kombinasi yaitu presipitasi dan sol-gel. Metode presipitasi digunakan pada pembuatan nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sedangkan metode sol-gel digunakan pada pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oleh  $\text{SiO}_2$  dan pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  oleh  $\text{TiO}_2$ . Metode presipitasi digunakan pada pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hal ini dikarenakan dengan metode tersebut dapat diperoleh  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan ukuran partikel relatif kecil yaitu berkisar 5 nm sampai dengan 20 nm (Hariani 2013). Selain itu dengan metode presipitasi lebih aman dan sederhana karena dilakukan pada suhu rendah, tidak seperti pada metode *solvothermal* oleh Xiubing Huang *et al.* (2011) maupun *hydrothermal* oleh Fan *et al.* (2012) yang dilakukan pada suhu tinggi. Pada pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oleh  $\text{SiO}_2$  digunakan larutan *TEOS*, sedangkan pada pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  oleh  $\text{TiO}_2$  digunakan *TBOT* sebagai prekursor  $\text{TiO}_2$ . Pada penelitian ini diharapkan dapat menyederhanakan proses dan meningkatkan sifat katalitik bahan nanokatalis magnetik yang terbentuk.

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil membuat sintesis bahan nanokatalis bermagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan telah dilakukan uji fotokatalitik terhadap senyawa *methylene blue* (Wardiyati *et al.* 2015). Untuk meningkatkan kinerja bahan nanokatalis tersebut, maka dilakukan penelitian lanjutan dengan menambahkan  $\text{SiO}_2$  ke dalam komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  yang bertujuan untuk meningkatkan efektivitas katalitik dan mengetahui perubahan karakteristik yang akan terjadi.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebagai prekursor  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *TEOS* sebagai prekursor  $\text{SiO}_2$ , *TBOT* sebagai prekursor  $\text{TiO}_2$ , *methylene blue* sebagai senyawa warna yang digunakan untuk uji efektivitas katalitik bahan nanokatalis

bermagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  yang terbentuk, serta bahan pendukung lainnya seperti NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dan air demineralisasi.

Peralatan karakterisasi yang digunakan adalah XRD, VSM, TEM, SAA, UV-Vis DRS, dan peralatan analisis spektrofotometer UV-Vis Lambda 25 untuk penentuan konsentrasi *methylene blue*, UV-Vis DRS untuk menentukan panjang gelombang serapan dan nilai energi *band gap*, serta UV-pen dan sinar matahari sebagai sumber cahaya proses fotokatalisis.

## Metode

### Sintesis dan Karakterisasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Sintesis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  terdiri dari tiga tahap, pertama pembentukan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  secara presipitasi menggunakan prekursor  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Prekursor  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (rasio mol 1 : 2) dilarutkan dalam air demineralisasi, pH diatur hingga kurang lebih pH 11 dengan larutan NaOH 0,5 M (10%  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pada suhu  $70^\circ\text{C}$  dan diaduk pada kecepatan 5000 rpm sampai dengan 6000 rpm. Tahap kedua pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  dengan menggunakan TEOS sebagai prekursor  $\text{SiO}_2$ . Sejumlah 0,25 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hasil sintesis didispersikan ke dalam 40 mL larutan etanol, kemudian ditambahkan 0,8 mL larutan TEOS secara cepat, dan 4,5 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  pekat. Larutan diaduk selama 12 jam untuk menyempurnakan reaksi, dan selanjutnya dilakukan pemisahan presipitat.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  yang terbentuk, dicuci dengan air dan alkohol, selanjutnya dikeringkan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  (Wang *et al.* 2012, Lirong *et al.* 2014, dan Ma *et al.* 2012). Tahap ketiga pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  dengan  $\text{TiO}_2$  menggunakan prekursor TBOT.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  hasil sintesis didispersikan ke dalam 40 mL larutan etanol, kemudian ditambahkan 1 mL larutan TBOT (yang diencerkan ke dalam 8 mL isopropil alkohol) setetes demi setetes, dipanaskan pada suhu  $70^\circ\text{C}$  dan diaduk selama 12 jam. Endapan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  yang terbentuk berwarna merah jingga dicuci dengan air demineralisasi hingga netral, dan etanol untuk mengurangi kadar air. Selanjutnya dikeringkan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 8 jam dan dikalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Untuk pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  prosesnya sama dengan pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hanya tidak melalui proses pelapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan  $\text{SiO}_2$ .

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fase yang terbentuk, TEM untuk mengetahui ukuran partikel, SAA untuk mengetahui luas permukaan, VSM untuk

mengetahui nilai *magnetic saturation*, dan UV-Vis DRS untuk mengetahui nilai energi *band gap*. Besarnya energi *band gap*  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis ditentukan dari hasil pengukuran panjang gelombang serapan (Dharma and Pisal 2013).

### Uji Fotokatalitik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ dan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Hasil Sintesis

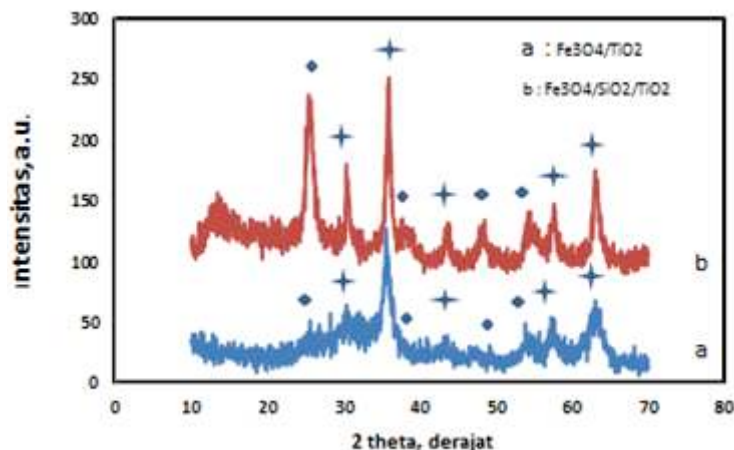
Uji fotokatalitik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan reaktor katalis yang sangat sederhana yaitu gelas beker volume 250 mL. Larutan *methylene blue* sebanyak 100 mL dengan konsentrasi 10 mg/L dimasukkan ke dalam gelas beker, kemudian diatur pH larutan sesuai dengan yang diinginkan dan tambahkan 100 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (atau  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) ke dalam gelas beker tersebut, kemudian diaduk dan diiradiasi. Sumber cahaya yang digunakan untuk proses iradiasi ada 2 (dua), yaitu sinar UV model "UV-pen" dengan panjang gelombang 356 nm dan sinar matahari langsung. Digunakan 2 jenis sinar iradiasi dengan tujuan untuk mengetahui daerah kerja (proses katalitik) bahan katalis yang dihasilkan, yaitu proses katalitik terjadi pada daerah UV atau *visible* (tampak). Setiap selang 1 jam iradiasi, dilakukan sampling untuk dianalisis konsentrasi *methylene blue* yang tersisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis Lambda 25 PERKIN ELMER.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan nanokatalis komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan alat XRD, TEM, VSM, dan UV-Vis DRS.

Pola difraksi  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 1. Pola difraksi  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  mempunyai kemiripan. Difraktogram dengan puncak pada sudut  $2\theta$   $25,50^\circ$ ,  $37,80^\circ$ ,  $48,5^\circ$  dan  $55,92^\circ$  merupakan puncak  $\text{TiO}_2$  anatase, sedangkan puncak pada sudut  $2\theta$   $35,45^\circ$ ;  $43,25^\circ$ ;  $57,78^\circ$  dan  $63,05^\circ$  merupakan puncak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDF 88-1175).

Dengan adanya  $\text{SiO}_2$  pada  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  tidak mempengaruhi pola difraksi, hal ini disebabkan  $\text{SiO}_2$  pada suhu  $500^\circ\text{C}$  masih bersifat amorf sehingga tidak menghadirkan puncak. Hasil ini sama dengan percobaan yang dilakukan oleh Wang *et al.* (2012). Sifat amorf  $\text{SiO}_2$  ditunjukkan pada pola difraksi hasil pengukuran dengan XRD yang ditunjukkan pada Gambar 2. Dan ilustrasi komposit hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 1. Pola difraksi  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis ( $\blacklozenge$   $\text{TiO}_2$ ;  $\blackcross$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

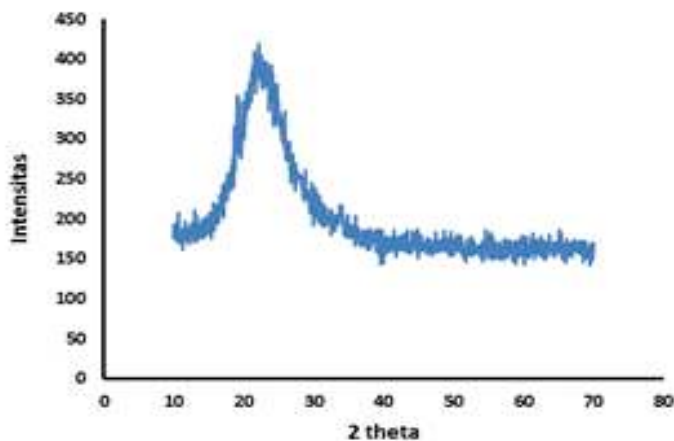
Pada Gambar 1 terlihat bahwa intensitas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bertambah dengan adanya  $\text{SiO}_2$  atau intensitas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  lebih tinggi daripada intensitas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , hal ini disebabkan karena sifat *hydrophobic*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang tidak dapat mudah dikemas dalam  $\text{TiO}_2$  (Wang *et al.* 2012). Gambar 3. menunjukkan ilustrasi pembentukan komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , dimana karena sifat *hydrophobic* dari  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan sifat amorf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lebih mudah membentuk komposit dengan  $\text{SiO}_2$  daripada dengan  $\text{TiO}_2$ .

Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  pada kedua komposit tersebut dapat dihitung dengan menggunakan

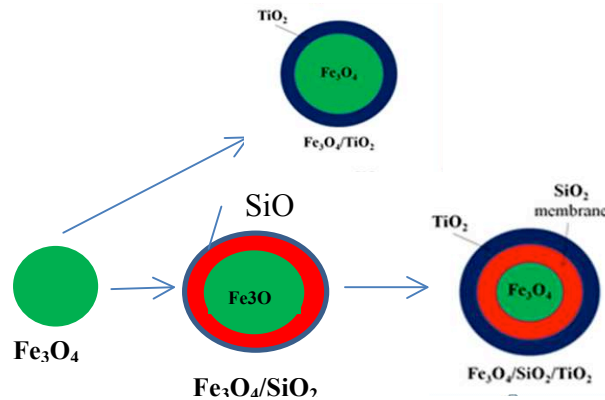
persamaan Scherrer berikut ini (Cheng *et al.* 2009)

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

D adalah ukuran kristal rata, faktor 0,89 adalah karakteristik benda bulat,  $\lambda$  adalah panjang gelombang X-ray, B adalah *FWHM* (*full with at half maximum*), dan  $\theta$  adalah sudut difraksi dari puncak yang diamati. Ukuran kristal  $\text{TiO}_2$  (101) dari puncak pola XRD menggunakan persamaan (1) diatas diperoleh ukuran Kristal  $\text{TiO}_2$  rata-rata sekitar 9,64 nm pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dan 11,34 nm pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .



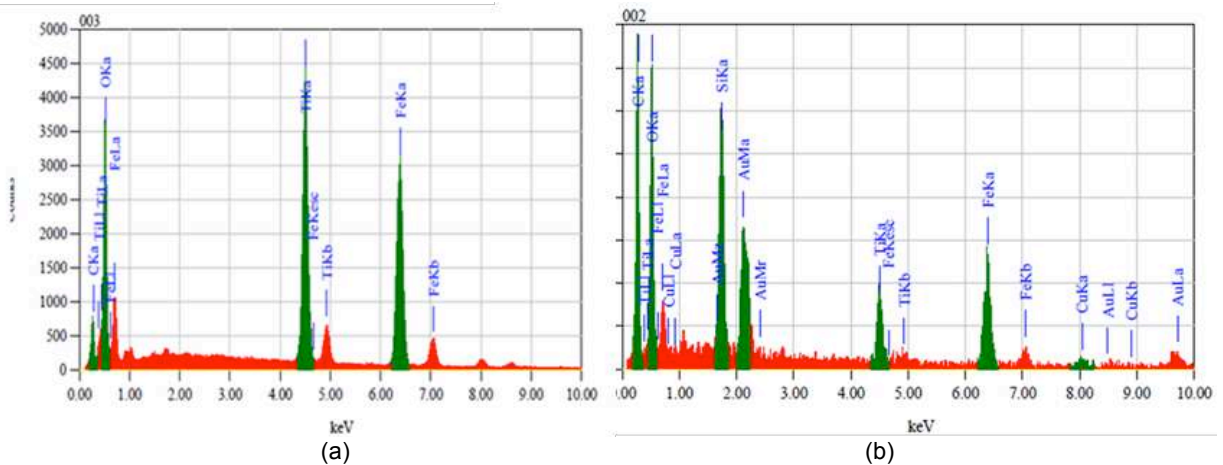
Gambar 2. Pola difraksi  $\text{SiO}_2$  hasil sintesis



Gambar 3. Ilustrasi komposit hasil sintesis

Untuk mengetahui atau membuktikan adanya  $\text{SiO}_2$  pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  yang terbentuk, dilakukan pengamatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dengan alat EDS yang ditunjukkan pada Gambar 4. dan Tabel 1. Pada Gambar 4(a). terlihat spektrum atom-atom penyusun  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan Gambar 4(b). terlihat spektrum atom-atom penyusun  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Pada Gambar 4(b). terlihat adanya unsur Si, hal ini menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Tabel 1 menunjukkan persentase dari masing-masing atom penyusun. Pada Tabel 1 terlihat persentase atom Ti pada

komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  lebih rendah dibandingkan Ti pada  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Hal ini disebabkan karena sifat *hydrophobic*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang tidak mudah dikemas dalam  $\text{TiO}_2$  (Wang *et al.* 2012) dan daya serap serta jumlah pori-pori  $\text{SiO}_2$  tinggi. Demikian pula persentase atom Fe pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  lebih rendah dibandingkan Fe pada  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Dengan penurunan persentase atom Fe pada komposit, akan menurunkan nilai saturasi magnetik dari bahan tersebut, ini dapat dibuktikan dengan pengukuran nilai saturasi magnetik menggunakan alat VSM.



Gambar 4. (a) Spektrum  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil pengukuran dengan alat EDS

Tabel 1. Persentase atom dalam  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Unsur	Atom, %	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$
Fe	5,66	3,31
Si	-	3,47
Ti	4,30	1,36
O	43,91	39,99
C	44,85	50,49

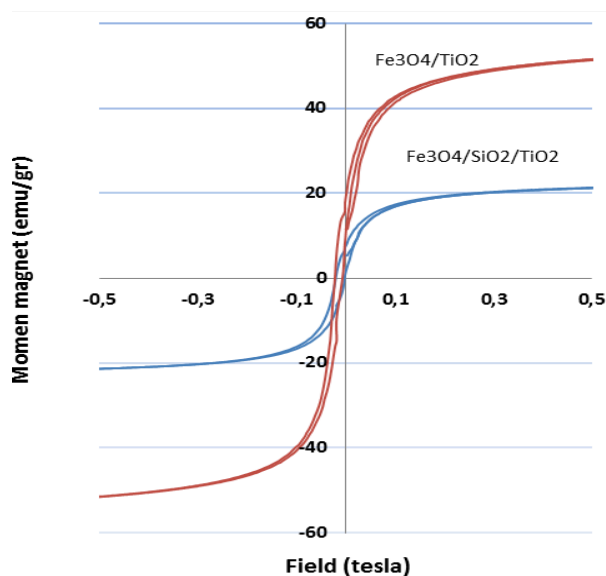
Dari pengukuran *EDS* terlihat adanya atom C, munculnya atom C ini disebabkan karena waktu pengukuran sampel yang berupa serbuk ditempelkan pada *carbon-tape*.

Pengaruh  $\text{SiO}_2$  pada nanokatalis magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  terhadap sifat magnetik ditunjukkan pada Gambar 5. Dari hasil karakterisasi terbukti bahwa sifat kemagnetan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis lebih rendah dibandingkan dengan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Nilai saturasi magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  52,6 emu/g, sedangkan nilai saturasi magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  21,05 emu/g. Hasil ini lebih kecil apabila dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan Huang *et al.* (2011), dimana saturasi magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  mencapai sekitar 55 emu/g. Perbedaan ini dimungkinkan karena perbedaan metode pada pembuatan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Meskipun demikian  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil

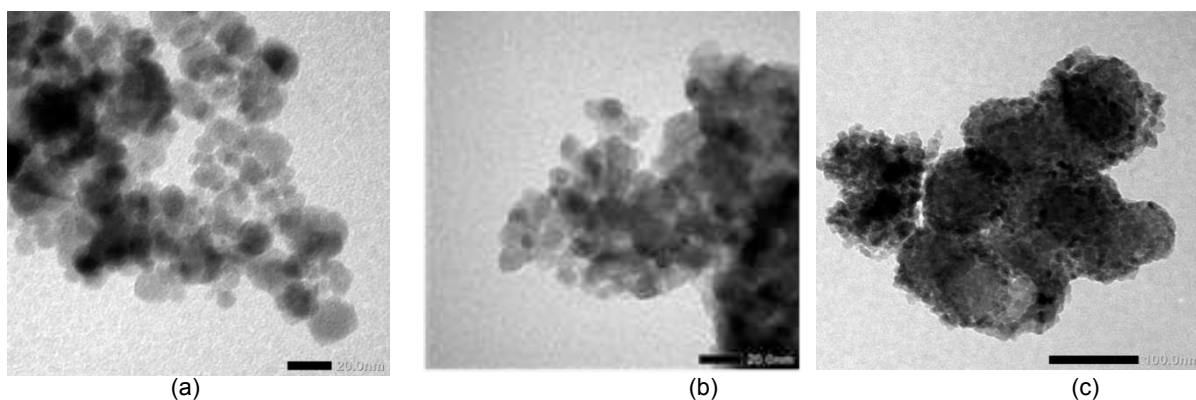
percobaan ini masih dapat dengan mudah ditarik oleh magnet permanen.

Untuk mengetahui pengaruh  $\text{SiO}_2$  terhadap morfologi dan ukuran partikel dilakukan karakterisasi menggunakan *TEM*. Ukuran partikel merupakan salah satu sifat yang penting untuk nanofotokatalis, karena semakin kecil ukuran partikel semakin besar luas permukaannya sehingga aktivitas fotokatalitiknya semakin tinggi (Amano *et al.* 2013). Hasil pengamatan ukuran partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  menggunakan *TEM* ditunjukkan pada Gambar 6.

Pada Gambar 6(a). terlihat struktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hasil pengamatan menggunakan *TEM*, pada gambar tersebut terlihat  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  terdispersi dengan baik dan ukuran partikel berkisar 10 nm.



Gambar 5. Kurva histerisis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$



Gambar 6. Struktur mikro (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ; dan (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  menggunakan *TEM*

Pada Gambar 6(b). adalah struktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  hasil sintesis, pada gambar tersebut terlihat adanya  $\text{TiO}_2$  seperti kabut putih yang mengelilingi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang berwarna gelap (hitam). Ukuran partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  terlihat lebih kecil daripada  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sebelum dibentuk komposit, hal ini dimungkinkan karena sebelum dilakukan proses pembuatan komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dilakukan dispersi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ke dalam larutan etanol menggunakan alat ultrasonik yang dapat memperkecil ukuran partikel. Gambar 6(c). adalah struktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil sintesis, pada gambar tersebut terlihat adanya aglomerasi  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  yang terdiri dari beberapa partikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang terlapis  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2$  pada bagian luarnya. Dari hasil pengamatan, terlihat ukuran aglomerasi komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  berkisar 100 nm, ukuran tersebut jauh lebih kecil dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan oleh Huang *et al.* (2011), yaitu 200 nm, sedangkan gambar strukturnya tidak jauh berbeda.

Disamping ukuran partikel, nilai energi *band gap* juga merupakan salah satu faktor yang penting untuk bahan katalis, semakin kecil nilai energi *band gap* semakin efektif karena energi yang diperlukan untuk eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi lebih kecil. Meskipun bahan katalis dengan nilai *band gap* kecil sering terjadi proses rekombinasi elektron (Dhanya and Sugunan 2013), akan tetapi pada bahan nanokatalis magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  proses rekombinasi elektron bisa diminimalisasi karena adanya lapisan  $\text{SiO}_2$  diantara  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{TiO}_2$

yang berfungsi sebagai lapisan penghalang yang mempunyai nilai *band gap* lebih tinggi daripada  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

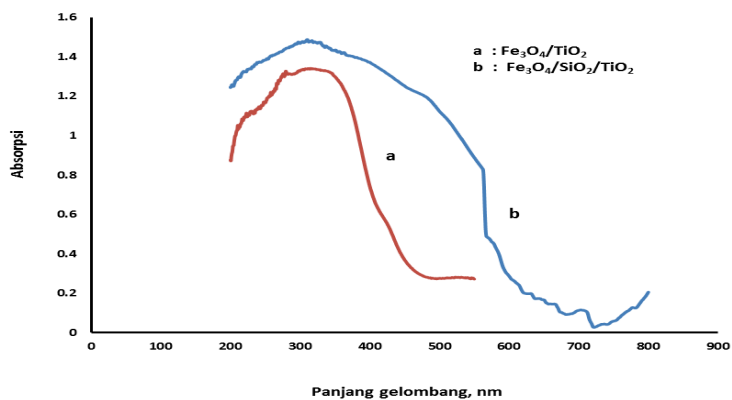
Bergesernya serapan bahan katalis ke arah sinar tampak merupakan suatu kelebihan, dimana proses katalitik bisa dilakukan di bawah sinar tampak atau sinar matahari sehingga menjadi lebih ekonomis. Pada Gambar 7. terlihat jelas bahwa dengan penambahan  $\text{SiO}_2$  pada katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  serapan cahaya menjadi lebih lebar dari 200 nm sampai dengan  $\leq 450$  nm menjadi 200 nm sampai dengan 600 nm. Besarnya energi *band gap* dapat diketahui dengan menentukan panjang gelombang serapan maksimum menggunakan *UV-Vis Reflectance Spectroscopic*.

Dari serapan hasil pengukuran tersebut dapat dihitung nilai energi *band gap* menggunakan persamaan berikut (Shimadzu 2013, Dharma and Pital 2013) :

$$E = h \cdot C / \lambda \quad \dots\dots\dots(2)$$

E : energi *band gap*, h : konstanta *plank* ( $6,626 \times 10^{-34}$  Joule sec), C : kecepatan cahaya ( $3,0 \times 10^8$  meter/sec), dan  $\lambda$  : *cut off wavelength* ( $\lambda$  pada titik belokan).

Besarnya energi *band gap*  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hasil perhitungan ditunjukkan pada Tabel 2. Besarnya energi *band gap*  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  lebih kecil dibandingkan dengan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 7. Pengukuran serapan sinar bahan katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dengan UV-Vis DRS

Tabel 2. Nilai energi *band gap*  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Nanokatalis	Energi <i>band gap</i> , eV
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	2,5369
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	1,9125

Dari data karakteristik pengaruh  $\text{SiO}_2$  pada bahan nanokatalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  menunjukkan bahwa dengan adanya lapisan *intermediate*  $\text{SiO}_2$  pada bahan nanokatalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  terjadi perubahan sifat magnet, energi *band gap*, dan morfologinya, sedangkan struktur, ukuran partikel, dan fasa tidak terjadi perubahan yang signifikan.

### Uji Fotokatalitik

Untuk mengetahui pengaruh lapisan *intermediate*  $\text{SiO}_2$  terhadap kinerja fotokatalitik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dilakukan percobaan degradasi *methylene blue* oleh  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ .

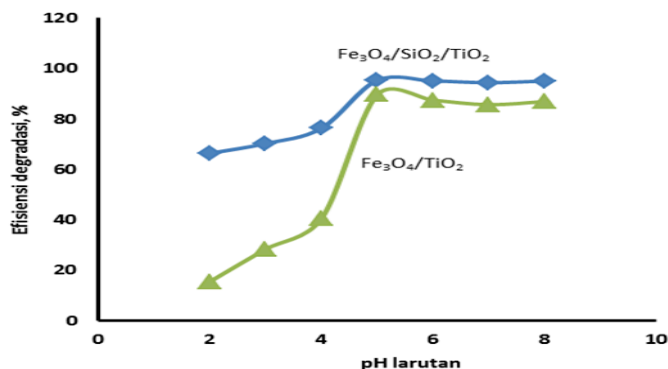
Degradasi *methylene blue* dengan konsentrasi 10 mg/L dilakukan di bawah sinar UV dengan panjang gelombang 356 nm (model UV-pen) dan sinar matahari. Degradasi *methylene blue* dengan sinar matahari dilakukan pada pukul 10.00 sampai dengan pukul 14.00 dengan suhu luar sekitar  $40^\circ\text{C}$  sampai dengan  $42^\circ\text{C}$  (cuaca panas). Parameter percobaan yang

dilakukan diantaranya pH larutan, waktu penyinaran, dan jumlah katalis. Hasil percobaan degradasi *methylene blue* oleh  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ditunjukkan pada Gambar 7 sampai dengan Gambar 8.

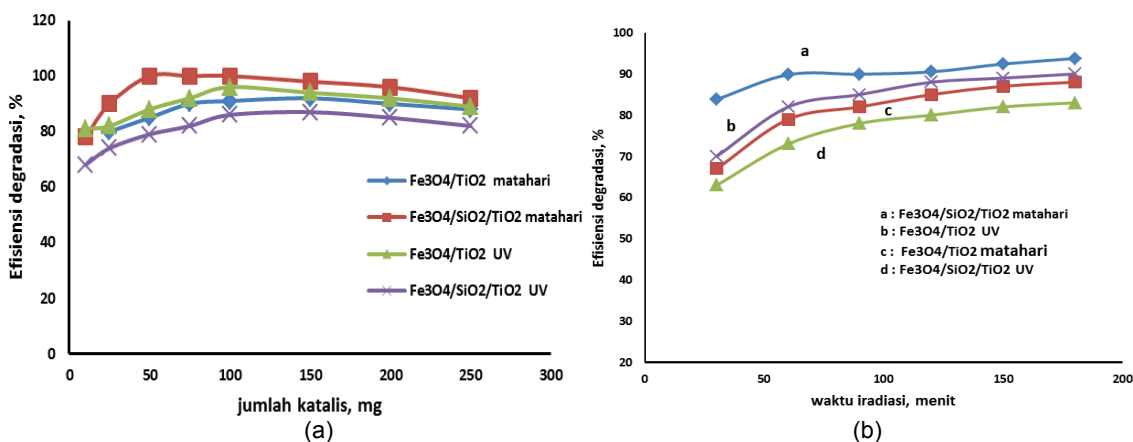
Pada Gambar 7 terlihat semakin tinggi pH larutan, efisiensi degradasi semakin tinggi, baik untuk nanofotokatalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  maupun  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , karena komposit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  semakin tinggi pH semakin stabil. Proses fotokatalitik optimum terjadi pada pH netral.

Efisiensi degradasi  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  lebih tinggi dibandingkan dengan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , hal ini disebabkan karena dengan adanya  $\text{SiO}_2$  akan mengurangi proses fotodisolusi  $\text{TiO}_2$  ke  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sehingga radikal bebas yang terbentuk semakin banyak atau meningkat, sehingga proses fotokatalitik semakin efektif (Xue *et al.* 2013).

Parameter lain yang berpengaruh pada proses degradasi senyawa organik adalah waktu penyinaran dan jumlah katalis, pengaruh tersebut ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 7. Pengaruh pH larutan terhadap efisiensi degradasi



Gambar 8. Pengaruh waktu penyinaran (a) dan jumlah katalis (b) pada degradasi *methylene blue* oleh  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  di bawah sinar UV dan matahari



Pada Gambar 8(a). terlihat waktu penyinaran berpengaruh terhadap efisiensi degradasi, baik sinar UV maupun sinar matahari. Semakin lama penyinaran semakin tinggi efisiensi degradasi, akan tetapi setelah waktu penyinaran 150 menit, kenaikan waktu penyinaran tidak lagi memberikan kenaikan efisiensi degradasi yang signifikan. Pada Gambar 8(a). juga terlihat bahwa pada penggunaan bahan katalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> penggunaan sinar UV lebih efektif dibandingkan dengan sinar matahari. Hal ini disebabkan persentase TiO<sub>2</sub> masih tinggi sehingga proses degradasi lebih efektif dengan sinar UV. Pada bahan katalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, penggunaan sinar matahari lebih efektif dibandingkan sinar UV, hal ini dikarenakan persentase TiO<sub>2</sub> lebih rendah (lihat Tabel 1) dan bahan katalis mempunyai daerah serap lebih lebar.

Pada Gambar 8(b). terlihat dengan adanya kenaikan jumlah katalis pada awalnya efisiensi degradasi semakin bertambah, akan tetapi setelah jumlah katalis diatas 100 mg terjadi penurunan efisiensi degradasi yang disebabkan karena sinar yang masuk terhalang oleh katalis itu sendiri sehingga pembentukan radikal bebas berkurang dan mengakibatkan efisiensi degradasi berkurang. Efisiensi degradasi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> lebih tinggi dibandingkan dengan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> baik pada variasi waktu penyinaran maupun jumlah katalis, hal ini membuktikan bahwa dengan adanya SiO<sub>2</sub> meningkatkan efisiensi degradasi senyawa organik. Dari data percobaan ini dapat disimpulkan bahwa efisiensi degradasi *methylene blue* dengan konsentrasi 10 mg/L, pada kondisi optimum yaitu waktu penyinaran 180 menit dan jumlah katalis 50 mg oleh Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> adalah 85%, sedangkan oleh Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mendekati 100%. Hasil ini jauh lebih tinggi apabila dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan oleh Huang *et al.* (2011) hanya mencapai sekitar 66%. Hal ini dimungkinkan karena perbedaan metode, baik pada pembuatan nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> maupun peralatan proses fotokatalitik.

## KESIMPULAN

Hasil percobaan pengaruh SiO<sub>2</sub> terhadap karakteristik dan kinerja fotokatalik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> menunjukkan bahwa adanya SiO<sub>2</sub> pada nanokatalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> tidak mempengaruhi struktur, fasa, maupun ukuran partikel, akan tetapi berpengaruh terhadap sifat magnet, morfologi, dan energi *band gap*. Nilai energi *band gap* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hasil percobaan 1,9125 eV lebih kecil dari Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> yaitu

2,5369 eV. Dengan adanya penurunan nilai energi *band gap*, efektivitas fotokatalitik semakin meningkat. Hasil uji kinerja fotokatalitik terhadap larutan *methylene blue* dengan konsentrasi 10 mg/L, pH netral, waktu penyinaran 240 menit, dan jumlah katalis 50 mg, diperoleh efisiensi degradasi 85% untuk Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> dan mendekati 100% untuk Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

## DAFTAR PUSTAKA

- Amano, F., E. Ishinaga, and A. Yamakata. 2013. Effect of particle size on the photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> particles for water oxidation. *J. Phys. Chem. C* 117(44) : 22584-22590.
- Cheng, J., W. Bao, D. Zhu, C. Tian, Q. Yin, and M. Ding. 2009. Preparation of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> solid electrolyte by the sol-combustion method. *J. Chil. Chem. Soc.* 54(4) : 445-447.
- Dhanya, T.P. and S. Sugunan. 2013. Preparation, characterization and photocatalytic activity of N doped TiO<sub>2</sub>. *IQSR Journal of Applied Chemistry* 4(3) : 27-33.
- Dharma, J. and A. Pisal. 2013. Simple method of measuring the band gap energy value of TiO<sub>2</sub> in the powder form using a UV/Vis/NIR spectrometer, application note UV/Vis/NIR spectrometer Perkin Elmer. [www.perkinelmer.com/.../appuvvisnirmeasurebandgapenergyvalue](http://www.perkinelmer.com/.../appuvvisnirmeasurebandgapenergyvalue). (diakses pada 03 April 2013).
- Fan, Y., M. Chunhua, L. Wenge, and Y. Yansheng. 2012. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by hydrothermal synthetic method. *Materials Science In Semiconductor Processing* 15(5) : 582-585.
- Fatimah, I. 2009. Dispersi TiO<sub>2</sub> ke dalam SiO<sub>2</sub> montmorillonit : efek jenis prekursor. *Jurnal Penelitian Saintek* 14 (1) : 41-58.
- Hariani, P. L., M. Faizal, Ridwan, Marsi, and D. Setiabudidaya. 2013. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by Co-precipitation method to removal procion dye. *International Journal of Environmental Science and Development* 4(3) : 336-340.
- Huang, X., G. Wang, M. Yang, W. Guo, and H. Gao. 2011. Synthesis of polyaniline-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres and their photocatalytic application. *Materials Letters* 65 : 2887-2890.

- Jing, J. Y., S. C. Shi-Hai, and H. L. Hong-Zhen. 2013. Preparation of magnetical photocatalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$  for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 29(10) : 2043-2048.
- Lirong, M., S. Jianjun, Z. Ming, and H. Jie. 2014. Synthesis of magnetic sonophotocatalyst and its enhanced biodegradability of organophosphate pesticide. *Bull. Korean Chem. Soc* 35 (12) : 3521-3526.
- Ma, W., Y. Zhang, L. Li, L. You, P. Zhang, Y. Zhang, J. Li, M. Yu, J. Guo, H. Lu, and C. Wang. 2012. Tailor-made magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MTiO}_2$  microspheres with a tunable mesoporous anatase shell for highly selective and effective enrichment of phosphopeptides. *ACS Nano* 6(4) : 3179–3188.
- Music, S., N. F. Vincekovic, and L. Sekovanic. 2011. Precipitation of amorphous  $\text{SiO}_2$  particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28 (1) : 89-94.
- Niu, H., Q. Wang, H. Liang, M. Chen, C. Mao, J. Song, S. Zhang, Y. Gao, and C. Chen. 2014. Visible-light active and magnetically recyclable nanocomposites for the degradation of organic dye. *Materials* 7 (5) : 4034-4044.
- Scanlon, D. O., C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A. A. Sokol. 2013. Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ . *Nature Materials* 12 : 798–801.
- Shimadzu. 2013. Measurements of band gap in compound semiconductors, spectrophotometric analysis. [www.shimadzu.com/applications/UV/VI\\_S](http://www.shimadzu.com/applications/UV/VI_S). (diakses pada 03 April 2013).
- Wang, R., X. Wang, X. Xi, R. Hu, and G. Jiang. 2012. Preparation and photocatalytic activity of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  composite. *Advance in Materials Science and Engineering* 2012 : 1-8.
- Wang, Z., L. Shen, and S. Zhu. 2012. Synthesis of core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  microspheres and their application as recyclable photocatalysts. *International Journal of Photoenergy* 2012 : 1-6.
- Wardiyati, S., D. S. Winatapura, and W. A. Adi. 2015. Influence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  addition in  $\text{TiO}_2$  catalyst on degradation of methylene blue. Dalam : *The 9th Seminar on Magnetic Material*. Palembang : *Univercity of Sriwijaya*.
- Xue, C., Q. Zhang, J. Li, X. Chou, W. Zhang, H. Ye, Z. Cui, and P. J. Dobson. 2013. High photocatalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  functional particles with core-shell structure. *Journal of Nanomaterials* 2013 : 1-8.
- Zhang, Y., X. Yu, Y. Jia, Z. Jin, J. Liu, and X. Huang. 2011. A facile approach for the synthesis of Ag-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  core/shell microsphere as highly efficient and recyclable photocatalysts. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2011(33) : 5096-5100.