



Fotodegradasi Fenol dalam Lempung Terpillar TiO₂ (Photodegradation of Phenol on TiO₂-Pillared-Kaolinite)

Imelda Hotmarisi Silalahi*, Irwan, Nelly Wahyuni

¹ Department of Chemistry, Tanjungpura University, Indonesia

*Corresponding author: imelda.h.silalahi@chemistry.untan.ac.id

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April
2020

Accepted 29 April
2020

Available online
30

Keywords:

clay, titanium dioxide,
phenol,
photodegradation,
pillarization

ABSTRACT

Photodegradation of phenol on TiO₂-pillared-kaolinite was observed. Pillarization of kaolinite was conducted through intercalation of polyoxotitanium sol into clay suspension followed by calcination giving TiO₂-kaolinite which showed an increase in specific surface area and total pore volume compared with the kaolinite. The analysis of XRD demonstrated no significant change on *d*-space of second order of kaolinite structure associated with 2θ 26.61°, but diffractions with regard to 2θ 25.3° and 48.0° interpreted for TiO₂ anatase were seen on the diffractogram of TiO₂-kaolinite. The significant decrease of phenol concentration was observed in the presence of both kaolinite and TiO₂-kaolinite under UV illumination ($h\nu \geq 365$ nm) compare with the photoreaction without the kaolinite materials however the degradation rate of phenol on TiO₂-kaolinite was faster than that on the kaolinite-only where 50% of phenol was consumed after 45 minutes of reaction. Kinetic study showed the photoreaction of phenol on TiO₂-kaolinite follows the first order reaction with the reaction rate constant of $1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

© 2020 IJoPAC. All rights reserved

1. Pendahuluan

Fenol dan turunannya merupakan polutan yang sangat berbahaya di lingkungan karena bersifat toksik, termasuk dalam urutan ketiga dalam potensi akumulasi dalam lingkungan dan sulit didegradasi oleh organisme pengurai^[1]. Air yang telah tercemar oleh fenol dapat berbahaya bagi manusia, diantaranya menyebabkan degenerasi protein dan berbahaya bagi jantung, hati dan ginjal^[2]. Senyawa fenol di alam mengalami transformasi kimia, biokimia, dan fisika, namun proses alami saja tidak cukup untuk menuntaskan permasalahan yang timbul sehingga fenol dan turunannya perlu ditiadakan atau dikurangi sampai dengan nilai batas ambangnya.

Saat ini berbagai teknik atau metode penanggulangan limbah fenol telah dikembangkan, diantaranya adalah adsorpsi^{[2],[3]}, namun metode ini ternyata kurang efektif karena fenol yang teradsorpsi tersebut masih terakumulasi di dalam adsorben yang kemudian akan menimbulkan persoalan baru. Sebagai alternatif, dikembangkan metode fotodegradasi dengan menggunakan bahan

fotokatalis dan radiasi sinar UV yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi celah pita (Egap) fotokatalis tersebut. Melalui metode fotodegradasi atau fotokatalisis, fenol akan diurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan lebih aman bagi lingkungan ^{[4], [5]}.

Titanium dioksida (titania) adalah material yang telah banyak dilaporkan sebagai fotokatalis dimana di bawah iradiasi UV, elektron dan *hole* positif terbentuk dalam pita konduksi dan pita valensi. Elektron dapat bereaksi dengan molekul organik menghasilkan produk tereduksi, sementara *hole* dapat bereaksi langsung dengan molekul organik atau membentuk radikal hidroksil, hasil reaksi dengan air yang selanjutnya mengoksidasi molekul organik ^[6]. Namun pemanfaatan material TiO₂ saja menunjukkan beberapa kelemahan, diantaranya efisiensi penggunaan serbuk TiO₂ dalam sistem larutan (terdispersi dalam air) pada proses degradasi polutan organik diketahui hanya mencapai 10%, selain itu serbuk yang telah terdispersi dalam air sangat sulit diregenerasi dan apabila campuran terlalu keruh maka radiasi sinar UV tidak mampu mengaktifkan seluruh partikel fotokatalis ^[7]. Kelemahan-kelemahan lain seperti energi celah pita yang tinggi, kecenderungan terbentuknya aglomerasi partikel sehingga menurunkan luas permukaan aktif telah dibahas oleh Chen, *et al.* ^[6].

Salah satu pendekatan yang dapat dilakukan untuk mengatasi kelemahan tersebut adalah pengembangan komposit titania terdukung material aluminosilikat seperti lempung, monmorilonit dan zeolit ^{[8], [9], [10]}. Pendekatan ini akan berguna untuk merancang material fotokatalis yang berpori dengan kapasitas adsorpsi dan aktivitas katalitik yang lebih tinggi daripada titania sendiri, namun tetap memiliki sifat elektronik dan struktur yang diperlukan dalam proses fotokatalisis molekul organik.

Mineral lempung telah banyak digunakan sebagai pendukung dalam katalis heterogen dengan mengeksploitasi strukturnya yang berlapis, kapasitas adsorpsi dan luas permukaannya. Lempung alam, yang disebut lempung kation terdiri dari permukaan aluminosilikat bermuatan negatif dengan kation dalam antar lapis untuk menetralkan muatan permukaan ^[9], sementara lempung sintesis umumnya memiliki gugus-gugus anion dalam antar lapis yang disebut lempung anion atau *layered double hydroxide*, LDH ^[11]. Propertis struktur yang berlapis, memiliki permukaan negatif dan kation dalam antar lapis membuat lempung dapat mengalami dispersi atau insersi kation yang membentuk pilar di antara struktur lapisan. Lempung terpillar Ti⁴⁺ yang diimobilisasi melalui metode sol-gel menunjukkan performa adsorpsi yang meningkat dengan aktivitas fotodegradasi molekul-molekul organik pestisida yang efektif ^[12]. Fotodegradasi zat warna *Congo Red* menggunakan zeolit terimpregnasi titanium oksida menunjukkan penurunan konsentrasi hingga 99% dalam waktu 60 menit ^[13], sementara nanokomposit lempung-*pyrophyllite*-TiO₂ dilaporkan memiliki aktivitas fotokatalisis fenol lebih tinggi daripada material TiO₂ komersil ^[5]. Kajian kinetika fotodegradasi polutan organik dalam permukaan TiO₂ termasuk fenol dan turunannya telah dilaporkan dan diketahui mengikuti persamaan Langmuir-Hinshelwood dengan laju reaksi mengikuti orde satu ^[14].

Dalam artikel ini akan dibahas tentang fotodegradasi fenol menggunakan lempung kaolinit terpillar titanium dioksida (TiO₂-lempung). Sebelumnya telah kami laporkan pilarisasi lempung kaolinit dengan titania ^[15].

2. Material dan Metode

2.1. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam melakukan penelitian ini adalah alat-alat gelas standar, ayakan 80 *mesh*, difraktometer sinar-X tipe PW1710BASED, pengaduk magnetik, spektrofotometer serapan atom, *gas sorption analyzer* tipe NOVA 1000, oven, Lampu UV ($\lambda \geq 365$ nm), spektrofotometer UV-Vis tipe Genesys, tanur dan timbangan analitik.

2.2. Bahan

Bahan yang digunakan adalah tanah lempung yang diambil dari Desa Capkala Kabupaten Bengkayang Provinsi Kalimantan Barat serta berbagai bahan kimia yaitu AgNO₃ $\geq 99\%$, buffer pH 10,

4-aminoantipirin p.a., HCl p.a, fenol > 99%, $K_3[Fe(CN)_6] \geq 99.0\%$, NaOH $\geq 97\%$, larutan $TiCl_4$, diperoleh dari Sigma-Aldrich.

2.3. *Prosedur Kerja*

2.3.1. *Pilarisasi lempung Capkala dengan pemilar titanium dioksida*

a. Preparasi lempung Capkala ^[16]

Sebanyak 100 g lempung dari Desa Capkala Kabupaten Bengkayang dipanaskan pada temperatur 80 °C selama 5 jam, dihaluskan dan diayak dengan ayakan ukuran 80 *mesh*. Setelah itu dicuci tiga kali dengan akuades, disaring, lalu dikeringkan pada temperatur 80 °C selama 24 jam, kemudian diayak lagi dan siap digunakan untuk perlakuan selanjutnya. Lempung ini dikarakterisasi menggunakan AAS, XRD dan GSA.

b. Pembuatan larutan pemilar (sol-Ti)

Larutan pemilar (sol polioksititanium) dibuat dengan menghidrolisis larutan $TiCl_4$ dengan larutan HCl. Proses hidrolisis dilakukan dengan menambahkan larutan $TiCl_4$ 0,76 M secara bertahap ke dalam larutan HCl 3,05 M sehingga rasio mol Ti/mol $H^+ = 1 : 4$, dengan konsentrasi Ti terhadap massa lempung adalah 20 mmol/gram. Pada tahap awal reaksi hidrolisis, larutan NaOH ditambahkan ke larutan $TiCl_4$ 0,76 M secara bertahap hingga pH 8. Residu yang diperoleh disaring dan dicuci dengan akuades guna menghilangkan sisa garam NaCl yang terbentuk hingga bebas ion Cl^- yang diuji dengan larutan $AgNO_3$. Pencucian dihentikan jika uji terhadap filtrat menggunakan larutan $AgNO_3$ tidak membentuk endapan putih dari $AgCl$. Residu yang bebas ion Cl^- kemudian dilarutkan dalam akuades dan larutan HCl 3,05 M ditambahkan secara bertahap sambil dipanaskan pada suhu 70 °C selama 45 menit. Larutan yang diperoleh kemudian diperam (*aging*) selama 60 jam pada temperatur kamar hingga terbentuk sol.

c. Proses interkalasi dan kalsinasi

Lempung hasil preparasi dibuat dalam bentuk suspensi dengan perbandingan sebesar 5% (b/v). Sebanyak 30 g lempung didispersikan dalam 600 mL akuades dan diaduk hingga homogen selama 3 jam. Suspensi ini kemudian direaksikan dengan larutan pemilar atau oligomer selama 4 jam pada kondisi suhu kamar. Hasil reaksi didiamkan kembali (*aging*) selama 12 jam. Kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai lempung hasil pemiliran bebas dari ion Cl^- berdasarkan uji $AgNO_3$. Pencucian dihentikan setelah uji terhadap filtrat menggunakan larutan $AgNO_3$ tidak membentuk endapan putih dari $AgCl$. Lempung ini kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 105 °C selama 16 jam, dihaluskan lalu dikalsinasi pada temperatur 600 °C selama 4 jam dalam tanur. Lempung hasil pilarisasi juga dikarakterisasi dengan menggunakan AAS, XRD dan GSA.

2.3.2. *Fotodegradasi fenol*

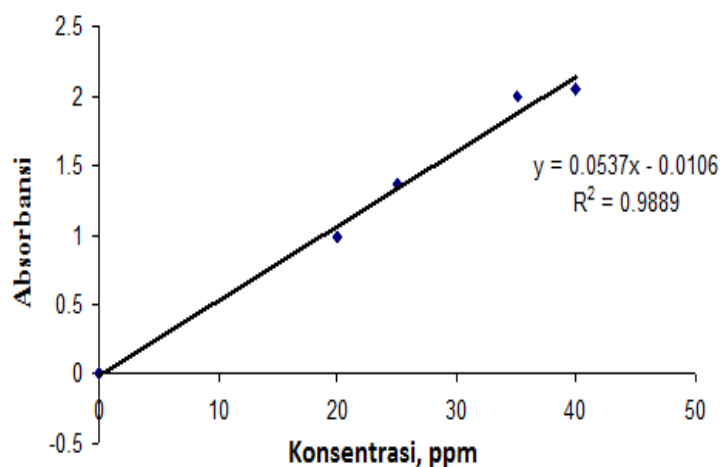
a. Fotodegradasi fenol oleh lempung Capkala dan lempung terpilar titanium oksida

Sebanyak 0,1 g lempung terpilar disuspensikan ke dalam 5 mL larutan fenol standar, konsentrasi 35 mg/L. Suspensi tersebut kemudian disinari dengan lampu UV sambil diaduk dengan pengaduk magnetik pada variasi waktu 15, 30, 45 dan 60 menit. Suspensi disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman ukuran 0,45 μm . Kadar fenol dalam filtrat kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Konsentrasi fenol mula-mula juga divariasikan pada 40 mg/L. Prosedur yang sama dilakukan terhadap lempung Capkala. Sebagai pembanding dilakukan juga radiasi sinar UV pada fenol tanpa adsorben dan fenol tanpa diradiasi sinar UV pada variasi waktu kontak.

b. Penentuan kadar fenol

Pewarnaan fenol terlarut dilakukan dengan cara mencampurkan 1 mL sampel larutan dengan pereaksi pewarna 4-aminoantipirin 2% (b/v) sebanyak 0,1 mL, larutan $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,1 mL, 1,5 mL buffer pH 10, dan 3 mL akuades. Kemudian diaduk dan didiamkan selama 10 menit. Larutan kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang

maksimum 510 nm. Penentuan konsentrasi fenol dalam sampel ditentukan melalui kurva standar pada Gambar 1.

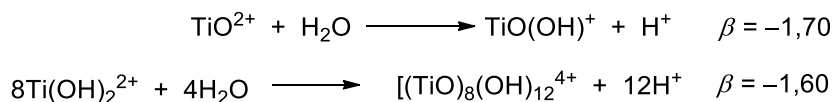


Gambar 1. Kurva standar penentuan konsentrasi fenol menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{maks} 510 nm.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi Lempung Terpilair Titanium Oksida

Pilarisasi lempung Capkala diawali dengan tahap interkalasi lalu dilanjutkan dengan tahap kalsinasi. Interkalasi adalah suatu proses mempertukarkan kation terhidrat dengan polioksokation di daerah antarlapis lempung^[17]. Polioksokation yang dimasukkan adalah polioksotitanium yang dibuat dari proses hidrolisis larutan TiCl_4 oleh larutan HCl. Pada awal reaksi larutan TiCl_4 dihidrolisis dengan larutan NaOH hingga pH 8 yang bertujuan untuk mempercepat laju pembentukan aglomerasi TiO_2 , karena apabila larutan TiCl_4 langsung dihidrolisis dengan larutan HCl maka reaksi akan berlangsung relatif lambat. Pengaturan pH 8 menghasilkan sol TiO_2 yang memiliki luas permukaan relatif besar ($141 \text{ cm}^3/\text{g}$) dan berukuran mesopori^[18]. Tahap selanjutnya adalah melarutkan sol TiO_2 ke dalam akuades sambil ditambahkan larutan HCl dan diperam selama 60 jam pada temperatur kamar. Tahap pemeraman adalah hal yang sangat penting karena selama proses tersebut larutan pemilar mengalami hidrolisis, polimerisasi dan pengkompleksan dengan anion dalam larutan. Pada tahap pemeraman ini akan terbentuk beberapa spesies Ti, misalnya monomer ($\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}(\text{OH})^{2+}$) dan bentuk Ti terpolimer lebih tinggi yaitu $[\text{TiO}(\text{OH})_2]_n$ (Ti_{poly}). Oleh karena itu, proses ini digambarkan sebagai kompetisi antara ion titanium(IV) tersebut dengan kation terhidrat yang berada pada antarlapis lempung. Pada penelitian ini perlakuan preparasi dikontrol pada temperatur kamar, rasio mmol Ti/H = 1: 4 dan pH < 2 sehingga yang diasumsikan spesi terbentuk adalah $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$. Monomer yang terbentuk inilah yang akan menjadi oligomer Ti^{4+} yaitu $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ dalam proses hidrolisis. Adapun reaksinya adalah sebagai berikut :

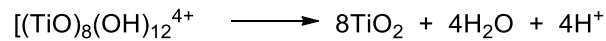


Diantara spesi tersebut yang akan dominan terbentuk adalah oligomer $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ dibandingkan $\text{TiO}(\text{OH})^+$ karena konstanta kesetimbangan totalnya (β) lebih besar dibandingkan $\text{TiO}(\text{OH})^+$. Spesi $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ memainkan peranan penting dalam pilarisasi menggunakan Ti^[19].

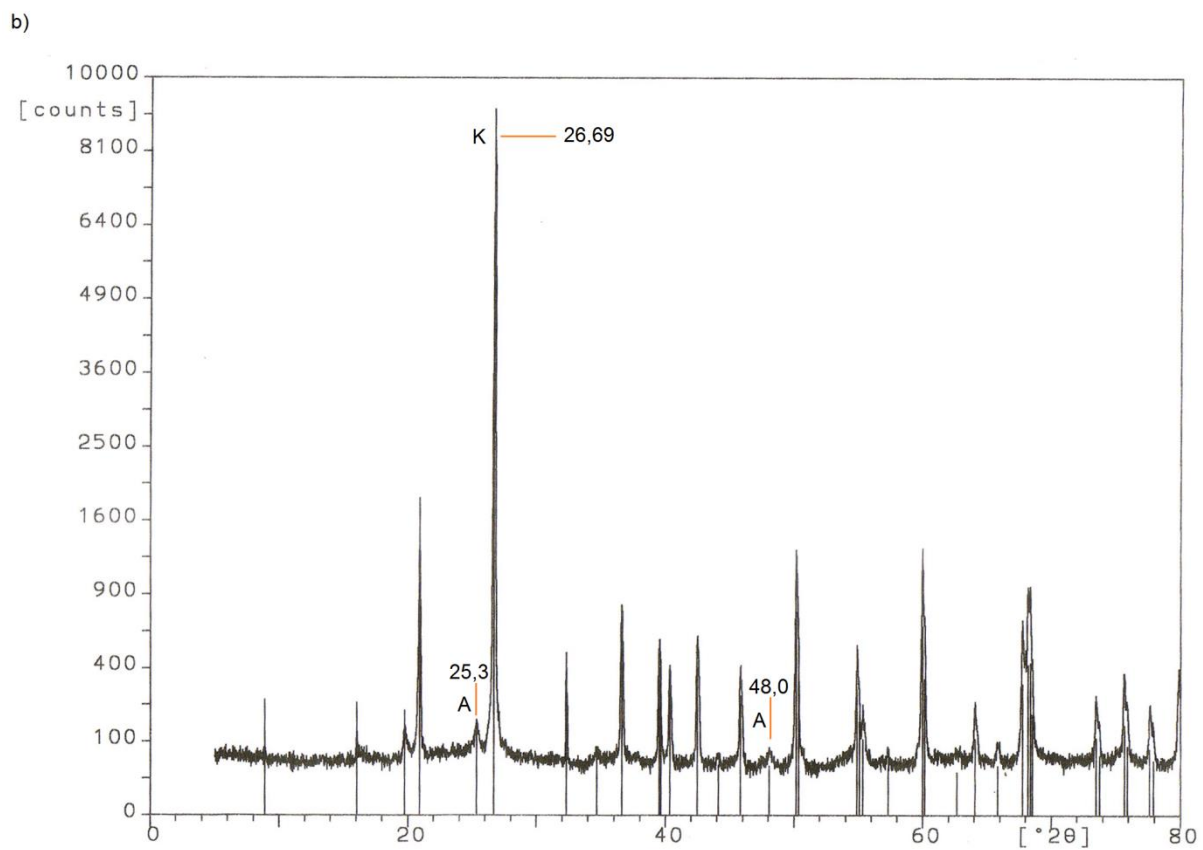
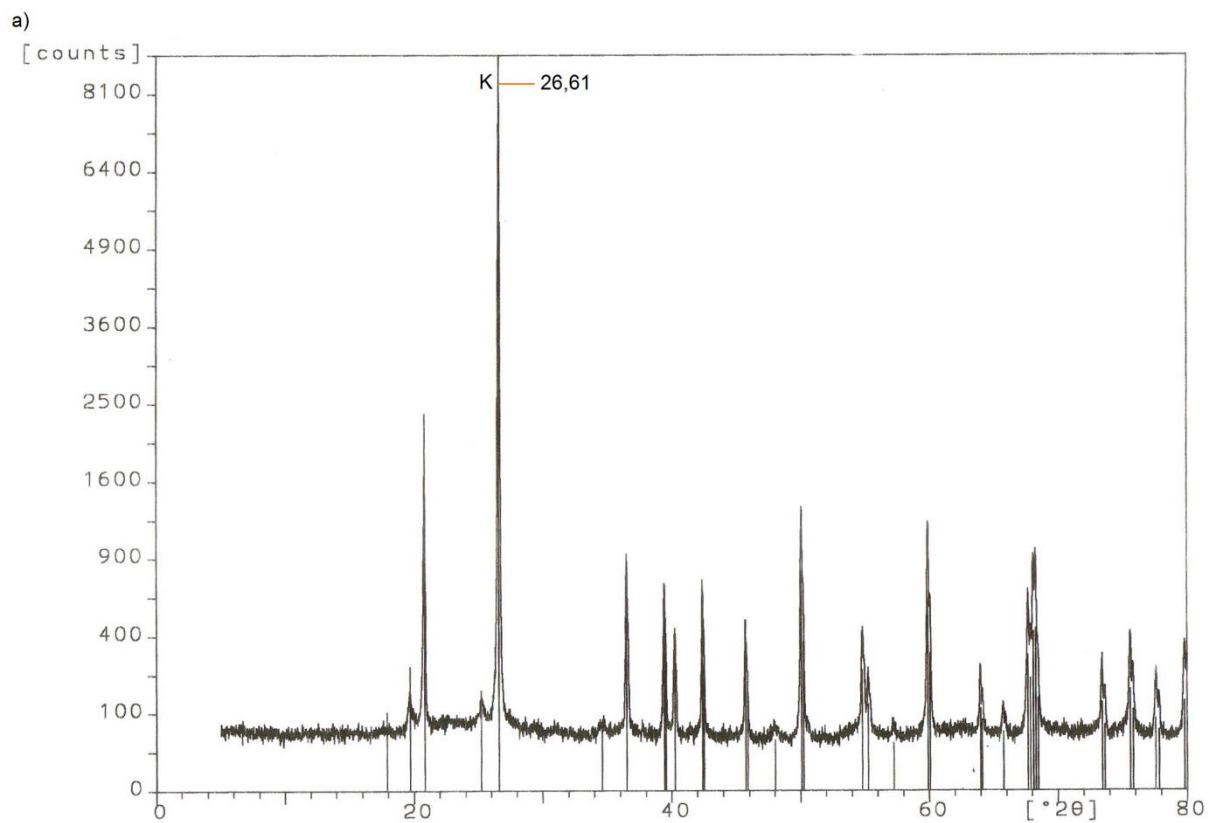
Suspensi lempung terbentuk melalui proses mengembangnya lempung akibat masuknya molekul air dalam antarlapisnya, dengan demikian kation terhidrat pada antarlapis lempung seperti Na^+ , K^+ atau Ca^{2+} akan bertukarkan oleh kation titanium(IV) dari larutan pemilar oligomer titanium.

Polioksotitanium yang diinterkalasikan ke dalam antarlapis lempung diharapkan berubah menjadi oksida titanium pada proses kalsinasi yang akan menyangga antar lapis lempung dan membentuk pori baru. Proses ini terjadi selama dehidrasi ikatan antara pilar dengan lempung yang mengalami perubahan dari ionik menjadi kovalen.

Proses kalsinasi dilakukan pada suhu 600 °C mengingat daya tahan termal kompleks titanium yang cukup tinggi. Linjiang *et al.* [20] melaporkan bahwa hasil terbaik untuk pilarisasi lempung dengan titanium oksida diperoleh saat kalsinasi dilakukan pada suhu 600 °C menghasilkan kristal anatase yang memiliki peran penting sebagai fotokatalis dengan kestabilan termal yang tinggi. Proses perubahan polioksotitanium menjadi pilar logam oksida dapat digambarkan seperti reaksi berikut.



Keberadaan pengemban TiO_2 dalam lempung yang diidentifikasi menggunakan spektrofotometer serapan atom memperlihatkan peningkatan atom titanium dalam lempung terpillar hingga tiga kali lipat dibandingkan lempung alam dengan jumlah 0,6% (b/b) TiO_2 dalam lempung dan 1,92% dalam lempung terpillar. Identifikasi mineral dalam lempung Capkala menggunakan analisis XRD menunjukkan karakteristik mineral kaolinit yaitu munculnya puncak kuat pada difraksi order kedua dengan jarak sebesar 3,351 Å yang bersesuaian dengan sudut $2\theta = 26,610^\circ$. Sedangkan analisis XRD pada TiO_2 -lempung mengindikasikan terbentuknya pilar TiO_2 dimana terlihat pergeseran refleksi bidang 002 menjadi 3,341 Å dengan sudut $2\theta = 26,690^\circ$ (Gambar 2). Data tersebut memperlihatkan bahwa tidak terjadi perubahan terlalu besar jarak difraksi order kedua antar lapis struktur lempung namun intensitas penghamburannya meningkat yang merupakan indikasi pertumbuhan pilar. Masuknya mineral TiO_2 dalam lempung ditandai munculnya puncak difraksi pada $2\theta = 25,355$ dan $48,025$ pada difraktogram TiO_2 -lempung (Gambar 2) dimana kedua puncak tersebut adalah karakteristik mineral anatase.

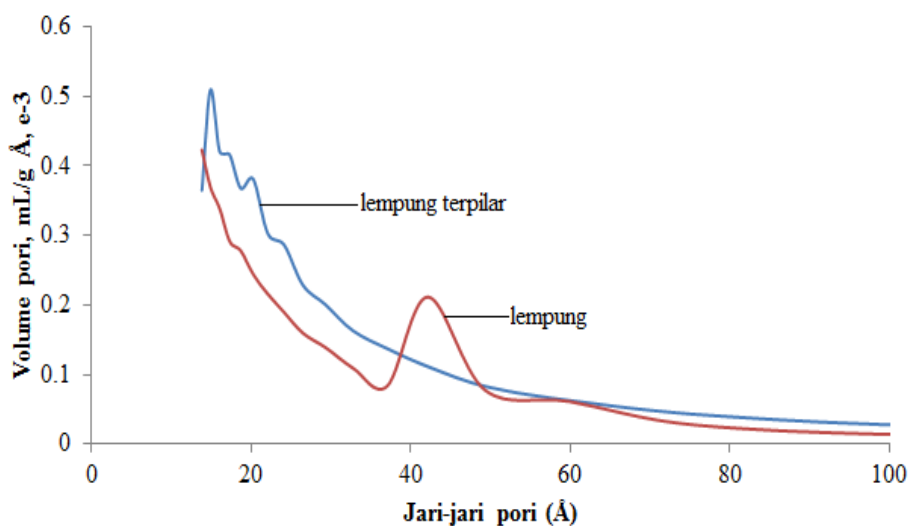


Gambar 2. Difraktogram sinar X dari a) lempung alam Capkala dan b) TiO₂-lempung. K: kaolin, A: anatase

Luas permukaan dan sifat pori TiO₂-lempung dianalisis dan dibandingkan dengan lempung. Tabel 1 memperlihatkan hasil analisis adsorpsi gas multi BET untuk lempung dan TiO₂-lempung. Luas permukaan spesifik, rerata jari pori dan total volume pori meningkat pada TiO₂-lempung dibandingkan lempung Capkala. Distribusi jari-jari pori dengan volume pori dipaparkan dalam Gambar 3 menunjukkan peningkatan volume pori pada hampir seluruh ukuran jari-jari pori, pembentukan mikropori dan penurunan volume pori dengan jari-jari 37 – 50 Å. Gambaran distribusi pori pada TiO₂-lempung menandakan masuknya TiO₂ ke dalam struktur antarlapis lempung.

Tabel 1. Data Analisis Adsorpsi Gas Multi BET untuk Lempung dan TiO₂-lempung

Sampel	Luas Permukaan Spesifik (m ² g ⁻¹)	Rerata Jari pori (Å)	Total Volume Pori (cm ³ g ⁻¹)
Lempung Capkala	6,305	26,974	0,0085
TiO ₂ -lempung	7,63	31,397	0,0119

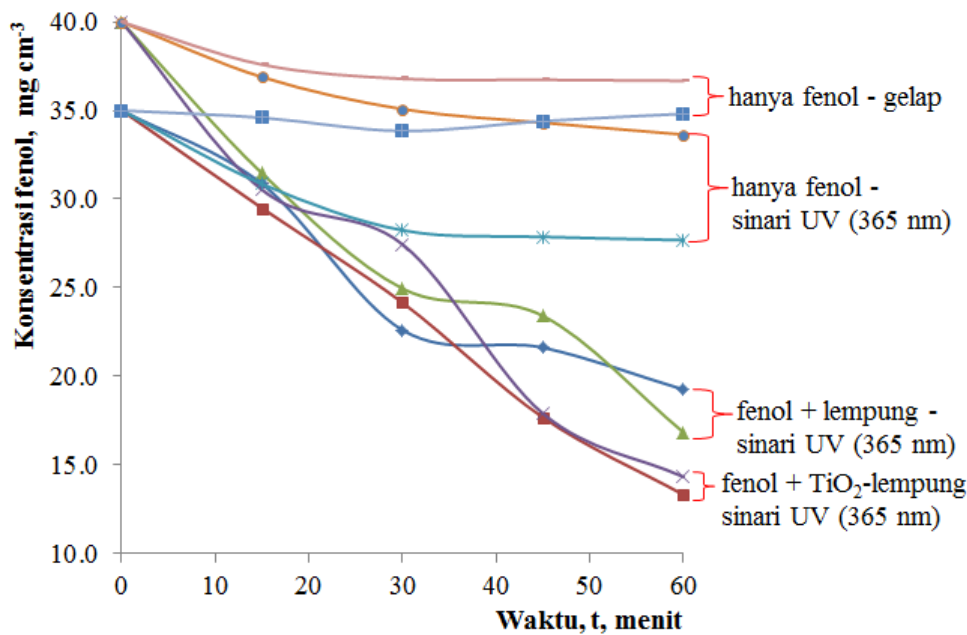


Gambar 3. Distribusi jari-jari pori dan volume pori berdasarkan analisis adsorpsi gas model Multi BET untuk lempung dan TiO₂-lempung.

3.2. Fotodegradasi Fenol dalam Lempung dan TiO₂-Lempung

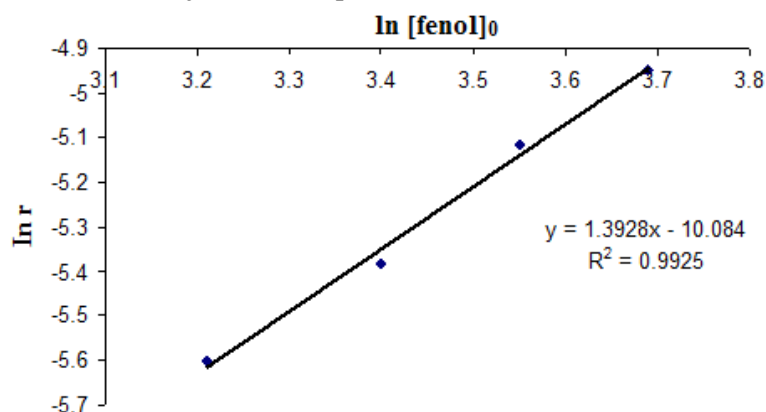
Fotodegradasi fenol dalam TiO₂-lempung dan lempung alam di bawah iradiasi UV ($h\nu \geq 365$ nm) diikuti pada variasi waktu dan konsentrasi awal. Fotolisis fenol tanpa material lempung di bawah lampu UV juga dilakukan dibandingkan dengan konsentrasi fenol setiap waktu pada kondisi gelap total dan tanpa material lempung. Data konsentrasi fenol setiap waktu dalam berbagai kondisi reaksi diperlihatkan dalam Gambar 4. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa fenol dapat terdegradasi di bawah sinar UV atau disebut fotolisis namun dalam kondisi gelap, tidak ada perubahan konsentrasi fenol yang berarti pada kedua variasi konsentrasi awal. Fotolisis fenol oleh sinar UV dapat disebabkan oleh penyerangan radikal OH ke cincin aromatik fenol yang terbentuk di dalam larutan fenol selama proses radiasi berlangsung [21].

Terdapatnya lempung dan TiO₂-lempung dalam reaksi menyebabkan penurunan konsentrasi fenol yang drastis, menunjukkan peran lempung dan TiO₂-lempung sebagai adsorben dan fotokatalis dalam degradasi fenol. Namun reaksi dalam TiO₂-lempung berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan lempung saja, dimana dalam waktu 45 menit reaksi, sekitar 50% fenol telah dikonsumsi memperlihatkan peran TiO₂ sebagai fotokatalis dengan energi celah pita pada area cahaya UV sesuai dengan sumber iradiasi yang digunakan dalam fotodegradasi fenol.



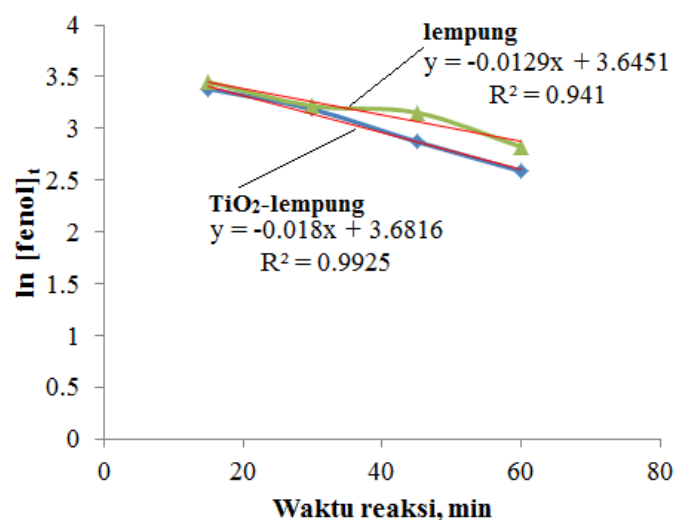
Gambar 4. Konsentrasi fenol pada variasi waktu reaksi dan variasi kondisi reaksi.

Kajian kinetika menunjukkan bahwa fotodegradasi fenol dalam TiO₂-lempung mengikuti orde reaksi pertama dengan persamaan laju reaksi, $r = k \cdot [\text{fenol}]_0$. Integrasi persamaan tersebut menghasilkan persamaan linier: $\ln r = \ln k + \ln[\text{fenol}]_0$. Plot $\ln r$ terhadap $\ln [\text{fenol}]_0$ menghasilkan garis linier dengan linieritas, $R^2 = 0,9925$ (Gambar 5). Nilai kemiringan merupakan orde reaksi terhadap konsentrasi fenol menunjukkan orde pertama.



Gambar 5. Grafik $\ln [\text{fenol}]$ terhadap $\ln r$ dari reaksi fotodegradasi fenol dalam TiO₂-lempung.

Berdasarkan persamaan laju reaksi pertama dialurkan diagram $\ln [\text{fenol}]$ pada variasi waktu seperti dipaparkan dalam Gambar 6 memperlihatkan bahwa data eksperimen mengikuti persamaan garis linier laju reaksi orde pertama untuk reaksi penguraian fenol pada TiO₂-lempung maupun lempung. Nilai tetapan laju reaksi diperoleh dari negatif kemiringan yaitu $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ untuk TiO₂-lempung, lebih tinggi daripada untuk lempung, yaitu $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Hal ini memperlihatkan sifat fotokatalis TiO₂ yang diimbangkan ke lempung meningkatkan laju fotodegradasi fenol.



Gambar 6. Grafik \ln [fenol]₀ pada variasi waktu reaksi berdasarkan persamaan laju reaksi orde pertama

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa pilarisasi lempung dengan TiO_2 meningkatkan luas permukaan spesifik dan total volume pori TiO_2 -lempung. Laju fotodegradasi fenol dalam TiO_2 -lempung lebih tinggi daripada dalam lempung saja dimana dalam waktu 45 menit reaksi, 50% fenol telah terkonsumsi di bawah iradiasi UV ($h\nu \geq 365 \text{ nm}$). Kajian kinetika menunjukkan bahwa laju fotodegradasi fenol mengikuti orde reaksi pertama dengan nilai $k = 1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Daftar Pustaka

- [1] Richards, D.J. and Shieh, W.K., *Biological fate of organic priority pollutants in the aquatic environment*. Water Research, 1986. **20**(9): p. 1077-1090 DOI:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90054-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90054-0)
- [2] Arellano-Cárdenas, S., Gallardo-Velázquez, T., Osorio-Revilla, G., López-Cortéz, M., and Gómez-Perea, B., *Adsorption of phenol and dichlorophenols from aqueous solutions by porous clay heterostructure (PCH)*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2005. **49**(3): p. 287-291
- [3] Danis, T.G., Albanis, T.A., Petrakis, D.E., and Pomonis, P.J., *Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates*. Water Research, 1998. **32**(2): p. 295-302 DOI:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00206-6)
- [4] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., and Hashib, M.A., *Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review*. Water, Air, and Soil Pollution, 2011. **215**(1): p. 3-29 DOI:[10.1007/s11270-010-0456-3](https://doi.org/10.1007/s11270-010-0456-3)
- [5] El Gaidoumi, A., Doña-Rodríguez, J.M., Pulido Melián, E., González-Díaz, O.M., El Bali, B., Navío, J.A., and Kherbeche, A., *Mesoporous pyrophyllite-titania nanocomposites: synthesis and activity in phenol photocatalytic degradation*. Research on Chemical Intermediates, 2019. **45**(2): p. 333-353 DOI:[10.1007/s11164-018-3605-8](https://doi.org/10.1007/s11164-018-3605-8)
- [6] Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., and Ruan, R., *Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review*. Journal of Cleaner Production, 2020. **268**: p. 121725 DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>

- [7] Mohammed, H., Mohamed, S., Tabet, D., Pichat, P., and Khalaf, H., *The Removal of 4-Chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti-, Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst*. American Journal of Applied Sciences, 2005. **2**(7): p. 1136-1140 DOI:10.3844/ajassp.2005.1136.1140
- [8] Daniel, L.M., Frost, R.L., and Zhu, H.Y., *Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **316**(1): p. 72-79 DOI:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.023
- [9] Mishra, A., Mehta, A., and Basu, S., *Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(5): p. 6088-6107 DOI:https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.029
- [10] Fatimah, I., Wijaya, K., and Narsito, *Microwave assisted preparation of TiO₂/Al-pillared saponite for photocatalytic phenol photo-oxidation in aqueous solution*. Arabian Journal of Chemistry, 2015. **8**(2): p. 228-232 DOI:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.004
- [11] Zhang, G., Zhang, X., Meng, Y., Pan, G., Ni, Z., and Xia, S., *Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: A review*. Chemical Engineering Journal (Lausanne), 2020. **392**: p. 123684 DOI:https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123684
- [12] Abdennouri, M., Baâlala, M., Galadi, A., El Makhfouk, M., Bensitel, M., Nohair, K., Sadiq, M., Boussaoud, A., and Barka, N., *Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays*. Arabian Journal of Chemistry, 2016. **9**: p. S313-S318 DOI:https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.005
- [13] Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., and Kurniaysih, D., *Utilisasi TiO₂-zeolit dan Sinar UV untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red*. Teknoin, 2006. **11** DOI:10.20885/teknoin.vol11.iss3.art4
- [14] Sobczyński, A., Duczmal, Ł., and Zmudziński, W., *Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: An attempt to solve the reaction mechanism*. Journal of Molecular Catalysis A-chemical, 2004. **213**(2): p. 225-230 DOI:10.1016/j.molcata.2003.12.006
- [15] Wahyuni, N., Silalahi, I.H., and Rovita, E. *Pilarisasi Lempung Alam dengan Titanium Dioksida*. in *Seminar Nasional Penerapan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi V*. 2019. Pontianak: Badan Penerbit Universitas Tanjungpura (UNTAN Press)
- [16] Wahyuni, N., Silalahi, I.H., Arryanto, Y., Sutarno, S., and Ya, Z., *Hidrolisis Lempung dari Kecamatan Capkala dengan Variasi Konsentrasi Larutan Asam Klorida*. Jurnal Zeolit Indonesia, 2008. **7**: p. 1411-6723
- [17] Bruce, D.W. and O'Hare, D., *Inorganic Materials*. Second ed., 1997, New York: John Wiley & Sons.
- [18] Lee, D.S. and Liu, T.K., *Preparation of TiO₂ Sol Using TiCl₄ as a Precursor*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002. **25**(2): p. 121-136 DOI:10.1023/a:1019960211745
- [19] Cool, P. and Vasant, E.F., *Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications*, in *Synthesis. Molecular Sieves (Science and Technology)*1998, Springer, Berlin, Heidelberg: Berlin.
- [20] Yuan, P., Yin, X., He, H., Yang, D., and Wang, L., *Investigation, on the delaminated-pillared structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **93**: p. 240-247 DOI:10.1016/j.micromeso.2006.03.002
- [21] Gottschalk, C., Libra, J., and Saupe, A., *Ozonation of Water and Waste Water. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*2000, Weinheim: Wiley-VCH.