

**LAPORAN
PENELITIAN**

**HIBAH KEMDIKTISAINTEK
TAHUN 2025**



**Sintesis Hijau Natural Dye- Sensitized TiO₂ Sebagai Fotoanoda dalam Proses
Fotoelektrokatalisis untuk Mendegradasi Limbah Cair dan Memproduksi
Hidrogen Secara Simultan**

Tim Peneliti:

**Tiur Elysabeth (Ketua)
Arifina Febriasari (Anggota)
Shohifah Annur (Anggota)
Euis Uswatun Hasanah (Anggota)**

**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS SERANG RAYA**



PROTEKSI ISI LAPORAN AKHIR PENELITIAN FUNDAMENTAL - REGULER

Dilarang menyalin, menyimpan, memperbanyak sebagian atau seluruh isi proposal ini dalam bentuk apapun kecuali oleh pengusul dan pengelola administrasi penelitian dan pengabdian kepada masyarakat

LAPORAN AKHIR

1. JUDUL PENELITIAN

Sintesis Hijau Natural Dye- Sensitized TiO₂ Sebagai Fotoanoda dalam Proses Fotoelektrokatalisis untuk Mendegradasi Limbah Cair dan Memproduksi Hidrogen Secara Simultan

Bidang Fokus	Tema	Topik (jika ada)	Prioritas Riset
Produk rekayasa keteknikan	Teknologi dan manajemen lingkungan	Teknologi pengolahan limbah padat, cair dan gas	Material maju

Rumpun Ilmu Level 1	Rumpun Ilmu Level 2	Rumpun Ilmu Level 3
ILMU TEKNIK	ILMU KETEKNIKAN INDUSTRI	Teknik Kimia

Skema Penelitian	Strata (Dasar/Terapan/Pengembangan)	Nilai SBK	Target Akhir TKT	Lama Kegiatan
Penelitian Fundamental - Reguler	Riset Dasar	150.000.000	3	1 Tahun

2. IDENTITAS PENGUSUL

Nama, Peran	Jenis	Program Studi/Bagian	Bidang Tugas	ID Sinta
TIUR ELYSABETH 0403128502 Ketua Pengusul Universitas Serang Raya	Dosen	Teknik Kimia	Mengkoordinasi penelitian, pengumpulan data, analisis, interpretasi dan pengolahan data, serta pembuatan laporan dan artikel ilmiah	258441
ARIFINA FEBRIASARI 0425028504 Anggota Universitas Serang Raya	Dosen	Teknik Kimia	Membantu analisis data hasil penelitian	258303
SHOHIFAH ANNUR 0406048504 Anggota Universitas Serang Raya	Dosen	Teknik Kimia	Membantu pembuatan laporan dan artikel ilmiah	5999215
EUIS USWATUN HASANAH 0420129002 Anggota Universitas Serang Raya	Dosen	Teknik Kimia	Membantu interpretasi dan pengolahan data	6903624
ZAKIAH RAHMAWATI 21122041 Mahasiswa Universitas Serang Raya	Mahasiswa	Teknik Kimia	Melakukan penelitian dan pengambilan data di laboratorium (sintesis fotoanoda)	-
ANASTASYA GRIZELDA BR KARO 21122005 Mahasiswa Universitas Serang Raya	Mahasiswa	Teknik Kimia	Melakukan penelitian dan pengambilan data di laboratorium (karakterisasi dan uji kinerja)	-

3. MITRA KERJASAMA PENELITIAN (Jika Ada)

Pelaksanaan penelitian dapat melibatkan mitra kerjasama yaitu mitra kerjasama dalam melaksanakan penelitian, mitra sebagai calon pengguna hasil penelitian, atau mitra investor

Mitra	Nama Mitra	Dana
-------	------------	------

4. LUARAN DAN TARGET CAPAIAN

Luaran Wajib

Tahun Luaran	Kategori Luaran	Jenis Luaran	Status target capaian	Keterangan
1	Artikel di Jurnal	Artikel di Jurnal Bereputasi Internasional	Accepted/Published	https://cst.kipmi.or.id/journal Communications in Science and Technology (CST) yang diterbitkan oleh Komunitas Ilmuwan dan Profesional Muslim Indonesia (KIPMI)

5. ANGGARAN

Rencana Anggaran Biaya penelitian mengacu pada PMK dan buku Panduan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat yang berlaku.

Total RAB 1 Tahun Rp 125.500.000,00

Tahun 1 Total Rp 125.500.000,00

Kelompok	Komponen	Item	Satuan	Vol.	Biaya Satuan	Total
Analisis Data	Biaya analisis sampel	Analisis XRD	Unit	6	350.000	2.100.000
Analisis Data	Biaya analisis sampel	Analisis FTIR	Unit	6	300.000	1.800.000
Analisis Data	Biaya analisis sampel	Analisis Gas Chromatography (uji gas hidrogen)	Unit	20	700.000	14.000.000
Analisis Data	Biaya analisis sampel	Analisis spectrophotometer (uji kadar ODCB)	Unit	20	50.000	1.000.000
Analisis Data	Biaya analisis sampel	Karakterisasi UV/Vis DRS	Unit	6	350.000	2.100.000
Analisis Data	Biaya analisis sampel	Karakterisasi FESEM EDX	Unit	6	1.500.000	9.000.000
Analisis Data	Biaya analisis sampel	XPS (Wide Scanning dan Narrow Scanning+ Monochromator+Analisis Kuantitatif (identifikasi dan komposisi senyawa fotonaoda))	Unit	4	2.700.000	10.800.000
Analisis Data	HR Pengolah Data	Pengolah Data Hasil Analisis	P (penelitian)	1	1.540.000	1.540.000
Analisis Data	Transport Lokal	PP UNSERA-BRIN	OK (kali)	6	250.000	1.500.000
Analisis Data	Transport Lokal	PP UNSERA-LABKESDA	OK (kali)	5	50.000	250.000
Analisis Data	Transport Lokal	PP UNSERA-UI	OK (kali)	10	250.000	2.500.000
Bahan	ATK	Kertas Label	Paket	1	50.000	50.000
Bahan	ATK	Kertas A4	Paket	1	70.000	70.000
Bahan	ATK	Tinta	Paket	2	350.000	700.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Air demin	Unit	5	150.000	750.000
Bahan	Bahan	Acrylic (lembaran untuk	Unit	10	50.000	500.000

Kelompok	Komponen	Item	Satuan	Vol.	Biaya Satuan	Total
	Penelitian (Habis Pakai)	photoreactor)				
Bahan	Barang Persediaan	Beaker glass 200 ml	Unit	2	200.000	400.000
Bahan	Barang Persediaan	Beaker glass 50 ml	Unit	3	80.000	240.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Dow Corning High Vacuum Grease 150 g	Unit	1	700.000	700.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Ethanol PA	Unit	6	750.000	4.500.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Gas Sampling Bag Alumunium 1 Liter	Unit	20	350.000	7.000.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Gliserol	Unit	5	170.000	850.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Gas Argon	Unit	2	2.500.000	5.000.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	HF 40%	Unit	1	1.000.000	1.000.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	HNO3 65%	Unit	1	1.000.000	1.000.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	KOH	Unit	1	900.000	900.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Lampu UV	Unit	1	100.000	100.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Lembaran Platina	Unit	1	2.500.000	2.500.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Lampu visible (Lampu Mercury Philips HPL-N 250 Watt E40)	Unit	2	200.000	400.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Masker RC-201	Unit	2	50.000	100.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Membran Nafion 212	Unit	1	3.500.000	3.500.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Na2SO4	Unit	1	1.200.000	1.200.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	NH4F 98%	Unit	1	1.000.000	1.000.000
Bahan	Barang Persediaan	Pipet volume	Unit	5	100.000	500.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Pyrex glass 200 ml (photoreactor)	Unit	2	2.000.000	4.000.000
Bahan	Barang Persediaan	Pipet tetes	Unit	5	5.000	25.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Plat Ti	Unit	2	1.500.000	3.000.000

Kelompok	Komponen	Item	Satuan	Vol.	Biaya Satuan	Total
Bahan	Barang Persediaan	Quartz Glass	Unit	1	3.500.000	3.500.000
Bahan	Bahan Penelitian (Habis Pakai)	Reagen Nessler	Unit	2	1.000.000	2.000.000
Bahan	Barang Persediaan	Sarung tangan	Unit	2	72.500	145.000
Bahan	Barang Persediaan	SHUNIU Glass Laboratory Bottle with Blue Cap	Unit	20	25.000	500.000
Pelaporan Hasil Penelitian dan Luaran Wajib	Biaya Publikasi artikel di Jurnal Bereputasi Internasional	Article Processing Charge dan Proofreading	Paket	1	12.550.000	12.550.000
Pelaporan Hasil Penelitian dan Luaran Wajib	Biaya konsumsi rapat	Rapat pembahasan hasil penelitian	OH	20	54.000	1.080.000
Pengumpulan Data	HR Pembantu Peneliti	Pengambilan data	OJ	160	25.000	4.000.000
Pengumpulan Data	HR Pembantu Lapangan	Pengambilan data	OH	50	80.000	4.000.000
Sewa Peralatan	Peralatan penelitian	DC Power Supply	Unit	55	50.000	2.750.000
Sewa Peralatan	Peralatan penelitian	Furnace	Unit	100	50.000	5.000.000
Sewa Peralatan	Peralatan penelitian	Sewa Rotary Evaporator	Unit	10	40.000	400.000
Sewa Peralatan	Peralatan penelitian	Water bath sonicator	Unit	60	50.000	3.000.000

*. KEMAJUAN PENELITIAN

A. RINGKASAN

Limbah cair hasil pencucian ortho dichloro benzene (ODCB) mengandung sodium cyanate, ortho dichloro benzene, sodium karbonat, sodium sulfat dan amoniak serta kadar chemical oxygen demand (COD) yang tinggi. Pembuangan limbah yang tidak memenuhi baku mutu sangat berpotensi merusak lingkungan dan menimbulkan masalah kesehatan pada manusia. Oleh karena itu, diperlukan sistem pengolahan limbah yang dapat mendegradasi senyawa-senyawa kimia tersebut agar konsentrasinya menurun dan mengurangi pencemaran. Namun senyawa kimia yang terkandung dalam limbah pencucian ODCB tersebut juga berpotensi menghasilkan hidrogen yang merupakan bahan bakar alternatif yang bersih dan ramah lingkungan. Hal ini cukup menjanjikan, karena metode ini tidak hanya mampu mengatasi permasalahan limbah tetapi juga menghasilkan bahan bakar alternatif.

Degradasi senyawa-senyawa kimia secara fotoelektrokatalisis merupakan teknologi yang menarik karena pengoperasiannya mudah, efisiensinya tinggi, biayanya murah, dan polutan sekundernya rendah. Penelitian ini bertujuan untuk mengolah limbah pencucian ODCB dengan proses fotoelektrokatalisis. Penelitian diawali dengan sintesis dan modifikasi material titania nanotube dengan metode dye sensitized untuk mempersempit energi bandgap sehingga titania nanotube dapat bekerja di range gelombang sinar tampak dan lebih efektif digunakan pada skala industri.

Tahapan penelitian yaitu sintesis fotoanoda (modifikasi titania nanotube), karakterisasi, dan uji kinerja. Uji kinerja dilakukan untuk menguji kemampuan material sebagai sebagai fotoanoda untuk

mendegradasi dan memproduksi hidrogen secara simultan dari limbah pencucian ODCB dengan proses fotoelektrokatalisis. Target luaran penelitian ini adalah jurnal internasional terindeks Scopus Q3 yaitu Communications in Science and Technology (CST) yang diterbitkan oleh Komunitas Ilmuwan dan Profesional Muslim Indonesia (KIPMI).

Nanotube titania (TiNTAs) yang disensitisasi klorofil disintesis menggunakan metode adsorpsi dan reaksi lapisan ionik berurutan (SILAR) dengan ekstrak daun pandan sebagai sensitizer alami. Analisis SEM mengkonfirmasi bahwa sensitisasi klorofil tidak secara signifikan mengubah morfologi TiNTAs. Keberhasilan penggabungan klorofil diverifikasi oleh analisis EDX, pemetaan unsur, dan FTIR, sementara hasil XRD menunjukkan bahwa fase anatase tetap terjaga setelah modifikasi. Spektroskopi reflektansi difus UV-Vis menunjukkan pergeseran merah pada tepi serapan ke arah wilayah tampak dan pengurangan energi celah pita, mencapai minimum 2,78 eV untuk TiNTAs yang disensitisasi klorofil 40%. Uji fotoelektrokatalitik menunjukkan peningkatan degradasi amonia setelah sensitisasi klorofil. Namun, pemuatan klorofil yang berlebihan mengurangi kinerja karena peningkatan rekombinasi elektron-lubang. TiNTAs yang disensitisasi dengan klorofil 20% menunjukkan aktivitas optimal, mencapai efisiensi penghilangan amonia sebesar 84,75% dan 73,75% pada konsentrasi amonia awal masing-masing 1000 dan 2000 ppm.

B. KATA KUNCI

Dye-sensitized TiO₂; fotoelektrokatalisis; sintesis hijau; ODCB; hidrogen

Pengisian poin C sampai dengan poin H mengikuti template berikut dan tidak dibatasi jumlah kata atau halaman namun disarankan ringkas mungkin. Dilarang menghapus/memodifikasi template ataupun menghapus penjelasan di setiap poin.

C. HASIL PELAKSANAAN PENELITIAN: Tuliskan secara ringkas hasil pelaksanaan penelitian yang telah dicapai sesuai tahun pelaksanaan penelitian. Penyajian meliputi data, hasil analisis, dan capaian luaran (wajib dan atau tambahan). Seluruh hasil atau capaian yang dilaporkan harus berkaitan dengan tahapan pelaksanaan penelitian sebagaimana direncanakan pada proposal. Penyajian data dapat berupa gambar, tabel, grafik, dan sejenisnya, serta analisis didukung dengan sumber pustaka primer yang relevan dan terkini.

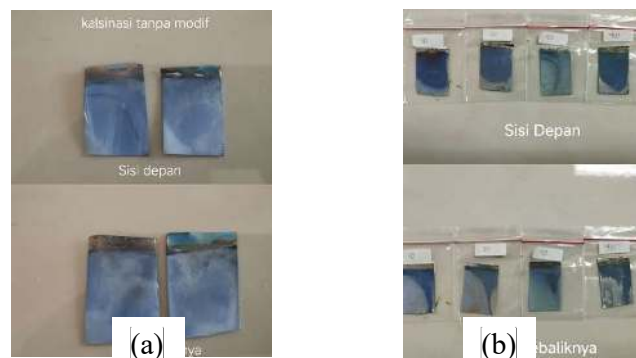
Penelitian ini telah berlangsung sejak Juni hingga Desember 2025. Pelaksanaan penelitian dilakukan di Laboratorium Teknik Kimia Universitas Serang Raya, Unit Pelayanan Masyarakat (UPPM) Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Unit Pelaksana Teknis (UPT) Laboratorium Universitas Diponegoro, UPT Laboratorium Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, dan UPT Laboratorium Kesehatan DinKes Kabupaten Serang. Tahapan penelitian yang telah dilakukan yaitu: sintesis dan modifikasi titania nanotube, karakterisasi titania nanotube, perancangan reaktor fotoelektrokatalisis (PEC), dan uji kinerja fotoanoda termodifikasi pada proses fotoelektrokatalisis.

1. Sintesis dan modifikasi titania nanotube

Plat titania (3,0 cm x 2,0 cm) digosok menggunakan kertas amplas dan kemudian direduksi dalam larutan campuran asam fluorida, asam nitrat dan air (1: 3: 6) selama 2 menit. Sintesis titania nanotube dilakukan dengan anodisasi plat Ti murni dengan larutan gliserol sebagai larutan elektrolit yang mengandung 0,5% amonium fluorida, dan 25% air. Anodisasi dilakukan dalam beaker glass 100 ml yang berisi larutan elektrolit sebanyak 60ml an diaduk dengan pengaduk magnetik. Pengadukan bertujuan untuk menghomogenkan larutan elektrolit agar didapat titania nanotube yang seragam. Proses anodisasi ini menggunakan sistem dua-elektroda, plat Ti sebagai anoda dan platina (Pt) sebagai katoda. Anodisasi dilakukan pada beda potensial 50 V selama 2 jam menggunakan power supply arus DC. Setelah proses anodisasi, sampel dibilas dengan air demin dan dikeringkan pada suhu ruang.

Ekstrak daun pandan diperoleh dari ekstrak daun pandan komersil yang dapat dibeli di *e-commerce*. Kemudian sensitasi pewarna alami dilakukan dengan metode SILAR dengan ekstrak daun pandan yang dilarutkan ke dalam 60 ml aquadest dengan konsentrasi 0%, 10%, 20%, 30%, dan 40%. Proses SILAR dilakukan di dalam water bath sonicator selama 6x siklus dengan waktu 10 menit/siklus. Proses annealing dilakukan pada suhu 500 °C selama 3 jam dalam furnace untuk membentuk fasa kristalin kemudian didinginkan secara alami ke suhu lingkungan. Proses annealing dilakukan pada kondisi atmosfer.

Plat titania nanotube (TiNTAs baik yang tidak dimodifikasi maupun yang dimodifikasi terlihat seperti Gambar 1.



Gambar 1. Bentuk visual titania nanotube (TiNTAs) (a) tidak dimodifikasi dan (b) dimodifikasi

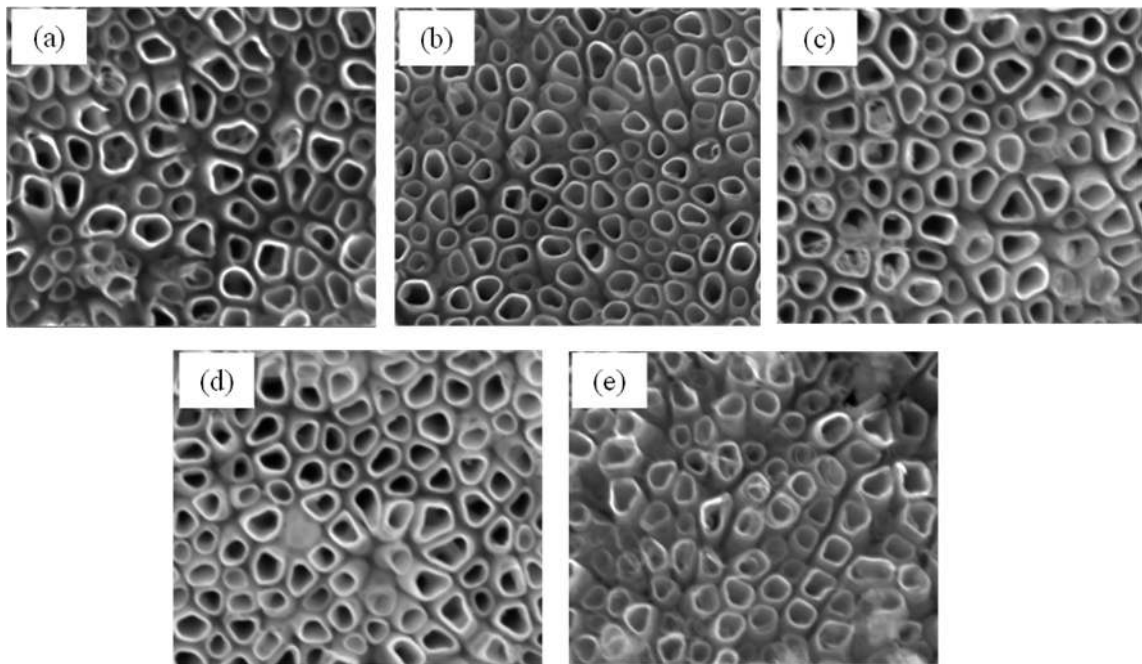
2. Karakterisasi titania nanotube

Tujuan karakterisasi adalah untuk mengetahui pengaruh sensitasi pewarna alami (daun pandan) terhadap TiO_2 . Pada material fotoanoda berbasis titania nanotube ini akan dilakukan karakterisasi morfologi menggunakan SEM-EDX, spektrum serapan cahaya menggunakan UV/Vis DRS, dan kristalografi titania nanotube menggunakan XRD. Penamaan sampel pada hasil penelitian adalah sebagai berikut:

Tabel 1. Penamaan dan detail sampel hasil sintesis

No.	Nama sampel	Keterangan
1	TiNTAs	Titania nanotube tanpa modifikasi
2	10% KTiNTAs	Kombinasi TiO ₂ dan 10% ekstrak daun pandan
3	20% KTiNTAs	Kombinasi TiO ₂ dan 20% ekstrak daun pandan
4	30% KTiNTAs	Kombinasi TiO ₂ dan 30% ekstrak daun pandan
5	40% KTiNTAs	Kombinasi TiO ₂ dan 40% ekstrak daun pandan

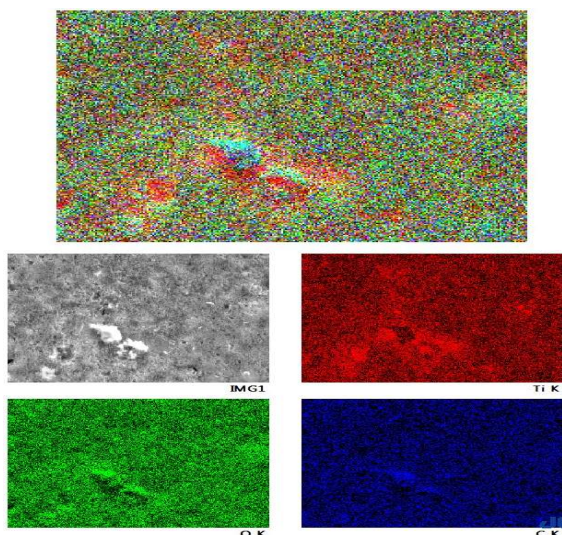
Struktur susunan nanotube TiO₂ pada substrat titanium bergantung pada reaksi kompetitif anodisasi dan pelarutan yang dibantu medan listrik. (28). Karakterisasi SEM dilakukan untuk membuktikan morfologi titania tetap dalam bentuk nanotube, dan tidak berubah meskipun ditambahkan zat warna, dalam hal ini adalah klorofil yang berasal dari ekstrak daun pandan. Morfologi TiNTAs yang disensitasi dengan klorofil dapat dibandingkan dengan TiNTAs yang tidak dimodifikasi seperti yang disajikan pada Gambar 2. Seperti yang ditunjukkan pada gambar, tidak ada perubahan morfologi. Hal ini menunjukkan bahwa struktur nanotubular dapat bertahan dari dampak sensitasi dan perlakuan termal.

**Gambar 2.** Pencitraan SEM (a) TiNTAs, (b) 10% KTiNTAs, (c) 20% KTiNTAs, (d) 30% KTiNTAs, dan (e) 40% KTiNTAs

Sinyal C terdeteksi saat dimasukkan ke dalam matriks TiNTA selama anodisasi. Atom C diduga berasal dari ekstrak daun pandan. Hasil analisis EDX pada Tabel 2 dan hasil mapping pada Gambar 3 mengkonfirmasi keberadaan atom C pada fotoanoda TiNTA. Tabel 2 juga menunjukkan peningkatan kandungan unsur C yang terdeposit pada fotoanoda seiring dengan peningkatan konsentrasi ekstrak daun pandan.

Tabel 2. Hasil EDX Titania Nanotube

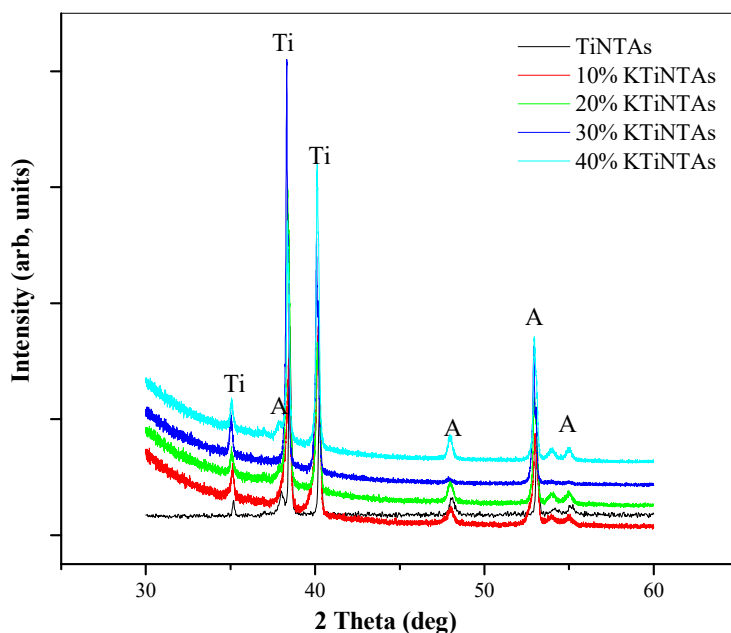
Elemen	TiNTAs	10% KTiNTAs	20% KTiNTAs	30% KTiNTAs	40% KTiNTAs
Ti	67.78%	55.14%	54.80%	53.07%	51.52%
O	32.22%	40.45%	38.69%	33.65%	33.02%
C		4.41%	6.51%	13.28%	15.46%



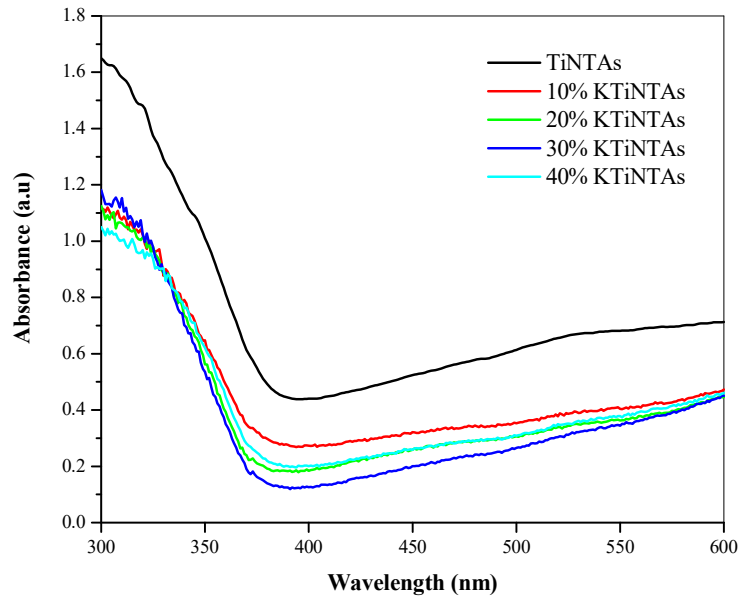
Gambar 3. Spektrum EDX dan pemetaan unsur KTiNTAs

Analisis XRD dilakukan untuk menyelidiki struktur kristal titania nanotube dan mengamati efek penambahan zat warna pada fitur kristal asli titania. Gambar 3 mengilustrasikan pola XRD untuk sampel TiNTAs yang dikalsinasi pada 500 °C. Pola difraksi menunjukkan enam sinyal pada $2\theta = 37,9^\circ$, $48,4^\circ$ dan $54,04^\circ$ masing-masing disebabkan oleh (004), (200), dan (105) orientasi kristal anatase, menurut JCPDS No.21-1272 (29, 30). Karena atom C memasuki matriks TiNTAs puncak difraksi untuk C tidak terdeteksi karena atom-atom ini tersebar merata dan hanya sedikit di TiNTAs (31).

Kristal anatase dikenal sebagai kristal yang paling aktif dalam proses fotokatalisis. Peningkatan jumlah kristal anatase dalam katalis berbanding lurus dengan efektivitas kinerja fotokatalis, meskipun keberadaan kristal rutile juga memiliki signifikansi penting, menandakan bahwa katalis tersebut tidak bersifat amorf dan bebas dari pengotor, serta menunjukkan struktur katalis yang lebih kristalin. Komposisi antara anatase dan rutile juga harus diperhatikan, di mana proporsi anatase sebaiknya lebih dominan dalam katalis dengan sedikit kandungan kristal rutile untuk mencapai efektivitas optimal dalam fotokatalisis (32, 33).

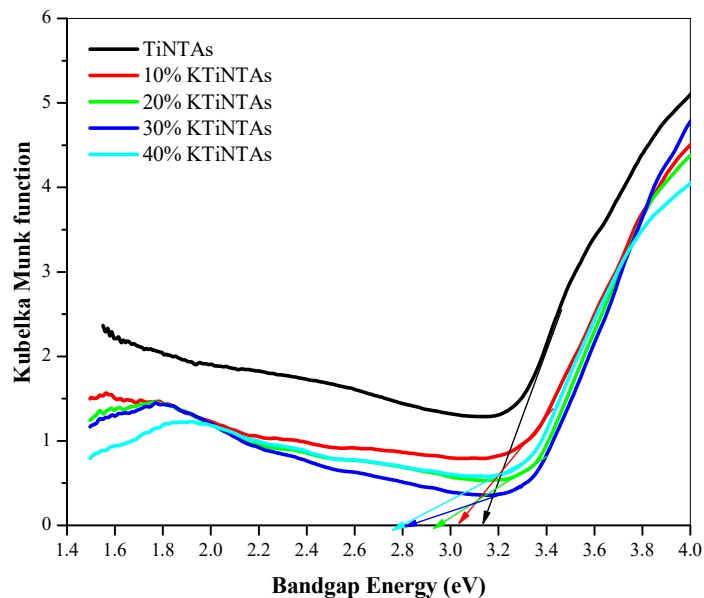


Gambar 4. Pola XRD dari TiNTAs dan modifikasinya



Gambar 5. Spektrum absorpsi UV DRS

Daya penyerapan foton TiNTAs dan KTiNTAs diselidiki oleh karakterisasi UV-vis DRS. Efek zat warna pada penyerapan foton TiNTAs digambarkan dalam Gambar 5. Saat itu diamati pada region UV Vis dengan rentang terlihat antara 300 dan 600 nm. Hal ini terlihat dari spektrum bahwa, kisaran absorpsi KTiNTAs bergeser ke daerah cahaya tampak. Data UV-vis DRS dapat diproses lebih lanjut sesuai dengan fungsi Kubelka-Munk seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Bandgap TiNTAs adalah sekitar 3.17 eV yang konsisten dengan nilai referensi untuk anatase (3.20 eV). Di sisi lain, bandgap 10% KTiNTAs, 20% KTiNTAs, 30% KTiNTAs dan 40% KTiNTAs, masing-masing 3.05 eV, 2.95 eV, 2.8 eV, dan 2,78 eV, seperti pada tabel 3. Penurunan energi celah pita menunjukkan peran menguntungkan dari penggabungan C yang berasal dari klorofil, yang meningkatkan efisiensi penyerapan foton dan menggeser respons ke wilayah tampak. Nilai energi bandgap ini sesuai dengan karakterisasi SEM EDX, di mana jumlah elemen C yang berasal dari klorofil yang lebih banyak menyelimuti dinding tube TiNTAs menyebabkan penyerapan foton menjadi lebih efektif dan bergeser ke arah sinar tampak (34-35).

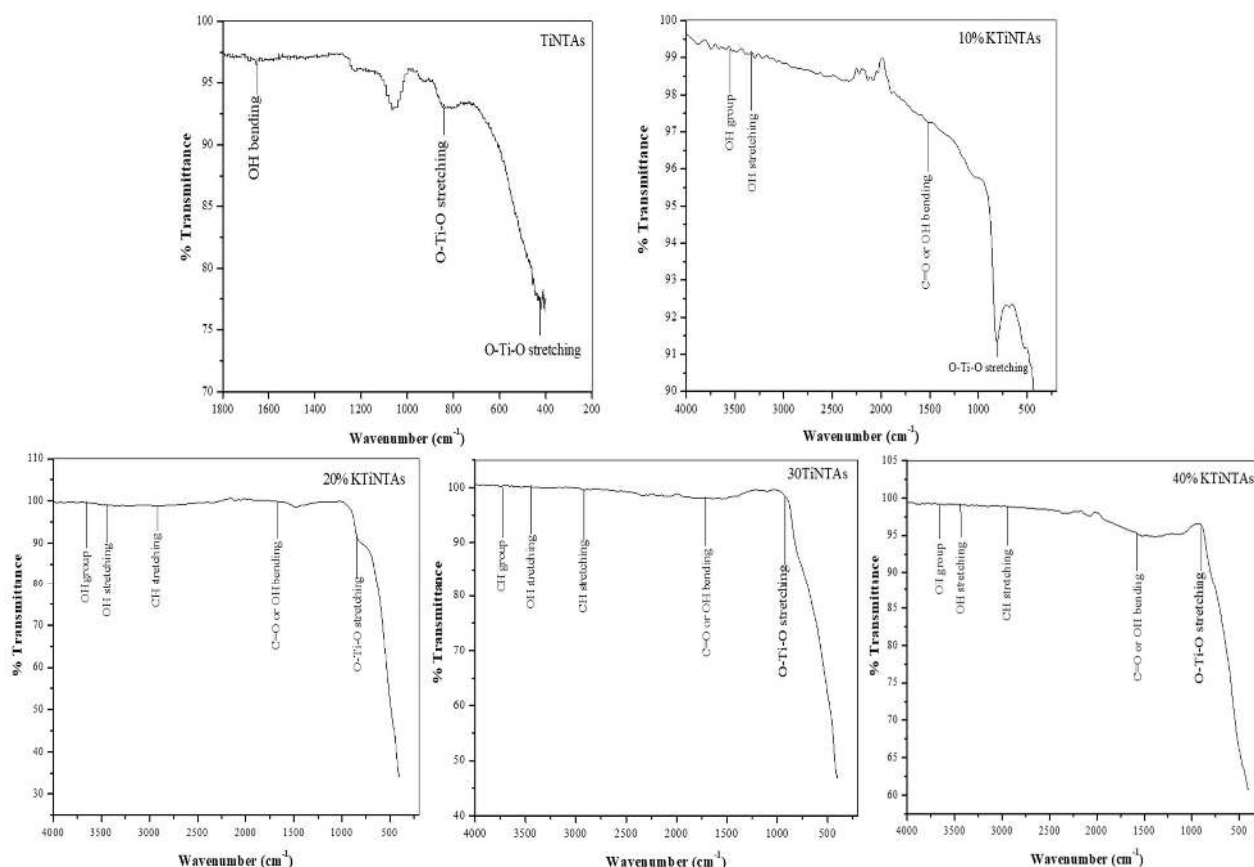


Gambar 6. Plot Kubelka-Munk

Tabel 3. Energi bandgap hasil perhitungan Kubelka Munk

Photoanodes	Bandgap energy
TiNTAs	3.17
10% KTiNTAs	3.05
20% KTiNTAs	2.95
30% KTiNTAs	2.8
40% KTiNTAs	2.78

Selain karakterisasi di atas, titania nanotube termodifikasi juga dianalisis dengan FTIR untuk membuktikan bahwa klorofil dari ekstrak daun pandan benar-benar terdeposisi pada lapisan titania nanotube. Spektrum FTIR TiO_2 umumnya menampilkan pita regangan O–H ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$), tekukan O–H ($\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$), serta regangan O–Ti–O pada rentang $800\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ (36,37). Pada artikel review yang ditulis oleh Maria, et al., 2023 (38), berdasarkan simulasi dinamika yang dilakukan oleh Christwardana et al. (26), klorofil tersensitasi dengan TiO_2 melalui ikatan beberapa gugus fungsi yang terikat pada atom O dan didominasi ikatan polar. Pada spektrum FTIR, pita serapan diperlihatkan pada wavenumber sekitar 2900 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regangan C–H simetris dari gugus methine (CH), metil (CH_3), atau metilen (CH_2) (27, 37, 39). Selain itu, beberapa peneliti mengidentifikasi pita serapan C=O pada rentang $1632\text{--}1641 \text{ cm}^{-1}$, yang berkaitan dengan gugus keton atau aldehida, mengindikasikan peran gugus karbonil dalam sensitasi klorofil pada permukaan TiO_2 (27, 37, 39). Spektrum FTIR klorofil yang diekstrak dari berbagai sumber biasanya menampilkan pita serapan lebar yang berpusat pada sekitar 3500 cm^{-1} , yang sesuai dengan vibrasi peregangannya O–H yang terkait dengan gugus hidroksil (40–42). Pada gambar 7 ditunjukkan bahwa puncak-puncak pita tersebut terlihat pada spektrum FTIR. Ini membuktikan bahwa proses sensitasi berjalan dengan baik dan berhasil.

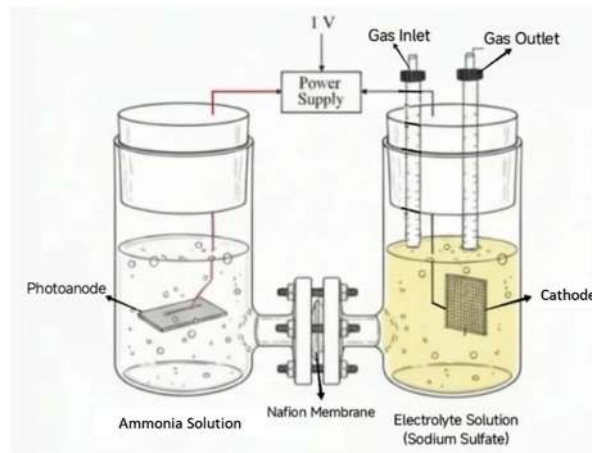


Gambar 7. Spektra FTIR pada Titania Nanotube yang belum dimodifikasi dan sudah dimodifikasi

3. Perancangan reaktor fotoelektrokatalisis (PEC)

Reaktor fotoelektrokatalisis (PEC) yang digunakan untuk proses degradasi amoniak dan produksi hidrogen secara simultan terdiri dari sel fotoelektrokimia yang dimodifikasi untuk mengoptimalkan proses tersebut. Dinding reaktor terbuat dari *quartz glass* untuk mengoptimalkan penyerapan sinar foton. Sel fotoelektrokimia dilengkapi dengan sumber sinar foton lampu Mercury 250W, dan jaringan pipa untuk mengalirkan gas hidrogen yang terbentuk ke dalam *gas sampling bag*. Gas argon dialirkan ke dalam reaktor sebagai *purging* agar udara yang tersimpan di dalam kompartemen 2 terbuang ke luar.

Fotoanoda yang berbasis titania nanotube termodifikasi diletakkan pada sebuah wadah tertutup yang sudah diisi dengan larutan limbah dan larutan elektrolit untuk memfasilitasi reaksi elektrolisis (kompartemen 1). Pada zona ini terjadi proses eksitasi elektron dari pita konduksi ke pita valensi saat terpapar sinar foton dari sumber radiasi lampu UV atau Visible. Setelah proses eksitasi, kemudian terjadi pemisahan muatan elektron ke *counter electrode*. Hole yang terbentuk akibat eksitasi elektron menjadi media pengoksidasi larutan amoniak. H^+ yang terbentuk dari proses oksidasi ditransfer melalui proses difusi menggunakan membran Nafion ke *counter electrode* di mana elektron hasil eksitasi terkumpul (kompartemen 2). Pada area ini terjadi proses reduksi H^+ menjadi H_2 . Gas hidrogen yang terbentuk dialirkan melalui pipa menuju *sput atau syringe glass* 10 ml. Kemudian volume gas H_2 yang terukur diakumulasikan selama 2 jam (total waktu reaksi). Material titania nanotube hasil sintesis dan modifikasi pada tahapan sebelumnya digunakan sebagai variabel jenis fotoanoda pada tahapan ini. Ukuran fotoanoda yang digunakan adalah 3 cm x 1 cm dengan kedua sisi permukaan yang diiradiasi sinar ($A = 0.0003 \text{ m}^2$). Counter electrode yang digunakan pada penelitian ini adalah plat platina. Sketsa reaktor fotoelektrokatalisis dapat dilihat pada Gambar 8 dan visualnya dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 8. Sketsa reaktor PEC





Gambar 9. Reaktor PEC (a) tampak dalam dan (b) tampak luar

4. Uji kinerja fotoanoda

Kinerja fotoanoda diuji melalui proses degradasi amoniak dan produksi hidrogen secara simultan. Untuk meningkatkan jumlah amoniak yang terdegradasi dan jumlah hidrogen yang terbentuk maka diperlukan penentuan kondisi operasi dari sistem reaktor PEC yang telah dirancang. Proses penentuan kondisi operasi ini dilakukan dengan memvariasikan nilai bias potensial dan konsentrasi elektrolit. Pada masing-masing variabel dilakukan uji peningkatan kuat arus yang terbentuk saat reaksi terjadi. Larutan yang digunakan sebagai elektrolit adalah Na_2SO_4 dengan variasi konsentrasi 0, 0.5, 1, dan 1.5M. Bias potensial divariasikan pada rentang 0 – 1.5V.

Pada tahapan ini diharapkan dapat dihasilkan suatu perangkat sistem fotoelektrokatalisis yang dapat mendegradasi amoniak sekaligus memproduksi hidrogen secara optimal. Sisa kandungan amoniak pada sistem dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan metode IK 7.2.1.2 KA secara spektrofotometri. Sampel amoniak diambil di akhir proses degradasi (setelah 2 jam).

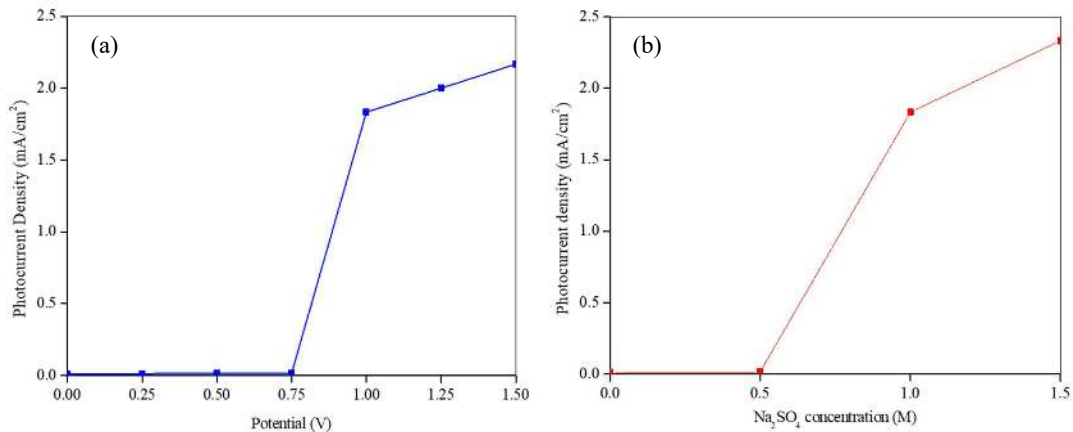
Pada tahap ini, proses optimasi dilakukan dengan memperhatikan nilai kerapatan arus yang terukur pada Multimeter ZOTEX VC 17B+ TRMS. Besarnya rapat arus dikaitkan dengan jumlah elektron yang mengalir menuju katoda yang berfungsi sebagai pereduksi H^+ untuk menghasilkan hidrogen. Gambar 10 menunjukkan hasil variasi potensial bias dan konsentrasi elektrolit pada rapat arus. Dalam gambar tersebut, terlihat bahwa bias potensial optimum yang dapat diterapkan adalah 1V dan konsentrasi elektrolit 1M. Penggunaan potensial bias dan konsentrasi elektrolit di bawah 1V tidak menghasilkan kerapatan arus yang cukup besar, sedangkan penggunaan lebih dari 1V tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Hal ini mengindikasikan bahwa efisiensi konversi fotolistrik dapat ditingkatkan dengan menggunakan potensial anodik yang lebih tinggi, karena dapat menghasilkan medan listrik eksternal yang menekan rekombinasi pasangan hole-elektron yang dihasilkan dari fotogenerasi (43). Penerapan tegangan bias eksternal yang lebih tinggi dari 1 V tidak secara signifikan meningkatkan reaksi (44). Selain itu, penggunaan bias potensial yang lebih tinggi dikhawatirkan akan menghasilkan sejumlah elektron, sehingga elektron yang ditransfer tidak sepenuhnya berasal dari hasil eksitasi elektron pada fotoanoda (reaksi mengarah ke elektrolisis). Oleh karena itu, dipilihlah potensial bias 1V untuk eksperimen selanjutnya.

Pemilihan konsentrasi larutan elektrolit 1M dilakukan berdasarkan alasan teknis. Konsentrasi di bawah 1M menghasilkan kerapatan arus yang sangat kecil, sedangkan penggunaan konsentrasi di atas 1M sudah melebihi batas kelarutan padatan Na_2SO_4 , sehingga larutan menjadi sulit homogen dan membentuk kerak pada saluran gas di dalam kompartemen 2.

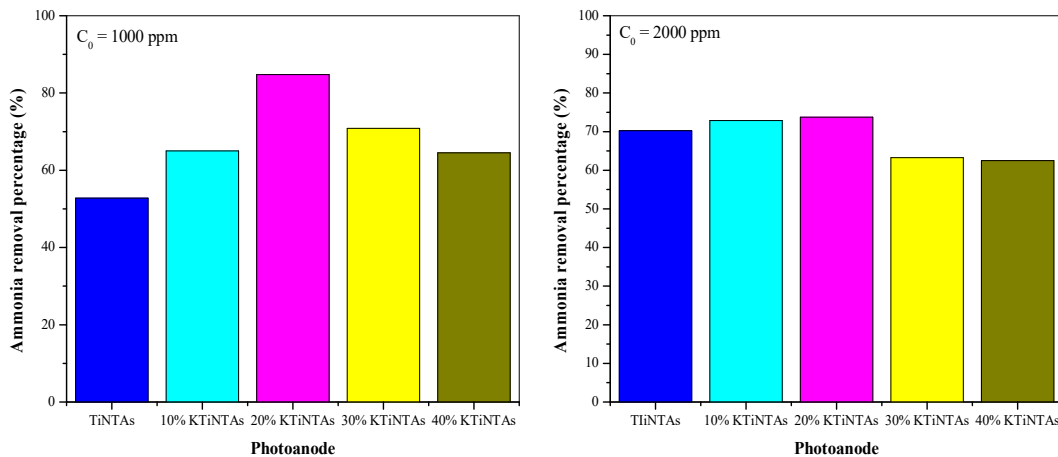
Proses degradasi amoniak dilaksanakan dalam reaktor PEC yang menggunakan sistem dua elektroda, dengan material titania nanotube berfungsi sebagai fotoanoda dan platina sebagai katoda. Sel fotoelektrokimia ini dilengkapi dengan dua kipas yang berfungsi sebagai sistem pendingin untuk mengatur suhu dan mencegah degradasi termal amoniak. Sistem tertutup dalam reaktor ini mencegah terjadinya kebocoran sehingga amoniak tidak berkurang akibat penguapan. Konsentrasi awal amonia dalam larutan adalah 1000 dan 2000 mg/L. Sistem ini terpapar iradiasi dari dua lampu Merkuri 80W selama 120 menit.

Gambar 11 memperlihatkan penurunan konsentrasi amoniak setelah proses degradasi, di mana kinerja

berbagai sampel fotoanoda dievaluasi, yaitu TiNTAs dan variasi loading ekstrak daun pandan, KTiNTAs. 20% KTiNTAs menunjukkan penyisihan amonia tertinggi, yaitu sebesar 84.75% ($C_0 = 1000$ ppm) dan 73.75% ($C_0 = 2000$ ppm) dalam waktu 120 menit, yang secara signifikan lebih tinggi dibandingkan dengan hasil yang diperoleh oleh TiNTAs, 10% KTiNTAs, 30% KTiNTAs, dan 40% KTiNTAs. Semakin tinggi loading ekstrak daun pandan, maka persentase penyisihan amonia semakin meningkat, namun pada 30% KTiNTAs dan 40% KTiNTAs terjadi penurunan persentase degradasi amoniak. Hal ini terjadi karena semakin banyak ekstrak daun pandan yang terdepositasi di permukaan titania nanotube maka nilai energi bandgap akan semakin turun seperti yang ditunjukkan pada tabel 3. Turunnya energi bandgap berdampak positif pada kapasitas penyerapan sinar tampak. Semakin banyak foton yang terabsorpsi maka akan semakin banyak elektron yang tereksitasi ke pita valensi ke pita konduksi. Tetapi semakin dekat jarak kedua pita maka proses rekombinasi hole-electron juga semakin rentan terjadi (45). Sehingga hole yang seharusnya mendegradasi amoniak, akan terisi kembali oleh elektron. Hal ini menyebabkan turunnya kinerja fotoanoda dan persentase degradasi amoniak juga menurun. 20% loading ekstrak daun pandan cukup optimal untuk mendegradasi amoniak sebesar 84.75% untuk konsentrasi awal 1000 ppm.



Gambar 10. (a) Pengaruh bias potential dan (b) konsentrasi elektrolit pada kerapatan arus



Gambar 11. Degradasi NH₃ secara fotoelektrokatalisis menggunakan fotoanoda tersensitasi ekstrak daun pandan; persen penyisihan amoniak pada 120 menit

Proses produksi hidrogen dievaluasi secara bersamaan dengan degradasi amonia secara fotoelektrokatalisis. Reaktor PEC terdiri dari 2 kompartemen, yang pertama digunakan untuk fotodegradasi amoniak (fotoanoda) dan yang kedua adalah di mana produksi hidrogen berlangsung (katoda). KTiNTAs diiradiasi oleh 2 lampu Merkuri 80 W untuk menghasilkan elektron dan hole, dengan elektron yang tereksitasi dari pita valensi

bergerak menuju katoda dalam larutan elektrolit Na_2SO_4 1M dan potensial eksternal sebesar 1V. Sebelum proses iradiasi dimulai, pada kompartemen 2 dilakukan purging menggunakan gas Argon untuk mengeluarkan udara (O_2 dan N_2) yang terlarut pada larutan elektrolit. Sehingga gas yang terbentuk sepanjang proses bisa dipastikan bahwa itu adalah gas hidrogen. Pada gambar 12 ditunjukkan bahwa terbentuk gelembung-gelembung gas hidrogen. Namun, gas hidrogen yang terbentuk hanya sedikit sehingga tidak terdorong keluar ke arah syringe glass dan juga tidak dapat diukur. Meskipun tidak dapat diukur, gas hidrogen dapat dipastikan terbentuk sehingga sistem ini dapat dinyatakan berhasil. Untuk dapat mengukur gas hidrogen yang terbentuk, maka pipa *gas out* harus terhubung ke Gas Chromatography secara online dan didorong menggunakan gas Argon.



Gambar 21. Gelembung-gelembung gas hidrogen yang terbentuk selama proses fotoelektrokatalisis

D. STATUS LUARAN: Tuliskan jenis, identitas dan status ketercapaian setiap luaran wajib dan luaran tambahan (jika ada) yang dijanjikan. Jenis luaran dapat berupa publikasi, perolehan kekayaan intelektual, atau luaran lainnya yang telah dijanjikan pada proposal. Uraian status luaran harus didukung dengan bukti kemajuan ketercapaian luaran sesuai dengan luaran yang dijanjikan. Lengkapi isian jenis luaran yang dijanjikan serta mengunggah bukti dokumen ketercapaian luaran melalui BIMA.

Publikasi Ilmiah Jurnal Internasional : Draft sudah disubmit pada jurnal **jurnal internasional terindeks Scopus Q3 yaitu Communications in Science and Technology (CST)** yang diterbitkan oleh **Komunitas Ilmuwan dan Profesional Muslim Indonesia (KIPMI)**.

E. PERAN MITRA: Tuliskan realisasi kerjasama dan kontribusi Mitra baik *in-kind* maupun *in-cash* serta mengunggah bukti dokumen pendukung sesuai dengan kondisi yang sebenarnya. Bukti dokumen realisasi kerjasama dengan Mitra dapat diunggah melalui BIMA.

Catatan:

Bagian ini wajib diisi untuk penelitian terapan, untuk penelitian dasar (Fundamental, Pascasarjana, PKDN, Dosen Pemula) boleh mengisi bagian ini (tidak wajib) jika melibatkan mitra dalam pelaksanaan penelitiannya

.....

.....

.....

.....

.....

F. KENDALA PELAKSANAAN PENELITIAN: Tuliskan kesulitan atau hambatan yang dihadapi selama melakukan penelitian dan mencapai luaran yang dijanjikan, termasuk penjelasan jika pelaksanaan penelitian dan luaran penelitian tidak sesuai dengan yang direncanakan atau dijanjikan.

Beberapa alat penelitian tidak ada di Laboratorium Teknik Kimia Universitas Serang Raya sehingga harus menyewa. Alat analisis dan karakterisasi yang dibutuhkan pada penelitian ini tidak terdapat di Laboratorium Teknik Kimia Universitas Serang Raya sehingga sampel hasil penelitian harus dikirim ke laboratorium lain seperti Unit Pelayanan Masyarakat (UPPM) Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia, Unit Pelaksana Teknis (UPT) Laboratorium Universitas Diponegoro, UPT Laboratorium Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, dan UPT Laboratorium Kesehatan Dinkes Kabupaten Serang. Pengerjaan analisis sampel pada laboratorium tersebut membutuhkan waktu yang cukup lama karena harus antri sekitar 3 – 4 minggu. Selain itu, ada beberapa bahan baku reaktor PEC yang harus indent cukup lama. Proses perancangan reaktor juga cukup sulit sehingga memerlukan waktu yang lebih lama. Namun keseluruhan proses penelitian telah selesai tepat waktu sesuai timeline.

G. RENCANA TAHAPAN SELANJUTNYA: Tuliskan dan uraikan rencana penelitian selanjutnya berdasarkan indikator luaran yang telah dicapai, rencana realisasi luaran wajib yang dijanjikan dan tambahan (jika ada) di tahun berikutnya serta *roadmap* penelitian keseluruhan. Pada bagian ini diperbolehkan untuk melengkapi penjelasan dari setiap tahapan dalam metoda yang akan direncanakan termasuk jadwal berkaitan dengan strategi untuk mencapai luaran seperti yang telah dijanjikan dalam proposal. Jika diperlukan, penjelasan dapat juga dilengkapi dengan gambar, tabel, diagram, serta pustaka yang relevan. Jika laporan kemajuan merupakan laporan pelaksanaan tahun terakhir, pada bagian ini dapat dituliskan rencana penyelesaian target yang belum tercapai.

Tahapan penelitian tahun 2025 telah selesai dilakukan. Namun penelitian ini sangat berpotensi dilanjutkan di tahun berikutnya sesuai dengan roadmap yang dilampirkan sebagai berikut:



H. DAFTAR PUSTAKA: Penyusunan Daftar Pustaka berdasarkan sistem nomor sesuai dengan urutan pengutipan. Hanya pustaka yang disitasi pada laporan kemajuan yang dicantumkan dalam Daftar Pustaka.

1. Liu Y, Li L, Goel R. Kinetic study of electrolytic ammonia removal using Ti/IrO₂ as anode under different experimental conditions. *J Hazard Mater.* 2009;167(1):959-65.
2. Zou C-y, Liu S-q, Shen Z, Zhang Y, Jiang N-s, Ji W-c. Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported BiFeO₃ as a reusable photocatalyst under visible light. *Chinese Journal of Catalysis.* 2017;38(1):20-8.
3. Wang R, Xie T, Sun Z, Pu T, Li W, Ao J-P. Graphene quantum dot modified gC 3 N 4 for enhanced photocatalytic oxidation of ammonia performance. *RSC advances.* 2017;7(81):51687-94.
4. Shaveisi Y, Sharifnia S. Deriving Ag₃PO₄CaO composite as a stable and solar light photocatalyst for

- efficient ammonia degradation from wastewater. *Journal of Energy Chemistry*. 2018;27(1):290-9.
5. Peng X, Wang M, Hu F, Qiu F, Dai H, Cao Z. Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;770:1055-63.
 6. Dubok A, Khamdagsag P, Kittipongvises S. Life cycle environmental impact assessment of cyanate removal in mine tailings wastewater by nano-TiO₂/FeCl₃ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*. 2022;366:132928.
 7. Elysabeth T, Mulia K, Ibadurrohman M, Dewi EL, Slamet. A comparative study of CuO deposition methods on titania nanotube arrays for photoelectrocatalytic ammonia degradation and hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(53):26873-85.
 8. Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan MS, Memic A. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains. *International journal of nanomedicine*. 2012;7:3527-35.
 9. Lamb KE, Dolan MD, Kennedy DF. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(7):3580-93.
 10. Podila S, Driss H, Zaman SF, Ali AM, Al-Zahrani AA, Daous MA, et al. Effect of preparation methods on the catalyst performance of Co/MgLa mixed oxide catalyst for CO_x-free hydrogen production by ammonia decomposition. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(38):24213-21.
 11. Viña Mediavilla JJ, Fernandez Perez B, Fernandez de Cordoba MC, Ayala Espina J, Ania CO. Photochemical Degradation of Cyanides and Thiocyanates from an Industrial Wastewater. *Molecules*. 2019;24(7):1373.
 12. Vitse F, Cooper M, Botte GG. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *J Power Sources*. 2005;142(1-2):18-26.
 13. Nemoto J, Gokan N, Ueno H, Kaneko M. Photodecomposition of ammonia to dinitrogen and dihydrogen on platinized TiO₂ nanoparticles in an aqueous solution. *Photochem Photobiol A: Chem*. 2007;185(2):295-300.
 14. Rini AS, Nabilla A, Rati Y. Microwave-assisted biosynthesis and characterization of ZnO film for photocatalytic application in methylene blue degradation. *Communications in Science and Technology*. 2021;6(2):69-73.
 15. Wang X, Zhao H, Quan X, Zhao Y, Chen S. Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for p-nitrophenol degradation. *J Hazard Mater*. 2009;166(1):547-52.
 16. Lee K, Mazare A, Schmuki P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem Rev*. 2014;114(19):9385-454.
 17. Li Y, Xiang Y, Peng S, Wang X, Zhou L. Modification of Zr-doped titania nanotube arrays by urea pyrolysis for enhanced visible-light photoelectrochemical H₂ generation. *Electrochim Acta*. 2013;87:794-800.
 18. Merazga A, Al-Zahrani J, Al-Baradi A, Omer B, Badawi A, Al-Omairy S. Optical band-gap of reduced graphene oxide/TiO₂ composite and performance of associated dye-sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering: B*. 2020;259:114581.
 19. Tennakone K, Bandaranayake PKM, Jayaweera PVV, Konno A, Kumara GRRA. Dye-sensitized composite semiconductor nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2002;14(1):190-6.
 20. Huang JF, Lei Y, Luo T, Liu JM. Photocatalytic H₂ production from water by metal-free dye-sensitized TiO₂ semiconductors: the role and development process of organic sensitizers. *ChemSusChem*. 2020;13(22):5863-95.
 21. Alotaibi MA, Alharthi AI, Qahtan TF, Alotibi S, Ali I, Bakht MA. Green synthesis of xanthene derivatives through visible light-driven photocatalysis using blackberry dye-sensitized TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;978:173388.
 22. Zhang S, Hong L, Xinlei J, and Yan J. Structure and Properties of Natural Dye-Sensitized Nano-TiO₂ Photocatalytic Self-Cleaning Cotton Fabrics. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2023;62(7):366-83.
 23. Venumbaka MR, Akkala N, Duraisamy S, Sigamani S, Poola PK, D SR, et al. Performance of TiO₂, Cu-TiO₂, and N-TiO₂ nanoparticles sensitization with natural dyes for dye sensitized solar cells. *Mater Today Proc*. 2022;49:2747-51.
 24. Cortés Burgos MJ, Roa S, Cerda B, Manidurai P. Effects of PbS-NPs doping on the photovoltaic performance of natural dye-sensitized TiO₂ photoelectrodes. *Solid State Communications*. 2021;340:114523.
 25. Girón-Juárez KH, Messina-Fernández SR, Navarro-Santos P, Vázquez-Guevara MA, Mendoza-Pérez JA. Natural extracts from *Rhus microphylla* and *Opuntia joconostle* as mono and co-sensitizers for

- efficiency enhancement of nano-TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Optik*. 2024;306:171793.
26. Giang NTH, Thinh NT, Hai ND, Loc PT, Thu TNA, Loan NHP, et al. Application of TiO₂ nanoparticles with natural chlorophyll as the catalyst for visible light photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;150:110513.
 27. Christwardana M, Septevani AA, Yoshi LA. Outstanding Photo-bioelectrochemical Cell by Integrating TiO₂ and Chlorophyll as Photo-bioanode for Sustainable Energy Generation. 2022. 2022;11(2):7.
 28. Peng Z, Ni J. Surface properties and bioactivity of TiO₂ nanotube array prepared by two-step anodic oxidation for biomedical applications. *Royal Society Open Science*. 2019;6(4).
 29. Meng, Aiyun, Zhang, Jun, Xu, Difa, Cheng, Bei, & Yu, Jiaguo. (2016). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of anatase TiO₂ nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on {101} and {001} facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 286-294. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.074>
 30. Haider A, Jameel ZN, Taha Y. Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles via Sol- Gel Method by Pulse Laser Ablation. 2015.
 31. Favaro M, Leonardi S, Valero-Vidal C, Nappini S, Hanzlik M, Agnoli S, et al. In-Situ Carbon Doping of TiO₂ Nanotubes Via Anodization in Graphene Oxide Quantum Dot Containing Electrolyte and Carburization to TiO_xCy Nanotubes. *Advanced Materials Interfaces*. 2015;2(5):1400462.
 32. Zaw YY, Channei DAD, Threrujirapapong T, Khanitchaidecha W, Nakaruk A. Effect of Anatase/Rutile Phase Ratio on the Photodegradation of Methylene Blue under UV Irradiation. *Materials Science Forum*. 2020;998:78-83.
 33. Al-Maliki FJ, Hammadi OA, Al-Oubidy EA. Optimization of Rutile/Anatase Ratio in Titanium Dioxide Nanostructures prepared by DC Magnetron Sputtering Technique. *Iraqi journal of science*. 2019:91-8
 34. González-Muñoz D, Martín-Somer A, Strobl K, Cabrera S, De Pablo PJ, Díaz-Tendero S, et al. Enhancing Visible-Light Photocatalysis via Endohedral Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Organic Dyes. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(21):24877-86.
 35. Bargoziideh S, Tasviri M, Ghabraei M. Effect of carbon nanotubes loading on the photocatalytic activity of BiSI/BiOI as a novel photocatalyst. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(29):36754-64.
 36. Krishnan S, Shriwastav A. Application of TiO₂ nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue. *J Environ Chem Eng*. 2021;9(1):104699.
 37. Phongamwong T, Donphai W, Prasitchoke P, Rameshan C, Barrabés N, Klysubun W, et al. Novel visible-light-sensitized Chl-Mg/P25 catalysts for photocatalytic degradation of rhodamine B. *Appl Catal B: Environ*. 2017;207:326-34.
 38. Fuziki MEK, Tusset AM, dos Santos OAA, Lenzi GG. Chlorophyll Sensitization of TiO₂: A Mini-Review. *Reactions*. 2023;4(4):766-78.
 39. Zakaria PNM. Caulerpa lentillifera seaweed extract as natural sensitizer for dye-sensitized solar cell. *Macromolecular Symposia*. 2023;407(1)
 40. Mary Rosana NT, Joshua Amarnath D, Senthil Kumar P, Vincent Joseph KL. Potential of plant-based photosensitizers in dye-sensitized solar cell applications. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2020;39(3):e13351.
 41. Al-Alwani MAM, Mohamad AB, Kadhum AAH, Ludin NA, Safie NE, Razali MZ, et al. Natural dye extracted from Pandanus amaryllifolius leaves as sensitizer in fabrication of dye-sensitized solar cells. *International Journal of Electrochemical Science*. 2017;12(1):747-61.
 42. Najihah MZ, Noor IM, Winie T. Long-run performance of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from Costus woodsonii leaves. *Optical Materials*. 2022;123:111915
 43. Liu Y, Kang Y, Zhang Z, Lin J. Efficient photoelectrocatalytic performances using a WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: applied bias-promoted photoinduced charge transfer and separation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2025;27(30):16103-12.
 44. Le Formal F, Pendlebury SR, Cornuz M, Tilley SD, Grätzel M, Durrant JR. Back Electron-Hole Recombination in Hematite Photoanodes for Water Splitting. *J Am Chem Soc*. 2014;136(6):2564-74.
 45. Nair RV, Gummaluri VS, Matham MV, C V. A review on optical bandgap engineering in TiO₂ nanostructures via doping and intrinsic vacancy modulation towards visible light applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2022;55(31):313003.

Sintesis Hijau Natural Dye-Sensitized TiO_2 Sebagai Fotoanoda dalam Proses Fotoelektrokatalisis untuk Mendegradasi Limbah Cair dan Memproduksi Hidrogen Secara Simultan

Dr. Tiur Elysabeth, S.T., M.T, Dr. Arifina Febriasari, S.Si., M.Sc, Euis Uswatun Hasanah, S.T., M.T, Dr. Shohifah An-Nur, S.Si., M.Sc, Zakiah Rahmawati, Anastasya Grizelda Br Karo
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Serang Raya

Skema : Hibah Penelitian Fundamental Reguler
Dana penelitian : Rp.125.500.000
Tahun pelaksanaan : 2025
TKT akhir : TKT 3
Kata kunci : Dye-sensitized TiO_2 ; fotoelektrokatalisis; sintesis hijau; ODCB; hidrogen

Latar Belakang

Pembuangan limbah yang tidak memenuhi baku mutu sangat berpotensi merusak lingkungan dan menimbulkan masalah kesehatan pada manusia. Oleh karena itu, diperlukan sistem pengolahan limbah yang dapat mendegradasi senyawa-senyawa kimia tersebut agar konsentrasinya menurun dan mengurangi pencemaran. Namun senyawa kimia yang terkandung dalam limbah pencucian ODCB tersebut juga berpotensi menghasilkan hidrogen yang merupakan bahan bakar alternatif yang bersih dan ramah lingkungan. Degradasi senyawa-senyawa kimia secara fotoelektrokatalisis merupakan teknologi yang menarik karena pengoperasiannya mudah, efisiensinya tinggi, biayanya murah, dan polutan sekundernya rendah. Oleh karena itu dibutuhkan material fotoanoda yang mumpuni untuk mendegradasi limbah sekaligus memproduksi hidrogen.

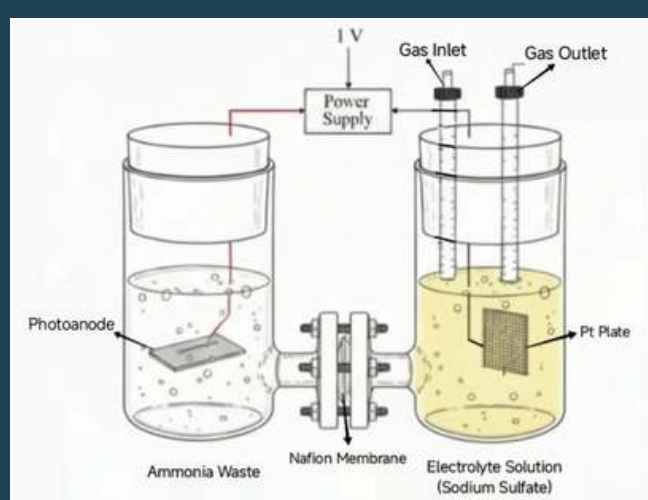
Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengolah limbah pencucian ODCB dengan proses fotoelektrokatalisis. Penelitian diawali dengan sintesis dan modifikasi material titania nanotube dengan metode dye sensitized untuk mempersempit energi bandgap sehingga titania nanotube dapat bekerja di range gelombang sinar tampak dan lebih efektif digunakan pada skala industri. Daun pandan digunakan sebagai dye sensitizer alami karena mengandung zat warna klorofil yang dapat berfungsi sebagai penangkap foton.

Metode



Sketsa Alat

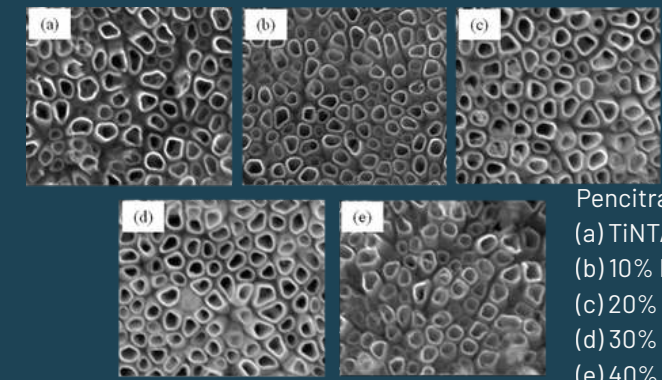


Hasil & Pembahasan

KODE SAMPEL

No.	Nama sampel	Keterangan
1	TiNTAs	Titania nanotube tanpa modifikasi
2	10% KTiNTAs	Kombinasi TiO_2 dan 10% ekstrak daun pandan
3	20% KTiNTAs	Kombinasi TiO_2 dan 20% ekstrak daun pandan
4	30% KTiNTAs	Kombinasi TiO_2 dan 30% ekstrak daun pandan
5	40% KTiNTAs	Kombinasi TiO_2 dan 40% ekstrak daun pandan

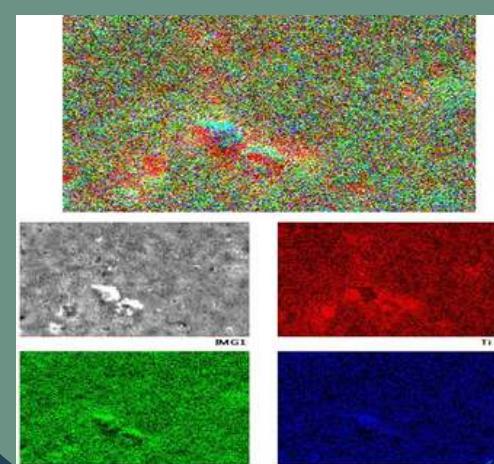
SEM



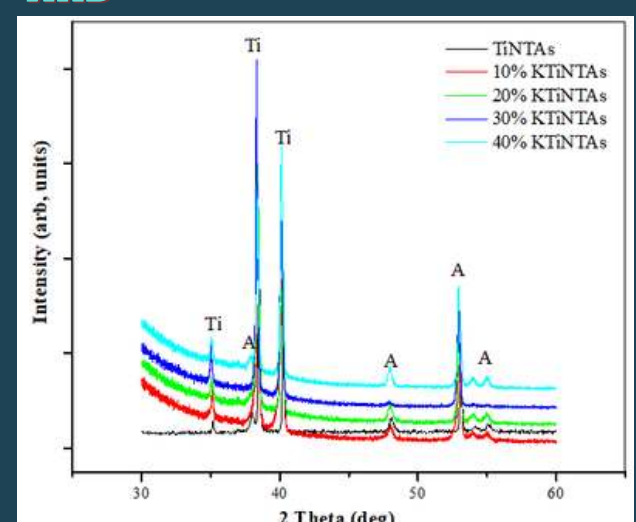
Pencitraan SEM
(a) TiNTAs,
(b) 10% KTiNTAs,
(c) 20% KTiNTAs,
(d) 30% KTiNTAs,
(e) 40% KTiNTAs

EDX & PEMETAAN UNSUR

Elemen	TiNTAs	10% KTiNTAs	20% KTiNTAs	30% KTiNTAs	40% KTiNTAs
Ti	67.78%	55.14%	54.80%	53.07%	51.52%
O	32.22%	40.45%	38.69%	33.65%	33.02%
C		4.41%	6.51%	13.28%	15.46%

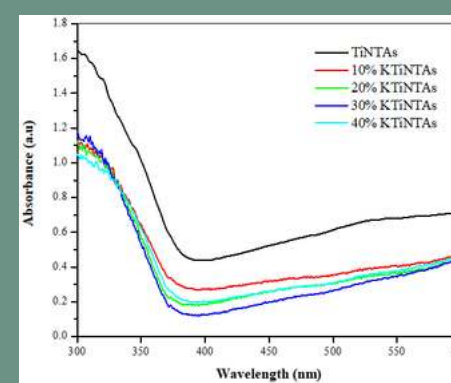


XRD

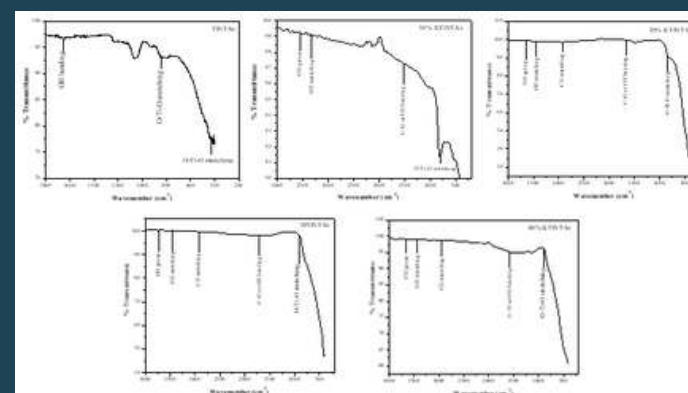


UV - DRS

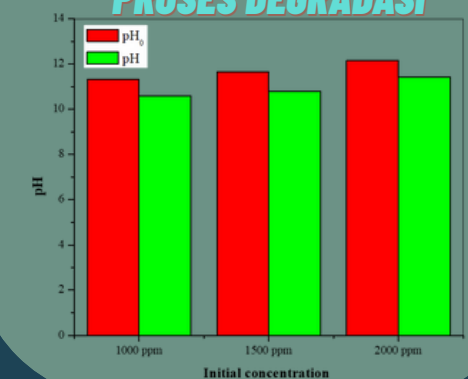
Photoanode	Bandgap energy (eV)
TiNTAs	3.17
10% KTiNTAs	3.05
20% KTiNTAs	2.95
30% KTiNTAs	2.8
40% KTiNTAs	2.78



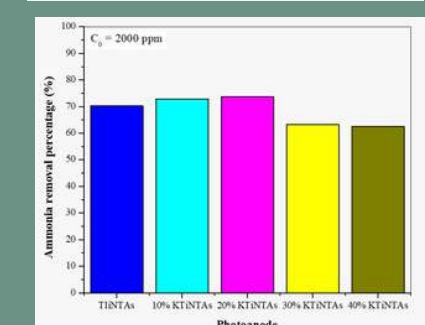
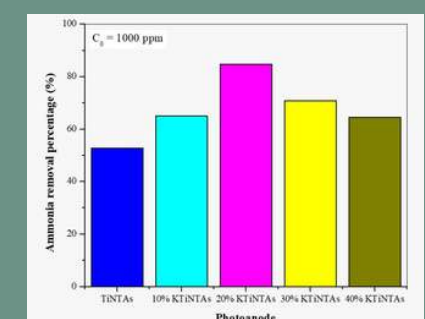
FTIR



PENURUNAN pH PROSES DEGRADASI



PENURUNAN KONSENTRASI AMONIAK



Kesimpulan

Sintesis KTiNTAs berhasil dilakukan menggunakan metode SILAR. Hasil karakterisasi SEM menunjukkan bahwa tidak terdapat perubahan struktur ketika TiNTAs dimodifikasi dengan penambahan ekstrak daun pandan. Analisis EDX dan mapping mengonfirmasi adanya elemen tambahan pada KTiNTAs, yaitu karbon (C). Kehadiran unsur C mengindikasikan adanya klorofil pada titania nanotube, yang diwakili oleh gugus CH dan CO. Hal ini juga diperkuat oleh karakterisasi FTIR yang menunjukkan keberadaan senyawa klorofil pada TiNTAs. Analisis XRD menunjukkan bahwa kristal anatase terdapat pada seluruh sampel titania nanotube, baik sebelum maupun sesudah modifikasi. Uji UV-Vis DRS memperlihatkan pergeseran kurva absorbansi menuju daerah cahaya tampak, yang juga didukung oleh perhitungan energi bandgap menggunakan persamaan Kubelka-Munk, di mana terjadi penurunan energi bandgap pada KTiNTAs. Nilai energi bandgap terendah adalah 2.78 eV, diperoleh pada sampel KTiNTAs 40%.

Uji kinerja menunjukkan adanya peningkatan performa titania nanotube setelah dimodifikasi. Nilai pH mengalami penurunan pada akhir proses degradasi seiring meningkatnya kadar ekstrak daun pandan. Proses degradasi amoniak juga berlangsung lebih baik, terlihat dari penurunan konsentrasi akhir yang cukup signifikan pada masing-masing fotoanoda. Penurunan konsentrasi amoniak tertinggi diperoleh pada penggunaan fotoanoda 20% KTiNTAs, baik pada konsentrasi awal 1000 ppm maupun 2000 ppm.



Pandan Leaf Extract–Derived Chlorophyll Sensitization of Titania Nanotubes for Enhanced Photoelectrocatalytic Ammonia Degradation

Tiur Elysabeth^{a*}, Arifina Febriasari^a, Shohifah Annur^a, Euis Uswatun Hasanah^a, Zakiah Rahmawati^a, Anastasya Grizelda Br Karo^a

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Serang Raya, Serang 42162, Indonesia

Article history:

Received: xx xxxx xxxx / Received in revised form: xx xxxx xxxx / Accepted: xx xxxx xxxx (to be inserted by publisher)

Abstract

Chlorophyll-sensitized titania nanotubes (TiNTAs) were synthesized using the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method with pandan leaf extract as a natural sensitizer. SEM analysis confirmed that chlorophyll sensitization did not significantly alter the TiNTAs morphology. Successful incorporation of chlorophyll was verified by EDX, elemental mapping, and FTIR analyses, while XRD results indicated that the anatase phase was preserved after modification. UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy showed a red shift of the absorption edge toward the visible region and a reduction in bandgap energy, reaching a minimum of 2.78 eV for the 40% chlorophyll-sensitized TiNTAs. Photoelectrocatalytic tests demonstrated enhanced ammonia degradation following chlorophyll sensitization. However, excessive chlorophyll loading reduced performance due to increased electron–hole recombination. The 20% chlorophyll-sensitized TiNTAs exhibited optimal activity, achieving ammonia removal efficiencies of 84.75% and 73.75% at initial ammonia concentrations of 1000 and 2000 ppm, respectively.

Keywords: Dye-sensitized; Photoelectrocatalytic; Green fabrication; Ammonia degradation; Pandan leaf extract.

1. Introduction

The rapid growth of industrial sectors across various fields has led to significant environmental challenges. One of the major adverse impacts is the generation of liquid waste. The pesticide industry, for instance, produces liquid effluents originating from the washing of ortho-dichlorobenzene (ODCB). Such effluents contain sodium cyanate, ortho-dichlorobenzene, sodium carbonate, sodium sulfate, and ammonia, with high levels of chemical oxygen demand (COD). The presence of these chemical constituents poses serious risks to living organisms, as they can disrupt aquatic ecosystems by killing microorganisms when discharged above permissible limits. According to the Regulation of the Ministry of Environment of the Republic of Indonesia No. 5 of 2014, the threshold values for total CN, total NH₃, benzene, and COD are 0.8, 1.0, 0.1, and 100 mg/L, respectively.

Ammonia contamination in the environment contributes to eutrophication, leading to uncontrolled proliferation of aquatic plants and disruption of ecosystem balance [1]. Excessive ammonia levels in the atmosphere can further harm human health, with concentrations exceeding 300 ppm known to cause respiratory damage, skin and eye irritation, and even fatality [2–5]. Moreover, cyanate residues are potentially toxic to both human health and the environment, as cyanide-related contamination incidents, particularly in rivers and aquatic bodies, continue to occur worldwide [6].

Consequently, effective treatment strategies are required to ensure that such wastewater complies with environmental quality standards. These chemical pollutants, however, can be degraded into more environmentally benign compounds. Ammonia, for example, can be decomposed into nitrogen and hydrogen [7–10], while cyanate ions can first degrade into ammonia, which can subsequently undergo further decomposition to produce nitrogen and hydrogen [11]. Thus, wastewater treatment not only enables detoxification but also offers the potential for simultaneous hydrogen production.

Several methods have been explored for hydrogen generation via ammonia decomposition, including electrolysis [12], high-temperature catalysis [10], and photocatalysis [13]. Among these, photocatalysis is considered a simple and environmentally friendly approach; however, it suffers from a critical drawback—charge recombination [14]. This limitation can be overcome by integrating photocatalysis with electrolysis, known as photoelectrocatalysis. In this process, the photoanode plays a crucial role as the site for electron–hole excitation, enabling electron transfer to the cathode for reduction reactions, while simultaneously facilitating oxidation processes. Titania nanotubes (TiO₂-NTs) have been widely studied as photoanodes due to their high chemical stability, non-toxicity, cost-effectiveness, and excellent photocatalytic activity [15]. Their large surface area and unique one-dimensional channel structures enhance electron

transfer efficiency to the cathode, thereby improving photoelectrocatalytic performance [16].

Nevertheless, TiO₂ nanotubes possess inherent limitations, primarily their wide bandgap (3–3.2 eV), which restricts activation to ultraviolet (UV) light. Since solar UV radiation constitutes only 4–5% of the solar spectrum, compared to approximately 45% for visible light, this significantly hampers solar-driven applications. Additionally, the conduction band position of TiO₂ is insufficient to facilitate H⁺ reduction to hydrogen, thus requiring an external bias potential for hydrogen evolution. To address these limitations, bandgap engineering of TiO₂ nanotubes is necessary to enhance visible light absorption and optimize conduction band energy [17]. One effective strategy involves dye sensitization, which narrows the bandgap and improves solar utilization [18–20]. A number of studies have employed natural dyes as sensitizers in green synthesis approaches, utilizing pigments derived from blackberry [21], turmeric [22], eucalyptus leaves [23], spinach [24], and cactus [25].

In this study, a natural dye derived from pandan leaf extract was employed, as it contains chlorophyll that acts as a photon harvester. Chlorophyll possesses carboxyl groups that can bind to TiO₂, enabling photoinduced electron transfer from chlorophyll to the TiO₂ conduction band, thereby improving light absorption and electron separation. Previous reports have demonstrated that TiO₂–chlorophyll systems enhance both photocatalytic and photoelectrochemical performance, with promising applications in sustainable energy generation and pollutant degradation [26, 27].

The objective of this research is to develop dye-sensitized TiO₂ nanotube-based photoanodes with enhanced visible light absorption capability. The modified TiO₂ nanotubes will be characterized to evaluate their structural, crystallographic, morphological, and optical properties. Subsequently, their performance will be evaluated for the simultaneous degradation of ODCB washing effluents, represented by ammonia using photoelectrocatalytic technology.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and instruments for research

The chemicals employed for the synthesis of titania nanotubes included technical grade glycerol (98.8%), NH₄F (98%), HF solution (40%), HNO₃ (65%), demineralized water, Ti plates (99.6%), pandan leaf extract, and platinum sheets. Ethanol (PA grade) was used as a solvent for the extraction of pandan leaves. For the evaluation of photoanode performance, ammonia solution, Na₂SO₄ as the supporting electrolyte, and argon as the carrier gas.

The instruments used in this study comprised an anodization reactor, magnetic stirrer, water bath sonicator, DC power supply, furnace, photoelectrocatalytic reactor, UV and visible light sources and UV–Vis spectrophotometer.

2.2. Synthesis and Modification of Titania Nanotubes

Titanium plates (3.0 × 2.0 cm) were mechanically polished and etched in a mixed acid solution of HF, HNO₃, and deionized water (1:3:6, v/v/v) for 2 min. Titania nanotubes were synthesized via anodization of pure Ti plates in a glycerol-based electrolyte containing 0.5 wt.% NH₄F and 25 vol.% deionized waters. The anodization was performed in a two-electrode configuration with Ti as the anode and Pt as the cathode, under a constant voltage of 50 V for 2 h, while stirring the electrolyte to ensure uniform tube formation. The anodized samples were rinsed with deionized water and dried at room temperature. Natural dye sensitization was conducted using the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method. Commercial pandan leaf extract was dissolved in distilled water at concentrations of 0–40% and used as the dyeing solution. The samples were immersed in the extract within a water bath sonicator for six cycles (10 min per cycle). Finally, annealing was carried out in air at 500 °C for 3 h to induce crystallization, followed by natural cooling to room temperature.

2.3. Material characterization

The primary objective of the characterization was to investigate the effect of natural dye (pandan leaf extract) sensitization on TiO₂-based photoanodes. The morphology of the titania nanotubes was examined using Scanning Electron Microscopy coupled with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX). The optical absorption spectra were analyzed by UV–Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), while the crystallographic structure of the titania nanotubes was determined using X-ray Diffraction (XRD). FTIR analysis was performed to confirm the functional groups formed in chlorophyll-sensitized titania nanotubes.

2.4. Photoelectrocatalytic Process

The photoelectrocatalytic (PEC) reactor employed for the simultaneous degradation of ammonia consisted of a modified photoelectrochemical cell designed to optimize these processes. The reactor walls were made of quartz glass to maximize photon absorption. The photoelectrochemical cell was equipped with two 80 W mercury lamp as the photon source. Argon gas was continuously purged into the reactor to remove residual air from the second compartment.

The modified titania nanotube-based photoanode was placed in a sealed chamber containing ammonia solution facilitate the electrolysis process (compartment 1). In this zone, electron excitation occurred from the valence band to the conduction band upon irradiation with photons from UV or visible light sources. The excited electrons were then transferred to the counter electrode, while the generated holes acted as oxidizing agents for the ammonia solution. The protons (H⁺) formed from the oxidation process diffused through a Nafion membrane into the counter electrode compartment (compartment 2), where they were reduced to molecular hydrogen (H₂). Residual ammonia was quantified

after 2 h using UV–Vis spectrophotometry based on the IK 7.2.1.2 KA method.

The titania nanotube materials synthesized and modified in the preceding stages were used as variable photoanodes in this process. The dimensions of the photoanode were 3.0×1.0 cm, with both surfaces exposed to irradiation (active area = 0.0003m^2). A platinum plate was employed as the counter electrode. A schematic representation of the PEC reactor is shown in Figure 1.

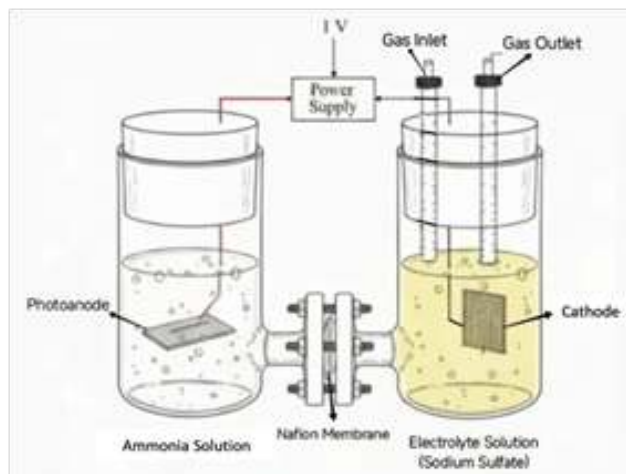


Fig 1. Figure 1. Schematic illustration of PEC reactor system

3. Results and Discussion

3.1. Material characterization

The objective of the characterization was to evaluate the effect of natural dye (pandan leaf extract) sensitization on TiO_2 nanotube-based photoanodes. Morphological analysis was conducted using Scanning Electron Microscopy coupled with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM–EDX), optical absorption was investigated through UV–Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), and the crystalline structure of the titania nanotubes was examined by X-ray Diffraction (XRD). The nomenclature of the synthesized and modified samples is summarized in Table 1.

Table 1. EDX N-TiNTAs results

No.	Sample	Note
1	TiNTAs	Pristine titania nanotubes without surface modification
2	10% KTiNTAs	Titania nanotubes sensitized with 10% pandan leaf extract
3	20% KTiNTAs	Titania nanotubes sensitized with 20% pandan leaf extract
4	30% KTiNTAs	Titania nanotubes sensitized with 30% pandan leaf extract
5	40% KTiNTAs	Titania nanotubes sensitized with 40% pandan leaf extract

The configuration of the TiO_2 nanotube array on a titanium substrate is determined by the interplay of anodization and field-assisted dissolution reactions [28]. SEM analysis was performed to verify that the titania morphology remained in tubular form even after sensitization with natural dye

(chlorophyll derived from pandan leaf extract). The SEM images presented in Figure 2 show that no significant morphological changes occurred between unmodified TiNTAs and dye-sensitized TiNTAs, indicating that the nanotubular structure was preserved despite dye sensitization and thermal treatment.

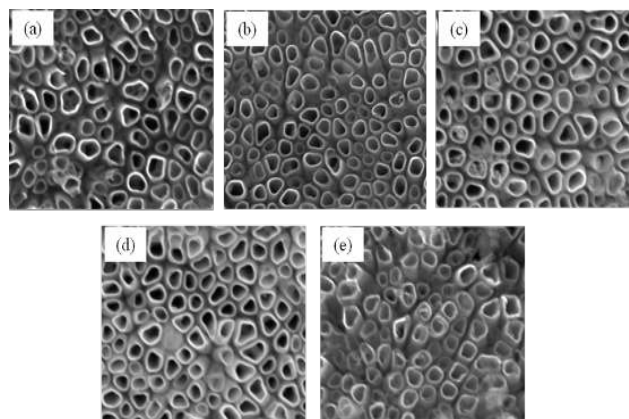


Fig 2. SEM images of (a) TiNTAs, (b) 10% KTiNTAs, (c) 20% KTiNTAs, (d) 30% KTiNTAs, and (e) 40% KTiNTAs

Carbon signals were detected in the TiNTA matrix during anodization, which are attributed to the pandan leaf extract. EDX analysis (Table 2) and elemental mapping (Figure 3) confirmed the incorporation of C atoms into the photoanode. The carbon content increased proportionally with the pandan extract concentration, demonstrating the progressive surface sensitization of the nanotubes.

Table 2. EDX results of titania nanotubes

Element	TiNTAs	10% KTiNTAs	20% KTiNTAs	30% KTiNTAs	40% KTiNTAs
Ti	67.78%	55.14%	54.80%	53.07%	51.52%
O	32.22%	40.45%	38.69%	33.65%	33.02%
C		4.41%	6.51%	13.28%	15.46%

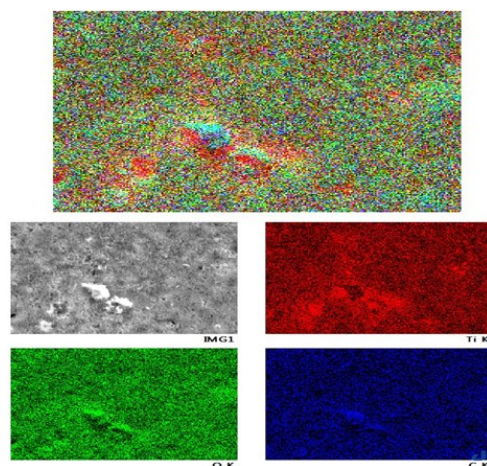


Fig 3. EDX spectra and elemental mapping of KTiNTAs

XRD analysis was performed to investigate the crystalline structure of the nanotubes and the influence of dye incorporation. Figure 4 shows the diffraction patterns of TiNTAs calcined at 500°C . Six distinct peaks at $2\theta = 37.9^\circ$,

48.4°, and 54.04° correspond to the (004), (200), and (105) planes of the anatase phase, according to JCPDS No. 21-1272 [29, 30]. Carbon diffraction peaks were not observed because C atoms were sparsely and uniformly dispersed in the TiNTAs matrix [31]. Anatase is the TiO₂ crystallographic phase with the highest intrinsic photocatalytic activity. An increased anatase fraction promotes enhanced charge generation and surface reactivity, while the presence of rutile indicates high crystallinity and minimal structural impurities. Optimal photocatalytic performance is generally achieved in anatase-dominant systems containing a minor rutile phase, which can facilitate interfacial charge transfer and suppress electron–hole recombination. [32, 33].

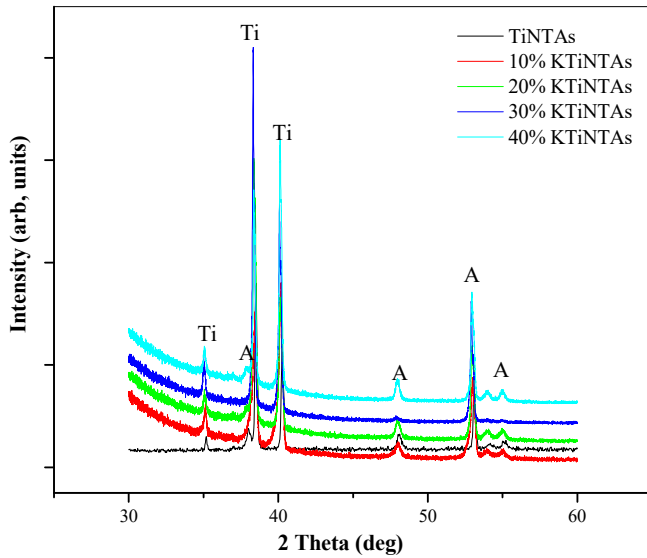


Fig 4. XRD patterns of TiNTAs and their modifications

Optical absorption properties of TiNTAs and KTiNTAs were studied using UV–Vis DRS. As shown in Figure 5, the absorption edge of KTiNTAs shifted toward the visible-light region (300–600 nm), confirming enhanced photon absorption upon dye sensitization. The band gap energies, estimated using the Kubelka–Munk function (Figure 6), were 3.17 eV for TiNTAs (consistent with anatase at 3.20 eV), and progressively reduced for dye-modified samples as seen in Table 3.

The reduction in band gap energy demonstrates the beneficial role of chlorophyll-derived C incorporation, which increases photon absorption efficiency and shifts the response into the visible region. This finding is consistent with SEM–EDX analysis, which revealed higher C content enveloping the nanotube walls at increasing dye concentrations, thereby enhancing photocatalytic activity under visible-light irradiation [34, 35].

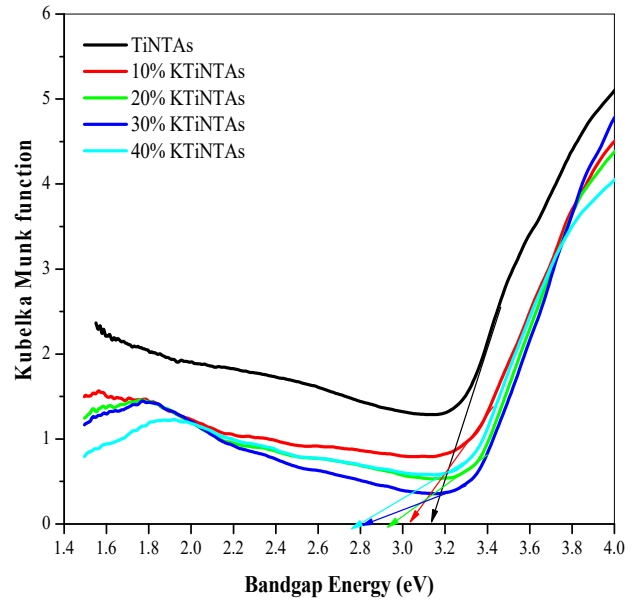


Fig 5. UV–Vis DRS absorbance spectra

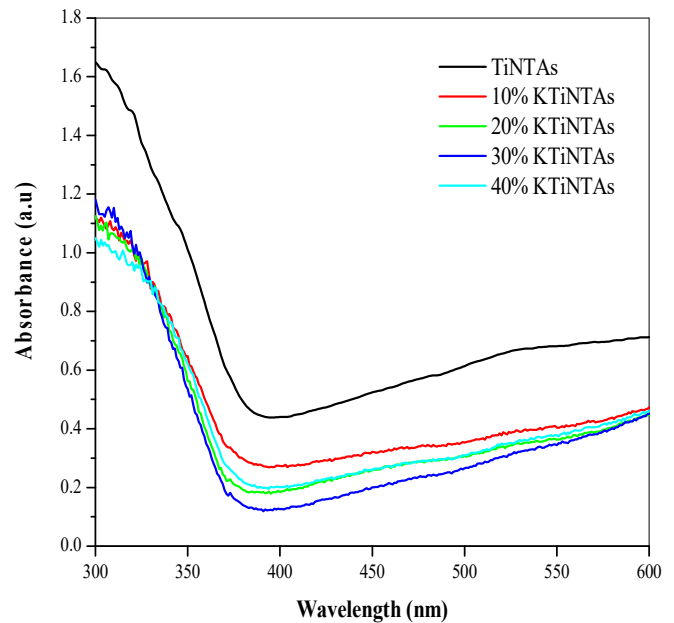


Fig 6. Kubelka–Munk plots

Table 3. Bandgap energy calculated by Kubelka Munk

Photoanodes	Bandgap energy
TiNTAs	3.17
10% KTiNTAs	3.05
20% KTiNTAs	2.95
30% KTiNTAs	2.8
40% KTiNTAs	2.78

In addition to the aforementioned characterizations, the modified titania nanotubes were further examined by FTIR spectroscopy to verify the successful deposition of chlorophyll derived from pandan leaf extract onto the titania nanotube layer. The FTIR spectrum of TiO_2 typically displays characteristic O–H stretching vibrations at approximately 3400 cm^{-1} , O–H bending modes around 1630 cm^{-1} , and O–Ti–O stretching vibrations within the $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ region [36, 37]. According to a review by Maria et al. (2023) [38], drawing on molecular dynamic simulations reported by Christwardana et al. [26], chlorophyll sensitization on TiO_2 occurs through interactions between multiple chlorophyll functional groups and surface oxygen atoms of TiO_2 , predominantly governed by polar bonding.

In FTIR spectra, absorption bands appearing near 2900 cm^{-1} are assigned to symmetric C–H stretching vibrations of methine (CH), methyl (CH_3), and methylene (CH_2) groups [27, 37, 39]. Moreover, C=O stretching bands observed in the range of $1632\text{--}1641\text{ cm}^{-1}$, attributed to ketone or aldehyde functionalities, further highlight the critical role of carbonyl groups in the chlorophyll sensitization process on the TiO_2 surface [27, 37, 39]. The FTIR spectra of chlorophyll extracted from diverse sources typically display a broad absorption band centered at approximately 3500 cm^{-1} , corresponding to O–H stretching vibrations associated with hydroxyl groups [40–42]. As illustrated in Figure 7, these characteristic bands are clearly evident in the FTIR spectrum, providing strong evidence that the sensitization process was effective and successfully accomplished

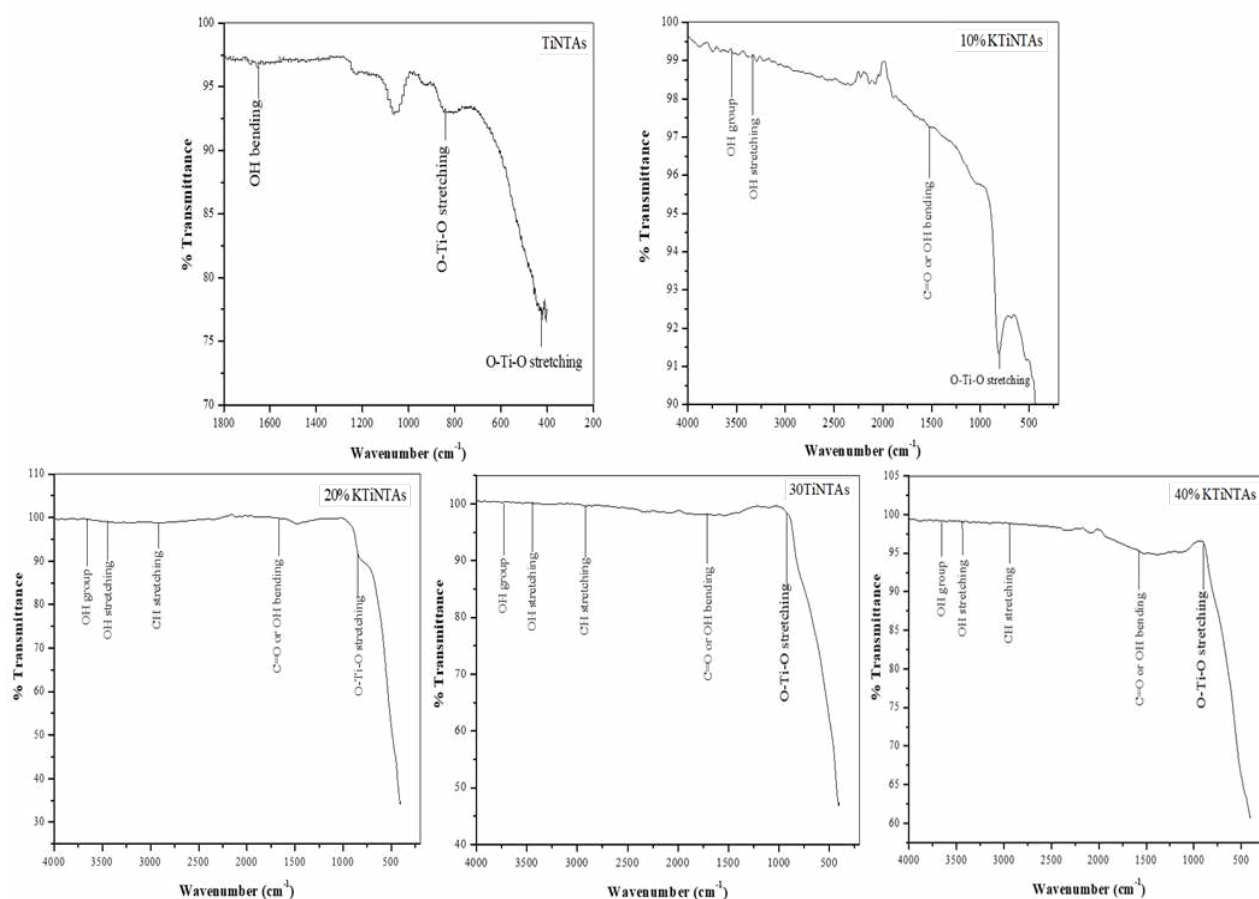


Figure 7. FTIR spectra of unmodified and modified titania nanotubes

3.2. Evaluation of Photoanode Performance in Ammonia Degradation

The photoanode performance was assessed through simultaneous ammonia degradation and hydrogen evolution in a photoelectrochemical (PEC) reactor. Operating conditions were optimized by varying the applied bias potential (0 - 1.5 V) and Na_2SO_4 electrolyte concentration (0 - 1.5 M), while monitoring the resulting photocurrent density. Residual

ammonia was quantified after 2 h using UV–Vis spectrophotometry based on the IK 7.2.1.2 KA method.

The highest current density was achieved at a bias potential of 1.0 V and an electrolyte concentration of 1.0 M. Lower bias potentials generated insufficient photocurrent, whereas higher potentials did not yield significant improvement, indicating saturation of photoelectrochemical activity [43]. This behavior suggests that an external electric field of 1.0 V effectively suppresses electron–hole recombination, while excessive bias

may promote parasitic electrolysis [44]. Electrolyte concentrations above 1.0 M were excluded due to solubility limitations and poor solution homogeneity. Consequently, a bias potential of 1.0 V and an electrolyte concentration of 1.0 M were selected for subsequent experiments. Figure 8 illustrates the effect of bias potential and electrolyte concentration on the current density.

Ammonia degradation was conducted in a two-electrode PEC configuration using titania nanotubes as the photoanode and platinum as the cathode under irradiation from two 80 W mercury lamps for 120 min. Initial ammonia concentrations were 1000 and 2000 mg L⁻¹. Figure 9 shows the decrease in ammonia concentration after the degradation process, through which the performance of various photoanode samples was evaluated.

Among all tested photoanodes, 20% chlorophyll-sensitized TiNTAs (KTiNTAs) exhibited the highest ammonia removal

efficiencies, achieving 84.75% and 73.75% removal for initial concentrations of 1000 and 2000 ppm, respectively. Increasing the pandan leaf extract loading initially enhanced the ammonia removal efficiency; however, a decline in degradation performance was observed at 30% and 40% KTiNTAs. This behavior can be attributed to the progressive reduction in bandgap energy with increasing extract loading, as shown in Table 3. Although bandgap narrowing improves visible-light absorption and promotes electron excitation from the valence band to the conduction band, excessive narrowing increases the probability of electron–hole recombination [45]. Consequently, photogenerated holes that should participate in ammonia oxidation are rapidly neutralized by electrons, leading to a reduction in photoanode performance and ammonia degradation efficiency. Among the tested samples, 20% pandan leaf extract loading was identified as the optimal composition, achieving an ammonia removal efficiency of 84.75% at an initial concentration of 1000 ppm.

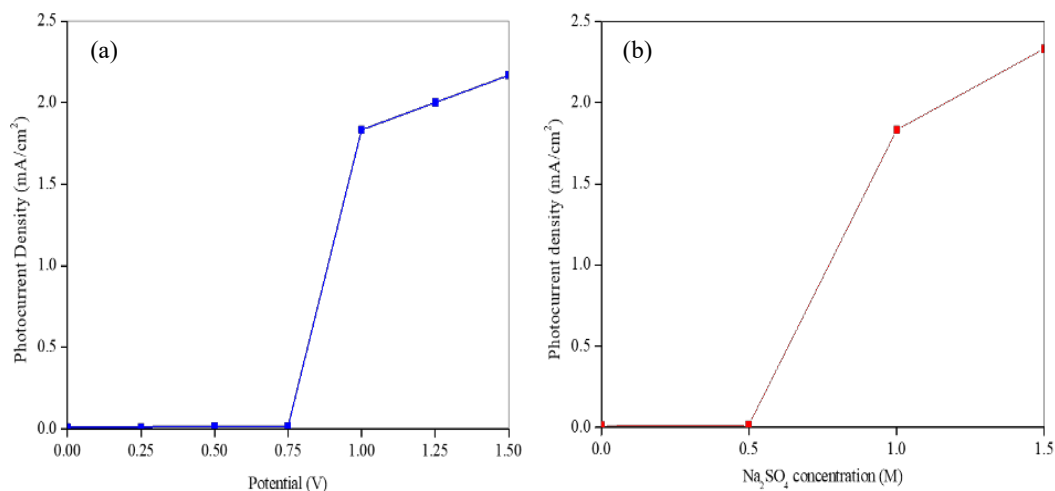


Figure 8. (a) Effect of applied bias potential and (b) electrolyte concentration on the current density.

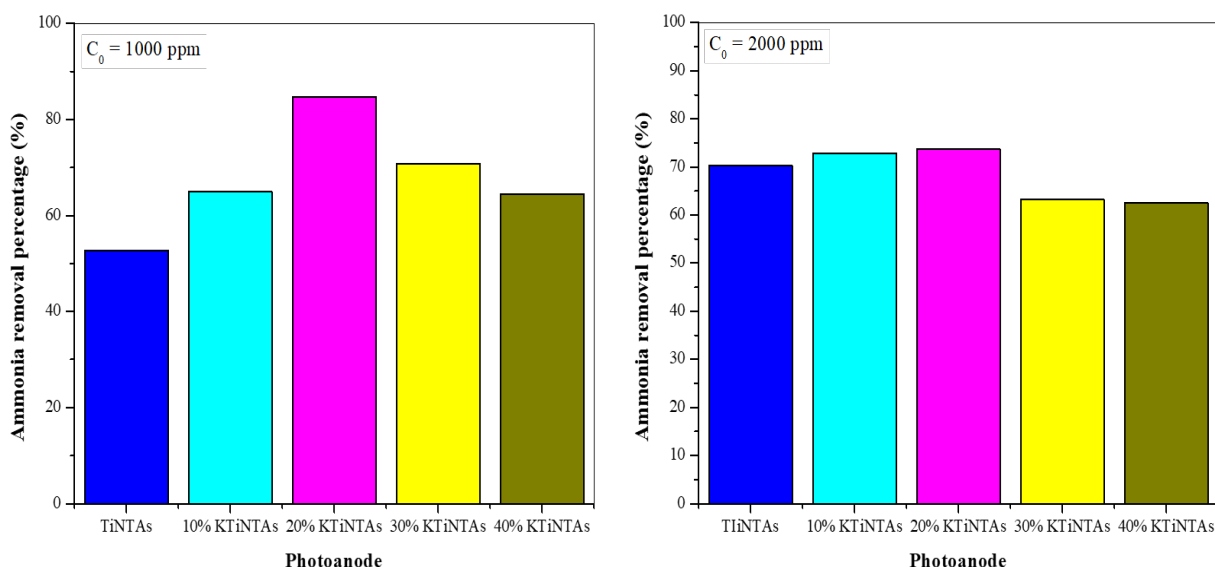


Fig 9. Photoelectrocatalytic degradation of NH₃ using chlorophyll-sensitized photoanodes; ammonia removal efficiency after 120 min

4. Conclusion

Titania nanotubes and chlorophyll sensitization using pandan leaf extract were successfully synthesized via the SILAR method. SEM analysis revealed no noticeable structural changes in the TiNTAs after modification with pandan leaf extract. EDX and elemental mapping analyses confirmed the incorporation of an additional element, carbon (C), into the TiNTAs. The presence of carbon indicates successful chlorophyll loading within the titania nanotubes, as evidenced by characteristic CH and CO functional groups. This finding was further corroborated by FTIR analysis, which confirmed the presence of chlorophyll-related compounds on the TiNTAs surface.

XRD analysis demonstrated that the anatase crystalline phase was preserved in all titania nanotube samples, both before and after modification. UV–Vis DRS measurements showed a red shift in the absorption edge toward the visible-light region. This observation was supported by bandgap energy calculations using the Kubelka–Munk method, which indicated a reduction in bandgap energy for the KTiNTAs samples. The lowest bandgap energy, 2.78 eV, was obtained for the 40% KTiNTAs sample.

Performance evaluation revealed a significant enhancement in the photoelectrocatalytic activity of the modified titania nanotubes. A decrease in pH was observed at the end of the degradation process with increasing pandan leaf extract concentration, indicating enhanced oxidative reactions. Ammonia degradation efficiency also improved substantially, as evidenced by the pronounced reduction in final ammonia concentrations for all photoanodes. The highest ammonia removal efficiencies were achieved using the 20% KTiNTAs photoanode, reaching 84.75% and 73.75% at initial ammonia concentrations of 1000 ppm and 2000 ppm, respectively.

Acknowledgements

This research was supported by the Penelitian Fundamental Reguler (PFR) Grant, administered by the Directorate of Research, Technology, and Community Service, Ministry of Higher Education, Science, and Technology (Contract No. 8045/LL4/PG/2025 and 004/DRTPM.PFR/UNSER/VI/2025).

References

- Liu Y, Li L, Goel R. *Kinetic study of electrolytic ammonia removal using Ti/IrO₂ as anode under different experimental conditions*. J Hazard Mater.167(1) (2009) 959-65.
- Zou C-y, Liu S-q, Shen Z, Zhang Y, Jiang N-s, Ji W-c. *Efficient removal of ammonia with a novel graphene-supported BiFeO₃ as a reusable photocatalyst under visible light*. Chinese Journal of Catalysis.38(1) (2017) 20-8.
- Wang R, Xie T, Sun Z, Pu T, Li W, Ao J-P. *Graphene quantum dot modified gC₃N₄ for enhanced photocatalytic oxidation of ammonia performance*. RSC advances.7(81) (2017) 51687-94.
- Shaveisi Y, Sharifnia S. *Deriving Ag₃PO₄/CaO composite as a stable and solar light photocatalyst for efficient ammonia degradation from wastewater*. Journal of Energy Chemistry.27(1) (2018) 290-9.
- Peng X, Wang M, Hu F, Qiu F, Dai H, Cao Z. *Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution*. Journal of Alloys and Compounds.770 (2019) 1055-63.
- Dubsok A, Khamdahsag P, Kittipongvises S. *Life cycle environmental impact assessment of cyanate removal in mine tailings wastewater by nano-TiO₂/FeCl₃ photocatalysis*. Journal of Cleaner Production.366 (2022) 132928.
- Elysabeth T, Mulia K, Ibadurrohman M, Dewi EL, Slamet. *A comparative study of CuO deposition methods on titania nanotube arrays for photoelectrocatalytic ammonia degradation and hydrogen production*. Int J Hydrogen Energy.46(53) (2021) 26873-85.
- Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan MS, Memic A. *Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains*. International journal of nanomedicine.7 (2012) 3527-35.
- Lamb KE, Dolan MD, Kennedy DF. *Ammonia for hydrogen storage: A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification*. Int J Hydrogen Energy.44(7) (2019) 3580-93.
- Podila S, Driss H, Zaman SF, Ali AM, Al-Zahrani AA, Daous MA, et al. *Effect of preparation methods on the catalyst performance of Co/MgLa mixed oxide catalyst for CO_x-free hydrogen production by ammonia decomposition*. Int J Hydrogen Energy.42(38) (2017) 24213-21.
- Viña Mediavilla JJ, Fernandez Perez B, Fernandez de Cordoba MC, Ayala Espina J, Ania CO. *Photochemical Degradation of Cyanides and Thiocyanates from an Industrial Wastewater*. Molecules.24(7) (2019) 1373.
- Vitse F, Cooper M, Botte GG. *On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production*. J Power Sources.142(1-2) (2005) 18-26.
- Nemoto J, Gokan N, Ueno H, Kaneko M. *Photodecomposition of ammonia to dinitrogen and dihydrogen on platinumized TiO₂ nanoparticles in an aqueous solution*. Photochem Photobiol A: Chem.185(2) (2007) 295-300.
- Rini AS, Nabilla A, Rati Y. *Microwave-assisted biosynthesis and characterization of ZnO film for photocatalytic application in methylene blue degradation*. Communications in Science and Technology.6(2) (2021) 69-73.
- Wang X, Zhao H, Quan X, Zhao Y, Chen S. *Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for p-nitrophenol degradation*. J Hazard Mater.166(1) (2009) 547-52.
- Lee K, Mazare A, Schmuki P. *One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes*. Chem Rev.114(19) (2014) 9385-454.
- Li Y, Xiang Y, Peng S, Wang X, Zhou L. *Modification of Zr-doped titania nanotube arrays by urea pyrolysis for enhanced visible-light photoelectrochemical H₂ generation*. Electrochim Acta.87 (2013) 794-800.
- Merazga A, Al-Zahrani J, Al-Baradi A, Omer B, Badawi A, Al-Omairy S. *Optical band-gap of reduced graphene oxide/TiO₂ composite and performance of associated dye-sensitized solar cells*. Materials Science and Engineering: B.259 (2020) 114581.
- Tennakone K, Bandaranayake PKM, Jayaweera PVV, Konno A, Kumara GRRA. *Dye-sensitized composite semiconductor*

- nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*.14(1) (2002) 190-6.
20. Huang JF, Lei Y, Luo T, Liu JM. *Photocatalytic H₂ production from water by metal-free dye-sensitized TiO₂ semiconductors: the role and development process of organic sensitizers*. *ChemSusChem*.13(22) (2020) 5863-95.
21. Alotaibi MA, Alharthi AI, Qahtan TF, Alotibi S, Ali I, Bakht MA. *Green synthesis of xanthene derivatives through visible light-driven photocatalysis using blackberry dye-sensitized TiO₂*. *Journal of Alloys and Compounds*.978 (2024) 173388.
22. Zhang S, Hong L, Xinlei J, and Yan J. *Structure and Properties of Natural Dye-Sensitized Nano-TiO₂ Photocatalytic Self-Cleaning Cotton Fabrics*. *Journal of Macromolecular Science, Part B*.62(7) (2023) 366-83.
23. Venumbaka MR, Akkala N, Duraisamy S, Sigamani S, Poola PK, D SR, et al. *Performance of TiO₂, Cu-TiO₂, and N-TiO₂ nanoparticles sensitization with natural dyes for dye sensitized solar cells*. *Mater Today Proc*.49 (2022) 2747-51.
24. Cortés Burgos MJ, Roa S, Cerda B, Manidurai P. *Effects of PbS-NPs doping on the photovoltaic performance of natural dye-sensitized TiO₂ photoelectrodes*. *Solid State Communications*.340 (2021) 114523.
25. Girón-Juárez KH, Messina-Fernández SR, Navarro-Santos P, Vázquez-Guevara MA, Mendoza-Pérez JA. *Natural extracts from Rhus microphylla and Opuntia joconostle as mono and co-sensitizers for efficiency enhancement of nano-TiO₂ based dye-sensitized solar cells*. *Optik*.306 (2024) 171793.
26. Christwardana M, Septevani AA, Yoshi LA. *Outstanding Photo-bioelectrochemical Cell by Integrating TiO₂ and Chlorophyll as Photo-bioanode for Sustainable Energy Generation*. 2022.11(2) (2022) 7.
27. Giang NTH, Thinh NT, Hai ND, Loc PT, Thu TNA, Loan NHP, et al. *Application of TiO₂ nanoparticles with natural chlorophyll as the catalyst for visible light photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial*. *Inorganic Chemistry Communications*.150 (2023) 110513.
28. Peng Z, Ni J. *Surface properties and bioactivity of TiO₂ nanotube array prepared by two-step anodic oxidation for biomedical applications*. *Royal Society Open Science*.6(4) (2019).
29. Meng A, Zhang J, Xu D, Cheng B, Yu J. *Enhanced photocatalytic H₂-production activity of anatase TiO₂ nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on {101} and {001} facets*. *Appl Catal B: Environ*.198 (2016) 286-94.
30. Haider A, Jameel ZN, Taha Y. *Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles via Sol- Gel Method by Pulse Laser Ablation*. (2015).
31. Favaro M, Leonardi S, Valero-Vidal C, Nappini S, Hanzlik M, Agnoli S, et al. *In-Situ Carbon Doping of TiO₂ Nanotubes Via Anodization in Graphene Oxide Quantum Dot Containing Electrolyte and Carburization to TiOxCy Nanotubes*. *Advanced Materials Interfaces*.2(5) (2015) 1400462.
32. Zaw YY, Channei DAD, Threrujirapapong T, Khanitchaidecha W, Nakaruk A. *Effect of Anatase/Rutile Phase Ratio on the Photodegradation of Methylene Blue under UV Irradiation*. *Materials Science Forum*.998 (2020) 78-83.
33. Al-Maliki FJ, Hammadi OA, Al-Oubidy EA. *Optimization of Rutile/Anatase Ratio in Titanium Dioxide Nanostructures prepared by DC Magnetron Sputtering Technique*. *Iraqi journal of science* (2019) 91-8.
34. González-Muñoz D, Martín-Somer A, Strobl K, Cabrera S, De Pablo PJ, Díaz-Tendero S, et al. *Enhancing Visible-Light Photocatalysis via Endohedral Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Organic Dyes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*.13(21) (2021) 24877-86.
35. Bargozideh S, Tasviri M, Ghabraei M. *Effect of carbon nanotubes loading on the photocatalytic activity of BiSI/BiOI as a novel photocatalyst*. *Environmental Science and Pollution Research*.27(29) (2020) 36754-64.
36. Krishnan S, Shriwastav A. *Application of TiO₂ nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue*. *J Environ Chem Eng*.9(1) (2021) 104699.
37. Phongamwong T, Donphai W, Prasitchoke P, Rameshan C, Barrabés N, Klysubun W, et al. *Novel visible-light-sensitized Chl-Mg/P25 catalysts for photocatalytic degradation of rhodamine B*. *Appl Catal B: Environ*.207 (2017) 326-34.
38. Fuziki MEK, Tusset AM, dos Santos OAA, Lenzi GG. *Chlorophyll Sensitization of TiO₂: A Mini-Review*. *Reactions*.4(4) (2023) 766-78.
39. Zakaria PNM. *Caulerpa lentillifera seaweed extract as natural sensitizer for dye-sensitized solar cell*. *Macromolecular Symposia*.407(1) (2023).
40. Mary Rosana NT, Joshua Amarnath D, Senthil Kumar P, Vincent Joseph KL. *Potential of plant-based photosensitizers in dye-sensitized solar cell applications*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*.39(3) (2020) e13351.
41. Al-Alwani MAM, Mohamad AB, Kadhum AAH, Ludin NA, Safie NE, Razali MZ, et al. *Natural dye extracted from Pandanus amaryllifolius leaves as sensitizer in fabrication of dye-sensitized solar cells*. *International Journal of Electrochemical Science*.12(1) (2017) 747-61.
42. Najihah MZ, Noor IM, Winie T. *Long-run performance of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from Costus woodsonii leaves*. *Optical Materials*.123 (2022) 111915.
43. Liu Y, Kang Y, Zhang Z, Lin J. *Efficient photoelectrocatalytic performances using a WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: applied bias-promoted photoinduced charge transfer and separation*. *Physical Chemistry Chemical Physics*.27(30) (2025) 16103-12.
44. Le Formal F, Pendlebury SR, Cornuz M, Tilley SD, Grätzel M, Durrant JR. *Back Electron-Hole Recombination in Hematite Photoanodes for Water Splitting*. *J Am Chem Soc*.136(6) (2014) 2564-74.
45. Nair RV, Gummaluri VS, Matham MV, C V. *A review on optical bandgap engineering in TiO₂ nanostructures via doping and intrinsic vacancy modulation towards visible light applications*. *Journal of Physics D: Applied Physics*.55(31) (2022) 313003.

← Back to Submissions

Workflow

Publication

Submission

Review

Copyediting

Production

Submission Files

Search

▶

 6285 CST_manuscript_Chlorophyll
Sensitised_submitted.doc

December 15, 2025

Article Text

Download All Files

Pre-Review Discussions

Add discussion

Name	From	Last Reply	Replies	Closed
▶ Comments for the Editor	tiur031285 2025-12-15 06:02 AM	-	0	☐



SURAT PERNYATAAN TANGGUNG JAWAB BELANJA

Yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Dr TIUR ELYSABETH S.T, M.T

Alamat : Citraland Puri Serang, Cluster Indiana Blok DD 03 No.9

berdasarkan Surat Keputusan Nomor 0419/C3/DT.05.00/2025 tanggal 22 Mei 2025 dan Perjanjian / Kontrak Nomor 125/C3/DT.05.00/PL/2025, 8045/LL4/PG/2025, 004/DRTPM.PFR/UNSERA/VI/2025 mendapatkan Anggaran Penelitian Sintesis Hijau Natural Dye-Sensitized TiO₂ Sebagai Fotoanoda dalam Proses Fotoelektrokatalisis untuk Mendegradasi Limbah Cair dan Memproduksi Hidrogen Secara Simultan Sebesar Rp. 125.500.000

Dengan ini menyatakan bahwa :

I. Biaya kegiatan Penelitian di bawah ini meliputi :

No	Uraian	RAB 100%	Realisasi
1	Bahan Bahan habis pakai, barang persediaan, bahan perancangan reaktor	Rp. 46.130.000	Rp. 47.800.000
2	Pengumpulan Data Honor pembantu penelitian, honor pembantu lapangan	Rp. 8.000.000	Rp. 8.000.000
3	Analisis Data Analisis SEM EDX Mapping, XRD, UV DRS, FTIR, Spektrofotometri, Transportasi, Honor pengolah data hasil analisis	Rp. 46.590.000	Rp. 44.650.000
4	Sewa Peralatan Sewa Furnace, sewa ultrasonic homogenizer, sewa oven, sewa rotary evaporator, sewa DC Power supply	Rp. 11.150.000	Rp. 12.500.000
5	Pelaporan Luaran Wajib Article Processing Charge, Proofreading, Rapat Pembahasan Hasil Penelitian	Rp. 13.630.000	Rp. 12.550.000
6	Lain-lain	Rp. 0	Rp. 0
Realisasi (100 %)			Rp. 125.500.000

2. Jumlah uang tersebut pada angka 1, benar-benar dikeluarkan untuk pelaksanaan kegiatan Penelitian dimaksud.

Demikian surat pernyataan ini dibuat dengan sebenarnya.

Serang, 15-12-2025, Ketua



Dr TIUR ELYSABETH S.T, M.T

NIP/NIPK 0403128502