

DEGRADASI PESTISIDA DIAZINON DENGAN PROSES FOTOKATALISIS SINAR MATAHARI MENGGUNAKAN KATALIS C,N-CODOPED TiO₂

Khoiriah Khoiriah¹, Diana Vanda Wellia², dan Safni Safni¹

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

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

E-mail : safni@sci.unand.ac.id

Received : 24 April 2018; revised : 30 Mei 2018; accepted : 26 November 2018

ABSTRAK

DEGRADASI PESTISIDA DIAZINON DENGAN PROSES FOTOKATALISIS SINAR MATAHARI MENGGUNAKAN KATALIS C,N-CODOPED TiO₂. Diazinon merupakan salah satu pestisida organofosfat yang sangat luas penggunaannya di bidang pertanian, namun ia bersifat sangat beracun. Pada penelitian ini diazinon didegradasi secara fotokatalisis menggunakan katalis C,N-codoped TiO₂ yang aktif pada sinar matahari. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses degradasi dipelajari seperti massa katalis, pengaruh doping pada titania, pH larutan awal, dan waktu iradiasi. Penambahan katalis C,N-codoped TiO₂ mampu meningkatkan persen degradasi diazinon secara signifikan. Diazinon dengan konsentrasi awal 18 mg/l dan volume 20 ml terdegradasi sebesar 90,75% pada kondisi optimum pH 7, 12 mg katalis C,N-codoped TiO₂, selama 300 menit fotokatalisis sinar matahari. Data hasil analisis *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)* menunjukkan bahwa diazinon telah berhasil didegradasi.

Kata kunci : Degradasi, Fotokatalisis, Diazinon, C,N-codoped TiO₂

ABSTRACT

DEGRADATION OF DIAZINON PESTICIDE BY SOLAR-LIGHT PHOTOCATALYSIS USING C,N-CODOPED TiO₂ CATALYST. Diazinon is one of the most widely used organophosphate pesticides in agriculture, but it is highly toxic. In this study, diazinon was degraded by photocatalysis using an activated C,N-codoped TiO₂ catalyst under solar-light irradiation. Several factors affecting the degradation process were investigated such as mass of the catalyst, the effect of doping on titania, the pH of the initial solution, and irradiation time. The addition of a C,N-codoped TiO₂ catalyst was able to significantly increase diazinon degradation percentage. 20 mL of 18 mg/L diazinon was degraded by 90.75% under optimum conditions pH 7, 12 mg of C,N-codoped TiO₂ catalyst within 300 min solar-light photocatalysis. HPLC analysis results showed that diazinon was successfully degraded.

Keywords : Degradation, Photocatalysis, Diazinon, C,N-codoped TiO₂

PENDAHULUAN

Pestisida organofosfat adalah senyawa kimia yang banyak digunakan khususnya di bidang perkebunan dan pertanian. Salah satu jenis pestisida organofosfat yang sangat luas penggunaannya adalah berbahan aktif diazinon karena mudah didapatkan, serta efektif membunuh hama pada tanaman padi, jagung, kentang, dan buah-buahan (Aggarwal *et al.* 2013). Namun penggunaan yang berkelanjutan menyebabkan konsentrasi dan jumlahnya di lingkungan semakin meningkat. Hal ini tentu akan meresahkan komponen lingkungan. Jenis pestisida ini sangat beracun terutama bagi manusia dan hewan mamalia lainnya. Ia akan

menghambat kerja enzim *asetilkolinesterase* pada sistem saraf (Karanth 2014) bahkan bisa menyebabkan kematian pada manusia. Oleh sebab itu, konsentrasi limbah dan residu pestisida organofosfat di lingkungan harus dikurangi atau diturunkan.

Beberapa metode untuk mengatasi limbah dan residu pestisida diazinon telah banyak dilakukan diantaranya biodegradasi (Kurade *et al.* 2016), adsorpsi (Moussavi, Hosseini, and Alahabadi 2013), membran filtrasi, dan oksidasi secara elektrokimia (Lazarevi -Pašti *et al.* 2013). Metode-metode tersebut bersifat *non-destructive*, dan hanya dapat mengubah

limbah ke dalam fase yang lain sehingga tetap menghasilkan efek samping dan limbah baru (Zhou 2013).

Metode *advanced Oxidation Processes* (AOPs) telah banyak dikembangkan untuk mendegradasi pestisida diazinon di perairan seperti fotolisis (Shemer and Linden 2006), ozonolisis (Wu, Lan, and Chan 2009) dan sonolisis (Wang and Shih 2016). Metode-metode tersebut menghasilkan dan menggunakan radikal $\bullet\text{OH}$ dan $\bullet\text{O}_2$ sebagai agen reduktor dan oksidator untuk mendegradasi polutan organik menjadi senyawa yang lebih ramah lingkungan seperti H_2O dan CO_2 . Telah dilaporkan efektivitas metode-metode tersebut semakin meningkat dengan adanya penambahan fotokatalis semikonduktor yang akan memberikan sinergisitas dalam penyumbangan radikal $\bullet\text{OH}$ (Mirmasoomi, Ghazi, and Galedari 2017); (Beduk, Aydin, and Ozcan 2012).

Fotokatalis yang sering digunakan pada proses degradasi adalah TiO_2 karena kelimpahannya yang cukup banyak, efektif, stabil terhadap fotokorosi, serta tidak beracun bagi makhluk hidup (Sakkas *et al.* 2005). Namun ia memiliki *band gap* yang cukup tinggi (3,2 eV) dan banyak penelitian telah dilakukan untuk memperkecil *band gap*nya dengan cara memodifikasi TiO_2 dengan unsur logam, ataupun nonlogam seperti karbon, nitrogen, dan yetrium (Daghrir, Drogui, and Robert 2013). Hal ini bertujuan agar proses degradasi semakin efektif.

Memodifikasi TiO_2 dengan cara *co-doped* menjadi salah satu pilihan karena dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya di daerah sinar tampak lebih tinggi dibandingkan dengan hasil doping hanya dengan satu unsur (Xu *et al.* 2011). Beberapa peneliti telah mencoba memodifikasi fotokatalis TiO_2 untuk proses degradasi pestisida diazinon seperti yang dilaporkan oleh Baneshi memodifikasi TiO_2 dengan cara doping menggunakan besi (Fe) (Baneshi *et al.* 2017). Hossaini memodifikasi TiO_2 dengan cara pendopingan menggunakan tiga unsur; besi, fluor, nitrogen dan sulfur yang diaktifkan dibawah lampu LED (Hossaini, Moussavi, and Farrokhi 2014). Aktivitas fotokatalis hasil modifikasi TiO_2 terbukti meningkatkan efektivitas proses degradasi diazinon. Unsur potensial yang bisa digunakan sebagai dopan adalah karbon dan nitrogen karena ukuran dan jari-jarinya tidak jauh berbeda dengan oksigen (Safni *et al.* 2015a). Beberapa metode sintesis C,N-codoped TiO_2 telah dilaporkan seperti *sol-gel* (Kakroudi, Kazemi, and Kaboudin 2014); (Chen *et al.* 2007); (Liu *et al.* 2013) solvothermal (Dai *et al.* 2013); (Wu and Ju 2014); (El-Sheikh *et al.* 2017); (Wang and Lim 2010) namun metode-metode tersebut masih menggunakan pelarut organik sehingga kurang ramah lingkungan dan membutuhkan biaya yang cukup tinggi.

Hasil modifikasi TiO_2 dengan karbon dan nitrogen (C,N-codoped TiO_2) telah berhasil disintesis dengan metode peroxo *sol-gel* tanpa menggunakan pelarut organik dan lebih ramah lingkungan (Xu *et al.* 2011); (Wellia, Fitria, and Safni 2018) dan dilaporkan bahwa kehadiran dopan karbon dan nitrogen terbukti memberikan efek sinergisitas dalam menyerap sinar tampak untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik titania. Aplikasinya juga telah dilakukan terhadap beberapa polutan organik (Safni *et al.* 2015); (Fitriyani *et al.* 2017); (Safitri *et al.* 2017); (Safni *et al.* 2016); (M. Safni *et al.* 2017) maupun anorganik (Wellia, Fitria, and Safni 2018) dan sejauh ini belum ada laporan yang mengaplikasikan katalis C,N-codoped TiO_2 yang disintesis dengan metode peroxo *sol-gel* dalam mendegradasi pestisida diazinon secara fotokatalisis di bawah sinar matahari. Tujuan penelitian ini adalah mendegradasi pestisida diazinon secara fotokatalisis menggunakan katalis C,N-codoped TiO_2 di bawah sinar matahari. Beberapa parameter yang mempengaruhi proses degradasi dipelajari seperti; massa katalis, pengaruh doping pada titania, pH larutan awal, dan waktu irradiasi.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Peralatan yang digunakan adalah spektrofotometer (Shimadzu Corp, serial A116352, Japan), *centrifuge* (Nesco 80-2), *HPLC* (Hitachi-Trimaide, serial 1202-005, Japan), Whatman filter (: 0.22 μm), dan peralatan gelas.

Bahan kimia yang digunakan adalah pestisida komersial berbahan aktif diazinon (Diazinon 600 EC) dari PT. Petrokimia Kayaku, akuabides, etanol (96%), natrium hidroksida (*Merck*), asetonitril (*HPLC* Grade), dan asam klorida (*Merck*). Katalis TiO_2 dan C,N-codoped TiO_2 dari laboratorium analitik terapan Universitas Andalas.

Metode

Katalis C,N-codoped TiO_2 disintesis dengan metode peroxo *sol-gel*. Karbon dari tempurung kelapa, amonia dan TiCl_4 digunakan sebagai prekursor karbon, nitrogen dan titania. Pada metode ini, pelarut yang digunakan adalah air sehingga bebas dari senyawa organik. Prosedur sintesis katalis mengacu pada cara kerja yang telah dikerjakan oleh Wellia, Fitria, dan Safni (2018) serta Xu *et al.* (2011).

Fotokatalisis dilakukan pada pestisida diazinon komersial dengan konsentrasi 18 mg/l yang dipersiapkan dari larutan stok 6000 mg/l dengan pelarut campuran etanol dan air (7/3, v/v). Larutan 20 ml diazinon dimasukkan ke dalam petridish (diameter 10 cm) kemudian ditambahkan sejumlah katalis. Campuran

disinari dengan sinar matahari. Larutan yang sudah didegradasi disentrifugasi selama 20 menit dengan kecepatan 3000 rpm untuk memisahkan katalis dari larutan dan disaring dengan kertas saring Whatman 0,22 µm. Filtrat dimasukkan ke dalam botol vial gelap dan diukur dengan spektrofotometer *UV-Vis* pada panjang gelombang 247 nm. Pengaruh penambahan jumlah massa katalis dipelajari dengan variasi 0 mg, 6 mg, 12 mg, 18 mg, dan 24 mg. Variasi pH larutan awal (pH 3, pH 5, pH 7, pH 11) yang diatur dengan penambahan larutan NaOH (0,01 N) atau HCl (0,01 N). Pada variasi massa katalis dan pH larutan awal, konsentrasi awal diazinon 18 mg/L yang disinari selama 150 menit. Kemampuan adsorpsi katalis, fotolisis matahari dan fotokatalisis menggunakan katalis TiO₂ juga dilakukan sebagai pembanding atau kontrol. Persen degradasi dihitung menggunakan persamaan di bawah ini:

$$\frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100\% \quad (1)$$

dimana A_i dan A_f merupakan absorbansi awal dan absorbansi akhir dari pestisida diazinon.

Degradasi diazinon di bawah sinar matahari dilakukan dibawah sinar matahari langsung pada pukul 10.30 - 15.30 siang pada kondisi matahari bersinar cerah tanpa berawan dengan intensitas (90000 lux hingga 140000 lux) suhu (27 °C sampai 33 °C). Intensitas diukur dengan aplikasi *luxmeter* pada *smartphone*. Larutan diazinon yang telah didegradasi secara fotokatalisis menggunakan 12 mg katalis C,N-codoped TiO₂ yang disinari dengan sinar matahari selama 300 menit juga diukur dengan *HPLC* untuk mengetahui apakah setelah proses

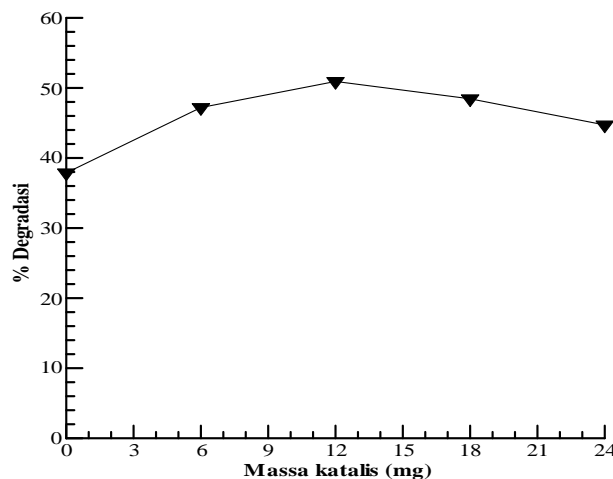
fotokatalisis terbentuk senyawa intermediet pestisida diazinon atau tidak.

Larutan pestisida diazinon sebelum dan sesudah didegradasi secara fotokatalisis matahari menggunakan 12 mg katalis C,N-codoped TiO₂ selama 300 menit diukur menggunakan *HPLC* dengan detektor *UV* pada panjang gelombang 247 nm. *HPLC* dilengkapi dengan kolom C18 (150 mm x 4,6 mm). Fase gerak yang digunakan adalah campuran asetonitril dan akuabides (75/25, v/v), laju alir 0,6 ml/min, dan volume injeksi sebesar 20 µl.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Penambahan Jumlah Massa Katalis Terhadap Degradasi Diazinon

Pengaruh penambahan jumlah katalis terhadap persen degradasi pestisida diazinon ditampilkan pada Gambar 1. Pada penambahan 6 mg hingga 12 mg katalis C,N-codoped TiO₂ terjadi peningkatan persen degradasi dari 47,3% menjadi 50,93%. Namun, terjadi penurunan ketika ditambah katalis sebanyak 18 mg dan 24 mg. Berdasarkan hasil, massa katalis optimum terdapat pada penambahan 12 mg katalis. Jumlah katalis yang digunakan adalah faktor penentu kadar spesies reaktif yang dihasilkan di dalam proses degradasi (Safni, Desmiati, and Suyani 2009); (Zilfa *et al.* 2011); (Fitriyani *et al.* 2017). Namun penggunaan katalis lebih dari massa optimum akan menyebabkan proses degradasi menjadi terhambat yang disebabkan oleh aglomerasi katalis, efek hamburan cahaya (Hossaini, Moussavi, and Farrokhi 2014), serta berkurangnya penetrasi foton dari sinar terhadap larutan diazinon. Oleh sebab itu, penambahan 12 mg katalis C,N-codoped TiO₂ dipilih untuk pengerjaan parameter selanjutnya.



Gambar 1. Pengaruh penambahan jumlah massa katalis C,N-codoped TiO₂ (0 mg, 6 mg, 12 mg, 18 mg, 24 mg) terhadap degradasi 18 mg/L diazinon secara fotokatalisis sinar matahari selama 150 menit (pukul 10.37-13.07, intensitas 70000 lux sampai dengan 90000 lux)

Pengaruh Doping Titania Terhadap Degradasi Diazinon

Gambar 2. menampilkan pengaruh pendopingan karbon dan nitrogen pada titania terhadap degradasi pestisida diazinon. Berdasar hasil, dapat dilihat bahwa diazinon terdegradasi lebih banyak ketika didegradasi secara fotokatalisis sinar matahari menggunakan katalis modifikasi TiO_2 (C,N-codoped TiO_2) dibandingkan penggunaan katalis titania (TiO_2) dengan nilai efisiensi sebesar 84,93% dan 79,14% secara berurutan. Hasil ini membuktikan bahwa modifikasi TiO_2 dengan karbon dan nitrogen mampu meningkatkan katalitik dari TiO_2 dengan cara penurunan *band gap* TiO_2 dari 3.09 eV menjadi 2.87 eV (Wellia, Fitria, and Safni 2018).

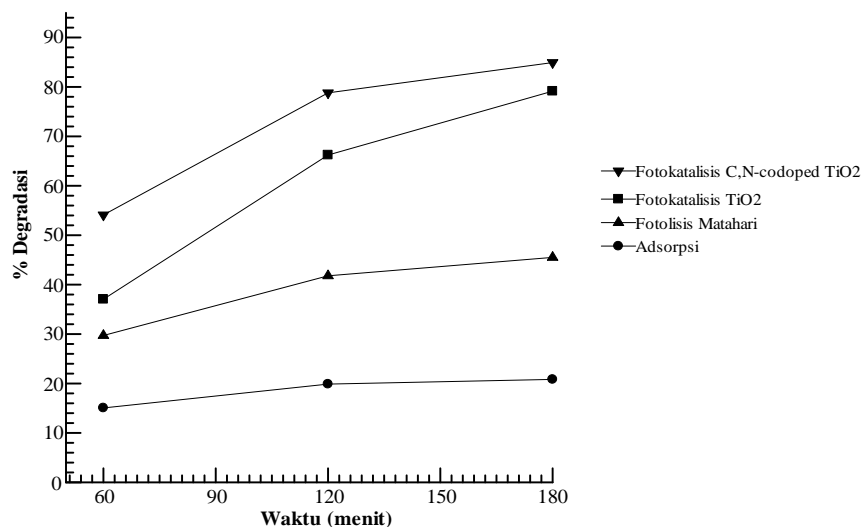
Pada studi juga diuji adsorpsi katalis dan fotolisis sinar matahari (tanpa katalis) sebagai pembanding. Persen adsorpsi dan fotolisis selama 180 menit terhadap diazinon secara berurutan yaitu 20% dan 45,51%. Mekanisme pengurangan konsentrasi diazinon pada sistem tanpa penambahan katalis adalah fotolisis langsung oleh sinar matahari (Niknafs *et al.* 2013). Ku dkk (1998) juga melaporkan bahwa sinar simulasi matahari (= 290 nm hingga 790 nm) mampu mendegradasi diazinon dengan mekanisme fotolisis (Ku and Chang 1998). Hal yang sama juga dilakukan oleh Assalin dkk (2016) menggunakan sinar matahari langsung untuk mendegradasi pestisida metil paration dengan persen degradasi sebesar 39,4% selama 90 menit fotolisis (Assalin *et al.* 2016), terdapat peningkatan persen degradasi yang cukup signifikan pada fotokatalisis (84,93%)

dibandingkan fotolisis saja (45,51%). Kehadiran katalis dalam sistem fotokatalisis memberikan sinergisitas yang tinggi dalam menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$ untuk mendegradasi diazinon sehingga persen degradasi diazinon menjadi meningkat secara signifikan.

Nilai efisiensi degradasi diazinon setelah fotokatalisis 150 menit adalah 50,93% (Gambar 1) dan mencapai 78,80% hanya dengan 120 menit fotokatalisis (Gambar 2). Hal ini disebabkan oleh adanya perbedaan intensitas dari matahari, pada saat eksperimen Gambar 2 intensitas matahari 90000 lux hingga 140000 lux sedangkan pada saat pengerjaan eksperimen Gambar 1, matahari memiliki intensitas sebesar 70000 lux hingga 90000 lux.

Pengaruh Ph Larutan Awal Terhadap Degradasi Diazinon

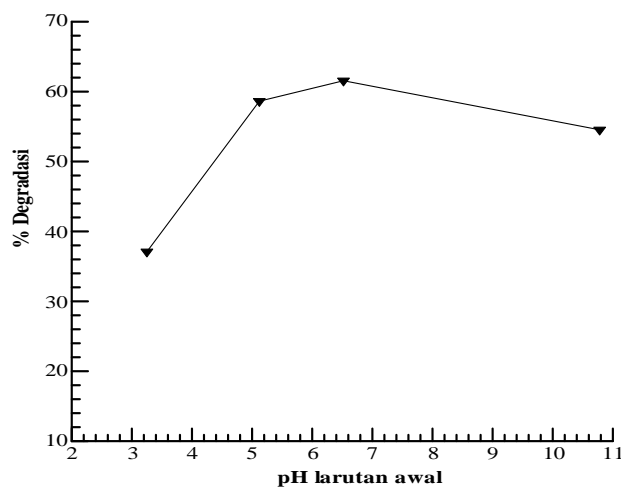
Pengaruh pH terhadap degradasi pestisida diazinon ditampilkan pada Gambar 3 dengan parameter yang lainnya tetap konstan (konsentrasi awal diazinon 18 mg/l, 12 mg katalis, dan waktu penyinaran selama 150 menit). Persen degradasi meningkat dari 37,09% hingga 61,58% pada pH 3 sampai pH 7 dan terjadi penurunan pada pH 11, sehingga disimpulkan bahwa pH optimum diazinon terdegradasi secara fotokatalisis sinar matahari pada pH 7. Hasil yang sama juga didapatkan dan dilaporkan oleh beberapa peneliti dalam mendegradasi diazinon secara fotokatalisis menggunakan katalis Fe-doped TiO_2 , FeFNS- TiO_2 , dan Ni-doped ZnO (Baneshi *et al.* 2017); (Hossaini, Moussavi, and Farrokhi 2014); (Jonidi-Jafari *et al.* 2017).



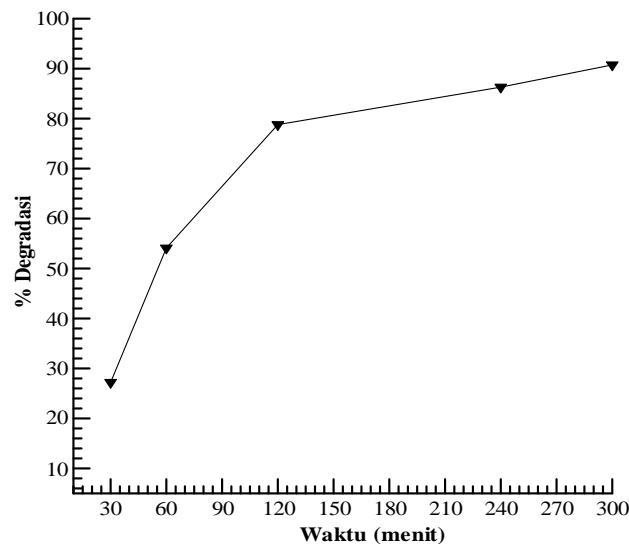
Gambar 2. Pengaruh doping pada TiO_2 terhadap degradasi 18 mg/l diazinon secara fotokatalisis sinar matahari dengan intensitas 90000 hingga 140000 selama (60 menit, 120 menit, 180 menit)

pH point of zero charge (pzc) dari katalis TiO_2 berkisar dari 6,3 hingga 6,9. Permukaan katalis TiO_2 bermuatan negatif ketika $\text{pH} > \text{pzc}$, positif pada $\text{pH} < \text{pzc}$ dan bersifat netral pada $\text{pH} = \text{pzc}$. Pengaruh pH pada proses fotokatalisis bisa dijelaskan dari pengaruh interaksi elektrostatik antara permukaan katalis dan senyawa target. Nilai pKa diazinon adalah 2,6, diazinon bermuatan negatif pada $\text{pH} > \text{pKa}$ dan katalis bermuatan positif pada $\text{pH} < 6.9$ sehingga diharapkan pH optimal terdapat pada kondisi katalis bermuatan positif dan diazinon bermuatan negatif (Baneshi *et al.* 2017); (Hossaini, Moussavi, and Farrokhi 2014); (Wang and Lim 2010).

Gambar 4 memperlihatkan pengaruh waktu terhadap degradasi diazinon. Semakin lama waktu penyinaran, semakin tinggi persen degradasi diazinon. Persen degradasi diazinon untuk pada waktu 30 menit hingga 300 menit secara berurutan yaitu; dari 27,21% menjadi 90,75% di bawah sinar matahari. Hal ini disebabkan oleh kontak antara katalis dan sinar semakin efektif, foton yang diserap oleh katalis semakin banyak, proses produksi *hole* dan radikal $\bullet\text{OH}$ semakin tinggi (Safni *et al.* 2016); (Safitri *et al.* 2017); (Safni *et al.* 2017) sehingga proses degradasi diazinon menjadi semakin efektif pada waktu penyinaran yang lebih lama.



Gambar 3. Pengaruh pH larutan awal (3, 5, 7, 11) terhadap degradasi 18 mg/l diazinon secara fotokatalisis sinar matahari menggunakan 12 mg C,N-codoped TiO_2 selama 150 menit



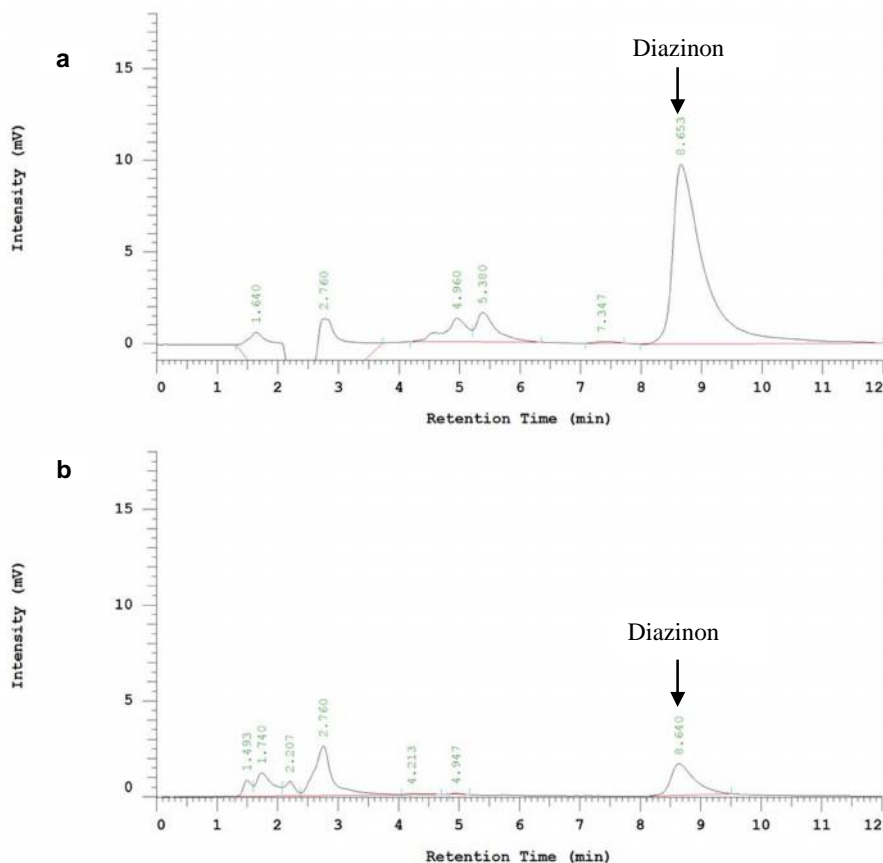
Gambar 4. Pengaruh waktu irradiasi terhadap degradasi 18 mg/L diazinon secara fotokatalisis menggunakan 12 mg C,N-codoped TiO_2 selama (30 menit, 60 menit, 120 menit, 240 menit, dan 300 menit dengan intensitas matahari 90000 lux sampai dengan 140000 lux)

Analisis HPLC

Perbandingan kromatogram pestisida diazinon sebelum dan sesudah didegradasi bisa dilihat pada Gambar 5. Puncak diazinon muncul pada waktu retensi $t_R = 8.653$ min (sesuai dengan standar diazinon). Intensitas puncak menurun setelah difotokatalisis menggunakan 12 mg katalis C,N-codoped TiO_2 selama 300 menit dibawah sinar matahari (Gambar 5b). Hal ini mengindikasikan bahwa diazinon telah berhasil didegradasi. Namun, pada kromatogram muncul puncak baru di waktu retensi $t_R = 1.4$ min dan 2.2 min yang kemungkinan merupakan produk intermediet hasil degradasi diazinon yang perlu dianalisis dan dipelajari lebih lanjut. Beberapa peneliti telah mendegradasi diazinon secara fotokatalisis dan melaporkan intermediet yang terbentuk seperti

2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-ol (IMP), diazoxon, dan hydroxydiazinon (Sakkas *et al.* 2005); (Nakaoka *et al.* 2010); (Kalantary *et al.* 2014).

Radikal $\bullet OH$ bersifat *non-selective* dalam mengoksidasi polutan organik (Ahmed *et al.* 2011). Dalam hal ini ia mampu mengoksidasi bukan hanya senyawa target (diazinon) tetapi juga senyawa lainnya (senyawa pencampur yang ada di dalam pestisida komersial), yang dibuktikan oleh data hasil analisis HPLC. Pada kromatogram larutan awal diazinon (Gambar 5a) juga terdapat puncak lain pada waktu retensi $t_R = 4.96$ min dan $t_R = 5.38$ min yang kemungkinan merupakan senyawa campuran dari pestisida komersial yang digunakan. Setelah didegradasi, kedua puncak tersebut mengalami penurunan intensitas (Gambar 5b).



Gambar 5. Kromatogram larutan 18 mg/L diazinon (a) sebelum dan (b) setelah didegradasi secara fotokatalisis matahari menggunakan 12 mg C,N-codoped TiO_2 selama 300 menit

KESIMPULAN

Pestisida diazinon telah berhasil didegradasi secara fotokatalisis menggunakan titania termodifikasi (C,N-codoped TiO₂) di bawah sinar matahari. Kehadiran katalis di dalam sistem fotolisis diazinon mampu meningkatkan persen degradasi dari 45,51% menjadi 84,93%. Massa katalis, doping pada titania, pH larutan awal dan waktu penyinaran memberikan pengaruh yang cukup signifikan dalam proses fotokatalisis diazinon. Massa katalis dan pH larutan awal optimum yang didapatkan adalah 12 mg dan pH 7. Penambahan waktu penyinaran mampu meningkatkan persen degradasi diazinon. Dari hasil analisis HPLC mengindikasikan bahwa diazinon telah berhasil didegradasi yang perlu dianalisis dan dipelajari lebih lanjut.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia (Kemenristekdikti) atas dukungan finansial dalam penelitian ini melalui Program Pendidikan Magister Menuju Doktor untuk Sarjana (nomor Hibah. 15 /UN.16. 17/PP. PMDSU/LPPM/2018).

DAFTAR PUSTAKA

- Aggarwal, V., X Deng, A Tuli, and K. S. Goh. 2013. "Diazinon—Chemistry and Environmental Fate: A California." Edited by D.M. Whitacre. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Reviews of. Vol. 233. doi:10.1007/978-1-4614-5577-6_5.
- Ahmed, S., M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib. 2011. "Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review." *Journal of Environmental Management* 92 (3). Elsevier Ltd: 311–30. doi:10.1016/j.jenvman.2010.08.028.
- Assalin, M. R., V. L. Ferracini, S. N. C. Queiroz, C. M. Jonsson, Z. Clemente, and S. R. C. M. Silva. 2016. "Photocatalytic Degradation of an Organophosphorus Pesticide from Agricultural Waste by Immobilized TiO₂ under Solar Radiation" 11 (4): 778–87. doi:10.4136/1980-993X.
- Baneshi, M. M., S. Rezaei, A. Sadat, A Mousavizadeh, M. Barafrashtehpour, and H. Hekmatmanesh. 2017. "Investigation of Photocatalytic Degradation of Diazinon Using Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles Doped with Iron in the Presence of Ultraviolet Rays from the Aqueous Solution." *Bioscience Biotechnology Research Communication*, no. 1: 60–67.
- Beduk, F., M. E Aydin, and S. Ozcan. 2012. "Degradation of Malathion and Parathion by Ozonation, Photolytic Ozonation, and Heterogeneous Catalytic Ozonation Processes." *Clean - Soil, Air, Water* 40 (2): 179–87. doi:10.1002/clen.201100063.
- Chen, D., Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, and D. Yang. 2007. "Carbon and Nitrogen Co-Doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity." *Ind. Eng. Chem. Res* 46 (9): 2741–46. doi:10.1021/ie061491k.
- Daghri, R., P. Drogui, and D. Robert. 2013. "Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (10): 3581–99. doi:10.1021/ie303468t.
- Dai, G., S. Liu, Y. Liang, H. Liu, and Z Zhong. 2013. "A Simple Preparation of Carbon and Nitrogen Co-Doped Nanoscaled TiO₂ with Exposed {001} Facets for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 368–369. Elsevier B.V.: 38–42. doi:10.1016/j.molcata.2012.11.014.
- El-Sheikh, S. M., Tamer M. Khedr, Amer Hakki, Adel A. Ismail, Waheed A. Badawy, and Detlef W. Bahnemann. 2017. "Visible Light Activated Carbon and Nitrogen Co-Doped Mesoporous TiO₂ as Efficient Photocatalyst for Degradation of Ibuprofen." *Separation and Purification Technology* 173: 258–68. doi:10.1016/j.seppur.2016.09.034.
- Fitriyani, Y. O., U. Septiani, D. V. Wellia, R. A Putri, and S. Safni. 2017. "Degradasi Zat Warna Direct Red-23 Secara Fotolisis Dengan Katalis C-N- Degradation of Direct Red-23 Dye by Photolysis with The Addition of C-N- Codoped TiO₂ Catalyst" 3 (2): 153–60.
- Hossaini, H., G. Moussavi, and M. Farrokhi. 2014. "The Investigation of the LED-Activated FeFNS-TiO₂ Nanocatalyst for Photocatalytic Degradation and Mineralization of Organophosphate Pesticides in Water." *Water Research* 59. Elsevier Ltd: 130–44. doi:10.1016/j.watres.2014.04.009.
- Jonidi-Jafari, A., M. Gholami, M. Farzadkia, A. Esrafil, and M. Shirzad-Siboni. 2017. "Application of Ni-Doped ZnO Nanorods for Degradation of Diazinon: Kinetics and by-Products." *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 52 (15): 2395–2406. doi:10.1080/01496395.2017.130350.
- Kakroudi, M. A., F. Kazemi, and B. Kaboudin. 2014. "Highly Efficient Photodegradation

- under Green and Blue LEDs Catalyzed by Mesoporous CN Codoped Nano TiO₂." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392. Elsevier B.V.: 112–19. doi:10.1016/j.molcata.2014.04.036.
- Kalantary, R. R., Y. D. Shahamat, M. Farzadkia, A. Esrafil, and H. Asgharnia. 2014. "Photocatalytic Degradation and Mineralization of Diazinon in Aqueous Solution Using Nano-TiO₂ (Degussa, P25): Kinetic and Statistical Analysis." *Desalination and Water Treatment*, 1–9. doi:10.1080/19443994.2014.928795.
- Karant, S. 2014. "Diazinon." *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* 2: 55–56. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00125-1.
- Ku, Y., and J. Chang. 1998. "Effect of Solution PH on the Hydrolysis and Photolysis of Diazinon in Aqueous Solution." *Water, Air, and Soil Pollution* 108: 445–56.
- Kurade, M. B., J. R. Kim, S. P. Govindwar, and B. Jeon. 2016. "Insights into Microalgae Mediated Biodegradation of Diazinon by Chlorella Vulgaris: Microalgal Tolerance to Xenobiotic Pollutants and Metabolism." *Algal Research* 20. Elsevier B.V.: 126–34. doi:10.1016/j.algal.2016.10.003.
- Lazarevi -Pašti, T. D., A.M. Bondži , I. A. Pašti, S.V. Mentus, and V. M. Vasi . 2013. "Electrochemical Oxidation of Diazinon in Aqueous Solutions via Electrogenerated Halogens – Diazinon Fate and Implications for Its Detection." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 692: 40–45. doi:10.1016/j.jelechem.2013.01.005.
- Liu, G., C. Han, M. Pelaez, D. Zhu, S. Liao, V. Likodimos, A. G. Kontos, P. Falaras, and D. D. Dionysiou. 2013. "Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of CN-Codoped TiO₂ Films for the Degradation of Microcystin-LR." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 372. Elsevier B.V.: 58–65. doi:10.1016/j.molcata.2013.02.006.
- Mirmasoomi, S. R., M. M Ghazi, and M. Galedari. 2017. "Photocatalytic Degradation of Diazinon under Visible Light Using TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite Synthesized by Ultrasonic-Assisted Impregnation Method." *Separation and Purification Technology* 175. Elsevier B.V.: 418–27. doi:10.1016/j.seppur.2016.11.021.
- Moussavi, G., H. Hosseini, and A. Alahabadi. 2013. "The Investigation of Diazinon Pesticide Removal from Contaminated Water by Adsorption onto NH₄Cl-Induced Activated Carbon." *Chemical Engineering Journal* 214. Elsevier B.V.: 172–79. doi:10.1016/j.cej.2012.10.034.
- Nakaoka, Y., H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta. 2010. "Photocatalytic Degradation of Diuron in Aqueous Solution by Platinized TiO₂." *Desalination and Water Treatment* 13: 427–36. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.110.
- Niknafs, B. N., A. Ahmadi, R. Hajikhani, J. G. Mianjy, and Z. Ghorbankhani. 2013. "Photodegradation of Deltamethrin and Fenvalerate under Simulated Solar Light Irradiation and Identification of Photoproducts." *Applied Ecology and Environmental Research* 11 (1): 35–41.
- Safitri, V. Y., A. Santoni, D.V. Wellia, K. Khoiriah, and S. Safni. 2017. "Degradation of Paracetamol by Photolysis Using C-N-Codoped TiO₂." *Molekul* 12 (2): 189–95. doi:10.20884/1.jm.2017.12.2.378.
- Safni, Desmiati, and H. Suyani. 2009. "Degradasi Senyawa Dikofol Dalam Pestisida Kelthane 200 EC Secara Fotolisis Denagan Penambahan TiO₂-Anatase." *Jurnal Riset Kimia* 2 (2): 140–48. doi:https://doi.org/10.25077/jrk.v2i2.154.
- Safni, M., R.A Putri, D. V. Wellia, and U. Septiani. 2017. "Photodegradation of Orange F3R Dyes: Effect of Light Sources and the Addition of C,N-Codoped TiO₂ Catalyst." *Der Pharma Chemica* 9 (10): 1–5.
- Safni, S., D. V. Wellia, P. S. Komala, R. A. Putri, and Deliza. 2016. "Photocatalytic Degradation of Yellow-GCN Dye Using C-N-Codoped TiO₂ Thin Film in Degradation Reactor Using Visible-Light Irradiation" 8 (19): 642–46. http://derpharmachemica.com/archive.html.
- Safni, D. V. Wellia, P. S. Komala, and R. A Putri. 2015a. "Degradation of Yellow-GCN by Photolysis with UV-Light and Solar Irradiation Using C-N-Codoped TiO₂ Catalyst." *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7 (11): 306–11.
- Sakkas, V. A., A. Dimou, K. Pitarakis, G. Mantis, and T. Albanis. 2005. "TiO₂ Photocatalyzed Degradation of Diazinon in an Aqueous Medium." *Environmental Chemistry Letters* 3 (2): 57–61. doi:10.1007/s10311-004-0091-6.
- Shemer, H., and K. G. Linden. 2006. "Degradation and By-Product Formation of Diazinon in Water during UV and UV/H₂O₂ Treatment." *Journal of Hazardous Materials* 136 (3): 553–59. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.028.
- Wang, C., and Yi. Shih. 2016. "Facilitated Ultrasonic Irradiation in the Degradation of Diazinon Insecticide." *Sustainable Environment Research* 26 (3). Elsevier Ltd: 110–16. doi:10.1016/j.serj.2016.04.003.

- Wang, X., and T. Lim. 2010. "Solvothermal Synthesis of C-N Codoped TiO₂ and Photocatalytic Evaluation for Bisphenol A Degradation Using a Visible-Light Irradiated LED Photoreactor." *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (1–2). Elsevier B.V.: 355–64. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.012.
- Wellia, D. V., D. Fitria, and S. Safni. 2018. "C-N-Codoped TiO₂ Synthesis by Using Peroxo Sol Gel Method for Photocatalytic Reduction of Cr(VI)." *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research* 7 (1): 25–31. doi:10.21776/ub.jpacr.2018.007.01.373.
- Wu, J., C. Lan, and G. Y. S Chan. 2009. "Organophosphorus Pesticide Ozonation and Formation of Oxon Intermediates." *Chemosphere* 76 (9). Elsevier Ltd: 1308–14. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.060.
- Wu, Y., and L. Ju. 2014. "Annealing-Free Synthesis of CN Co-Doped TiO₂ Hierarchical Spheres by Using Amine Agents via Microwave-Assisted Solvothermal Method and Their Photocatalytic Activities." *Journal of Alloys and Compounds* 604. Elsevier B.V.: 164–70. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.023.
- Xu, Q. C., D. V. Wellia, S. Yan, D. W. Liao, T. M Lim, and T. T. Y Tan. 2011. "Enhanced Photocatalytic Activity of C-N-Codoped TiO₂ Films Prepared via an Organic-Free Approach." *Journal of Hazardous Materials* 188 (1–3). Elsevier B.V.: 172–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.088.
- Zhou, G. 2013. "Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Using Carbon Based Composite Catalysts." Curtin University.
- Zilfa, Z., H. Suyani, S. Safni, and N. Jamarun. 2011. "Degradasi Senyawa Permetrin Dengan Menggunakan Zeolit Alam Terpilar TiO₂-Anatase Secara Sonolisis." *Jurnal Ecolab* 5 (1): 35–43. doi:10.20886/jklh.2011.5.1.35-43.