

Degradasi Zat Warna Orange-F3R dan Violet-3B secara Sonolisis Frekuensi Rendah dengan Penambahan Katalis C-N-Codoped TiO₂

Degradation of Orange-F3R and Violet-3B Dyes by Low-Frequency Sonolysis using C-N-Codoped TiO₂ As Catalyst

Reza Audina Putri¹, Safni Safni^{1*}, Diana Vanda Wellia², Upita Septiani²,
Novesar Jamarun²

¹Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Kampus Limau Manis Padang 25163, Indonesia

²Laboratorium Kimia Material, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Kampus Limau Manis Padang 25163, Indonesia

*Corresponding author: safni@sci.unand.ac.id

Received: April 2018; Revision: July 2018; Accepted: February 2019; Available online: May 2019

Abstrak

Zat warna orange-F3R dan violet-3B merupakan zat warna organik sintesis turunan vat yang bersifat *non-biodegradable*. Degradasi kedua zat warna ini telah dilakukan secara sonolisis dengan penambahan katalis semikonduktor TiO₂ anatase yang didoping karbon dan nitrogen. Proses sonolisis menggunakan iradiasi ultrasonik dengan frekuensi 35 kHz. Massa katalis optimum yang diperoleh untuk sonolisis zat warna orange-F3R adalah 9 mg dan 6 mg untuk violet-3B. Persen degradasi meningkat secara signifikan dengan penambahan katalis yaitu dari 8.3% menjadi 36.2% untuk sonolisis zat warna orange-F3R selama iradiasi 180 menit. Sedangkan, dengan waktu iradiasi yang sama persen degradasi dari zat warna violet meningkat dari 5.8% menjadi 34.2% setelah penambahan katalis.

Kata kunci: C-N-codoped TiO₂, sonolisis, ultrasonik, vat

Abstract

Orange-F3R and violet-3B are non-biodegradable synthetic organic dyes. The degradation of these two dyestuffs has been done by sonolysis process with the addition of semiconductor TiO₂ anatase catalyst which is doped by carbon and nitrogen atoms. The sonolysis process used ultrasonic irradiation with a frequency of 35 kHz. The optimum catalyst mass obtained for the orange-F3R dye sonolysis was 9 mg and 6 mg for violet-3B. The percentage of degradation increased significantly with the addition of the catalyst; it was from 8.3% to 36.2% for the orange-F3R dye during irradiation for 180 min. Meanwhile, by the same irradiation time, the degradation percentage of violet dye increased from 5.8% to 34.2% after the addition of the catalyst.

Keywords: C-N-codoped TiO₂, sonolysis, ultrasonic, vat-dye.

DOI: 10.15408/jkv.v5i1.7801

1. PENDAHULUAN

Industri tekstil tidak pernah lepas dari dampak negatif yang ditimbulkan oleh limbah zat warna yang dihasilkannya, baik dalam proses pewarnaan maupun proses pencelupan (Djelal *et al.*, 2013). Orange-F3R dan violet-3B merupakan zat warna organik sintesis turunan vat. Kedua zat warna ini memiliki struktur antraquinon dengan struktur kimia

heteroksiklik yang stabil sehingga mengakibatkannya bersifat *non-biodegradable*. Selain itu, zat warna dikategorikan sebagai senyawa yang berbahaya karena sifatnya yang beracun dan warnanya menghambat sinar matahari masuk ke dalam perairan, sehingga sulit terjadinya fotosintesis di dalam perairan (Rueda-Márquez *et al.*, 2015). Hal ini akan menimbulkan masalah bagi lingkungan dan

keberlangsungan makhluk hidup. Oleh sebab itu, diperlukan inovasi teknologi yang efektif dan efisien dalam mengatasi permasalahan limbah zat warna.

Teknologi konvensional, seperti adsorpsi (Santhi *et al.*, 2016), koagulasi dan flokulasi (Liang *et al.*, 2014), dan metode elektrokimia (Sarala dan Venkatesha, 2006) telah digunakan untuk menghilangkan zat warna dalam larutan berair. Namun, teknik ini tidak efektif karena menghasilkan limbah sekunder yang membutuhkan perlakuan lebih lanjut untuk pembuangannya yang aman (Hassan dan Ibrahim, 2015). Oleh karena itu, diperlukan metode alternatif yang dapat memecahkan masalah dalam teknologi konvensional. Proses oksidasi lanjutan (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs) berdasarkan pada regenerasi hidroksil radikal yang sangat reaktif ($\bullet\text{OH}$) untuk mengurangi lebih banyak polutan rekalsitran (senyawa yang tidak dapat terdegradasi secara alami) (Wu dan Ng, 2008). Proses ini mengurangi polutan menjadi produk ramah lingkungan, tanpa pembentukan limbah baru (Maia *et al.*, 2014).

Sonolisis merupakan bagian dari proses AOPs yang dapat digunakan untuk men-degradasi zat warna organik dalam media air dengan menggunakan getaran ultrasonik (Safni *et al.*, 2007). Dalam proses sonolisis, hidroksil radikal ($\bullet\text{OH}$) dihasilkan akibat dari gelembung kavitasi runtuh dari pelarut air seperti gerakan turbulen di bawah suhu dan tekanan yang sangat tinggi (Mingcan *et al.*, 2011). Senyawa organik dapat bereaksi dengan $\bullet\text{OH}$ atau didekomposisi menjadi senyawa yang lebih sederhana karena suhu lokal yang tinggi dan tekanan di sekitar gelembung runtuh (Banerjee *et al.*, 2014). Penggabungan metode sonolisis dengan fotokatalis lebih dikenal dengan sonokatalitik.

Titanium dioksida (TiO_2) dalam bentuk anatas merupakan katalis semikonduktor yang memiliki potensi dalam aplikasi pada metode AOPs untuk penanganan limbah zat warna. Beberapa penelitian telah mengaplikasikan TiO_2 dalam proses fotolisis dan sonolisis, diantaranya pada zat warna *methanil yellow* (Safni *et al.*, 2007), *naphtol blue black* (Safni *et al.*, 2007), *Rhodamine-B* (Safni *et al.*, 2008), *alizarine-s* (Safni *et al.*, 2008), Sudan I (Safni *et al.*, 2008). Hal ini dikarenakan TiO_2 memiliki aktivitas yang tinggi dan stabil terhadap proses biologi dan

kimia. Meskipun demikian, TiO_2 memiliki nilai energi *band gap* yang besar (3.2 eV untuk fasa anatas). Oleh sebab itu, TiO_2 hanya dapat teraktifkan oleh energi yang cukup besar. Pendopongan atom lain seperti nitrogen dan karbon (Safni *et al.*, 2015) ke dalam struktur kristal TiO_2 mampu menurunkan energi band gap. Unsur karbon dan nitrogen memiliki ukuran atom yang hampir sama dengan atom oksigen, sehingga kedua atom ini dapat bertindak sebagai atom sisipan (*dopant*) dalam kisi kristal TiO_2 (Yang *et al.*, 2006; Gurkan *et al.*, 2012). Selain itu, nitrogen memiliki energi ionisasi yang rendah dan stabilitas yang tinggi (Gurkan *et al.*, 2012) serta karbon dapat meningkatkan kristalinitas anatas TiO_2 (Nawawi *et al.*, 2014).

Katalis C-N-codoped TiO_2 telah diaplikasikan dalam proses fotolisis di daerah sinar tampak untuk degradasi zat warna *yellow-GCN* (Safni *et al.*, 2016), *Orange-F3R* (Safni *et al.*, 2017) dan *Direct-Red 23* (Fitriyani *et al.*, 2017). Keberhasilan penggunaan sinar tampak yang berenergi rendah dalam aktifitas katalis TiO_2 yang didoping karbon dan nitrogen, sehingga ultrasonik dengan frekuensi rendah diasumsikan dapat digunakan untuk mengaktifkan sifat katalitik C-N-codoped TiO_2 .

Sepanjang studi literatur, belum ada studi yang melaporkan pengolahan limbah cair zat warna orange-F3R dan violet-3B dengan katalis C-N-codoped TiO_2 pada proses sonolisis. Oleh karena itu, penelitian ini mengaplikasikan C-N-codoped TiO_2 sebagai katalis dalam proses sonolisis untuk mendegradasi kedua zat warna. Beberapa parameter dipelajari, seperti pengaruh konsentrasi awal zat warna, massa katalis C-N-codoped TiO_2 , dan waktu iradiasi ultrasonik.

2. METODE PENELITIAN

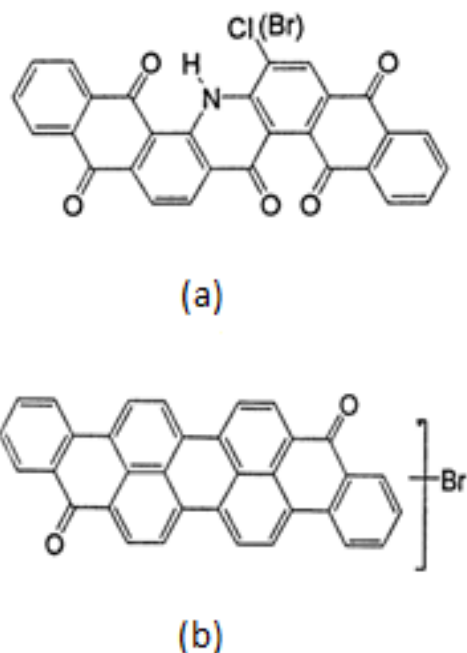
Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam proses sonolisis adalah ultrasonik (Krisbow, 35 kHz), pemisahan katalis dengan metode sentrifugal menggunakan alat sentrifus (Nasco, 3000 rpm). Analisis kuantitatif dalam penentuan nilai degradasi dari zat warna melalui proses sonolisis adalah dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (S.1000 Secomam Sarcelles, Perancis). Data absorbansi yang diperoleh kemudian dikonversi menjadi persen degradasi melalui perumusan:

$$\% \text{ degradasi} = \frac{A_o - A_t}{A_o} \times 100\%$$

dimana A_o adalah absorban larutan zat warna sebelum didegradasi dan A_t adalah absorban zat warna setelah proses degradasi dalam interval waktu tertentu. Analisis kualitatif dilakukan menggunakan r-HPLC (Shimadzu spd 20 A, X'Pert PRO PANalytical (Phillips Hooland)) dengan fasa gerak campuran dari akuabides dan asetonitril.

Bahan yang digunakan sebagai model polutan zat warna adalah orange-F3R (C.I.Vat Orange 16; $C_{29}H_{12}ClNO_5$, $BM= 489.86 \text{ g mol}^{-1}$) dan violet-3B (C.I. Vat Violet 9; $C_{35}H_{19}BrO_2$; $BM= 551.43 \text{ g mol}^{-1}$). Struktur molekul dari kedua zat warna dapat dilihat pada Gambar 1. Katalis yang digunakan dalam proses degradasi adalah C-N-codoped TiO_2 yang disintesis melalui proses peroxo sol-gel berbahan dasar Titanium (IV) Tetraklorida berdasarkan prosedur (Xu *et al.*, 2011; Diana *et al.*, 2018).



Gambar 1. Struktur molekul zat warna (a) Orange-F3R dan (b) Violet-3B

Prosedur kerja

Larutan zat warna orange-F3R dan violet-3B dengan konsentrasi 1000 mg/L dibuat dengan melarutkan 0.1 g padatan zat warna dalam 100 mL akuades. Larutan tersebut diencerkan menjadi 10, 20, 30, 40, dan 50 mg/L dan sebanyak 20 mL masing – masing

larutan dimasukkan secara terpisah ke dalam botol kaca, diiradiasi dengan ultrasonik selama 120 menit untuk mempelajari pengaruh konsentrasi awal larutan zat warna terhadap proses degradasi secara sonolisis. Masing – masing larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

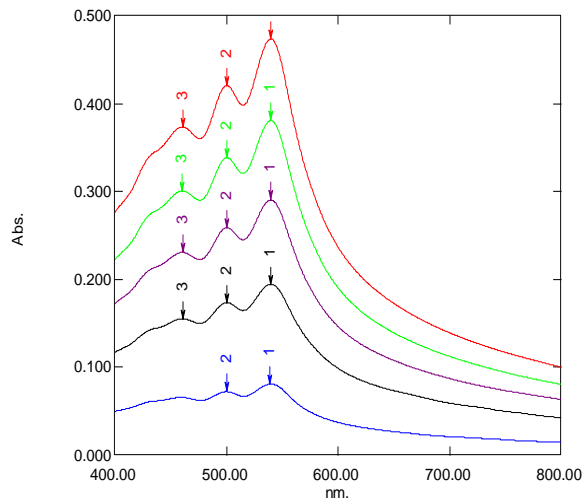
Untuk mempelajari pengaruh massa katalis C-N-codoped TiO_2 , sebanyak 20 mL larutan zat warna 30 mg/L dimasukkan ke dalam botol kaca yang telah berisi 3, 6, 9, 12, dan 15 mg katalis. Larutan disonolisis selama 120 menit, kemudian larutan disentrifus untuk memisahkan padatan katalis. Larutan zat warna yang telah didegradasi dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis dan persen degradasi ditentukan untuk menentukan massa katalis optimum yang digunakan.

Massa katalis optimum yang diperoleh akan digunakan dalam mempelajari pengaruh waktu iradiasi ultrasonik. Sebanyak 20 mL larutan zat warna 30 mg/L dimasukkan ke dalam botol kaca yang telah berisi katalis dengan massa optimum, disonolisis selama 30, 60, 90, 120, dan 180 menit. Kemudian larutan setelah proses sonolisis disentrifus untuk memisahkan padatan katalis dan larutan setiap interval waktu dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Untuk melihat adanya pengaruh penambahan katalis C-N-codoped TiO_2 dalam proses degradasi zat warna secara sonolisis. Pengaruh waktu iradiasi ultrasonik juga dilakukan untuk larutan zat warna tanpa penambahan katalis.

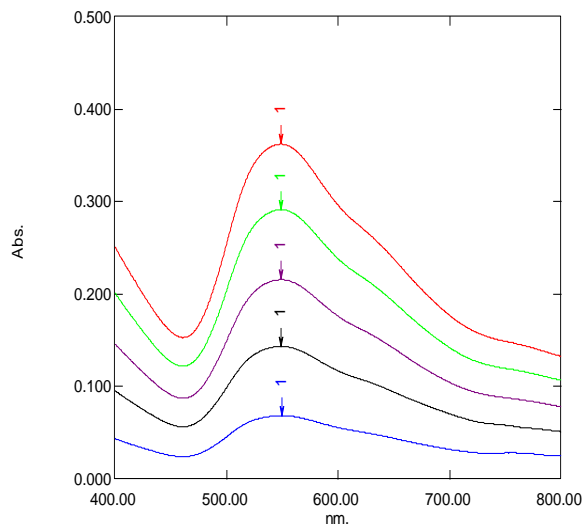
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran spektrum serapan zat warna dalam pelarut air dilakukan pada rentang panjang gelombang 400–800 nm (daerah sinar tampak). Zat warna orange-F3R memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang 540 nm dan violet-3B pada 548 nm. Spektrum kedua zat warna ditunjukkan pada Gambar 2.

Gambar 2 terlihat bahwa spektrum zat warna yang terukur pada analisis spektrofotometri di-sebabkan oleh transisi elektronik molekul organik dari zat warna orange-F3R dan violet-3B. Secara umum, transisi elektronik terjadi akibat dari eksitasi elektron pada keadaan dasar atau energi rendah ke orbital molekul dengan energi lebih tinggi. Serapan pada daerah sinar tampak berasal dari transisi dari orbital ikatan π ke orbital anti-ikatan π^* ($\pi \rightarrow \pi^*$) (Suzuki, H, 1967).



(a)



(b)

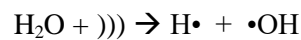
Gambar 2. Spektrum absorban zat warna (a) orange-F3R dan (b) violet-3B. Spektrum dari atas ke bawah, (konsentrasi zat warna 50, 40, 30, 20, dan 10 mg/L).

Pengaruh konsentrasi awal larutan zat warna

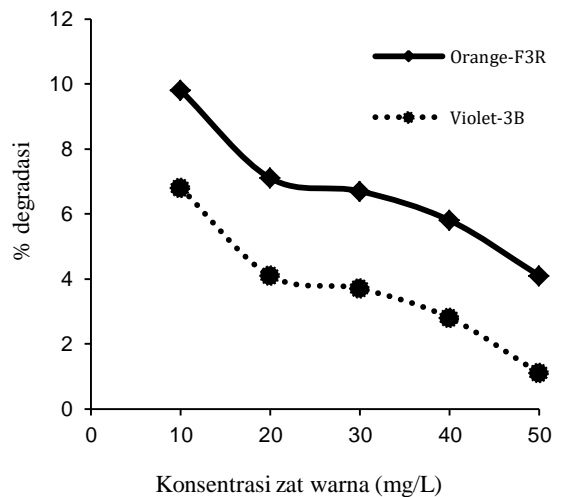
Pengaruh konsentrasi awal larutan zat warna dipelajari dengan menggunakan beberapa variasi konsentrasi zat warna dari rentang 10–50 mg/L. Gambar 3 menunjukkan penurunan persen degradasi zat warna seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan zat warna.

Penurunan persen degradasi diakibatkan oleh semakin banyaknya molekul senyawa organik pada larutan yang berkonsentrasi tinggi. Waktu iradiasi ultrasonik yang diberikan untuk setiap

konsentrasi larutan sama dan diasumsikan bahwa jumlah hidroksil radikal yang terbentuk juga akan sama. Sehingga, akan terjadi perebutan hidroksil radikal pada larutan berkonsentrasi tinggi. Akibatnya, hanya sedikit molekul zat warna yang dapat terdegradasi oleh hidroksil radikal. Hidroksil radikal ($\bullet\text{OH}$) yang terbentuk saat proses sonolisis hanya berasal dari gelembung runtuh yang dihasilkan oleh getaran ultrasonik di dalam air (Nur dan Ahmad, 2014). Secara umum, gelembung runtuh yang terbentuk dalam medium air mengalami reaksi pirolisis air pada getaran dengan frekuensi ultrasonik 15 kHz atau lebih (Abbasi dan Asl, 2008), melalui reaksi berikut:



dimana γ merupakan lambang dari iradiasi ultrasonik.

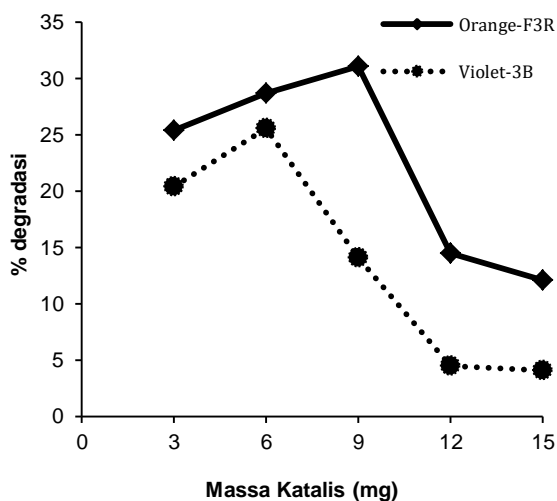


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi awal zat warna pada iradiasi ultrasonik selama 2 jam, tanpa penambahan katalis C-N-codoped TiO_2

Pengaruh massa katalis C-N-codoped TiO_2

Gambar 4 menunjukkan pengaruh massa katalis C-N-codoped TiO_2 terhadap persen degradasi zat warna vat orange-F3R dan violet-3B pada proses sonolisis. Bertambahnya massa katalis akan meningkatkan persen degradasi zat warna. Peristiwa ini dalam proses sonolisis dapat dijelaskan sebagai berikut: (i) Adanya penambahan *powder* katalis dapat menyediakan nukleus tambahan dalam pembentukan gelembung kavitasi. (ii) Iradiasi ultrasonik meningkatkan perpindahan massa polutan organik antara fasa cair dan permukaan katalis. (iii) Iradiasi ultrasonik meningkatkan

luas permukaan aktif katalis yang disebabkan oleh de-agregasi ultrasonik. (iv) Fotokatalis dapat mengalami eksitasi elektron disebabkan oleh *ultrasound-induced luminescence* yang berasal dari iradiasi ultrasonik dan memiliki panjang gelombang lebar sehingga meningkatkan produksi radikal hidroksil dalam campuran reaksi (Yu *et al.*, 2013; Yean dan Ahmad, 2013). Namun, kelebihan massa katalis akan menurunkan persen degradasi secara signifikan. Hal ini disebabkan karena terjadinya turbiditas pada larutan, sehingga getaran ultrasonik menjadi terhalang dan eksitasi elektron pada permukaan katalis tidak terjadi. Penelitian sebelumnya juga menunjukkan hal yang sama (Fatihah *et al.*, 2011 ; Pratibha *et al.*, 2015).



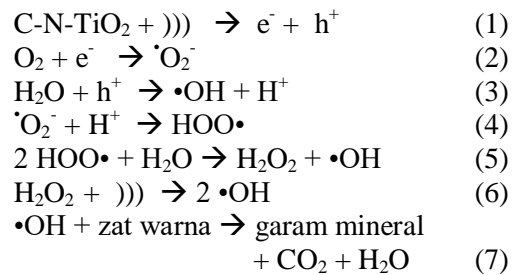
Gambar 4. Pengaruh massa katalis pada iradiasi ultrasonik selama 2 jam, larutan zat warna 30 mg/L

Pengaruh waktu iradiasi ultrasonik

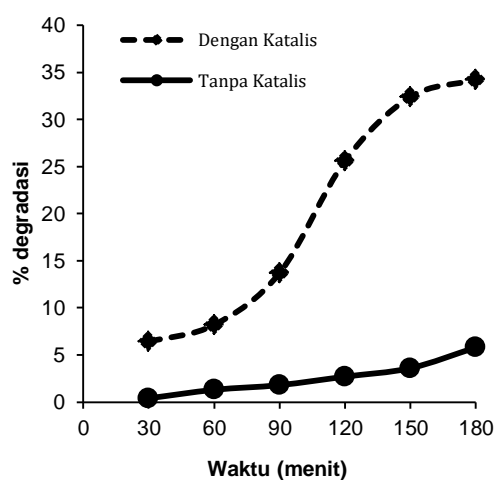
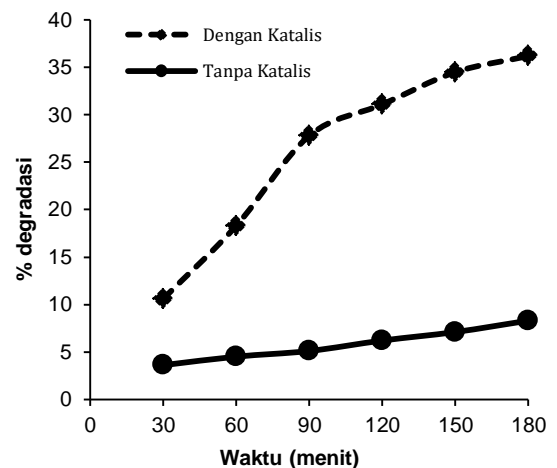
Persentase degradasi kedua zat warna, orange-F3R dan violet-3B semakin meningkat dengan bertambahnya waktu iradiasi ultrasonik. Gambar 5 menunjukkan peningkatan persen degradasi dengan semakin lamanya waktu iradiasi ultrasonik baik dengan penambahan katalis C-N-codoped TiO₂ maupun tanpa penambahan katalis.

Gambar 5 juga dapat terlihat jelas peran dari penambahan katalis C-N-codoped TiO₂, dengan penambahan katalis persen degradasi meningkat secara signifikan. Sonolisis selama 180 menit hanya mampu mendegradasi zat warna orange-F3R sebesar 8.3% dan 5.8% untuk violet-3B. Dengan penambahan katalis sebanyak 9 mg zat warna orange-F3R terdegradasi sebesar 36.2% dan

penambahan 6 mg katalis zat warna violet-3B persen degradasi meningkat menjadi 34.2% pada waktu iradiasi ultrasonik yang sama. Hal ini dikarenakan katalis membantu regenerasi hidroksil radikal, sehingga hidroksil radikal akan lebih banyak terbentuk dan dekomposisi senyawa organik dari zat warna akan semakin cepat. Reaksi pembentukan hidroksil radikal dapat dilihat pada persamaan 1-7 (Yean dan Ahmad, 2013; Wang *et al.*, 2011):



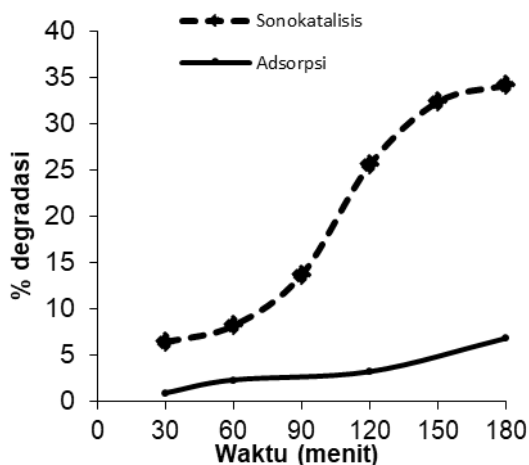
dimana $\text{h}\nu$ merupakan lambang dari iradiasi ultrasonik.



Gambar 5. Pengaruh waktu iradiasi ultrasonik larutan zat warna 30 mg/L (atas) orange-F3R dan (bawah) violet-3B

Semakin lamanya waktu iradiasi ultrasonik maka jumlah hidroksil radikal yang terbentuk juga akan semakin lama. Oleh sebab itu, persen degradasi zat warna meningkat dari iradiasi 30 menit sebesar 10.6% menjadi 36.2% setelah iradiasi 180 menit untuk orange-F3R. Sedangkan violet-3B persen degradasi meningkat dari 6.4% menjadi 34.2%. Adanya oksigen dalam udara bebas menambah jumlah hidroksil radikal yang terbentuk pada proses sonolisis.

Pengaruh proses adsorpsi oleh katalis C-N-codoped TiO₂ ditampilkan pada gambar 6. Proses adsorpsi diuji pada larutan zat warna violet-3B dalam keadaan gelap dan tanpa proses sonolisis.



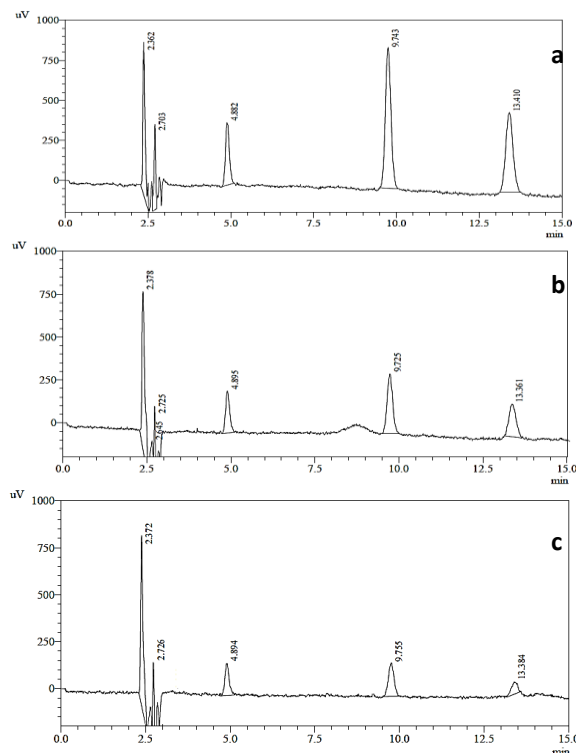
Gambar 6. Pengaruh adsorpsi katalis pada larutan zat warna 30 ppm violet-3B, 6 mg katalis.

Gambar 6 dapat terlihat bahwa katalis C-N-codoped TiO₂ memiliki serapan yang sedikit. Adsorpsi selama 180 menit mengurangi konsentrasi zat warna sebesar 6.8%. Berdasarkan data ini dapat diketahui bahwa proses utama dalam pengurangan kadar zat warna berasal dari proses sonolisis menggunakan katalis, yaitu mencapai 34.2% dalam waktu 180 menit.

Hasil Analisis HPLC

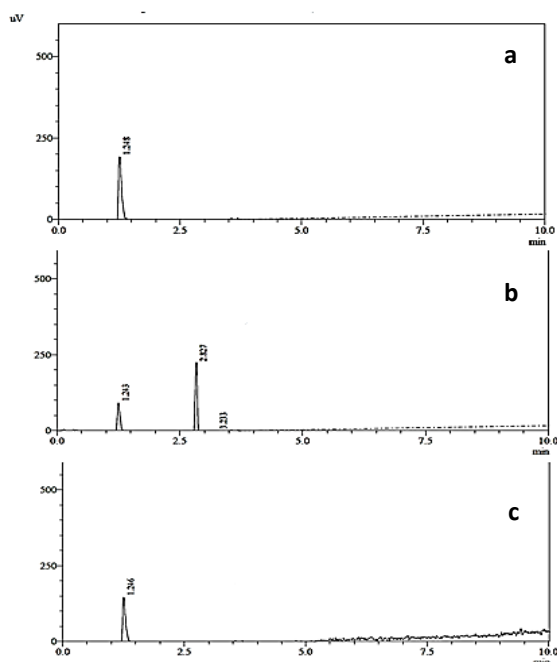
Analisis kualitatif proses sonolisis untuk mendegradasi zat warna orange-F3R dan violet-3B dilakukan dengan HPLC mode terbalik. Untuk kedua zat warna, fasa gerak yang digunakan adalah pelarut polar, campuran akuabides dan asetonitril (30:70) dan fasa diam kolom C18 dengan panjang 25 cm. Gambar 7 menunjukkan kromatogram dari zat warna

orange-F3R sebelum dan sesudah proses sonolisis.



Gambar 7. Kromatogram zat warna orange-F3R 30 mg/L (a) sebelum sonolisis; setelah sonolisis 3 jam (b) tanpa katalis (c) dengan katalis

Puncak-puncak kromatogram memperlihatkan bahwa penggunaan katalis menurunkan intensitas tiap puncak dari larutan awal zat warna orange-F3R, yang artinya bahwa kadar zat warna di dalam larutan telah mengalami penurunan akibat proses sonolisis menggunakan katalis. Hal ini selaras dengan data absorbansi dimana persen degradasi dari proses sonolisis menggunakan katalis jauh lebih besar dibandingkan tanpa katalis. Gambar 8 menunjukkan kromatogram dari zat warna violet-3B sebelum dan sesudah proses sonolisis. Puncak dari kromatogram zat warna violet-3B juga mengalami penurunan intensitas sesudah proses sonolisis. Namun, proses sonolisis tanpa menggunakan katalis menghasilkan puncak baru di waktu retensi 2.607. Hal ini diduga bahwa telah terbentuk senyawa intermediet. Akan tetapi, senyawa tersebut terdegradasi pada proses sonolisis menggunakan katalis. Hal ini terbukti bahwa tidak ada puncak tersebut pada kromatogram dari larutan violet-3B setelah proses sonolisis menggunakan katalis.



Gambar 8. Kromatogram zat warna violet-3B 30 mg/L F3R (a) sebelum sonolisis; setelah sonolisis 3 jam (b) tanpa katalis (c) dengan katalis

4. SIMPULAN

Penambahan katalis C-N-codoped TiO₂ dalam proses sonolisis mampu meningkatkan persen degradasi zat warna orange-F3R dan violet-3B secara signifikan. Persen degradasi selama proses sonolisis 180 menit adalah 8.3% dan 5.8% untuk zat warna orange-F3R dan violet-3B secara berturut-turut, dan meningkat menjadi 36.2% dan 34.2% untuk zat warna orange-F3R dan violet-3B secara berturut-turut setelah penambahan massa optimum katalis.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia (Kemristekdikti) atas dukungan finansial dalam penelitian ini melalui Program Pendidikan Magister Menuju Doktor Sarjana Unggul (nomor Hibah. 050 / SP2H / LT / DRPM / 2018).

DAFTAR PUSTAKA

Abbasi M, Asl NR. 2008. Sonochemical degradation of basic blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *J. Hazard. Mater.* 153(3): 942–947.

Banerjee BS, Khode AV, Patil AP, Mohod AV, Gogate PR. 2014. Studies on sonochemical decolorization of waste-waters containing Rhodamine 6G using ultrasonic bath at an operating capacity of 2 L. *Desalin. Water Treat.* 52(7-9): 1378–1387.

Bansal P, Chaudhary GR, Mehta SK. 2015. Comparative study of catalytic activity of ZrO₂ nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal.* 280(2015): 475–485.

Djelal H, Carole C, Ronan T, Olivier R, Amrane A. 2013. The use of HPTLC and Direct Analysis in Real Time-Of-Flight Mass Spectrometry (DART-TOF-MS) for rapid analysis of degradation by oxidation and sonication of an azo dye. *Arabian Journal of Chemistry.* 30(2): 1-10.

Fatiha A, Mohamed SM, Mahdi C, Abeer MAA. 2011. Sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using a novel reactor geometry: Effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal.* 178(2011): 244–251

Fitriyani YO, Upita S, Dianan VW, Reza AP, Safni. 2017. Degradasi zat warna *direct Red-23* secara fotolisis dengan katalis C-N-codoped TiO₂. *Jurnal Kimia Valens.* 3(2): 152-159.

Gurkan YY, Turkten N, Hatipoglu A, Cinar Z. 2012. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chem. Eng. J.* 184(2012): 113–124.

Hassan AHA, Ibrahim GS. 2015. Photo-ozonolysis of azure B, C and methylene blue dyes: optimization and kinetic study. *Int. J. Chem. Sci.* 13(2): 1039-1050.

Hiroshi S. 1967. *Electronic Absorption Spectra And Geometry Of Organic Molecules: An Application Of Molecular Orbital Theory.* London(UK): Academic Press Inc.

Jamalluddin NA, Abdullah AZ. 2014. Low frequency sonocatalytic degradation of Azo dye in water using Fe-doped zeolite Y catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry.* 21(2): 743–753.

Liang CZ, Sun SP, Li FY, Ong YK, Chung TS. 2014. Treatment of highly concentrated

- wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of membrane science*. 469(2014): 306-315.
- Maia CG, Oliveira SA, Saggioro EM, Moreira JC. 2014. Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Reac. Kinet Mech Cat*. 113(1): 305-320.
- Mingchan C, Min J, Sang-Hyun, David E, Jeehyeong K. 2011. Enhancement in mineralization of a number of natural refractory organic compounds by the combined process of sonolysis and ozonolysis (US/O₃). *Ultrasonic Sonochemistry*. 18(2011): 773-780.
- Nawawi WI, Nawi MA. 2014. Carbon coated nitrogen doped P25 for the photocatalytic removal of organic pollutants under solar and low energy visible light irradiations. *J. Mol. Catal, A: Chem*. 383(2014): 83-93.
- Pang YL, Abdullah AZ. 2013. Effect of carbon and nitrogen co-doping on characteristics and sonocatalytic activity of TiO₂ nanotubes catalyst for degradation of Rhodamine B in water. *Chemical Engineering Journal*. 214(2013): 129-138.
- Rueda-Márquez JJ, Marina G, Pintado-Herrera ML, Martín-Díaz A, Acevedo-Merino MA, Manzano. 2015. Combined AOPs for potential wastewater reuse or safe discharge based on multi-barrier treatment (microfiltration-H₂O₂/UV catalytic wet peroxide oxidation). *Elsevier: Chemical Engineering Journal*. 270(2015): 80-90.
- Safni, Sari F, Maizatisna, Zulfarman. 2007. Degradasi zat warna methanil yellow secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂ anatase. *J. Sains Materi Indonesia*. 11(1): 47-51.
- Safni, Maizatisna, Zulfarman, T. Sakai. 2007. Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis Dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO₂-Anatase. *J. Ris. Kim*. 1(2): 163-169.
- Safni, Putri TNH, Suryani H. 2008. Degradasi senyawa rhodamin-b secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase. *J. Sains dan Teknologi Farmasi*. 13(1): 38-42.
- Safni, Zuki Z, Haryati C, Maizatisna, Sakai T. 2008. Degradasi senyawa alizarin-s secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase. *J. Pilar sains*. 7(1): 31-36.
- Safni, Loekman U, Febrianti F, Maizatisna, Sakai T. 2008. Degradasi zat warna sudan I secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase. *J. Ris. Kim*. 1(2): 163-169.
- Safni, Wellia DV, Puti SK, Putri RA. 2015. Degradation of yellow-GCN by photolysis with UV-light and irradiation using C-N-codoped TiO₂ catalyst. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 7(11): 306-311.
- Safni, Wellia DV, Puti SK, Putri RA, Deliza. 2016. Photocatalytic degradation of yellow-GCN dye using C-N-codoped TiO₂ thin film in degradation reactor using visible-light irradiation. *Der pharma chemical*. 8(19): 642-646.
- Safni, Putri RA, Septiani U, Wellia DV. 2017. Photodegradation of orange F3R dyes: effect of light sources and the addition of C-N-codoped TiO₂ catalyst. *Der pharma chemical*. 9(10): 1-5.
- Santhi T, Manonmani S, Vasantha VS, Chang YT. 2016. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*. 9(1): 466-474.
- Sarala P, Venkatesha TV. 2006. Electrochemical degradation of p-aminobenzoic acid β-naphthol azo dye in alkaline solution. *Journal of Environ-mental Chemistry and Ecotoxicology*. 4(6): 116-123.
- Wang J, Guo B, Liu X, Jin L, Liu R, Xu Y, Kong B, Wang. 2011. Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes. *Ultrason. Sonochem*. 18(1): 177-183
- Wu CH, Ng HY. 2008. Degradation of C.I. reactive red 2 (RR2) using ozone-based systems: comparison of decolorization efficiency and power consumption. *Journal of Hazardous Materials*. 152(1): 120-127.
- Xu QC, Diana VW, Yan S, Liao DW, Lim TM, Yang-Tan TT. 2011. Enhanced

- photocatalytic activity of C–N-codoped TiO₂ films prepared via anorganic-free approach. *Journal Hazard Mater.* 188(1-3): 172-180.
- Yang J, Bai H, Tan X, Lian J. 2006. IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis nitrogen–carbon-doped TiO₂ film. *Appl. Surf. Sci.* 253(4): 1988–1994.
- Yu Z, Ying L, Jun W, Jian W, Linuan Y, Yumei K, Guangxi H, Ping F. 2013. Effective sonocatalytic degradation of organic dyes by using Er³⁺: YAlO₃/TiO₂-SnO₂ under ultrasonic irradiation. *Journal of Molecular Catalyst A : Chemical.* 366(2013): 282-287.