

Degradasi Zat Warna *Methyl Orange* dengan Katalis ZnO-Co Menggunakan Metode Fotosonolisis

Laila Suryani¹, Hary Sanjaya^{2*}, Yohandri³

^{1,2}Chemistry Department, State University of Padang

³Physics Department, State University of Padang

Jl. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar Barat, Padang, Sumatera Barat, Indonesia

*hary_sanjaya@yahoo.com

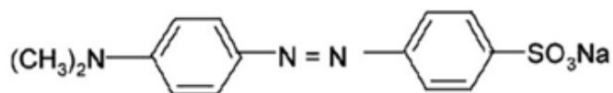
Abstract — Degradation of methyl orange was carried out with variations in time of 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 minutes and variations in doped catalyst concentrations of 5%, 10%, 15%, 20%, 25% using the photosonolysis method. The result showed that the maximum degradation time of methyl orange was 210 minutes with a degradation percentage of 76.1216%. The variation in the concentration of catalyst for the degradation of methyl orange obtained a maximum concentration of 5% with a degradation percentage of 20.1045%. The band gap value of 5% ZnO-Co catalyst performed using UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) was 3.21 eV.

Keywords — degradation, methyl orange, ZnO-Co, photosonolysis

I. PENDAHULUAN

Seiring bertambahnya terjadi pertumbuhan produksi yang pesat pada industri tekstil di Indonesia. Selain mampu memenuhi kebutuhan manusia, industri ini berdampak buruk juga pada limbah yang dihasilkannya, diantaranya adalah limbah zat warna dari pencelupan tekstil (1). Pewarna yang paling umum digunakan dalam industri tekstil adalah pewarna azo (70% dari semua zat warna) (2).

Senyawa azo dalam industri tekstil dipakai sebagai bahan celup, yang disebut dengan *azo dyes*. Keberadaan pewarna azo di dalam air atau lingkungan berpotensi menjadi sumber penyakit yang disebabkan oleh sifat karsinogenik (3), toksisitas, non-biodegradabilitas, dan sifat mutageniknya. Pewarna azo sangat sulit didegradasi karena struktur dan stabilitasnya yang kompleks (2). Pewarna azo yang umum dipakai saat proses pencelupan salah satunya yaitu *methyl orange* (MO). Gambar 1 merupakan struktur *methyl orange*.



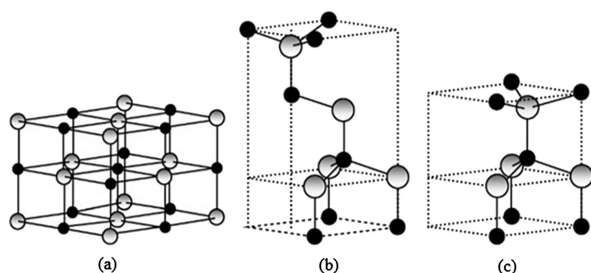
Gambar 1. Struktur *Methyl Orange* (4)

Methyl orange merupakan senyawa organik yang memiliki rumus $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. *Methyl orange* dibuat dengan N, N-dimethylaniline dan asam sulfanilat (1). Zat warna ini banyak digunakan pada perusahaan tekstil, makanan, kulit, farmasi, pulp dan kertas juga digunakan sebagai pewarna untuk penentuan gas hidrogen dan hidroklorida (3,4). Penggunaan *methyl orange* ini menjadi perhatian besar karena ketika zat warna ini masuk ke dalam air menyebabkan berkurangnya serapan dari cahaya matahari sehingga proses fotosintesis tanaman dapat terganggu dan mengakibatkan kadar O_2

berkurang dalam air (5). Aspek yang paling buruk dari penggunaan *methyl orange* adalah sifat toksik, mutagenik, dan karsinogeniknya (3,6) sehingga mempengaruhi pertumbuhan kehidupan air dan menyebabkan efek kesehatan jangka panjang (7). *Methyl orange* sulit untuk di degradasi, oleh karena itu diperlukan metode selektif untuk mendegradasinya (3).

Beberapa metode sudah dilakukan untuk menyelesaikan persoalan limbah zat warna, diantaranya yaitu koagulasi, filtrasi membran (3), pengendapan, adsorpsi, osmosis terbalik, ozonasi dan klorinasi. Diantara metode ini, yang dapat dikatakan efektif untuk mendegradasi zat warna yaitu fotosonolisis. Metode ini merupakan jenis metode *Advance Oxidation Processes* (AOPs) dimana metode fotosonolisis ini mengkombinasikan antara metode fotolisis dengan metode sonolisis. Pada metode fotolisis interaksi berlangsung antara molekul H_2O dengan sinar matahari (UV/Visible) dan pada metode sonolisis menghasilkan gelombang mekanik dengan efek kavitasi pada air dipengaruhi (8). Pada metode fotosonolisis digunakan katalis semikonduktor yang dapat bekerja lebih cepat dalam mendegradasi limbah zat warna (9).

Salah satu material yang dapat dikembangkan adalah material semikonduktor nanopartikel ZnO (10). ZnO merupakan semikonduktor yang memiliki nilai *band gap* 3,37 eV, energi pengikat eksitasi 60 MeV dan stabil secara kimiawi dan termal (11). Selain itu material ini juga memiliki sifat transparan yang baik, mobilitas elektron tinggi, pendaran suhu ruangan yang kuat dan lain sebagainya (12). Sifat ini menjadikannya sebagai salah satu semikonduktor terbaik untuk berbagai aplikasi di bidang sensor gas, sel surya, variabel resistors, perangkat pemancar cahaya, fotokatalis, aktivitas antibakteri dan pengobatan kanker (13). Gambar 2 merupakan struktur ZnO.



Gambar 2. Struktur ZnO (a) rocksalt, (b) zincblende dan (c) wurtzite (14)

ZnO murni memiliki keterbatasan pada ukuran partikel yang relatif besar menjadikan nilai celah pita yang besar, sehingga dengan nilai band gap yang besar, kurang sesuai jika diaplikasikan pada cahaya tampak. Maka dari itu diperlukan modifikasi terhadap ZnO untuk mengoptimalkannya dengan cara melakukan pendopingan. Ion cobalt (II) (Co^{2+}) dapat digunakan sebagai dopan terhadap ZnO, karena memiliki pengaruh yang sangat kecil terhadap struktur kisi ZnO (10). Doping ZnO dengan ion logam ini juga meningkatkan proses degradasi dan reduksi fotokatalitik. Penambahan ion cobalt (Co^{2+}) pada ZnO dapat menurunkan nilai *band gap*, sehingga mampu bekerja di cahaya *visible* sampai dengan panjang gelombang 550 nm dan energi yang digunakan juga menjadi lebih efisien (15).

Penelitian yang dilakukan oleh (16) menunjukkan fotokatalis ZnO yang didoping dengan Co^{2+} menggunakan metode hidrotermal menghasilkan aktivitas fotokatalitik yang baik pada konsentrasi 3 mol% dengan persentase degradasi 78% setelah bereaksi selama 240 menit. ZnO yang didoping mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitik dalam mendegradasi *methyl orange* dengan iradiasi cahaya tampak.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah rangkaian kotak fotosonolisis didalamnya terdapat 3 buah lampu UV 15 watt merk Yamano dan Ultrasonik 40 kHz merk Ultrasonic Cleaner BK-1200, Neraca analitis merk Kern 7 Sohn GmbH, Oven merk France Etuves Xu 225, Furnace merk JISICO, Magnetic Stirrer ATE VELD Scrintipica, Spektrofotometer UV-Vis merk T70, UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy merk Analytic Jena, peralatan *glass*: erlenmeyer, labu ukur, pipet takar, gelas kimia, gelas ukur dan alat-alat *glass* lainnya.

Bahan-bahannya adalah *Methyl Orange*, ZnO merk BDH Chemicals, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck, Methanol p.a KGaA Merck, Aquades.

A. Prosedur Kerja

1. Preparasi Katalis

Sebanyak 0,5 gram bubuk ZnO dan 0,05 gram serbuk $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 100 mL metanol p.a, kemudian selama 60 menit larutan distirer lalu dalam waktu 30 menit dilakukan sonikasi. ZnO-Co kemudian dipanaskan dengan oven dalam waktu 60 menit dengan suhu 110°C . Sol selanjutnya dikalsinasi selama 120 menit dengan suhu 500°C dan diperoleh hasil katalis ZnO-Co konsentrasi 5%. Prosedur

ini dilakukan juga untuk memperoleh ZnO-Co 10%, 15%, 20% dan 25%.

2. Degradasi methyl orange secara fotosonolisis

a. Degradasi dengan variasi waktu penyinaran

Sebanyak 80 mL larutan *methyl orange* 10 ppm dan 0,1 gram ZnO dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL. Selanjutnya degradasi zat warna di dalam kotak fotosonolisis yang terdiri dari 3 buah lampu UV 15 watt dan ultrasonic dalam waktu berkala 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dan 240 menit. Kemudian analisa larutan hasil degradasi menggunakan *UV-Vis spectrophotometer*.

b. Degradasi dengan variasi konsentrasi katalis

Sebanyak 80 mL larutan *methyl orange* 10 ppm dan 0,1 gram katalis ZnO-Co 5% dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL. Selanjutnya degradasi zat warna di dalam kotak fotosonolisis yang terdiri dari 3 buah lampu UV 15 watt pada waktu maksimum. Kemudian analisa menggunakan *UV-Vis spectrophotometer*. Prosedur ini dilakukan juga untuk konsentrasi 10%, 15%, 20% dan 25%.

3. Karakterisasi

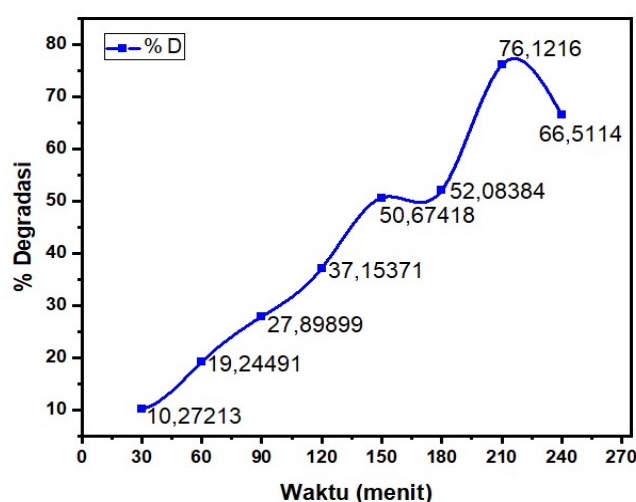
Spektrum refleksi difus diperoleh dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis DRS untuk mengetahui lebar celah pita (*band gap*) fotokatalis.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Degradasi methyl orange secara fotosonolisis

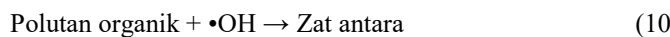
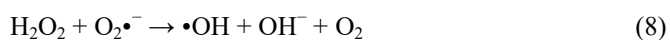
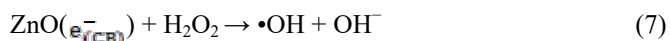
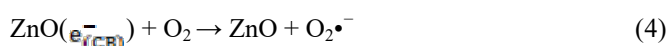
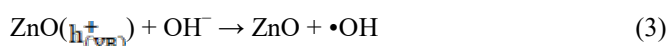
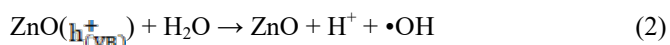
1. Degradasi dengan variasi waktu penyinaran

Larutan *methyl orange* 10 ppm terlebih dahulu diukur absorbansinya pada panjang gelombang 185-800 nm dan diperoleh panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) pada 464 nm dengan nilai absorbansi sebesar 0,8158. Hasil pengukuran ini digunakan sebagai pembandingan absorbansi dari larutan *methyl orange* 10 ppm setelah proses degradasi. Kurva degradasi *methyl orange* dengan variasi waktu secara fotosonolisis ditunjukkan pada gambar dibawah ini.

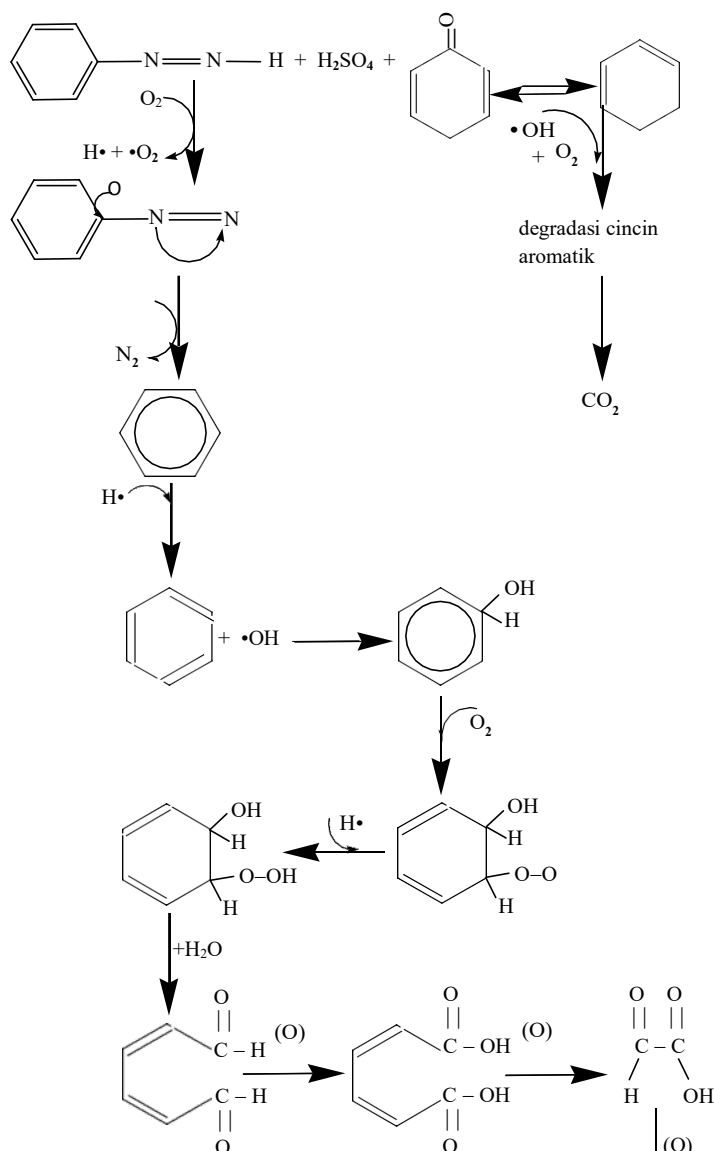
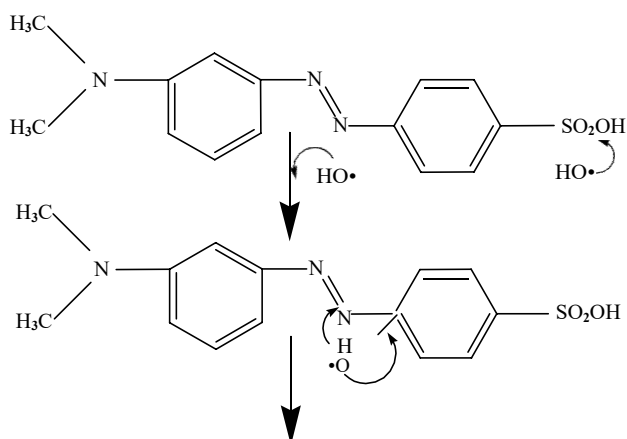


Gambar 3. Kurva degradasi *methyl orange* dengan variasi waktu secara fotosonolisis

Gambar 3 menunjukkan persen degradasi tertinggi terjadi pada waktu 210 menit yaitu 76,1216% dan terendah pada waktu 30 menit yaitu 10,2721%. Penurunan nilai absorbansi ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan (16) dimana intensitas absorbansi menurun dengan bertambahnya waktu radiasi. Energi foton yang diserap oleh fotokatalis akan semakin banyak dengan waktu radiasi yang semakin lama. Nilai absorbansi yang meningkat menunjukkan semakin banyak senyawa organik yang terdegradasi, hal ini terjadi karena kontak antara *methyl orange* dan fotokatalis ZnO telah tercapai, sehingga dihasilkan lebih banyak radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$). Banyaknya $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan menyebabkan zat warna yang akan terdegradasi semakin banyak (17). Mekanisme fotodegradasi senyawa organik dalam hal ini *methyl orange* dapat digambarkan dalam reaksi berikut (18) :



Mekanisme degradasi *methyl orange* dapat digambarkan sebagai berikut (19) :

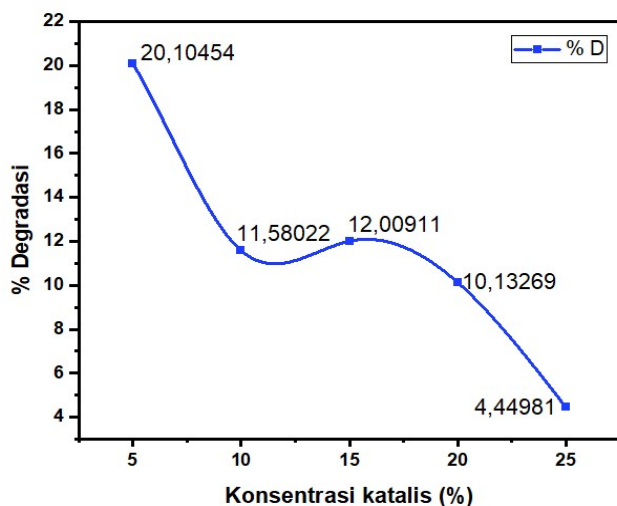


Gambar 4. Mekanisme degradasi senyawa azo *methyl orange*

2. Degradasi dengan variasi konsentrasi katalis

Beberapa upaya dapat dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari ZnO, salah satunya melalui pendopingan dengan logam, non logam atau membentuk komposit seperti semikonduktor / logam, semikonduktor / polimer atau semikonduktor / semikonduktor. ZnO yang didoping dengan elemen tertentu sifat listrik dan optiknya akan teroptimalkan (20). Pendopingan ini dapat mengurangi celah pita energi ZnO yang mengakibatkan energi minimum untuk eksitasi elektron menurun dan energi yang digunakan lebih banyak untuk menghasilkan elektron dan hole dalam proses degradasi (16,18,21).

Pada penelitian ini proses degradasi *methyl orange* dilakukan dengan variasi katalis ZnO-Co 5%, 10%, 15%, 20% dan 25%. Proses degradasi dilakukan pada waktu maksimum 210 menit yang telah dilakukan pada analisa variabel sebelumnya untuk melihat pengaruh dari pendopingan Co^{2+} terhadap hasil degradasi. Gambar 5 merupakan kurva degradasi *methyl orange* dengan variasi konsentrasi katalis secara fotolisis.



Gambar 5. Kurva degradasi *methyl orange* dengan variasi konsentrasi katalis secara fotolisis

Gambar 5 menunjukkan persen degradasi tertinggi terjadi pada katalis dengan konsentrasi 5% yaitu 20,1045% kemudian menurun seiring bertambahnya konsentrasi katalis. Sesuai dengan penelitian (22) dimana pada percobaan variasi konsentrasi katalis efek rasio fotokatalis didapatkan. Jumlah fotokatalis ditambahkan semakin banyak maka persentase degradasi akan semakin meningkat. Penambahan katalis ini mempunyai titik jenuhnya, dimana nilai absorbansi tidak lagi berkurang dan sebaliknya bertambah bila terlalu banyak fotokatalis yang ditambahkan, sehingga meningkatkan kekeruhan larutan.

Penambahan Co^{2+} secara berlebih dapat mengakibatkan bagian aktif pada katalis yang bersentuhan dengan sampel tidak secara optimal menerima penetrasi foton, rekombinasi elektron dan *hole* berlangsung sebelum mencapai permukaan, sehingga mengurangi pembentukan radikal hidroksil (17). Peningkatan nilai absorbansi juga dapat disebabkan oleh peningkatan kekeruhan larutan akibat hamburan fotokatalis ZnO-Co dalam larutan *methyl orange*, sehingga dapat menurunkan penyerapan energi foton pada permukaan fotokatalis yang menyebabkan berkurangnya pembentukan $\cdot\text{OH}$ dalam proses degradasi *methyl orange* (23).

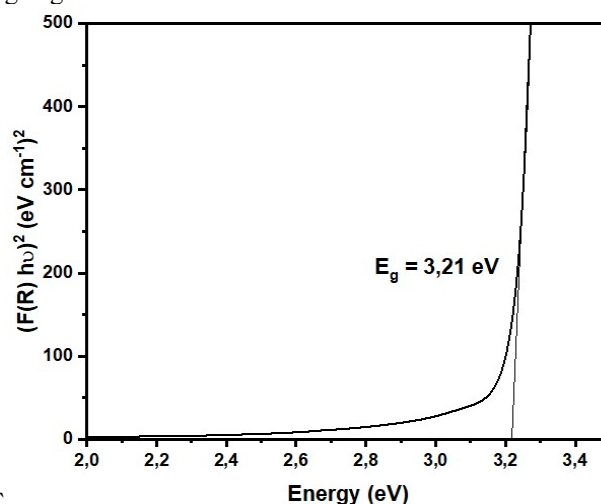
3. Karakterisasi katalis ZnO-Co dengan UV-Vis DRS

Karakterisasi katalis menggunakan *UV-vis diffuse reflectance spectroscopy* bertujuan untuk mengetahui nilai *band gap* dari fotokatalis yang dihasilkan. *Band gap energy* merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk elektron dari pita valensi tereksitasi menuju pita konduksi. Nilai *band*

gap mempengaruhi kinerja katalis dalam mengalirkan elektron dan *hole*. Celah energi yang sempit dapat menyebabkan elektron yang ada di pita valensi mudah terkesitasi menuju pita konduksi. Sedangkan celah energi besar dapat menghambat eksitasi elektron sehingga aliran elektron terhambat (24).

Nilai celah pita dapat dihitung dengan mengubah %R menjadi Kubelka-Munk factor ($F(R)$) dengan demikian energi *band gap* diperoleh dengan menghubungkan grafik $(F(R'\infty)h\nu)^{1/2}$ dengan $h\nu$ (eV) (10). Energi celah pita menurun terjadi akibat mengecilnya celah pita. Pendopingan menyebabkan pembentukan celah tambahan yang mengakibatkan penurunan lebar celah pita untuk eksitasi elektron. Mengecilnya lebar *band gap* menyebabkan energi foton yang diperlukan agar elektron tereksitasi juga akan berkurang (25).

Berdasarkan hasil yang diperoleh, nilai *band gap* pada katalis konsentrasi maksimum yaitu ZnO-Co 5% ditunjukkan dengan gambar dibawah ini.



Gambar 6. Kurva *band gap* ZnO-Co 5%

Berdasarkan Gambar 6 dapat dilihat bahwa penggabungan ZnO dan Co^{2+} menyebabkan terbentuknya pita tambahan yang mengakibatkan turunnya nilai *band gap* pada katalis. Nilai *band gap* dari katalis mengalami penurunan menjadi 3,21 eV Hasil ini sesuai, dimana nilai *band gap* dari suatu nanopartikel ZnO yang didoping dengan logam lebih kecil dibandingkan tanpa doping (10). Penambahan ion cobalt (Co^{2+}) pada ZnO dapat menurunkan nilai *band gap*, sehingga mampu bekerja pada cahaya tampak sampai dengan panjang gelombang 550nm dan energi yang digunakan juga menjadi lebih efisien (15). Menurunnya nilai celah pita tersebut dikarenakan ion cobalt dapat berfungsi sebagai penyerap untuk mengumpulkan fotoelektron yang dihasilkan ZnO dari pita konduksi (26).

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

- 1) Waktu maksimum untuk degradasi *methyl orange* dengan katalis ZnO secara fotolisis adalah pada waktu 210 menit.

- 2) Konsentrasi maksimum katalis untuk degradasi *methyl orange* adalah pada ZnO-Co 5%.
- 3) Karakterisasi katalis ZnO-Co 5% dengan *UV-vis diffuse reflectance spectroscopy* diperoleh *band gap* 3,21 eV.

REFERENSI

1. Nurlaili T, Kurniasari L, Ratnani RD. Pemanfaatan Limbah Cangkang Telur Ayam Sebagai Adsorben Zat Warna Methyl Orange Dalam Larutan. *Inov Tek Kim*. 2017;2(2).
2. Mahamallik P, Pal A. Photo-Fenton process in Co(II)-adsorbed admicellar soft-template on alumina support for methyl orange degradation. *Catal Today* [Internet]. 2019;348(July):212–22. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.045>
3. Bhatti MA, Shah AA, Almani KF, Tahira A, Chalanger SE, Chandio A dad, et al. Efficient photo catalysts based on silver doped ZnO nanorods for the photo degradation of methyl orange. *Ceram Int* [Internet]. 2019;45(17):23289–97. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.027>
4. Mehra M, Sharma TR, College KGGD. Photo catalytic degradation of two commercial dyes in aqueous phase using photo catalyst TiO₂. *Pelagia Res Libr*. 2012;3(2):849–53.
5. Madjid ADR, Nitsae M, Sabarudin A. Pengaruh Penambahan Tripolyfosfat Pada Kitosan Beads Untuk Adsorpsi Methyl Orange. *J MIPA*. 2015;38(2):144–9.
6. Komala PS, Ananthi N, Effendi AJ, Wenten IG, Wisjnupra. Pengaruh Variasi Waktu Retensi Hidrolis Reaktor Anoksik Terhadap Biodegradasi Zat Warna Azo Reaktif Menggunakan Bioreaktor Membran Aerob- Anoksik. 2008;4(4):87–92.
7. Dhir R. Photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation in the presence of synthesized PVP capped pure and gadolinium doped ZnO nanoparticles. *Chem Phys Lett* [Internet]. 2020;746(December 2019):137302. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137302>
8. Sanjaya H. Degradasi Metil Violet Menggunakan Katalis ZnO-TiO₂ Secara Fotosonolisis. *EKSAKTA Berk Ilm Bid MIPA* [Internet]. 2018;19(1):91–9. Available from: 10.24036/eksakta/vol19-iss1/131
9. Salehi M, Hashemipour H, Mirzaee M. Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder. *Am J Environ Eng*. 2012;2(1):1–7.
10. Ningsih SKW, Bahrizal, Nasra E, Rahayu Y. Sintesis Dan Karakterisasi Nanopartikel Co²⁺ Doped Zn Dengan Menggunakan Metode Sol-Gel. *Indones J Chem Sci*. 2020;9(1):24–30.
11. Omri K, Najeh I, Dhahri R, El Ghoul J, El Mir L. Effects of temperature on the optical and electrical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Microelectron Eng* [Internet]. 2014;128:53–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2014.05.029>
12. Habibi MH, Shojaee E. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis, characterization and properties of nanostructure zinc oxide/cobalt oxide composite film coated on glass by sol-gel spin-coating process for textile dye removal in aqueous solution. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2014;20(4):2298–300. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.060>
13. Singhal S, Kaur J, Namgyal T, Sharma R. Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. *Phys B Condens Matter* [Internet]. 2012;407(8):1223–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.103>
14. Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology : A review. *Water Res* [Internet]. 2016;88:428–48. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
15. Reddy B S, Reddy S V, Reddy N K, Kumari J P. Synthesis, Structural, Optical Properties and Antibacterial activity of co-doped (Ag, Co) ZnO Nanoparticles. *Res J Mater Sci*. 2013;1(1):11–20.
16. Cao L, Xu C, Su G, Liu W, Qu X, Yu Y. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. *J Alloys Compd* [Internet]. 2010;497(1–2):373–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.076>
17. Sanjaya H, Rida P, Ningsih SKW. Degradasi Methylene Blue Menggunakan Katalis ZnO-PEG Dengan Metode Fotosonolisis. *EKSAKTA Berk Ilm Bid MIPA* [Internet]. 2017;62(2):870–865. Available from: 10.4259/ibk.62.2.870
18. Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts : Synthesis , mechanisms and applications. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2018;81(August 2017):536–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
19. Christina P M, S M nisatun, Saptaji R, Marjanto D. Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) Dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10 mA. *J Forum Nukl*. 2007;1(1):31.
20. Sistesya D, Sutanto H. Sifat Optis Lapisan ZnO:Ag Yang Dideposisi Di Atas Substrat Kaca Menggunakan Metode Chemical Solution Deposition (CSD) Dan Aplikasinya Pada Degradasi Zat Warna Methylene Blue. *Youngster Phys J*. 2013;2(3):71–80.
21. Ciciliati MA, Silva MF, Fernandes DM, De Melo MAC, Hechenleitner AAW, Pineda EAG. Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization. *Mater Lett* [Internet]. 2015;159:84–6. Available from: 10.1016/j.matlet.2015.06.023
22. Wibisono GK, Wardhani S, Purwonugroho D. Studi Pengaruh Konsentrasi Ion Persulfat Terhadap Degradasi Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Bentonit. *Kim Student J*. 2013;1(2):175–81.
23. Wardhani S, Triandi RT, Deka PT, Jannah AR. Sintesis Fotokatalis Fe₂O₃-Zeolit Untuk Uji Fotodegradasi Zat Warna Jingga Metil. *Pros SEMIRATA*. 2015;700–9.
24. Triwardiati D, Ermawati IR. Analisis Bandgap Karbon Nanodots (C-Dots) Kulit Bawang Merah Menggunakan Teknik Microwave. *Pros Semin Nas Teknoka*. 2018;3(2502):25.
25. Silviyanti I. Pengolahan Zat Warna Tekstil Jingga Metil Menggunakan Bentonit Terpillar TiO₂. *Skripsi*. Surabaya: Universitas Airlangga; 2012.
26. Kumar S, Song TK, Gautam S, Chae KH, Kim SS, Jang KW. Structural, magnetic and electronic structure properties of Co doped ZnO nanoparticles. *Mater Res Bull* [Internet]. 2015;66:76–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.020>