Jurnal Kolaborasi
Sains dan Ilmu Terapan
Volume 2, Nomor 2, Juni 2024 | Page 43-45 | DOI :
ISSN 2964- 5581 (media online)
https://utilityprojectsolution.org/ejournal/index.php/JuKSIT
Penerbit : Cv. Utility Project Solution

Optimasi Proses Ozonolisis dengan Terkodop C dan N untuk Degradasi Diazinon

Wilda Deliana Harahap
Prodi Teknik, Universitas Labuhan Batu, Riau, Indonesia
Email Penulis Korespondensi:wildadel@gmail.com

Info Artikel

Kata Kunci:
Fotokatalisis
Codoping
Ozonolisis
Degradasi pestisida
Pengolahan air limbah

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengeksplorasi efisiensi degradasi pestisida Diazinon menggunakan fotokatalis titanium dioksida (TiO2) yang dikodop dengan karbon (C) dan nitrogen (N) melalui proses ozonolisis. Fotokatalis TiO2 codoping C dan N disintesis menggunakan metode sol-gel dan dikarakterisasi melalui analisis XRD, SEM, dan FTIR untuk mengkonfirmasi struktur kristal, morfologi permukaan, dan keberadaan unsur pengotor. Aktivitas fotokatalitik dari TiO2 codoping C dan N diuji dalam sistem ozonolisis terhadap larutan Diazinon dengan konsentrasi tertentu. Hasil penelitian menunjukkan bahwa degradasi Diazinon meningkat secara signifikan dengan adanya fotokatalis C, N-codoped TiO2 dibandingkan dengan TiO2 murni. Proses degradasi dioptimalkan dengan variasi parameter seperti pH, waktu reaksi, dan konsentrasi ozon. Mekanisme degradasi dipelajari melalui analisis produk antara dan produk akhir menggunakan teknik kromatografi dan spektroskopi. Studi ini menyimpulkan bahwa C, N-codoped TiO2 dapat meningkatkan efisiensi ozonolisis pestisida Diazinon, menunjukkan potensi aplikasi yang besar dalam pengolahan air limbah pertanian.

Keywords:
Photocatalysis
Codoping
Ozonolysis
Pesticide degradation
Wastewater treatment

Abstract

This study aims to explore the efficiency of Diazinon pesticide degradation using titanium dioxide (TiO2) photocatalysts codoped with carbon (C) and nitrogen (N) through the ozonolysis process. The C, N-codoped TiO2 photocatalysts were synthesized using the sol-gel method and characterized through XRD, SEM, and FTIR analyses to confirm the crystal structure, surface morphology, and presence of dopant elements. The photocatalytic activity of the C, N-codoped TiO2 was tested in an ozonolysis system against a Diazinon solution of specific concentration. The results showed that Diazinon degradation significantly increased with the presence of C, N-codoped TiO2 compared to pure TiO2. The degradation process was optimized by varying parameters such as pH, reaction time, and ozone concentration. The degradation mechanism was studied through the analysis of intermediate and final products using chromatography and spectroscopy techniques. This study concludes that C, N-codoped TiO2 can enhance the efficiency of Diazinon pesticide ozonolysis, showing great potential for application in agricultural wastewater treatment.

JuKSITis licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License

1. PENDAHULUAN

Diazinon (O,O-dietilO-[6-metil-2-(1-metiletil)-4-pirimidinil]fosforotioat) merupakan golongan dari senyawa organofosfat yang efektif dan diperkenalkan secara komersial pada tahun 1952, sering digunakan di Indonesia untuk berbagai jenis budidaya seperti buah-buahan, pohon, padi, kelapa sawit, tebu, jagung, tembakau dan tanaman hortikultura. Diazinon adalah pestisida nonspesifik dan sangat beracun yang memiliki persisten rendah di lingkungan[1] imunotoksik [2] sitotoksik [3] dan genotoksik [4] dan dikategorikan sebagai kelas II yang cukup berbahaya oleh Organisasi Kesehatan Dunia [5],[6].

Toksisitas diazinon dilaporkan pada konsentrasi 350 ng/L [7] 4,4 mg/L, dari 90 hingga 444 mg/kg, pada organisme air, pada ikan killifish (48 jam), dan dosis yang untuk manusia. Penghambatan aktivitas enzim asetilkolinesterase dengan stimulasi berlebihan reseptor nikotinat, muskarinik [1] dan meningkatkan produksi TNF-a dalam darah dan otak tikus [8], [9] adalah beberapa efek toksik lain dari diazinon. Aplikasi terus menerus dapat

Submitted: **22/06/2024**; Accepted: **30/06/2024**; Published: **04/07/2024**

Jurnal Kolaborasi
Sains dan Ilmu Terapan
Volume 2, Nomor 2, Juni 2024 | Page 43-45 | DOI :
ISSN 2964- 5581 (media online)
https://utilityprojectsolution.org/ejournal/index.php/JuKSIT Penerbit : Cv. Utility Project Solution

menyebabkan peningkatan residu diazinon pada tanaman pangan, sistem air alami dan tanah [10]. Oleh karena itu, penanganan beberapa sistem air yang tercemar diazinon sangat dibutuhkan untuk melindungi kesehatan manusia. Penggunaan proses oksidasi lanjutan/*Advanced Oxidation Processes* (AOPs) sangat penting karena metode pengolahan konvensional memiliki biaya operasional yang tinggi, waktu reaksi yang lebih lama dan polutan sekunder [11].

Teknik AOPs seperti proses kavitasi (diproduksi dengan iradiasi ultrasonik) [12], [13], oksidasi fotokatalitik menggunakan radiasi UV dekat/matahari dengan adanya katalis semikonduktor [14], fenton (pemanfaatan reaksi besi sulfat dengan hidrogen peroksida), dan ozonasi (dalam kondisi dasar) dapat menghasilkan oksidator non-selektif seperti radikal hidroksil untuk degradasi polutan beracun [16]. Metode AOPs juga dapat digabungkan atau biasa disebut dengan metode hibrid seperti ultrasonik yang dibantu oleh fenton, sono-fotokatalisis, foto-fenton, dan ozonolisis/hidrogen peroksida untuk meningkatkan efisiensi proses oksidasi dan mengatasi keterbatasan dan kesulitan yang terdapat pada AOPs sederhana untuk beberapa spesifik polutan. Keuntungan dari metode ini dapat mendegradasi polutan menjadi senyawa yang kurang beracun dan senyawa yang lebih *biodegradable* sehingga tidak menimbulkan dampak lingkungan yang merugikan.

Proses ozonolisis dengan penambahan katalis yang disebut dengan istilah ozokatalisis adalah cara yang efektif untuk menghasilkan konsentrasi radikal hidroksil (OH•) tinggi, memiliki efisiensi yang lebih tinggi dalam degradasi dan mineralisasi polutan organik dan efek negatif yang lebih rendah pada sifat air[17],[18]. Shokri melaporkan bahwa sistem (O3/TiO2) lebih efektif daripada ozon saja dalam proses ozonolisis untuk degradasi orto-toluidin dengan efisiensi masing-masing sebesar 96%, 89,5%. Kehadiran titania dalam ozonolisis polutan organik bertindak sebagai inisiator dekomposisi ozon [20],[21] untuk menghasilkan spesies oksidatif. Interaksi antara ozon dan TiO2 membentuk radikal superoksida anion sebelum radikal hidroksil[19].

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, bahwa TiO2 yang dikombinasi dengan karbon (C) dan nitrogen (N) memiliki aktivitas katalisis yang baik pada degradasi polutan organik dengan metode fotolisis [22], [23], [24], dan sampai saat ini belum ada penelitian yang dilakukan terhadap degradasi diazinon melalui proses ozonolisis menggunakan katalis C,N-*codoped* TiO2. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari ozonolisis dari larutan pestisida diazinon menggunakan modifikasi titania (C,N-*codoped* TiO2) sebagai katalis. Pengaruh massa katalis, waktu reaksi, konsentrasi awal pestisida dan penambahan katalis dipelajari.

2. BAHAN DAN METODE

Peralatan dan bahan

Peralatan yang digunakan adalah Centrifuge Nesco 80-2, timbangan analitik, filter Whatman (Θ: 0.45 m), HPLC (Hitachi-Trimaide, serial1202-005, Japan), ozonizer (HANACO, 15 W), dan pH meter. Bahan yang digunakan adalah pestisida komersial Diazinon 600-EC (600 g/L) yang diproduksi oleh Petrokimia Kayaku, Co (Indonesia), aquabides dan etanol 96% berasal dari Dwipraga Chemical, Co(Indonesia), asetonitril *HPLC-grade*, Katalis C,N-*codoped* TiO2 berasal dari Laboratorium Kimia Analitik Terapan, Universitas Andalas dengan metode peroxo sol-gel [25].

Metode

Eksperimen ozonolisis dilakukan dengan mengalirkan 400 mg/jam gas ozon ke dalam vial 35 ml yang berisi 20 mL pestisida diazinon 18 mg/L pada suhu kamar. Gas ozon diproduksi oleh Ozonizer HANACO. Massa 6, 12, 18, 24 dan 30 mg C,N-*codoped* TiO2 ditambahkan ke dalam sistem ozonolisis untuk menyelidiki pengaruh massa katalis. Efek waktu radiasi ozonolisis dilakukan selama 5, 10, 15, 25, dan 40 menit pada degradasi 18 mg/L diazinon dengan menggunakan 24 mg C,N-*doped* TiO2. Pengaruh konsentrasi diazinon diselidiki pada rentang konsentrasi dari 18 hingga 90 mg/L selama 15 menit proses ozokatalisis. Pengaruh penambahan katalis dilakukan tanpa dan dengan katalis. Larutan yang sudah dionzonolisis diukur dengan pHmeter untuk melihat pengaruh ozonolisis terhdapa pH diazinon. Larutan yang terdegradasi dikumpulkan dan disentrifugasi selama 15 menit pada 3000 rpm untuk memisahkan katalis dari larutan. Larutan diazinon yang didegradasi secara ozonolisis, dianalisis dengan HPLC yang dilengkapi dengan kolom C18 (150 mm x 4,6 mm) dan dideteksi oleh detektor UV pada panjang gelombang 247 nm. Fasa gerak berupa campuran asetonitril dan aquabides dengan perbandingan volume 75/25 dengan laju alir injeksi 0,6 mL/menit. Volume injeksi larutan diazinon adalah 20 L. Persentase degradasi pestisida dihitung dengan menggunakan persamaan di bawah ini :

$$\frac{C_i - C_f}{} X100\% \quad \text{Or} \quad \frac{A_i - A_f}{}$$

Submitted: **22/06/2024**; Accepted: **30/06/2024**; Published: **04/07/2024**

Jurnal Kolaborasi
Sains dan Ilmu Terapan
Volume 2, Nomor 2, Juni 2024 | Page 43-45 | DOI :
ISSN 2964- 5581 (media online)
https://utilityprojectsolution.org/ejournal/index.php/JuKSIT Penerbit : Cv. Utility Project Solution

$$C_i \qquad \frac{X100\%}{A_i}$$

Dimana Ci adalah konsentrasi awal pestisida diazinon dan Cf adalah konsentrasi akhir pestisida diazinon, Ai dan Af sesuai dengan absorbansi pestisida diazinon awal dan akhir.

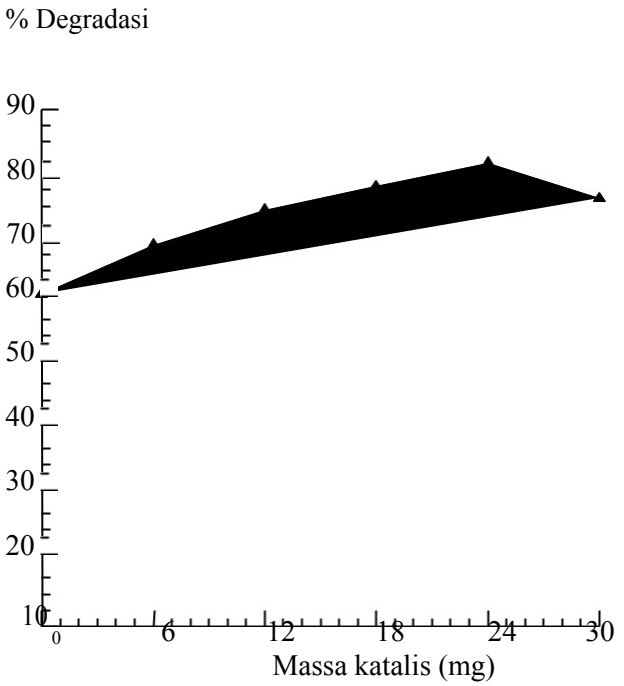
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Massa Katalis Terhadap Ozonolisis Diazinon Menggunakan Katalis C,N-*codoped* TiO_2

Katalis berperan penting sebagai inisiator dalam dekomposisi ozon untuk menghasilkan radikal OH• dalam proses ozokatalisis. Degradasi diazinon dilakukan secara ozonolisis dengan penggunaan massa katalis C,N-*codoped* TiO2 yang berebeda yaitu 6-30 mg. Berdasarkan hasil penelitian, katalis C,N-*codoped* TiO2 berpengaruh nyata terhadap nilai persen degradasi diazinon secara ozonolisis. **Gambar 1** menunjukkan persentase degradasi diazinon meningkat dengan peningkatan jumlah katalis dari 6 sampai 24 mg dengan persentase degradasi sebesar 68,93% - 81,61% setelah 15 menit ozonolisis. Penambahan katalis berpengaruh positif terhadap peningkatan jumlah sisi aktif sehingga semakin banyak menghasilkan radikal OH• dari konversi per ozon. Namun, penggunaan katalis hingga 24 mg menyebabkan penurunan persentase degradasi menjadi 76,16% seperti yang diperlihatkan pada **Gambar 1**. Penurunan degradasi diazinon di atas 24 mg berhubungan dengan proses transfer massa pemblokiran ozon [26], agregasi katalis[27] disebabkan oleh konsentrasi katalis yang tinggi. Dengan demikian, produksi radikal OH• sebagai spesi pengoksidasi juga terhambat. Hal ini sesuai dengan hasil sebelumnya yang dilaporkan oleh Beltran et al bahwa terjadi penurunan efisiensi degradasi pada penambahan massa optimum katalis [28].

Submitted: **22/06/2024**; Accepted: **30/06/2024**; Published: **04/07/2024**

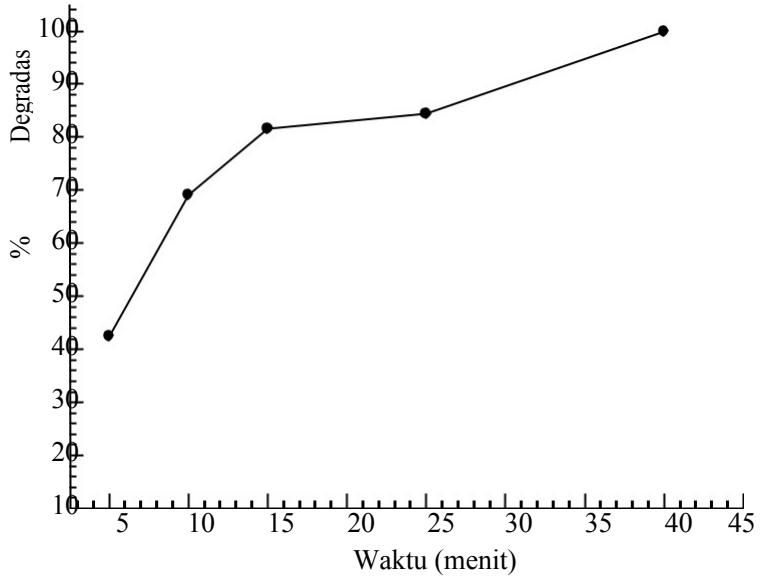
SSJ*: *Sains Sains Terapan Journal
Volume I, Nomor 1,Januari 2023: 7-17
ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx



Gambar 1. Pengaruh massa katalis terhadap degradasi diazinon secara ozonolisis ([diazinon]$_0$ =18 mg/L, t = 15 min, C,N-*codoped* TiO_2= 6-30 mg)

Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Ozonolisis Diazinon Menggunakan Katalis C,N-*codoped* TiO_2

Waktu merupakan salah satu parameter penting yang mempengaruhi jumlah bahan pencemar organik yang terdegradasi. Degradasi pestisida dilakukan pada kisaran 5-40 menit dengan berat katalis konstan. Seperti dapat dilihat pada **Gambar. 2**, persen degradasi diazinon terus meningkat dengan bertambahnya waktu pada proses ozonolisis.



Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap proses degradasi secara ozonolisis ([diazinon]$_0$ =18 mg/L, t = 5-40 min, C,N-*codoped* TiO_2= 24 mg)

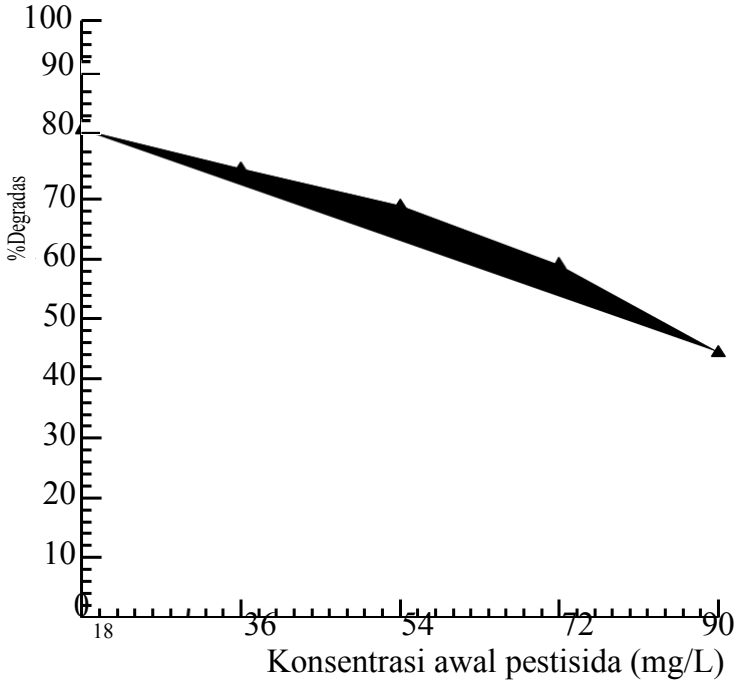
Diazinon terdegradasi sebesar 42,47% - 81,61% selama 5 hingga 15 menit ozonolisis. Hal ini dijelaskan dengan semakin lama waktu ozonolisis, semakin lama kontak antara ozon dengan katalis,

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx

semakin banyak jumlah spesies radikal sebagai oksidator diazinon yang dihasilkan sehingga jumlah pestisida yang terdegradasi semakin meningkat pula. Selain itu, ozon dan pestisida bereaksi sempurna dengan bertambahnya waktu degradasi. Namun, pada waktu reaksi 25 menit, laju degradasi konstan. Kompetisi antara diazinon dan intermediet bereaksi dengan radikal dan ozon menyebabkan reaksi menjadi lebih konstan dalam waktu reaksi yang lebih lama sehingga membutuhkan waktu cukup lama untuk mencapai persen degradasi 100% yaitu 40 menit.

Pengaruh Konsentrasi Pestisida Awal Pada Ozonolisis Menggunakan Katalis C,N-*codoped* TiO_2

Pengaruh konsentrasi awal pestisida terhadap efisiensi degradasi diazinon dilakukan 18-90 mg/L dengan kondisi konstan; Waktu reaksi 15 menit dan dosis katalis 24 mg C, N-*codoped* TiO_2. Hasilnya mengungkapkan bahwa tingkat degradasi diazinon sedikit menurun dengan konsentrasi awal pestisida yang lebih tinggi. Persentase degradasi diazinon pada konsentrasi awal 18, 36, 54, 72 dan 90 mg/L secara berurutan dicapai 81,61%, 75,12%, 68,91%, 59,04%, 44,29% seperti diilustrasikan pada **Gambar 3**. Penurunan persentase degradasi pada konsentrasi tinggi disebabkan oleh kompetisi antara molekul diazinon, ozon dan intermedietnya untuk diserap pada permukaan katalis TiO_2 yang terkodasi C,N sehingga mengurangi ketersediaan sisi aktif dan konsentrasi oksidator polutan seperti radikal OH•. Selain itu, lebih banyak zat-antara yang dihasilkan dan juga akan mengkonsumsi stok ozon dalam system [26] . Shokri melaporkan bahwa efisiensi degradasi menurun sampai permukaan TiO_2 ditutupi oleh molekul polutan bukan ozon dengan menggunakan 90 mg/L orto-toluidin sebagai konsentrasi awal [19]. Kermani dkk, Chen dkk, dan Zhang dkk juga melaporkan bahwa persen degradasi berkurang secara tajam dengan peningkatan jumlah polutan pada pengolahan polutan organik metronidazol, 4-CP dan nitrobenzene [29],[27], [30].

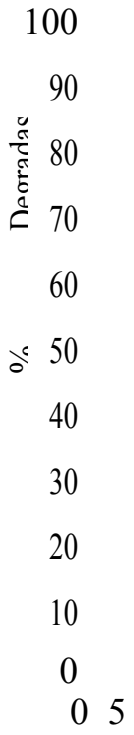


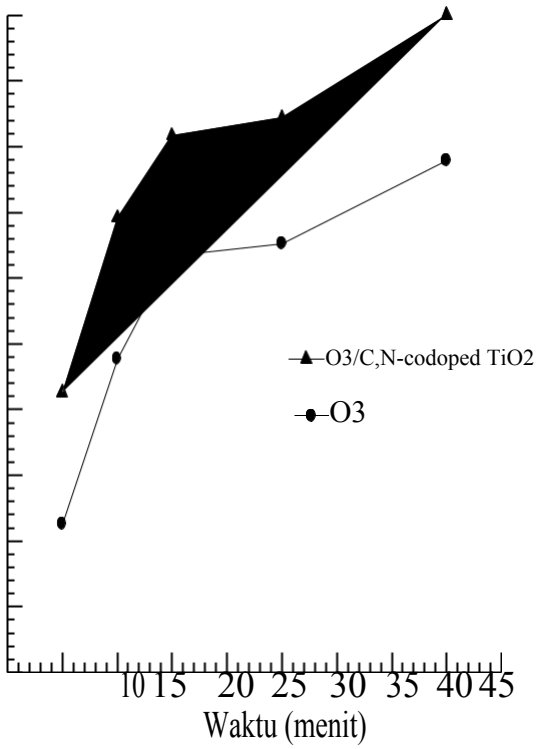
Gambar 3. Pengaruh konsentrasi awal diazinon pada proses ozonolisis ([diazinon]$_0$ =18 - 90mg/L, t = 15 min, C,N-*codoped* TiO_2= 24 mg)

Pengaruh Penambahan Katalis C,N-*codoped* TiO_2 pada Ozonolisis Diazinon

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx

Pengaruh penambahan katalis C,N-*codoped* TiO_2 pada proses ozonolisis diazinon ditunjukkan pada **Gambar 4**. Diazinon dapat didegradasi secara langsung oleh ozon tunggal. Proses degradasi terjadi secara perlahan karena diazinon hanya terdegradasi oleh ozon tanpa spesi pengoksidasi lainnya. Kontribusi radikal OH• sebagai spesi pengoksidasi yang dihasilkan dari ozon yang teradsorpsi pada permukaan katalis menyebabkan proses berlangsung lebih cepat pada sistem O_3/ C,N-*codoped* TiO_2. Diazinon terdegradasi sempurna selama 40 menit proses ozonolisis dengan efisiensi degradasi 100%. Hasil ini membuktikan bahwa degradasi diazinon oleh proses ozonolisis dengan memanfaatkan katalis C,N-*codoped* TiO_2 lebih hemat biaya daripada ozon tunggal dengan efisiensi hanya 77,83% pada kondisi yang sama. Hasil yang sama juga diperoleh Kermani et al bahwa metronidazol terdegradasi lebih cepat pada proses ozonolisis dengan penambahan katalis Nano-MgO dibandingkan tanpa katalis [29].





Gmabar 4. Pengaruh penggunaan katalis C,N-codoped TiO_2 dalam diazinon secara ozonolisis ([diazinon]$_0$ =18 mg/L, t = 5-40 min)

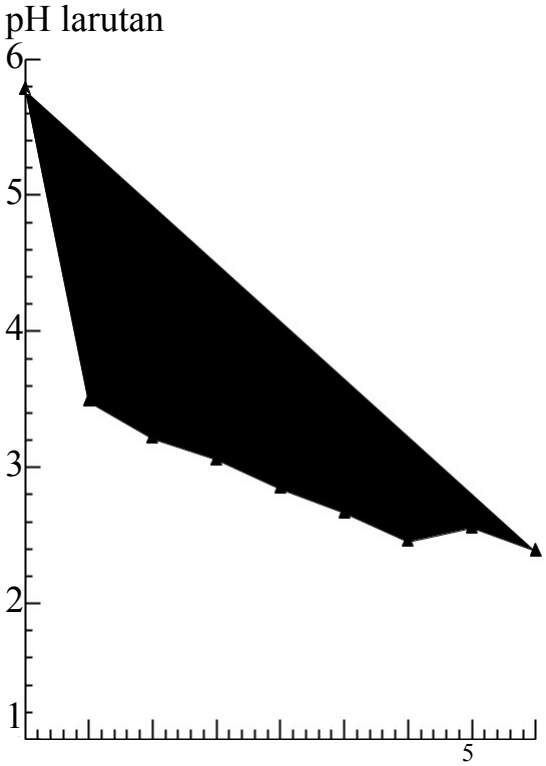
Dapat diasumsikan bahwa mekanisme ozonokatalisis menyebabkan pelarutan ozon dan inisiasi reaksi dekomposisi ozon untuk mendorong pembentukan radikal OH• [31],[32]. Hal ini dibuktikan dengan hasil spintrapping/EPR pada pengukuran produksi radikal hidroksil. Sinyal ozonolisis yang dikatalisasis TiO_2 lebih kuat daripada ozon saja [33]. Sedangkan Shokri et al mengemukakan bahwa molekul ozon yang terlarut terlebih dahulu teradsorpsi pada permukaan TiO_2 dan akan pecah menjadi radikal yang lebih reaktif; O_2• − dan OH• karena adanya gugus permukaan hidroksil. Selanjutnya, radikal OH• dihasilkan karena efek O_2• − meningkatkan degradasi molekul ozon (Shokri dan Mahanpoor, 2017; Shokri, 2016). Zhang et al dan Ernst et al juga bependapat bahwa mekanisme ozokatalisis menggunakan oksida logam sebagai katalis dengan mengadsorpsi ozon terlarut ke permukaan katalis, meluruh menjadi radikal O_2• − dan menghasilkan radikal OH• [34], [35]. Pada penelitian ini, jumlah ozon yang teradsorpsi pada permukaan TiO_2 yang didoping C dan N meningkat dengan adanya dopan karbon pada modifikasi titania, radikal penghasil O_2• − dan OH• meningkat dan

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx

laju degradasi pestisida diazinon menjadi lebih cepat. Hal ini selaras dengan data karakterisasi SEM dari katalis C,N-*codoped* TiO_2 yang digunakan memiliki pori setelah dimodifikasi dengan karbon [24].

Pengaruh Proses Ozonolisis Terdahap pH Larutan Diazinon

Perubahan pH pada suatu proses mengindikasikan bahwa terjadinya reaksi kimia. Oleh sebab itu perlu diukur pH larutan diazinon setelah didegradasi secara ozonolisis menggunakan katalis C,N-*codoped* TiO_2. pH diukur menggunakan pHmeter dari larutan hasil degradasi selama proses 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 dan 40 menit. **Gambar 5** memperlihatkan bahwa pH larutan menurun dengan lamanya proses degradasi dari pH 6 menjadi 3,48; 3,21; 3,05; 2,84; 2,66; 2,45 dari waktu 5 sampai 30 meni dan terjadi sedikit peningkatan pada waktu 35 menit yaitu 3.55. Namun pada waktu 40 menit kembali penuruan yaitu sebesar 2,38. Hasil ini mengindikasikan bahwa diazinon terdegradasi menjadi senyawa yang lebih asam.


pH larutan
6
5
4
3
2
1
5

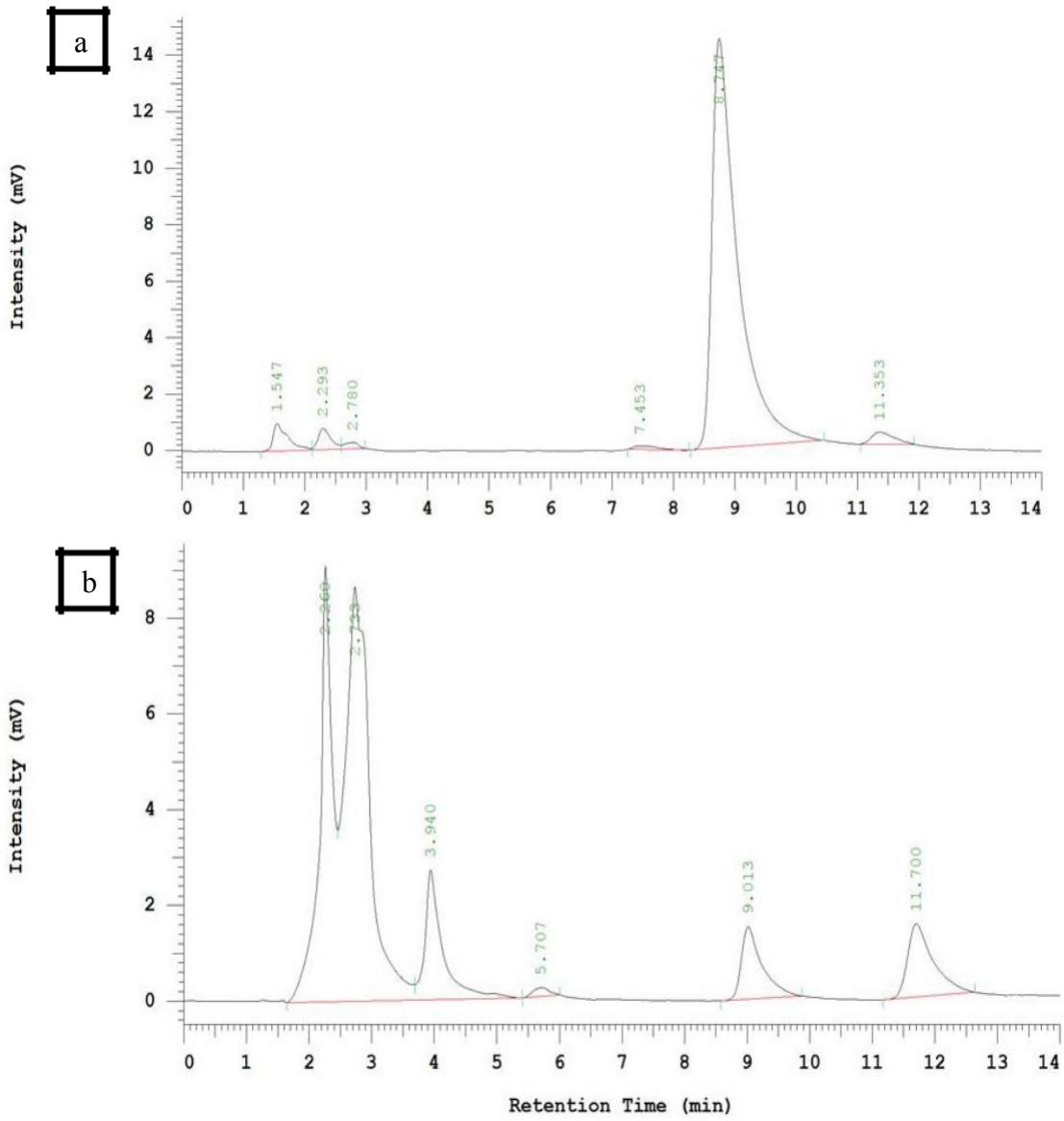
15 20 25 30
Waktu (menit)

Gambar 5. pH larutan diazinon setelah degradasi secara ozonolisis menggunakan 24 mg katalis C,N-codoped TiO_2 selama 40 menit

Analisis HPLC Dari Diazinon Yang Terdegradasi Secara Ozonolisis Menggunakan Katalis C,N-*codoped* TiO_2

Umumnya beberapa intermediet dan produk sampingan akan diproduksi selama proses degradasi. Kadang-kadang mereka lebih beracun daripada kontaminan target awal. Menurut kromatogram HPLC, ada lima senyawa intermediet untuk oksidasi diazinon oleh ozokatalisis menggunakan katalis C,N-*codoped* TiO_2. **Gambar 6** menunjukkan penurunan konsentrasi diazinon setelah perlakuan yang ditunjukkan dengan penurunan puncaknya pada waktu retensi 8,7 menit. Dizinon benar-benar menghilang dan berubah menjadi senyawa lain setelah 40 menit ozonolisis. Lima senyawa muncul pada waktu retensi 2,26 menit, 2,73 menit, 3,94 menit, 9,01 menit dan 11,70 menit. Kemungkinan produk samping diazinon adalah diazoxon, nitrat, fosfat dan karbonat [10]. Hal ini bersesuaian dengan data yang ditampilkan pada **Gambar 5** bahwa pH larutan diazinon menurun setelah proses degradasi.

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx



Gambar 6. Kromatogram diazinon (a) sebelum dan (b) setelah ozonolisis menggunakan 24 mg katalis C,N-codoped TiO_2 selama 40 menit

KESIMPULAN

Titania yang dimodifikasi (C,N-*codoped* TiO_2) dapat mempercepat degradasi diazinon pada proses ozonolisis. Diazinon dapat sepenuhnya terdegradasi mencapai efisiensi 100% pada penmabahan katalis dibandingkan dengan ozon saja yang hanya mencapai 77,83% dalam waktu 40 menit waktu reaksi. Degradasi sangat dipengaruhi oleh massa katalis, waktu reaksi dan konsentrasi awal pestisida diazinon. Mekanisme yang

diusulkan dari proses ini adalah dengan mengadsorpsi ozon terlarut ke permukaan katalis yang mengarah untuk menghasilkan spesies yang lebih reaktif daripada ozon seperti $O_2^{\bullet -}$ dan

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx

OH• sebagai agen pengoksidasi diazinon. Analisis HPLC membuktikan bahwa hilangnya diazinon merupakan konsekuensi dari degradasinya menjadi senyawa lain pada permukaan katalis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Indonesia atas dukungan dana dalam penelitian ini hingga pendidikan magister yang mengarah ke program doktor untuk lulusan unggulan (PMDSU) (Nomor Hibah.059/SP2H/LT /DRPM/IV/2017)

DAFTAR PUSTAKA

[1] M. B. Čolović, D. Z. Krstić, G. S. Ušćumlić, and V. M. Vasić, "Single and simultaneous exposure of acetylcholinesterase to diazinon, chlorpyrifos and their photodegradation products," *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 100, no. 1, pp. 16–22, 2011, doi: 10.1016/j.pestbp.2011.01.010.

[2] E. Z. Neishabouri, Z. M. Hassan, E. Azizi, and S. N. Ostad, "Evaluation of immunotoxicity induced by diazinon in C57bl/6 mice," *Toxicology*, vol. 196, no. 3, pp. 173–179, 2004, doi: 10.1016/j.tox.2003.08.012.

[3] G. Giordano, Z. Afsharinejad, M. Guizzetti, A. Vitalone, T. J. Kavanagh, and L. G. Costa, "Organophosphorus insecticides chlorpyrifos and diazinon and oxidative stress in neuronal cells in a genetic model of glutathione deficiency," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 219, no. 2–3, pp. 181–189, 2007, doi: 10.1016/j.taap.2006.09.016.

[4] Ş. Çakir and R. Sarikaya, "Genotoxicity testing of some organophosphate insecticides in the Drosophila wing spot test," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 43, no. 3, pp. 443–450, 2005, doi: 10.1016/j.fct.2004.11.010.

[5] H. Katsumata, T. Matsumoto, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, "Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents," *Microchem. J.*, vol. 88, no. 1, pp. 82–86, 2008, doi: 10.1016/j.microc.2007.10.002.

[6] A. Jonidi-Jafari, M. Shirzad-Siboni, J. K. Yang, M. Naimi-Joubani, and M. Farrokhi, "Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO-TiO2 composite," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 50, pp. 100–107, 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2014.12.020.

[7] P. C. H. Li, E. J. Swanson, and F. A. P. C. Gobas, "Diazinon and its degradation products in agricultural water courses in British Columbia, Canada," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 69, no. 1, pp. 59–65, 2002, doi: 10.1007/s00128-002-0010-0.

[8] M. A. E. Ahmed, H. I. Ahmed, and E. M. El-Morsy, "Melatonin protects against diazinon-induced neurobehavioral changes in rats," *Neurochem. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 2227–2236, 2013, doi: 10.1007/s11064-013-1134-9.

[9] A. T. Hariri, S. A. Moallem, M. Mahmoudi, B. Memar, and H. Hosseinzadeh, "Sub-acute effects of diazinon on biochemical indices and specific biomarkers in rats: Protective effects of crocin and safranal," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 48, no. 10, pp. 2803–2808, 2010, doi: 10.1016/j.fct.2010.07.010.

[10] J. Wu, C. Lan, and G. Y. S. Chan, "Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates," *Chemosphere*, vol. 76, no. 9, pp. 1308–1314, 2009, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.04.060.

[11] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, and A. Amrane, "Photocatalysis as a pre-treatment prior to

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx

a biological degradation of cyproconazole," *Desalination*, vol. 281, no. 1, pp. 61–67, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.042.

[12] V. K. Saharan, A. B. Pandit, P. S. Satish Kumar, and S. Anandan, "Hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation technique for the degradation of Acid Red 88 dye," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 4, pp. 1981–1989, 2012, doi: 10.1021/ie200249k.

[13] R. K. Joshi and P. R. Gogate, "Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 3, pp. 532–539, 2012, doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.11.005.

[14] F. Lin *et al.*, "Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on TiO 2 with dual cocatalysts Pt and RuO 2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 363–370, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.08.024.

[15] A. Karci, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci, and M. Bekbölet, "Transformation of 2,4-dichlorophenol by H 2O 2/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 230, no. 1, pp. 65–73, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.01.003.

[16] P. Gharbani, M. Khosravi, S. M. Tabatabaii, K. Zare, S. Dastmalchi, and A. Mehrizad, "Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 377–384, 2010, doi: 10.1007/BF03326147.

[17] M. Sui, S. Xing, L. Sheng, S. Huang, and H. Guo, "Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 227–228, pp. 227–236, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.039.

[18] R. Gracia, S. Cortes, J. Sarasa, P. Ormad, and J. L. Ovelleiro, "TiO2-catalysed ozonation of raw Ebro river water," *Water Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 1525–1532, 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00297-3.

[19] A. Shokri and K. Mahanpoor, "Degradation of ortho-toluidine from aqueous solution by the TiO2/O3 process," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 101–108, 2017, doi: 10.1007/s40090-016-0110-z.

[20] A. Shokri, "Degradation of 4-Nitrophenol from industerial wastewater by nano catalytic Ozonation," *Int. J. Nano Dimens.*, vol. 7, no. 2, pp. 160–167, 2016, doi: 10.7508/ijnd.2016.02.008.

[21] R. Rosal, A. Rodríguez., M. S. Gonzalo, and E. García-Calvo, "Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 48–57, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.03.003.

[22] K. Khoiriah, D. V. Wellia, and S. Safni, "Degradasi Pestisida Diazinon dengan Proses Fotokatalisis Sinar Matahari Menggunakan Katalis C,N-CODOPED TiO2," *J. Kim. dan Kemasan*, vol. 41, no. 1, p. 17, 2019, doi: 10.24817/jkk.v41i1.3834.

[23] K. Khoiriah, D. V. Wellia, J. Gunlazuardi, and S. Safni, "Photocatalytic degradation of commercial diazinon pesticide using c,n-codoped tio2 as photocatalyst," *Indones. J. Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 587–596, 2020, doi: 10.22146/ijc.43982.

[24] R. A. Putri, S. Safni, N. Jamarun, and U. Septiani, "Kinetics study and degradation pathway of methyl orange photodegradation in the presence of C-N-codoped TiO2 catalyst," *Egypt. J. Chem.*, vol. 63, no. Part 2, pp. 563–575, 2020, doi: 10.21608/ejchem.2019.14543.1883.

ISSN: xxxx
e-ISSN :xxxx

[25] Q. C. Xu, D. V. Wellia, S. Yan, D. W. Liao, T. M. Lim, and T. T. Y. Tan, "Enhanced photocatalytic activity of C-N-codoped TiO2 films prepared via an organic-free approach," *J. Hazard. Mater.*, vol. 188, no. 1–3, pp. 172–180, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.088.

[26] J. N. Liu, Z. Chen, Q. Y. Wu, A. Li, H. Y. Hu, and C. Yang, "Ozone/graphene oxide catalytic oxidation: A novel method to degrade emerging organic contaminant N, N-diethyl-m-toluamide (DEET)," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep31405.

[27] J. Chen, W. Wen, L. Kong, S. Tian, F. Ding, and Y. Xiong, "Magnetically separable and durable MnFe2O4 for efficient catalytic ozonation of organic pollutants," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 15, pp. 6297–6306, 2014, doi: 10.1021/ie403914r.

[28] F. J. Beltrán, B. Acedo, F. J. Rivas, and O. Gimeno, "Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and activated carbon," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 27, no. 2, pp. 159– 169, 2005, doi: 10.1080/01919510590925338.

[29] M. Kermani *et al.*, "Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 35, pp. 16435–16444, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1081632.

[30] Y. Zhang, M. Li, and Q. Zhang, "Silicon-modified ferric hydroxide for catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution," *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 10, pp. 2902–2908, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.905979.

[31] P. Gharbani and A. Mehrizad, "Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 18, no. 5, pp. 601–605, 2014, doi: 10.1016/j.jscs.2012.07.013.

[32] J. Valand, S. Maddila, H. B. Friedrich, and S. B. Jonnalagadda, "Heterogeneous Catalyzed Ozonation using Cu-Ni-Co Oxides for Degradation of Dichlorophenol," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 14–24, 2016, doi: 10.1080/01919512.2015.1065401.

[33] Y. Yang, J. Ma, Q. Qin, and X. Zhai, "Degradation of nitrobenzene by nano-TiO2 catalyzed ozonation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 267, no. 1–2, pp. 41–48, 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.09.010.

[34] M. Ernst, F. Lurot, and J. C. Schrotter, "Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 1, pp. 15–25, 2004, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00290-X.

[35] T. Zhang and J. Ma, "Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 279, no. 1, pp. 82–89, 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2007.09.030.