

DEGRADASI LIMBAH ORGANIK INDUSTRI TEKSTIL DENGAN NANOKOMPOSIT TiO_2 -PCC

(DEGRADATION OF ORGANIC WASTE FROM TEXTILE INDUSTRY BY NANOCOMPOSITE TiO_2 -PCC)

Rahyani Ermawati

Balai Besar Kimia dan Kemasan

ABSTRAK

Degradasi limbah organik dari industri tekstil menggunakan nanokomposit TiO_2 -Precipitated Calcium Carbonate (PCC) telah dilakukan dalam foto-reaktor batch yang dilengkapi dengan sejumlah lampu UV. Senyawa yang digunakan sebagai model polutan adalah senyawa fenol, zat organik dan zat warna dari limbah tekstil. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ketiga polutan tersebut dapat terdegradasi secara efektif hingga 70-80 % oleh nanokomposit TiO_2 -PCC hanya dalam waktu sekitar 70 menit. Penambahan nanopartikel TiO_2 pada PCC (dengan perbandingan berat TiO_2 dan PCC sebesar 10:90%) dapat meningkatkan kinerja PCC dalam mengeliminasi polutan karena adanya efek sinergisme antara proses adsorpsi dan fotokatalisis. PCC *valerite* dengan ukuran yang kecil memiliki kinerja lebih baik dan lebih efektif.

Kata kunci : limbah organik, fotokatalisis, adsorpsi, TiO_2 , Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

ABSTRACT

Degradation of organic material using nanocomposite of TiO_2 -Precipitated Calcium Carbonate (PCC) in a batch photoreactor equipped with several UV lamps was studied. Phenols, organic compound and colour from textile industry as organic material were used as pollutants for degradation purpose. The results showed that phenol can be effectively degraded up to 70-80% over nanocomposite of TiO_2 -Precipitated Calcium Carbonate only in 70-80 minutes. Addition of precipitate calcium carbonate in TiO_2 nanoparticle (ratio of TiO_2 and precipitate calcium carbonate of 90:10 wt. %) can improve the performance of TiO_2 in eliminating of the pollutants due to synergism effect between adsorption and photocatalysis. Moreover, PCC as a *valerite* which small size particles had showed effectively.

Keywords: Organic waste, photocatalysis, adsorption, TiO_2 , Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

PENDAHULUAN

Dewasa ini berkembang masalah yang disebabkan oleh potensi dan ekspresi zat kimia yang ada dalam lingkungan terhadap kesehatan yang berasal dari aktivitas industri atau manusia. Cemaran berbahaya yang berasal dari proses industri biasanya disebut *Xenooestrogen* seperti *phenol*, *phthalate ester* dan *bisphenol A*, dimana konsentrasi dari *xenooestrogen* dalam badan-badan air biasanya terakumulasi sangat besar (Spengler *et al.*, 2001). Senyawa *phenol* berpotensi menyebabkan gangguan fungsi normal dari sistem *endocrine* makhluk hidup dan hewan. Adapun senyawa kimia yang berpotensi merusak sistem *endocrine* dengan konsentrasi sangat kecil yaitu dalam kisaran ng/L disebut *Endocrine Disrupting Chemicals* (EDC). Senyawa

Phenol (fenol) dihasilkan dari limbah industri perminyakan, kertas, tekstil, elektroplating, industri herbisida dan fungisida (Villasenor *et al.*, 2002). Linsebigler (1995), menyatakan bahwa Limbah organik fenol sangat beracun, sulit terdegradasi serta menyebabkan rasa dan bau pada air. Baku mutu limbah fenol untuk kegiatan industri berdasarkan Kep. MenLH No. 51/MENLH/10/1995 adalah 0.5 dan baku mutu dalam air minum adalah 0.002 mg/l. Oleh karena itu, sangat perlu untuk mengembangkan teknologi pengolahan limbah yang efektif dan efisien agar dapat menanggulangi masalah pencemaran karena limbah dan menunjang penyediaan air bersih.

Adsorpsi adalah suatu istilah yang digunakan untuk menggambarkan kecenderungan suatu molekul tertentu dari fasa fluida untuk melekat (tertarik) pada permukaan suatu padatan

(adsorben). Permukaan padatan (adsorben) tertentu dapat secara selektif mengadsorpsi molekul tertentu, sehingga dalam aplikasinya sering digunakan untuk pemurnian suatu fluida atau pemisahan suatu senyawa yang tidak dikehendaki seperti berbagai polutan organik. Namun dalam proses adsorpsi terdapat beberapa kelemahan, yaitu diperlukannya proses regenerasi adsorben ketika sudah jenuh dengan senyawa organik. Disamping itu, polutan organik yang telah diadsorpsi dalam adsorben masih tetap berbahaya, karena tidak dapat didegradasi menjadi senyawa lain yang tidak berbahaya seperti CO_2 dan H_2O .

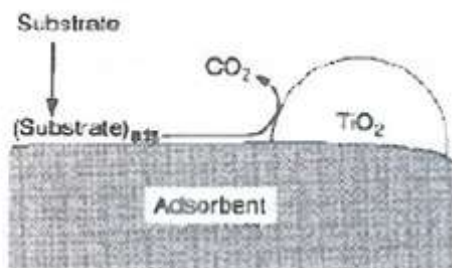
Teknologi yang sedang dikembangkan akhir-akhir ini adalah teknologi fotokatalis. Teknologi fotokatalis merupakan salah satu metode *Advanced Oxidation Process* (AOP) dimana limbah yang mengandung senyawa berbahaya akan diubah menjadi hasil akhir yang berupa CO_2 dan H_2O . Jika permukaan bahan semikonduktor seperti TiO_2 dikenai energi foton dari sinar ultra violet (UV) yang mempunyai energi lebih besar dari energi *band gap* semikonduktor tersebut, maka akan terbentuk pasangan *electron* (e^-) dan *hole* (h^+) yang dapat mereduksi dan/atau mengoksidasi senyawa-senyawa (polutan) yang ada di sekitar katalis semikonduktor tersebut (Linsebigler, 1995 ; Hermann, 1999).

Sebagian *electron* (e^-) dan *hole* (h^+) yang terbentuk akan bergabung lagi (rekombinasi) menghasilkan energi panas. *Hole* (h^+) yang tidak mengalami rekombinasi dan sampai di permukaan katalis akan bereaksi dengan air membentuk radikal $\cdot\text{OH}$ yang sangat reaktif. Radikal $\cdot\text{OH}$ inilah yang dapat mengoksidasi hampir semua jenis polutan organik yang teradsorpsi di permukaan katalis semikonduktor, menjadi produk akhir yang tidak berbahaya yaitu CO_2 dan H_2O .

Proses fotokatalisis dengan katalis semikonduktor TiO_2 (atau yang telah dimodifikasi) merupakan salah satu metode alternatif yang sangat prospektif untuk mengatasi masalah pencemaran yang kompleks tersebut. Hal ini disebabkan oleh beberapa hal, diantaranya: 1) Proses fotokatalitik dapat berlangsung pada suhu kamar dan dapat (potensial) menggunakan sinar matahari, sehingga

kebutuhan energinya jauh lebih rendah (Toyoda et al., 2000), 2) Kebutuhan material/bahan kimia sangat sedikit dan relatif lebih murah, 3) Dalam proses fotokatalitik selalu terjadi reaksi reduksi-oksidasi (redoks) secara bersamaan, sehingga dapat dimanfaatkan untuk mengolah limbah logam berat (reduksi) dan limbah organik (oksidasi) secara simultan (Yoneyama et al., 2000).

Salah satu kelemahan proses fotokatalisis untuk degradasi polutan organik adalah karena daya adsorpsi material fotokatalis pada umumnya tidak sebaik material adsorben, sehingga laju degradasi polutan organik lebih rendah (Takeda et al., 1995). Oleh karena itu dalam penelitian ini akan dikombinasi antara material adsorben dengan fotokatalis yang terintegrasi (AFT), yang diharapkan akan memiliki sifat yang sinergis dalam mendegradasi polutan organik. Material adsorben dapat menyebabkan terjadinya pre-konsentrasi senyawa organik mendekati TiO_2 , sehingga dapat memaksimalkan kontak antara reaktan, katalis, dan foton, yang akan mengefektifkan proses degradasi polutan organik (Gambar 1).



Gambar 1. Mekanisme degradasi Polutan Organik Menjadi CO_2 dan H_2O pada Material AFT

Penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa penggunaan adsorben (zeolit dan karbon aktif) dapat meningkatkan fotodekomposisi pyridine dan propionaldehyde (Yoneyama, et al., 2000), serta fotodekomposisi NO_x dan CO_2 , jika menggunakan zeolit buatan (Matsuoka et al., 2003). Djuningsih (2005) menyebutkan adanya kinerja yang sinergis antara fotokatalisis dan proses adsorpsi dalam mendegradasi polutan organik.

Penelitian ini bertujuan untuk mendegradasi senyawa fenol dengan menggunakan metode kombinasi proses adsorpsi dan fotokatalitik, sehingga menjadi material adsorben-fotokatalis terintegrasi.

Pada penelitian ini digunakan adsorben PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*) sebagai penyangga karena strukturnya berpori dan memiliki luas permukaan yang cukup besar dan ketersediaannya cukup melimpah (Pemprov Sumbar, 2007). Fotokatalis yang digunakan adalah TiO_2 karena mempunyai aktifitas fotokatalis yang tinggi, mudah didapat serta mempunyai kestabilan kimia dan ketahanan fotokorosi yang baik dalam semua kondisi reaksi (Li et al., 2005). PCC akan dimodifikasi dengan fotokatalis TiO_2 melalui metode sol-gel. Dengan metode tersebut akan dihasilkan nanokomposit TiO_2 -PCC yang aktifitasnya tinggi (Yamashita, et al., 2005).

METODE PENELITIAN

Pada penelitian ini dilakukan beberapa tahap penelitian. Pada sub-bab ini akan diuraikan secara rinci bahan-bahan dan tahapan yang diperlukan dalam pembuatan AFT serta prosedur pengujian AFT untuk mengolah limbah fenol serta aplikasi AFT pada industri tekstil. Selanjutnya kita juga akan menghitung tekno ekonominya.

Preparasi Nanokomposit TiO_2 -PCC

Sebelum digunakan PCC dianalisa dengan menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM) dan X-ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui karakteristik PCC tersebut.

Sol TiO_2 dipreparasi dengan mencampurkan 3 g nanopartikel TiO_2 komersial Degussa P25 dalam 100 ml air demin (bebas mineral). Kemudian sol tersebut disonifikasi selama 30 menit. Setelah disonifikasi, ditambahkan 2 tetes larutan TEOS (tetra etil ortho silikat) dan disonifikasi kembali selama 30 menit. Larutan TEOS digunakan sebagai sumber SiO_2 yang berfungsi sebagai perekat antara TiO_2 dengan PCC. Disamping itu pada saat penambahan TEOS ke dalam sol TiO_2 pH campuran juga diatur agar menjadi 2. Derajat keasaman akan mempengaruhi ukuran partikel TiO_2 , semakin asam atau basa sol tersebut maka akan menyebabkan ukuran partikel semakin kecil,

yang berarti akan memperluas permukaan. Disamping itu dalam keadaan asam permukaan TiO_2 akan bermuatan positif sehingga daya tolak antara partikel TiO_2 akan semakin besar, sehingga TiO_2 dapat terdistribusi merata diseluruh permukaan cairan (Meinzer, 1997).

Kemudian serbuk PCC dicampurkan ke dalam sol TiO_2 . Campuran TiO_2 -PCC tersebut lalu dipanaskan pada suhu 100 °C sampai semua cairan teruapkan ($\pm 30 - 60$ menit), kemudian nanokomposit yang berbentuk pasta tersebut dipindahkan ke cawan porselin dan dikeringkan di dalam furnace pada suhu 100°C selama 2 jam. Selanjutnya komposit tersebut dikalsinasi pada suhu 400 °C selama 1 jam. Kalsinasi pada suhu tersebut masih tergolong aman untuk TiO_2 (Bideau et al., 1995) dan PCC.

Rasio berat TiO_2 :PCC yang digunakan adalah: 100:0%; 80:20%; 10:90%; 5:95%; dan 0:100%. Kemudian nanokomposit yang telah dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan SEM dan XRD

Uji Kinerja Nanokomposit TiO_2 -PCC

Uji kinerja material AFT dilakukan dalam sebuah fotoreaktor batch yang dilengkapi dengan 4 buah lampu UV @ 10 watt dan pengaduk. Reaktor dilengkapi dengan selubung yang terbuat dari aluminium foil, yang berfungsi untuk menjaga agar sinar radiasi dari lampu ultraviolet tidak terpancar keluar reaktor sehingga sinar ultraviolet dapat diserap secara maksimal oleh katalis.

Larutan fenol dengan konsentrasi 10 ppm dan material AFT yang telah dibuat dimasukkan ke dalam fotoreaktor tersebut. Kemudian model sampel yang mengandung fenol dengan konsentrasi 10 ppm dimasukkan ke dalam fotoreaktor. Kemudian sampel larutan diambil setiap 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 menit untuk dianalisis konsentrasi fenolnya dengan menggunakan UV-Vis Spectrofotometer dengan panjang gelombang 500 nm. Selain menguji kinerja material AFT, diuji pula kinerja PCC saja dan fotokatalis TiO_2 saja.

Aplikasi Nanokomposit TiO_2 -PCC pada Limbah Industri Tekstil

Nanokomposit TiO_2 -PCC diaplikasikan pada salah satu limbah tekstil yang berada di Bogor. Limbah yang digunakan adalah limbah yang belum diolah, sebelum dilakukan analisis awal

sesuai dengan baku mutu limbah disimpan pada kondisi 5°C.

Nanokomposit dimasukkan dalam fotoreaktor kemudian disampling setiap 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 menit untuk dianalisis penurunan konsentrasi fenol, konsentrasi material organik dan intensitas warna.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil percobaan yang akan dibahas meliputi karakterisasi nanokomposit TiO_2 -PCC dan uji kinerja nanokomposit TiO_2 -PCC untuk menyisihkan fenol dan zat warna pada limbah industri tekstil.

Karakterisasi Material TiO_2 dan PCC

Hasil karakterisasi TiO_2 komersial Degussa P25 dengan SEM memperlihatkan ukuran sangat kecil dan berbentuk seperti kapas (Gambar 2), sedangkan karakterisasi XRD memperlihatkan struktur kristal TiO_2 -anatase 78,2% dan rutile 22,71%. Hasil karakterisasi PCC dengan menggunakan SEM menunjukkan PCC-calcite dan PCC-vaterite (Gambar 3). Karakterisasi dengan alat Particle Size Analyzer memperlihatkan bahwa PCC vaterite mempunyai ukuran lebih kecil dibandingkan dengan PCC calcite (Ermawati, 2009). Bentuk vaterite menunjukkan permukaan yang tidak rata, hal ini menunjukkan bahwa bentuk vaterite masih bisa berkembang, lain halnya dengan bentuk calcite dimana permukaannya sudah rata atau halus.



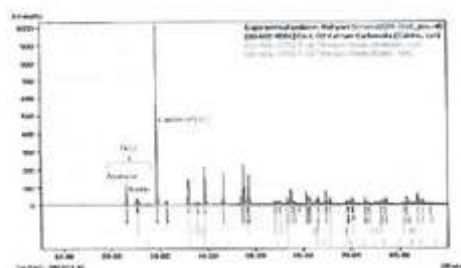
Gambar 2. Karakterisasi TiO_2 dengan Alat SEM



Vaterite Calcite
Gambar 3. Karakterisasi PCC dengan Alat SEM

Karakterisasi Nanokomposit TiO_2 -PCC

Material nanokomposit yang telah dibuat selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan SEM dan XRD. Hasil karakterisasi dengan XRD seperti terlihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Karakterisasi Nanokomposit TiO_2 -PCC dengan Alat XRD

Hasil karakterisasi nanokomposit TiO_2 -PCC dengan menggunakan XRD memperlihatkan adanya struktur kristal anatase, rutile dan calcite (Gambar 4). Sedangkan karakterisasi dengan SEM memperlihatkan TiO_2 yang berbentuk seperti kapas menempel pada PCC-calcite, seperti terlihat pada Gambar 5. Setelah berbentuk nanokomposit PCC-calcite mendominasi dari pada nanokomposit tersebut. Pada waktu dilakukan kalsinasi dan pemanasan terjadi proses pembukaan dari pori-pori PCC dan sekaligus melepaskan pengotor-pengotor sehingga TiO_2 akan mengisi pori-pori tersebut (Othmer, 1994).



Gambar 5. Karakterisasi Nanokomposit TiO_2 -PCC dengan Alat SEM

Applikasi Nanokomposit TiO_2 -PCC pada Limbah Tekstil

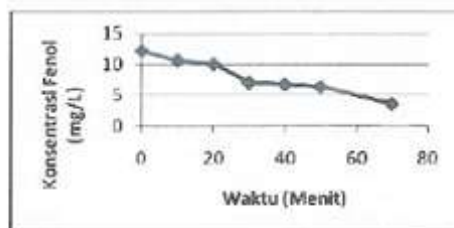
Untuk melihat kinerja komposit katalis TiO_2 -PCC (vaterite) pada limbah nil, maka digunakan limbah dari industri tekstil yang berada di Bogor.

Setelah dianalisa limbah awal mengandung parameter seperti terlihat pada Tabel 1. Dari tabel ternyata konsentrasi fenol sangat tinggi. Sehingga dapat dilanjutkan untuk diolah dengan menggunakan komposit katalis TiO_2 -PCC (vaterite) yang telah dibikin dengan 10 % TiO_2 . Disamping itu komposit TiO_2 -PCC juga diuji untuk degradasi zat organik total dan zat warna.

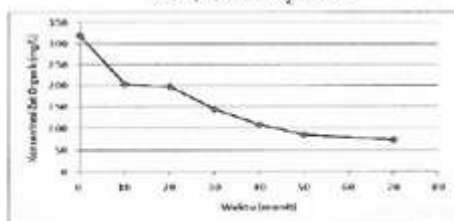
Tabel 1. Hasil Analisa Limbah Tekstil Sebelum Diolah

No	Parameter Uji	Satuan	Hasil Uji
1	pH	-	8
2	TSS	mg/l	240
3	BOD	mg/l	380
4	COD	mg/l	1280
5	Zat Organik	mg/l	320
6	Lemak	mg/l	8
7	Fenol	mg/l	12
8	Cromu	mg/l	4

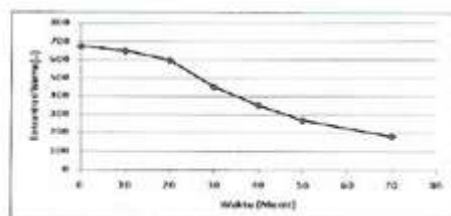
Hasil degradasi senyawa fenol, zat organik, dan zat warna pada industri tekstil dapat dilihat masing-masing pada Gambar 6, 7, dan 8. Selama 70 menit terjadi penurunan yang signifikan terhadap konsentrasi fenol, zat organik dan warna. Konsentrasi fenol turun sekitar 70%, sementara itu konsentrasi zat organik dan zat warna masing-masing turun sekitar 78% dan 74%.



Gambar 6. Penurunan konsentrasi Fenol pada Limbah Tekstil dengan komposit TiO_2 -PCC



Gambar 7. Penurunan konsentrasi zat organik pada Limbah Tekstil dengan komposit TiO_2 -PCC



Gambar 8. Penurunan konsentrasi zat warna pada Limbah Tekstil dengan komposit TiO_2 -PCC

PROSPEK KEEKONOMIAN NANO-KOMPOSIT TiO_2 -PCC

Dalam penelitian ini dicoba menghitung teknoekonominya jika nanokomposit tersebut diaplikasikan untuk mengolah limbah industri tekstil. Selanjutnya kita bandingkan dengan pengolahan limbah yang selama ini digunakan. Perkiraan untuk kapasitas limbah industri setiap hari 10 m³, modal yang diperlukan adalah sebagai berikut:

A. Modal tetap (peralatan yang digunakan)

- Reaktor Utama	3 U	Rp 150.000.000
- Pompa sirkulasi	4 U	Rp 80.000.000
- Sistem pemipaan	1 U	Rp 60.000.000
- Chasis body & rangka	1 U	Rp 75.000.000
- Sistem pemanas	UV	Rp 50.000.000
- Reaktor fotokatalis	2 U	Rp 200.000.000
- Panel box kontrol	1 U	Rp 50.000.000
- Alat sonikasi	1 U	Rp 70.000.000

Total Peralatan Rp 735.000.000

B. Modal Kerja

- Biaya bahan baku untuk 10 m³/hari TiO_2 P25 (Rp 12.500.000/10 kg) 300 gr Rp 375.000
 - Utilitas (listrik/hari) Listrik 1 unit IPAL (6500 W), 6,5 kWh Rp 93.800
 - Biaya depresi alat 10% x 735.000.000/300 hr Rp 245.000
- Total modal kerja/hari Rp 1.523.600

Sebagai pembandingan PT. Iskandar Indah Printing Textile yang berada di Surakarta, biaya limbah yang dikeluarkan setiap hari dengan pengolahan limbah secara konvensional Rp 830.000. Biaya tersebut belum termasuk depresi alat dan penanganan limbah padat.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. PCC jenis Vaterite dengan ukuran partikel yang lebih kecil memiliki kinerja lebih efektif.
2. Fenol, zat organik, dan zat warna pada limbah tekstil dapat terdegradasi sekitar 70-80 % oleh komposit TiO_2 -PCC dengan perbandingan berat 10:90 % dalam waktu 70 menit.
3. PCC murni tidak dapat digunakan untuk degradasi limbah organik. Namun penambahan 10% TiO_2 pada PCC menjadikan komposit TiO_2 -PCC tersebut efektif untuk mengolah limbah tersebut.
4. Penggunaan nanokomposit TiO_2 -PCC untuk mengolah limbah organik pada industri tekstil masih mahal jika dibandingkan dengan cara konvensional, tetapi memberikan keuntungan tidak dihasilkan limbah padat yang memerlukan penanganan lebih lanjut.

Saran

Dalam penelitian ini kajian tekno-ekonomi penggunaan nanokomposit TiO_2 -PCC terhadap metode konvensional yang digunakan pada industri printing tekstil masih jauh lebih mahal. Akan tetapi secara umum metode ini mempunyai prospek yang cukup baik, mengingat industri tidak perlu mengolah sludge yang dihasilkan, karena limbah akan terdegradasi secara sempurna menjadi H_2O dan CO_2 . Disamping itu penggunaan sinar UV memungkinkan bisa diganti dengan sinar matahari yang jauh lebih murah. Sebagian besar komponen reaktor merupakan komponen lokal yang harganya relatif murah, sehingga memungkinkan untuk dipasang pada industri tekstil. Namun demikian riset ini masih perlu dikembangkan untuk mendapatkan desain yang optimal, baru kemudian dikaji secara rinci aspek tekno-ekonominya.

DAFTAR PUSTAKA

Bideau, M.; Claudel, B.; Dubien, C.; Faure, L.; Kazouan, H., 1995 On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 91, 137-144.

Butters, B. E.; Powell, A. L., 2000, System and method for photocatalytic treatment of contaminated media. US patent, 6, 136-203.

Djuningsih, F., Pengolahan limbah fenol menggunakan fotokatalis TiO_2 dengan

penyangga ziolit alam Lampung. Tidak dipublikasikan.

Herrmann, J.M., 1999, Heterogenous photocatalytic: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutions. *Catal. Today*, Vol 53, pp115-129.

Li, Y.; Li, X.; Li, J. and Yin, J., 2005, Photocatalytic degradation of methyl orange in a sparged tube reactor with TiO_2 -coated activated carbon composites, *Catal Commun*, 6, 650-655.

Linsebigler, A.L. et al., Photocatalytic on TiO_2 Surface: Principle Mechanism and Selected Results, *Chem. Rev.* Vol 95, pp 735-758 (1995)

Matos, J.; Laine, J and Herrmann, J. M., Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended suspended mixture of titania and advanced carbon, *Appl. Catal. B: Environmental*, 18, 3-4, 282-291.

Matsuoka, M and Anpo, M. Local structures, excited states and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalyst constructed within zeolites, *J. Photochem Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 3, 225-252 (2003).

Melzer, R. A.; Birbara, P. J., 1997, Photocatalytic semiconductor coating, US Patent, 5, 593-737.

Otmer, K., 1994, Adsorption, *Encyclopedia of chemical technology*, Vol 1., Wiley-Interscience.

Prihanto, O. A. W., 2000, Penyisihan senyawa fenol dengan teknik ozonisasi berganda pada suasana basa diam kolom injeksi ozon berganda, Skripsi Sarjana, TGPFT UI.

Rahyani Ermawati, 2009: Laporan intern karakterisasi PCC dengan PSA.

Spengler, P., Korner, W., Metzger, J. W.: Substance with estrogenic activity in effluent of sewage treatment plants in Southwestern Germany. 1. Chemical analysis, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2133-2144 (2001).

Takeda, N.; Torimoto, T; Sampath, S.; Kawabata and Yoneyama, H., 1995, Effect of inert support for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde, *J. Phys. Chem.*, 99

Toyoda; Zhang, L.; Kanki, T. and Sano, N., 2000, Degradation of phenol in aqueous solution by TiO_2 photocatalys coated rotating drum reactor, *J. Chemistry Engineering, Japan*, 33, 188-191.

Villasenor, J., Patrio, R., Ginn, P.: Catalytic and Photocatalytic Ozonization of Phenol on MnO_2 Supported Catalyst, *Catalyst Today*, 76, 121-131.

Yamashita, H.; Kawasaki, S.; Ichihashi, Y.; Harada, M.; Takeuchi, M.; Anpo, M.; Che, M., 1998, Characterization of titanium-silicon binary oxide catalyst prepared by the sol-gel method and their photocatalytic reactivity for the liquid-phase oxidation of 1-octanol, *J. Phys Chem. B*, 102, 5870-5875.

Yoneyama, H., and Torimoto, T., Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentration, *Catal. Today*, 58, 133-140 (2000)