

UNJUK KERJA KOMPOSIT TiO_2 /PANI UNTUK DEGRADASI PEWARNA METHYLENE BLUE

¹⁾Dilla Amalia, ²⁾Nugrahani Primary Putri

¹⁾ Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: dilla.21053@mhs.unesa.ac.id

²⁾ Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, email: nugrahaniprimary@unesa.ac.id

Abstrak

Pencemaran air akibat limbah industri, khususnya dari zat pewarna sintetis seperti *methylene blue*, merupakan masalah lingkungan signifikan yang memerlukan solusi efektif dan berkelanjutan. Fotokatalisis berbasis semikonduktor telah banyak dikembangkan sebagai metode efisien untuk degradasi polutan. Penelitian ini mengkaji sintesis nanopartikel titanium dioksida (TiO_2) dan pembentukan komposit TiO_2 /polianilin (PANI) melalui metode polimerisasi in situ. Rancangan penelitian mencakup proses sintesis, karakterisasi struktur dan gugus fungsi menggunakan XRD, FTIR, dan spektrofotometri UV-Vis, serta pengujian aktivitas fotokatalitik terhadap degradasi *methylene blue*. Hasil menunjukkan bahwa komposit TiO_2 /PANI memiliki fasa anatase dominan berdasarkan analisis XRD, serta keberadaan gugus fungsi khas PANI dan interaksinya dengan TiO_2 yang terkonfirmasi melalui spektrum FTIR. Uji fotokatalitik memperlihatkan efisiensi degradasi larutan *methylene blue* mencapai 98,94% pada 60 menit penyinaran UV dan meningkat hingga 99,69% setelah 180 menit, menandakan aktivitas fotokatalitik yang cepat dan hampir mencapai kondisi optimum. Temuan ini mengindikasikan potensi tinggi komposit TiO_2 /PANI sebagai fotokatalis efektif untuk pengolahan limbah zat pewarna secara efisien dan berkelanjutan.

Kata Kunci: TiO_2 , PANI, fotokatalis, *methylene blue*.

Abstract

Water pollution caused by industrial waste, particularly from synthetic dyes such as *methylene blue*, is a significant environmental issue that requires effective and sustainable solutions. Semiconductor-based photocatalysis has been extensively developed as an efficient method for pollutant degradation. This study investigates the synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles and the formation of TiO_2 /polyaniline (PANI) composites via in situ polymerization. The research design includes synthesis processes, structural and functional group characterization using XRD, FTIR, and UV-Vis spectrophotometry, as well as photocatalytic activity testing for *methylene blue* degradation. Results indicate that the TiO_2 /PANI composite predominantly exhibits the anatase phase as confirmed by XRD analysis, along with characteristic PANI functional groups and their interaction with TiO_2 verified by FTIR spectra. Photocatalytic tests demonstrated a degradation efficiency of 98.94% after 60 minutes of UV irradiation, which further increased to 99.69% after 180 minutes, indicating rapid photocatalytic activity approaching an optimal condition. These findings suggest that the TiO_2 /PANI composite holds great potential as an effective photocatalyst for the efficient and sustainable treatment of dye-containing wastewater.

Keywords: TiO_2 , PANI, photocatalyst, *methylene blue*.

I. PENDAHULUAN

Pertumbuhan industri dan urbanisasi telah menyebabkan peningkatan limbah domestik dan industri yang mencemari air secara global [1]. Hampir sepertiga populasi dunia masih kekurangan akses air bersih, dengan 1,5 juta kematian tahunan akibat penyakit bawaan air. Sekitar 80% air limbah dibuang tanpa pengolahan yang layak dan industri tekstil menyumbang 20% dari limbah tersebut melalui zat pewarna beracun seperti methylene blue (MB) [2, 3]. Pewarna MB digunakan di berbagai sektor seperti tekstil, medis, dan farmasi, namun limbahnya berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan manusia [4-6].

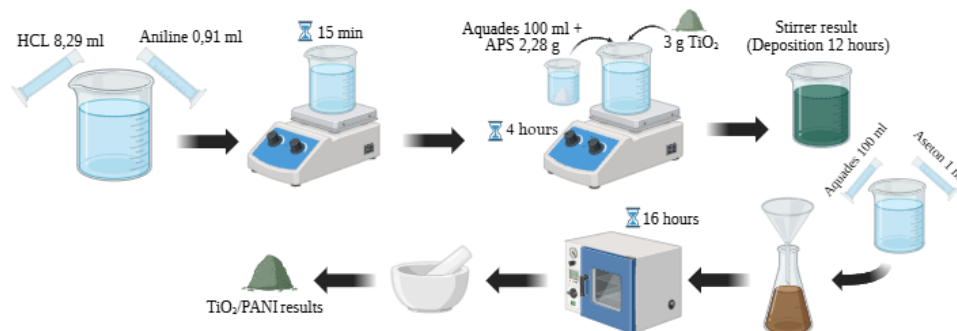
Berbagai teknologi telah dikembangkan untuk mengolah limbah MB, termasuk adsorpsi, biosorpsi, koagulasi, dan biodegradasi [5]. Di antaranya, fotokatalisis berbasis semikonduktor dianggap paling menjanjikan karena efisien, ramah lingkungan, dan memanfaatkan energi terbarukan [7]. Proses ini menguraikan MB menjadi senyawa tidak beracun dengan bantuan cahaya. Titanium dioksida (TiO_2) merupakan salah satu fotokatalis yang paling banyak digunakan karena sifat optik yang baik, tidak beracun, dan murah [8]. Namun, sintesis konvensional TiO_2 sering melibatkan bahan kimia berbahaya, sehingga pendekatan green synthesis dikembangkan dengan memanfaatkan bahan alami seperti ekstrak daun *Carica papaya* L. sebagai agen pereduksi [9, 10].

Ekstrak daun *Carica papaya* L. terbukti efektif dalam membentuk struktur nano TiO_2 yang stabil dan aktif [11, 12]. Semikonduktor TiO_2 memiliki band gap 3,0-3,2 eV dan kinerjanya dapat ditingkatkan dengan menggabungkannya dengan polianilin (PANI). Material PANI dapat meningkatkan penyerapan cahaya tampak dan efisiensi transfer elektron serta mengurangi rekombinasi elektron-hole, sehingga memperbaiki performa fotokatalitik [13]. Kombinasi TiO_2 /PANI melalui polimerisasi in-situ dengan TiO_2 hasil green synthesis berpotensi menjadi solusi efisien untuk pengolahan limbah berbasis sinar UV.

II. METODE

Rancangan Penelitian

1. Sintesis Komposit TiO_2 /PANI



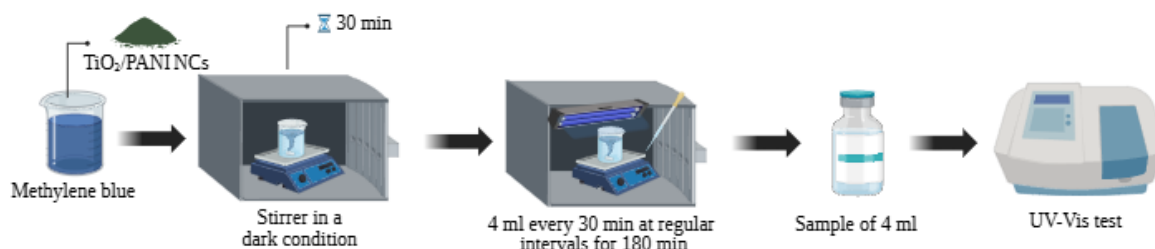
Gambar 1. Ilustrasi sintesis nanokomposit TiO_2 /PANI

Proses green synthesis TiO_2 dari daun *Carica Papaya* L. telah berhasil dilakukan, kemudian dilanjutkan dengan pembuatan komposit [10]. Polimerisasi in situ adalah salah satu metode yang efektif untuk mensintesis nanokomposit TiO_2 /PANI. Metode ini melibatkan polimerisasi anilin di hadapan partikel TiO_2 , yang menghasilkan distribusi yang baik dari nanopartikel TiO_2 dalam matriks polianilin (PANI). Berikut adalah prosedur yang digunakan untuk mensintesis nanokomposit TiO_2 /PANI menggunakan metode polimerisasi in situ. Metode ini diawali dengan mencampurkan HCL 8.29 ml dengan aniline 0.91 ml. Setelah itu melalui proses pengadukan menggunakan stirrer selama 15 menit. Kemudian, 7 gram TiO_2 NPs ditambahkan secara perlahan dan 0.1 M ammonium peroksodisulfat (APS) dengan bantuan pipet dengan pengadukan konstan selama 4 jam. Larutan yang sudah di stirrer didiamkan selama 12 jam untuk menghasilkan endapan. Setelah itu akan diperoleh endapan berwarna hijau tua yang menandakan terjadinya proses polimerisasi. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan larutan aquades dan aseton sebanyak 3-

4 kali. Hasil yang sudah disaring kemudian di oven pada suhu 80°C selama 16 jam. Setelah itu, haluskan menggunakan mortar dan terbentuklah nanokomposit TiO_2 /PANI [14].

2. Aktivitas Fotokatalitik TiO_2 /PANI

Sebanyak 10 mg serbuk TiO_2 /PANI ditambahkan ke dalam larutan MB dengan konsentrasi 20 ppm. Campuran ini diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 30 menit dalam kondisi gelap untuk memastikan proses adsorpsi awal berjalan dengan baik sebelum dilakukan penyinaran. Setelah itu, larutan kemudian disinari menggunakan lampu UV sambil tetap diaduk dengan stirrer untuk menjaga homogenitas sistem. Selama proses ini, interaksi antara fotokatalis nanokomposit TiO_2 /PANI dan MB di bawah radiasi UV diharapkan dapat meningkatkan degradasi zat warna dalam larutan.



Gambar 2. Proses Aplikasi Fotokatalitik

Efektivitas fotodegradasi dipantau dengan mengambil 4 mL sampel pada interval waktu tertentu dan dimasukkan ke dalam botol vial untuk dianalisis lebih lanjut. Sampel diambil setiap 30 menit, yaitu pada menit ke-0, 30, 60, 90, 120, 150, dan 180. Reaksi berlangsung di bawah lampu UV untuk memastikan aktivasi fotokatalis yang optimal. Dengan pengambilan sampel secara berkala, dapat dianalisis sejauh mana degradasi MB terjadi dalam berbagai durasi penyinaran. Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi kinerja fotokatalis nanokomposit TiO_2 /PANI dalam mendegradasi MB dan memahami efektivitasnya dalam aplikasi fotokatalitik.

A. Variabel Operasional Penelitian

Tiga variabel operasional dalam penelitian ini yaitu:

1. Variabel manipulasi: Waktu penyinaran (0, 30, 60, 90, 120, 150, dan 180 menit).
2. Variabel kontrol: Massa komposit TiO_2 /PANI, konsentrasi *methylene blue* (20 ppm)
3. Variabel respon: absorbansi, persentase degradasi

B. Teknik Pengumpulan Data

Teknik pengumpulan data dalam penelitian ini dilakukan melalui beberapa metode karakterisasi untuk menganalisis sifat dan kinerja material fotokatalis. Uji X-Ray Diffraction (XRD) digunakan untuk mengetahui fasa kristal yang terbentuk serta menghitung ukuran kristalit dari material. Uji Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada permukaan material, sehingga dapat diketahui ikatan kimia dan komponen penyusun material tersebut. Selanjutnya, dilakukan uji UV-Vis spektrofotometri untuk mengukur nilai absorbansi larutan MB dalam proses fotokatalisis guna mengetahui efisiensi degradasi zat pewarna tersebut.

C. Teknik Pengolahan Data

Data hasil uji XRD berupa pola difraksi diolah untuk mengidentifikasi fasa kristal yang sesuai dengan JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), serta menghitung ukuran kristalit menggunakan persamaan Scherrer. Hasil FTIR berupa spektrum serapan dianalisis untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada material, sehingga dapat diketahui jenis ikatan kimia dan komponen fungsional yang berperan dalam aktivitas fotokatalis. Data absorbansi dari uji UV-Vis spektrofotometri digunakan untuk menghitung persentase degradasi MB, menggunakan rumus:

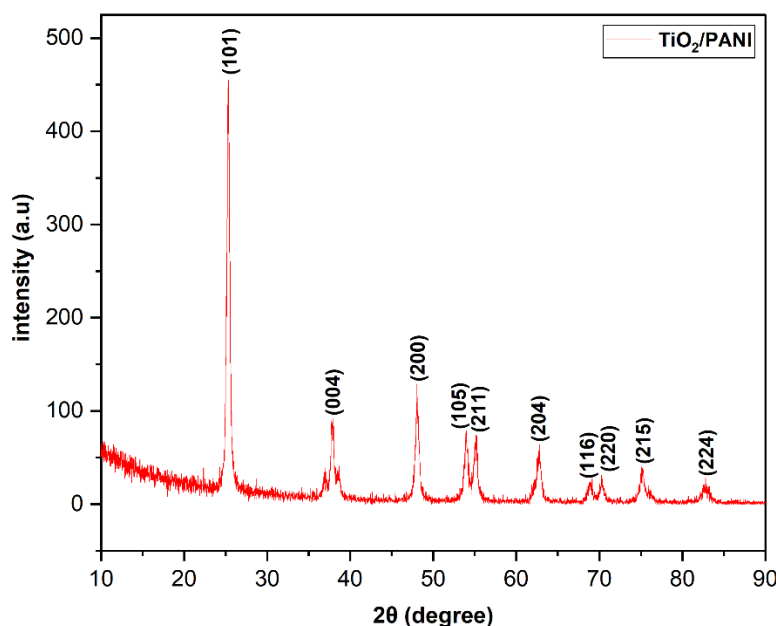
$$\%Degradas\text{ i} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

dengan A_0 adalah absorbansi awal dan A_t adalah absorbansi setelah proses fotokatalisis. Rumus ini digunakan untuk mengetahui efektivitas material fotokatalis dalam menguraikan polutan.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Identifikasi Fasa

Analisis XRD dilakukan untuk mengamati pola difraksi yang terbentuk pada sampel TiO₂/PANI. Hasil difraksi sinar-X dari material komposit TiO₂/PANI yang ditampilkan pada Gambar 3 menunjukkan sejumlah puncak intensitas tinggi yang berasal dari TiO₂, sesuai dengan data referensi JCPDS: 01-078-2486. Puncak dominan muncul pada sudut 2θ sebesar $25,3^\circ$, yang dikaitkan dengan bidang kristal (101), menandakan bahwa struktur kristal didominasi oleh fasa anatase. Puncak-puncak lain yang teridentifikasi berada pada sudut $37,8^\circ$ (004), $48,0^\circ$ (200), $53,9^\circ$ (105), $55,1^\circ$ (211), $62,7^\circ$ (204), $68,8^\circ$ (116), $70,3^\circ$ (220), $75,0^\circ$ (215), dan $82,7^\circ$ (224). Deretan puncak ini mengindikasikan bahwa struktur kristal TiO₂ dalam bentuk anatase tetap stabil meskipun telah dikombinasikan dengan PANI. Sementara itu, puncak difraksi khas dari PANI tidak teramati, yang mengindikasikan bahwa PANI dalam komposit ini bersifat amorf atau memiliki kristalinitas yang sangat rendah.

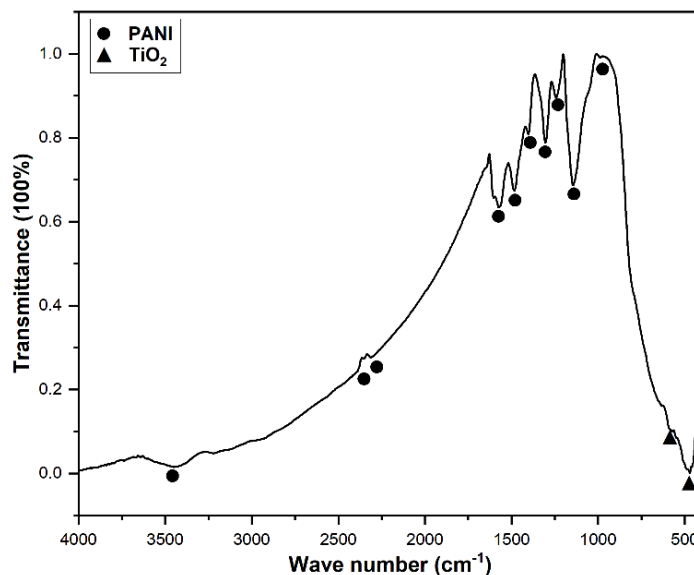


Gambar 3. Hasil Karakterisasi XRD TiO₂/PANI NCs

B. Analisis Gugus Fungsi dengan Fourier Transform InfraRed (FTIR)

Spektrum FTIR dari komposit TiO₂/PANI pada Gambar 4 menunjukkan sejumlah pita serapan karakteristik yang menegaskan keberadaan gugus fungsional khas dari polianilin (PANI) dan struktur TiO₂. Simbol lingkaran (●) pada spektrum menandai pita-pita serapan yang berasal dari PANI, sementara segitiga (▲) menunjukkan pita-pita yang terkait dengan TiO₂. Pita lebar pada 3446 cm^{-1} dikaitkan dengan vibrasi peregangan O-H, yang berasal dari kelembaban teradsorpsi atau gugus hidroksil permukaan. Pita pada 3234 cm^{-1} menunjukkan vibrasi N-H, sedangkan pita di sekitar 2924 cm^{-1} merupakan vibrasi C-H dalam cincin aromatik PANI. Pita kuat pada 1573 dan 1483 cm^{-1} masing-masing dikaitkan dengan vibrasi C=C dalam struktur kuinonoid dan benzenoid, yang merupakan dua bentuk resonansi utama dari backbone PANI. Sementara itu, pita pada 1404 dan 1303 cm^{-1} diatribusikan pada vibrasi C-N dan vibrasi C-N dalam gugus -NH-B-NH-, yang menunjukkan keberadaan struktur emeraldin base. Adanya pita khas pada 1143 cm^{-1} dikaitkan dengan "in-plane bending" dari C-H dalam cincin aromatik, yang biasanya digunakan sebagai indikator doping PANI [15]. Selain pita dari PANI, keberadaan pita di 578 dan 470 cm^{-1} menunjukkan vibrasi

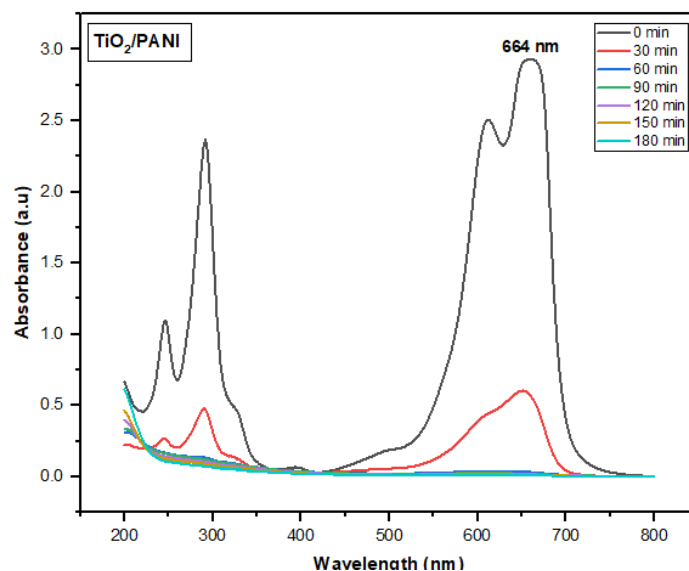
Ti-O-Ti, yang mengonfirmasi integrasi fase anatase TiO_2 dalam struktur komposit. Kemunculan pita-pita ini membuktikan interaksi antara PANI dan TiO_2 , baik melalui interaksi fisik maupun kimia, yang meningkatkan kestabilan dan kemampuan transfer muatan material dalam aplikasi fotokatalitik.



Gambar 4. FTIR dari TiO_2/PANI NCs

C. Unjuk Kerja TiO_2/PANI NCs dalam Degradasi Methylene Blue

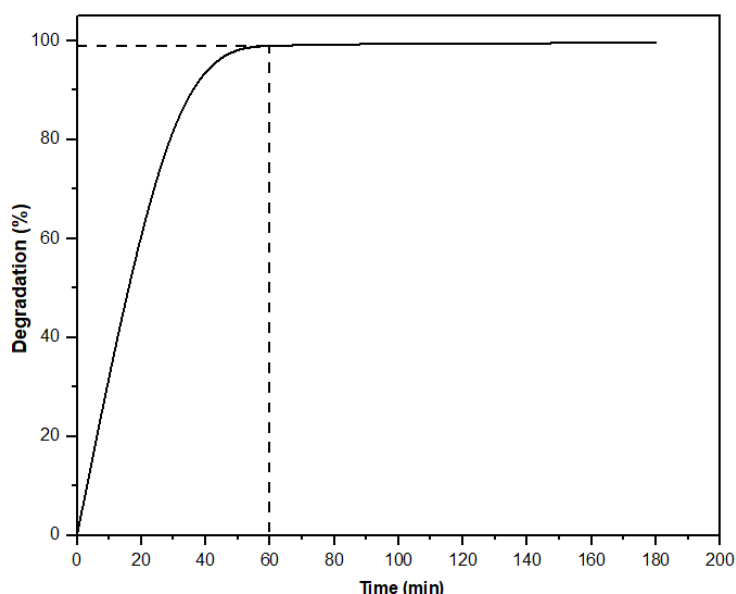
Uji kinerja fotokatalitik TiO_2/PANI terhadap degradasi MB 20 ppm ditampilkan pada Gambar 5, berupa spektrum UV-Vis larutan selama proses iradiasi cahaya pada berbagai interval waktu. Puncak serapan khas MB terletak pada panjang gelombang 664 nm.



Gambar 5. Grafik aktivitas fotokatalitik TiO_2/PANI NCs

Seiring waktu iradiasi, intensitas absorbansi pada puncak menurun secara signifikan, menandakan terjadinya degradasi fotokatalitik oleh TiO_2/PANI . Pada awal reaksi (0 menit), larutan menunjukkan absorbansi maksimum yang mencerminkan konsentrasi MB masih tinggi. Penurunan intensitas mulai terlihat pada menit ke-30 dan terus berlanjut hingga menit ke-180, di mana nilai absorbansi hampir mendekati nol. Hal ini mengindikasikan bahwa sebagian besar molekul MB berhasil terdegradasi secara progresif menjadi senyawa dengan struktur yang lebih sederhana. Efisiensi degradasi ini terutama dipengaruhi oleh interaksi sinergis antara TiO_2 dan PANI. TiO_2 berperan sebagai semikonduktor aktif yang menghasilkan pasangan

elektron-hole di bawah iradiasi, sementara PANI sebagai polimer konduktif memperluas penyerapan cahaya hingga wilayah tampak serta meningkatkan pemisahan muatan. Transfer elektron yang lebih efektif mengurangi peluang rekombinasi pasangan elektron-hole. Kondisi ini memfasilitasi terbentuknya spesies reaktif, khususnya radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), yang berperan penting dalam proses oksidasi molekul MB. Selain meningkatkan efisiensi fotokatalitik, PANI juga memberikan kestabilan struktural pada komposit dengan mencegah aglomerasi partikel TiO_2 , sehingga luas permukaan aktif tetap terjaga selama reaksi berlangsung. Oleh karena itu, TiO_2 /PANI terbukti memiliki aktivitas fotokatalitik yang unggul sekaligus potensi tinggi untuk diaplikasikan dalam degradasi polutan organik berwarna melalui proses fotokatalisis.



Gambar 6. Grafik degradasi fotokatalitik TiO_2 /PANI NCs

Berdasarkan Gambar 6, proses degradasi MB menunjukkan peningkatan signifikan dalam 30 menit pertama, yang mencerminkan aktivitas fotokatalitik yang sangat efisien pada tahap awal. Hingga menit ke-60, degradasi telah mencapai nilai yang tinggi, mendekati maksimum sebesar 98,94%. Setelah waktu tersebut, laju degradasi melambat secara drastis dan kurva cenderung mendatar hingga menit ke-180, menunjukkan bahwa sistem telah mencapai efisiensi optimum. Pada menit ke-180, persentase degradasi mencapai 99,69%, yang mengindikasikan hampir seluruh molekul pewarna telah terdegradasi. Fenomena reaksi fotokatalitik terjadi di mana pada tahap awal, konsentrasi pewarna (MB) yang tinggi menyebabkan laju reaksi meningkat secara tajam. Seiring berkurangnya konsentrasi zat pewarna, jumlah molekul target yang tersedia untuk berinteraksi dengan permukaan aktif pada fotokatalis juga menurun, sehingga laju degradasi melambat. Selain itu, pada kondisi mendekati jenuh, kemungkinan terjadinya re-adsorpsi produk degradasi pada permukaan katalis juga dapat mempengaruhi efisiensi reaksi.

Sejumlah penelitian telah dilakukan untuk mengevaluasi performa berbagai komposit dalam proses fotodegradasi pewarna MB. Studi-studi tersebut menggunakan kombinasi material semikonduktor dan polimer konduktif, dengan metode sintesis dan kondisi reaksi yang beragam, untuk meningkatkan efisiensi degradasi melalui mekanisme fotokatalitik. Perbandingan efisiensi degradasi dari beberapa komposit ditunjukkan pada Tabel 1, yang menggambarkan pengaruh massa komposit, waktu reaksi, konsentrasi MB, jenis pencahayaan, dan metode sintesis terhadap performa degradasi.

Berdasarkan Tabel 1 di atas, komposit $\text{BN}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ yang disintesis melalui metode deposisi-presipitasi, menunjukkan efisiensi degradasi sebesar 87,5% terhadap larutan MB berkonsentrasi 20 mg/L, menggunakan 50 mg material fotokatalis dalam 50 menit di bawah cahaya tampak [17]. Meskipun degradasi berlangsung cepat, efisiensinya masih belum mencapai nilai maksimum, dan massa komposit yang digunakan relatif besar. Selain itu, komposit PANI/ZnO , yang dibuat melalui metode polimerisasi oksidasi kimiawi in-situ, mencapai efisiensi degradasi sebesar 95% dalam waktu 150 menit terhadap larutan MB dengan konsentrasi 30 mg/L,

menggunakan 250 mg komposit di bawah penyinaran UV [22]. Meski efisiensinya tinggi, diperlukan waktu reaksi yang panjang serta jumlah komposit yang jauh lebih besar, yang kurang efisien dari sisi konsumsi material dan biaya produksi.

Tabel 1. Perbandingan Penelitian Degradasi Pewarna MB

Bahan	Massa Komposit (mg)	Metode	Waktu (menit)	Konsentrasi MB (mg/L)	Sinar	Degradasi (%)	Ref
Ag-ZNO	30	Co-precipitation & hidrotermal	120	10	Lampu halogen	65	[16]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$	50	Hidrotermal	45	10	Cahaya tampak	66	[17]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{FeVO}_4$	50	Hidrotermal	45	10	Cahaya tampak	67	[17]
ZnO/MMT	100	Impregnasi basah	150	10	UV	99.35	[18]
$\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	10	Hidrotermal	150	10	UV	99	[19]
Bahan	Massa Komposit (mg)	Metode	Waktu (menit)	Konsentrasi MB (mg/L)	Sinar	Degradasi (%)	Ref
$\text{BN}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	50	Deposisi-presipitasi	50	20	Cahaya tampak	87.5	[20]
$\text{PANI}/\text{Ag}/\text{ZnS}$	300	Pengendapan kimia	60	10	UV	94	[21]
PANI/ZNO	250	Polimerisasi oksidasi kimiawi in-situ	150	30	UV	95	[22]
$\text{PANI}/\text{PVA}-\text{NiCu}$	10	Teknik Casting	180	35	UV	94	[23]
TiO_2/PANI	10	Polimerisasi in-situ	60	20	UV	98.94	<i>This work</i>

Pada penelitian ini, komposit TiO_2/PANI disintesis melalui metode polimerisasi in-situ dan diuji terhadap larutan MB berkonsentrasi 20 mg/L dengan menggunakan 10 mg komposit. Hasil menunjukkan bahwa dalam waktu 60 menit di bawah pencahayaan UV, efisiensi degradasi yang dicapai adalah sebesar 98,94%, menjadikannya salah satu sistem dengan performa paling tinggi dalam tabel. Keunggulan utama terletak pada efisiensi material yang sangat tinggi karena massa komposit hanya 10 mg sudah mampu menghasilkan degradasi hampir sempurna dalam waktu relatif singkat. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi sinergis antara TiO_2 dan PANI tidak hanya meningkatkan efisiensi transfer muatan, tetapi juga memberikan kestabilan sistem yang lebih baik selama reaksi fotokatalitik.

IV. PENUTUP

A. Simpulan

Penelitian ini berhasil mensintesis komposit TiO_2/PANI dengan metode polimerisasi in-situ yang membentuk struktur sinergis, dibuktikan dengan karakterisasi XRD dan FTIR yang menunjukkan struktur kristal anatase dominan serta gugus fungsi khas PANI, menandakan integrasi sukses antara TiO_2 dan polianilin. Uji fotokatalitik menunjukkan komposit mampu mendegradasi larutan MB 20 ppm dengan efisiensi 98,94% dalam 60 menit, menandakan reaksi cepat dan hampir mencapai maksimum. Pada 180 menit, efisiensi meningkat sedikit menjadi 99,69%, menunjukkan kondisi optimum dengan degradasi hampir sempurna dan kinerja maksimal. Efisiensi tinggi ini berkat sinergi TiO_2 sebagai semikonduktor aktif dan PANI sebagai polimer konduktif yang meningkatkan penyerapan cahaya serta memfasilitasi pemisahan elektron-hole. Dengan demikian, komposit TiO_2/PANI berpotensi sebagai fotokatalis efektif untuk pengolahan limbah pewarna secara efisien dan berkelanjutan.

B. Saran

Penelitian lanjutan disarankan untuk meningkatkan stabilitas komposit terhadap penggunaan jangka panjang melalui modifikasi struktur atau metode sintesis. Selain itu, efektivitas fotokatalis perlu diuji pada

berbagai jenis polutan organik lainnya serta dalam kondisi nyata seperti air limbah industri dan pencahayaan alami, agar dapat memastikan aplikasi komposit ini secara luas dan berkelanjutan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] N. N. A. Hasim, N. H. M. Idris, H. H. Hamzah, G. Urstöger, B. Schrode, and H. L. Lee, "Green technique of visible light active titanium dioxide nanoparticles using starch for the degradation of organic pollutant," *Desalin. Water Treat.*, vol. 287, pp. 46–58, 2023, doi: 10.5004/dwt.2023.29346.
- [2] S. Katak, S. Chatterjee, M. G. Vairale, S. Sharma, and S. K. Dwivedi, "Concerns and strategies for wastewater treatment during COVID-19 pandemic to stop plausible transmission," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 164, p. 105156, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105156.
- [3] N. Ramesh *et al.*, "Progress in photocatalytic degradation of industrial organic dye by utilising the silver doped titanium dioxide nanocomposite," *Heliyon*, vol. 10, no. 24, p. e40998, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e40998.
- [4] M. Mehenaoui, N. Chekir, D. Tassalit, M. Brachemi, N. Bensadok, and S. E. I. Lebouachera, "Novel green synthesis of TiO₂ from tea leaves: removal of methylene blue for photocatalytic application," *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 139, no. 12, p. 1108, Dec. 2024, doi: 10.1140/epjp/s13360-024-05849-x.
- [5] A. K. Sarkar Phyllis, G. Tortora, and I. Johnson, "Photodegradation," *Fairchild Books Dict. Text.*, 2022, doi: 10.5040/9781501365072.12105.
- [6] M. A. Ali and I. M. Maafa, "Recent literature review of Cerium-containing photocatalysts used for methylene blue degradation," *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 16, p. 100486, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.hazadv.2024.100486.
- [7] F. D. Guerra, M. F. Attia, D. C. Whitehead, and F. Alexis, "Nanotechnology for Environmental Remediation: Materials and Applications," *Molecules*, vol. 23, no. 7, p. 1760, Jul. 2018, doi: 10.3390/molecules23071760.
- [8] T. N. Sucahya, N. Permatasari, A. Bayu, and D. Nandiyanto, "Fotokatalisis untuk Pengolahan Limbah Cair," *J. Integr. Proses*, vol. 6, no. 1, pp. 1–15, 2016.
- [9] J. Fan, M. Zhang, J. Liu, Y. Lei, M. G. A. Kaya, and K. Tang, "Green synthesis of silver-titanium dioxide nanoparticles using chestnut extract for the preservation of leather artifacts," *J. Cult. Herit.*, vol. 69, pp. 86–93, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.culher.2024.08.002.
- [10] A. M. Riska and N. P. Putri, "Green Synthesis TiO₂ Menggunakan Ekstrak Daun Pepaya (Carica Papaya L.) sebagai Bioreduktor yang Berpotensi dalam Aplikasi Fotokatalitik Green Synthesis of TiO₂ Using Papaya (Carica papaya L.) Leaf Extract as a Bioreductor with Potential in Photocatalytic," vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2024.
- [11] J. Gaur *et al.*, "Photocatalytic degradation of Congo red dye using zinc oxide nanoparticles prepared using Carica papaya leaf extract," *Mater. Today Sustain.*, vol. 22, p. 100339, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100339.
- [12] H. Kaur, S. Kaur, J. Singh, M. Rawat, and S. Kumar, "Expanding horizon: Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using Carica papaya leaves for photocatalysis application," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 9, p. 095034, Jul. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab2ec5.
- [13] B. Koozegar Kaleji and M. Gorgani, "Comparison of sol-gel and hydrothermal synthesis methods on the structural, optical and photocatalytic properties of Nb/Ag codoped TiO₂ mesoporous nanoparticles," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 14, pp. 3357–3372, Nov. 2022, doi: 10.1080/03067319.2020.1767096.
- [14] N. P. Putri, A. M. Riska, D. H. Kusumawati, and E. Suaebah, "Enhanced Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye Using Green-Synthesized TiO₂ and PANI/TiO₂ with Papaya Leaf as Bio-Reduction," *Trends Sci.*, vol. 22, no. 2, 2025, doi: 10.48048/tis.2025.9119.
- [15] N. Wang, J. Chen, J. Wang, J. Feng, and W. Yan, "Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO₂ hydrate: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies," *Powder Technol.*, vol. 347, pp. 93–102,

Apr. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.02.049.

- [16] H. AlMohamadi *et al.*, "Photocatalytic Activity of Metal- and Non-Metal-Anchored ZnO and TiO_2 Nanocatalysts for Advanced Photocatalysis: Comparative Study," *Catalysts*, vol. 14, no. 7, p. 420, Jun. 2024, doi: 10.3390/catal14070420.
- [17] S. H. Khabbaz, A. Bagheri, and M. Mousavi-Kamazani, "Synthesis, characterization, and application of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{FeVO}_4$ /modified zeolite nanocomposite as an effective photocatalyst for methylene blue degradation and benzothiophene desulfurization," *Heliyon*, vol. 11, no. 1, p. e41294, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e41294.
- [18] T. A. Ria *et al.*, "Photodegradation of Methylene Blue and Methyl Orange Dye in Textile Industry Waste Using ZnO Catalyst Supported by Natural Mineral Montmorillonite from South Sulawesi." 2025. doi: 10.2139/ssrn.5079978.
- [19] G. R. Chellammal, V. Elakkiya, and S. Shanmugam, "A new heterojunction nickel aluminate/cerium oxide for the photocatalytic degradation of coloured organic pollutants," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 186, p. 111807, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jpcs.2023.111807.
- [20] C. Zhu *et al.*, "Advanced visible-light driven photocatalyst with enhanced charge separation fabricated by facile deposition of Ag_3PO_4 nanoparticles on graphene-like h-BN nanosheets," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 424, pp. 135–144, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.08.028.
- [21] S. Mazhar *et al.*, "Photocatalytic degradation of methylene blue using polyaniline-based silver-doped zinc sulfide (PANI-Ag/ZnS) composites," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 6, pp. 9203–9217, 2022, doi: 10.1007/s11356-021-16181-7.
- [22] N. Turkten, Y. Karatas, and M. Bekbolet, "Preparation of PANI modified ZnO composites via different methods: Structural, morphological and photocatalytic properties," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 8, 2021, doi: 10.3390/w13081025.
- [23] C. Medjili *et al.*, "Synthesis of novel PANI/PVA-NiCu composite material for efficient removal of organic dyes," *Chemosphere*, vol. 313, no. November 2022, p. 137427, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137427.