

Optimasi Degradasi Rhodamin B dengan Proses Fenton-Like Heterogen Menggunakan Sinar UV

Nurul Hayati*, Tien Setyaningtyas, Kapti Riyani

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Jenderal Soedirman, Jalan Profesor DR. HR Boenyamin No.708, Purwokerto, 53122, Jawa Tengah

*Penulis korespondensi: nurul.hayati@mhs.unsoed.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v9.n2.34412>

Abstrak: Fenton heterogen dapat mengatasi masalah pada Fenton klasik yang merupakan katalis homogen. Beberapa masalah pada Fenton klasik diantaranya produksi lumpur besi, hilangnya katalis, dan tidak bisa digunakan kembali. Studi ini berfokus pada aplikasi Fe-alginat gel *beads* dalam sistem foto-Fenton menggunakan sinar UV untuk mendegradasi zat warna rhodamin B. Setelah tahap sintesis Fe-alginat gel *beads*, dilakukan optimasi kondisi sistem foto-Fenton meliputi massa Fe-alginat gel *beads*, volume H₂O₂, serta waktu dan pH terhadap degradasi rhodamin B. Selain itu, dilakukan pengamatan uji kedapatan penggunaan kembali Fe-alginat gel *beads*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum sistem foto-Fenton yaitu pada penggunaan 5 gram Fe-alginat gel *beads*, 0,6 mL H₂O₂ 1%, serta pH optimum pada pH 3. Nilai degradasi rhodamin B mencapai 99,12% dalam 40 menit. Uji kedapatan penggunaan kembali pada Fe-alginat gel *beads* dilakukan sebanyak lima kali pengulangan, dan menunjukkan nilai degradasi lebih dari 90%. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa penggunaan Fe-alginat gel *beads* sebagai Fenton heterogen memungkinkan diterapkan pada industri pengolahan limbah yang mengandung pewarna atau polutan organik karena biaya yang cukup ekonomis serta sistem foto-Fenton ini dapat diterapkan juga pada sinar tampak.

Kata kunci: Fenton heterogen, alginat, UV, rhodamin B

Abstract: *Heterogeneous Fenton can solve the problem in classic Fenton which is a homogeneous catalyst. Some of the problems with classic Fenton are sludge production, catalysts loss, and unreuseable. This study focuses on the application of Fe-alginate gel beads in the photo-Fenton system using UV light to degrade the rhodamine B dye. After the synthesis step of Fe-alginate gel beads, optimization of the condition of the photo-Fenton system including mass of Fe-alginate gel beads, volume H₂O₂, best time, and pH for degradation of rhodamine B. In addition, the reuse test of Fe-alginate gel beads was also performed. The results showed that the optimum conditions for the photo-Fenton system were the usage of 5 grams of Fe-alginate gel beads, 0.6 mL of 1% H₂O₂, and pH 3. The degradation value of rhodamine B reached 99.12% in 40 minutes. The reuseable Fe-alginate gel beads were performed five times, and showed degradation value of more than 90%. Therefore, it can confirm that the application of Fe-alginate gel beads as a heterogeneous Fenton can be applied in industrial wastewater processing containing dyes or organic pollutants because this photo-Fenton system is low cost and also can be applied using visible light.*

Keywords: *heterogeneous Fenton, alginate, UV, rhodamine B*

PENDAHULUAN

Menurut Data Riset Industri yang diolah Badan Pusat Statistik dan Bank Indonesia dari tahun 2015 – 2020 tren pertumbuhan industri tekstil dan pakaian jadi, selalu meningkat. Hal tersebut memang suatu perkembangan baik bagi industri tekstil di Indonesia, namun limbah cair berupa pewarna dari industri batik semakin meruah. Sayangnya, perkembangan industri batik tidak diiringi dengan sistem pengolahan limbah cairnya, yang mengakibatkan sistem perairan di lingkungan menjadi tercemar. Bentuk pencemaran

dapat berupa air yang tidak jernih atau berwarna, bau yang tidak sedap, dan hal buruk lainnya yaitu kandungan dari pewarna batik yang berpotensi toksik terhadap kesehatan manusia dan lingkungan.

Rhodamin B merupakan representatif dari limbah zat warna, karena memiliki stuktur kompleks yang menyebabkan zat warna ini sangat stabil dan cenderung lebih sulit untuk didegradasi. Pada rhodamin B terdapat ikatan dengan klorin (Cl). Klorin ini merupakan senyawa anorganik yang reaktif dan juga berbahaya. Atom klorin yang ada

pada rhodamin B menyebabkan terjadinya efek toksik bila masuk ke dalam tubuh manusia. Atom Cl termasuk golongan halogen, yang bersifat toksik dan karsinogenik jika berada dalam senyawa organik (Purnamasari 2013).

Advanced Oxidation Process (AOP) sebagai teknologi yang efisien, cepat, dan sederhana telah banyak digunakan dalam proses degradasi limbah organik dan proses pengolahan air minum. Ciri khas dari metode AOP adalah pembentukan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Sebagian besar peneliti melakukan degradasi fotokatalitik polutan dalam air menggunakan proses Fenton (Liang *et al.* 2020; Liu *et al.* 2021) dan fotokatalis TiO_2 (Rehman *et al.* 2009; Nakata & Fujishima 2012; Konstantinou & Albanis 2004).

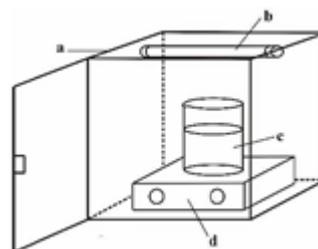
Beberapa kelemahan Fenton diantaranya yaitu tingginya produksi lumpur besi, katalis hilang dan tidak bisa digunakan kembali. Penelitian ini berfokus pada proses Fenton heterogen. Salah satu alternatif yang dapat dilakukan untuk menjadikan Fenton sebagai katalis heterogen adalah mengkomposikannya dengan alginat untuk membentuk *beads*. Telah banyak dilakukan penelitian penggunaan alginat dalam membentuk *beads* sebagai fotokatalis, seperti TiO_2/ZnO *beads* (Isik *et al.* 2019; Kanakaraju *et al.* 2016), CuO *beads* (Ahmadi *et al.* 2011), dan MnO_2 *beads* (Shim *et al.* 2018). Alginat dipilih sebagai komposit pembuat *beads* dikarenakan tidak beracun, biodegradable, menghasilkan *beads* yang bersifat termal irreversibel, dan tidak larut dalam air. Selain itu keuntungan katalis heterogen adalah pemisahan dari sampel yang mudah serta memungkinkan untuk dilakukan penggunaan kembali (Rosales *et al.* 2012).

Rosales *et al.* (2012) telah berhasil menyintesis Fe-alginat gel *beads* dan diterapkan pada metode elektro-Fenton. Namun, dalam penggunaannya masih memerlukan energi listrik untuk melakukan metode elektro-Fenton. Dalam penelitian ini, Fe-alginat gel *beads* yang selanjutnya disebut Fe-ABS akan diterapkan pada proses foto-Fenton yang menggunakan sinar UV, energi terbarukan, sebagai pendorong produksi $\bullet\text{OH}$. Pada penelitian ini, akan dipertimbangkan juga massa Fe-alginat gel *beads*, volume H_2O_2 , waktu, dan pH terbaik untuk mendukung kondisi optimum degradasi rhodamin B. Selain itu, dilakukan pengamatan uji kedapatan penggunaan kembali Fe-alginat gel *beads*.

BAHAN DAN METODE

Alat

Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1800), timbangan digital, pH meter, reaktor UV (200-300 nm) (Gambar 1), pengaduk magnetik, serta peralatan gelas.



Keterangan:

- Kotak penutup
- Lampu UV (200-300 nm)
- Gelas piala
- Pengaduk magnetik

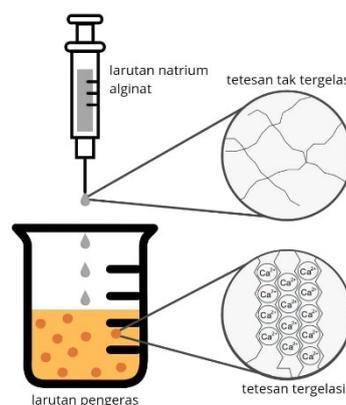
Gambar 1. Reaktor UV

Bahan

Rhodamin B, natrium alginat, ferri klorida heksahidrat, kalsium klorida, hidrogen peroksida, asam klorida, natrium hidroksida, dan air bebas mineral (akua demineralisasi).

Sintesis Fe-ABS (Rosales *et al.*, 2012)

Larutan natrium alginat 1,5% (w/v) diaduk dengan pengaduk magnetik selama 2 jam agar homogen. Larutan dituangkan tetes demi tetes ke dalam larutan pengeras yang terdiri dari CaCl_2 0,15 M dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M (Gambar 2). Fe-ABS akan segera terbentuk. Campuran yang terbentuk kemudian tetap diaduk selama 2 jam, lalu disaring dan dicuci 2 kali dengan akua DM. Fe-ABS dimasukkan pada akua DM dan disimpan pada suhu rendah.



Gambar 2. Metode simple dripping

Penentuan Massa Fe-ABS Optimum

Fe-ABS ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL larutan rhodamin B 10 ppm dengan variasi massa Fe-ABS yaitu 2,5; 5,0; 7,5; dan 10,0 gram. Sampel diaduk dan diradiasi selama 1 jam di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sampel diambil ± 5 mL kemudian diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 554 nm.

Penentuan Volume H_2O_2 1% Optimum

Massa Fe-ABS dengan aktivitas terbaik ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL larutan rhodamin B 10 ppm. Kemudian ditambahkan H_2O_2 1% dengan variasi volume yaitu 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; dan 1 mL. Sampel diaduk dan

diradiasi selama 1 jam di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sampel diambil ± 5 mL kemudian diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 554 nm.

Penentuan Waktu Optimum

Massa Fe-ABs dan volume H_2O_2 1% dengan aktivitas terbaik ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL larutan rhodamin B 10 ppm. Sampel diaduk dan diradiasi selama 1 jam di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sampel diambil ± 5 mL setiap 10 menit kemudian diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 554 nm.

Penentuan pH Optimum

Massa Fe-ABs dan volume H_2O_2 1% dengan aktivitas terbaik ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL larutan rhodamin B 10 ppm. Larutan ditambahkan HCl atau NaOH untuk mencapai variasi pH 3, 5, 7, 9, dan 11. pH diukur menggunakan pH meter. Sampel diaduk dan diradiasi selama waktu terbaik di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sampel diambil ± 5 mL kemudian diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 554 nm.

Uji Kedapatan Penggunaan Kembali Fe-ABs

Massa Fe-ABs, volume H_2O_2 1%, dan pH dengan aktivitas terbaik ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL larutan rhodamin B 10 ppm. Sampel diaduk dan diradiasi selama waktu optimum di bawah sinar UV. Sampel diambil ± 5 mL kemudian diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 554 nm. Fe-ABs diuji aktivitasnya kembali terhadap 100 mL larutan rhodamin B 10 ppm dengan volume H_2O_2 1% dan pH dengan aktivitas terbaik. Pengulangan dilakukan sebanyak 5 kali dengan prosedur yang sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Fe-ABs

Sintesis Fe-ABs pada penelitian ini menggunakan metode *simple dripping* (ekstrusi). Dasar dari metode ini melibatkan ekstrusi tetes demi tetes alginat dari syringe dimasukkan ke dalam larutan kalsium yang dikombinasikan dengan Fe^{3+} . Ketika larutan alginat keluar dari syringe tetesan terbentuk dari ujung jarum. Tetesan terbentuk ketika mencapai ukuran

tetesan yang terlepas dari ujung syringe dan jatuh ke larutan pengeras. Tetesan alginat kemudian akan membentuk bola karena tegangan permukaan cairan (Ching *et al.* 2015).

Beads pada Gambar 3(b) memiliki warna kuning yang berasal dari Fe^{3+} yang ditambahkan sebagai larutan pengeras. Larutan pengeras Ca^{2+} dikombinasikan dengan Fe^{3+} dengan tujuan sebagai fungsi lanjutan pada penerapan metode Fenton. Kehadiran Fe^{3+} mendukung jaringan gel yang lebih kompak pada alginat dibanding hanya menggunakan Ca^{2+} (Yang *et al.*, 2013). Fungsi *beads* yang sebelumnya hanya dapat melakukan adsorpsi, dengan kehadiran Fe^{3+} , *beads* dapat mendegradasi polutan organik dengan produksi $\bullet\text{OH}$ melalui sistem Fenton. *Beads* dapat terbentuk karena terjadi gelasi alginat oleh kation Ca^{2+} dan Fe^{3+} . Pembentukan partikel gel pada metode *simple dripping* terjadi melalui gelasi eksternal (Ching 2015). Kation berdifusi dari permukaan menuju bagian dalam partikel alginat. Pada lapisan terluar dari lapisan kation hidrogel, kinetika pembentukan gel berlangsung cepat dan seketika. Distribusi kation dalam gel alginat bersifat gradien meningkat dari inti hingga permukaan.

Gelasi alginat disebabkan oleh ikatan kation divalen dan daerah blok-G dari polimer (Gambar 4). Mekanisme yang terlibat adalah dimerisasi residu G. Penambahan ion Ca^{2+} ke dalam polimer alginat menyebabkan ikatan dua rantai G pada sisi yang berlawanan. Hal tersebut menyebabkan pembentukan lubang berbentuk berlian yang terdiri dari rongga hidrofilik yang mengikat ion Ca^{2+} dengan multikoordinasi dengan oksigen dari gugus karboksil. Konfigurasi polimer yang terikat erat ini menghasilkan pembentukan zona yang berbentuk seperti "kotak telur" (Gambar 5) (Ching *et al.* 2015). Setiap kation mengikat empat residu G dalam formasi kotak telur untuk membentuk jaringan 3D yang saling terhubung. Telah terbukti bahwa dalam penggunaan Ca, pembentukan sambungan stabil memerlukan delapan hingga dua puluh residu G yang berdekatan (Donati & Paoletti 2009). Alginat juga bisa membentuk gel dengan adanya kation trivalen seperti Al^{3+} dan Fe^{3+} . Kation trivalen mampu berinteraksi dengan tiga gugus karboksil dari biopolimer alginat yang berbeda secara bersamaan, membentuk ikatan tiga dimensi yang menghasilkan jaringan gel yang lebih kompak (Yang *et al.* 2013).

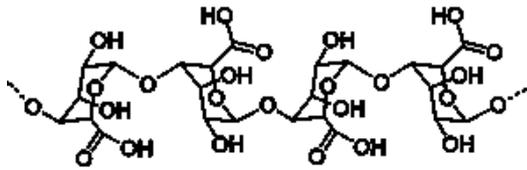


(a)

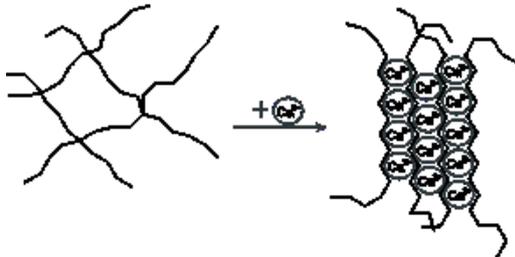


(b)

Gambar 3. Hasil pembuatan *beads* menggunakan alginat (a) tanpa penambahan Fe^{3+} (b) dengan penambahan Fe^{3+}



Gambar 4. Struktur alginat rantai G



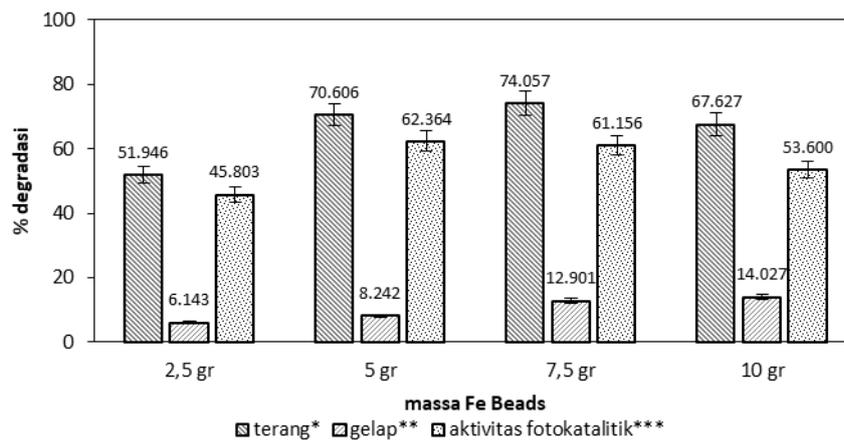
Gambar 5. Fe³⁺ yang terikat pada alginat

Alginat memiliki banyak gugus karboksilat (-COO⁻) yang mendukung interaksi ionik antara polisakarida dengan kation logam multivalen, yang akan membentuk jaringan tiga dimensi karena ikatan

silang ionik (Quadrado & Fajardo 2017). Ion Fe³⁺ terikat ke situs pengikatan di alginat dan membentuk pusat Fe³⁺ yang dipisahkan secara spasial sesuai dengan model pengikatan situs (Hernandez *et al.* 2010).

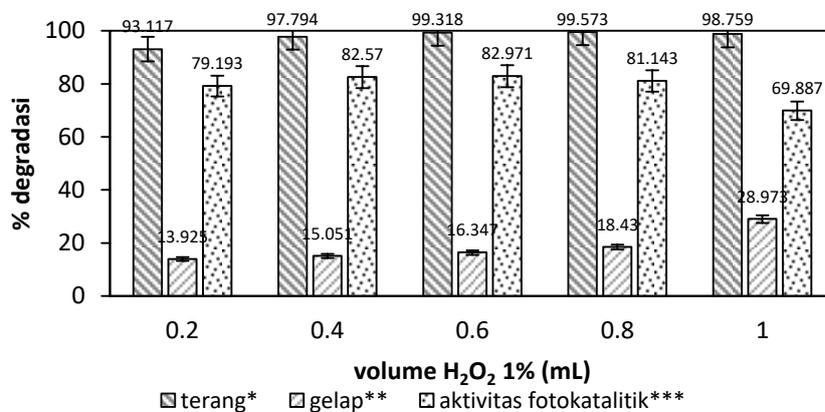
Massa Fe-ABs Optimum

Aktivitas fotokatalitik optimum ditunjukkan oleh Fe-ABs 5 gram dengan nilai degradasi 62,364% dan nilai degradasi kombinasi adsorpsi dan degradasi mencapai 70,606%. Telah diamati bahwa dengan penambahan 5 gram Fe-ABs, sistem tercampur dengan baik sehingga menghasilkan nilai degradasi yang lebih baik. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa gel alginat bersifat seperti membran semi permeabel, molekul yang larut dalam air dengan berat molekul rendah dapat berdifusi ke dalam gel alginat (Roopa & Bhattacharya 2008) dan jumlah gel alginat yang tepat dapat menyebabkan difusi rhodamin B yang lebih baik ke dalam pori-pori *beads*. Telah diamati bahwa meskipun tanpa cahaya,



Keterangan: *terang = aktivitas fotokatalitik + adsorpsi; **gelap = adsorpsi; ***aktivitas fotokatalitik = terang – gelap

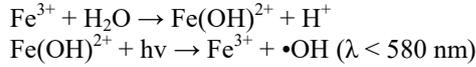
Gambar 6. Pengaruh massa Fe-ABs terhadap degradasi rhodamin B



Keterangan: *terang = aktivitas fotokatalitik + adsorpsi; **gelap = adsorpsi; ***aktivitas fotokatalitik = terang – gelap

Gambar 7. Pengaruh volume H₂O₂ 1% dengan 5 gr Fe-ABs terhadap degradasi rhodamin B terdapat penurunan konsentrasi rhodamin B (Gambar 6). Hal ini terjadi karena adsorpsi dari *beads*, yang menyebabkan semakin banyaknya Fe-ABs yang ditambahkan, maka semakin tinggi tingkat adsorpsi.

Hasil ini menunjukkan bahwa mekanisme fotodegradasi menggunakan Fe yang diimmobilisasi dalam sistem Ca-alginat terdiri dari dua langkah: adsorpsi dan degradasi pewarna oleh Fe. Penggunaan Fe-ABs ini menghasilkan •OH dari reaksi berikut (Zhu *et al.* 2019):

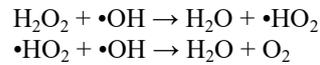


Pada penggunaan 7,5 gram dan 10 gram Fe-ABs aktivitas fotokatalitik menunjukkan nilai yang lebih rendah (Gambar 6), hal ini dimungkinkan terjadi karena sebagian luas permukaan *beads* tidak terpapar oleh sinar UV, dikarenakan terhalang oleh *beads* yang terlalu banyak digunakan sehingga produksi •OH menurun (Albarelli *et al.* 2009).

82,971% dan nilai degradasi kombinasi absorpsi dan aktifitas fotokatalitik mencapai 99,318% (Gambar 7). H₂O₂ berpengaruh penting terhadap degradasi rhodamin B dalam sistem foto-Fenton. H₂O₂ akan menghasilkan •OH melalui penguraian H₂O₂ oleh besi, dikombinasikan dengan sinar UV, daya oksidasi meningkat karena terjadi pembentukan dua mol •OH per mol H₂O₂, sesuai reaksi (Zhu *et al.* 2019):

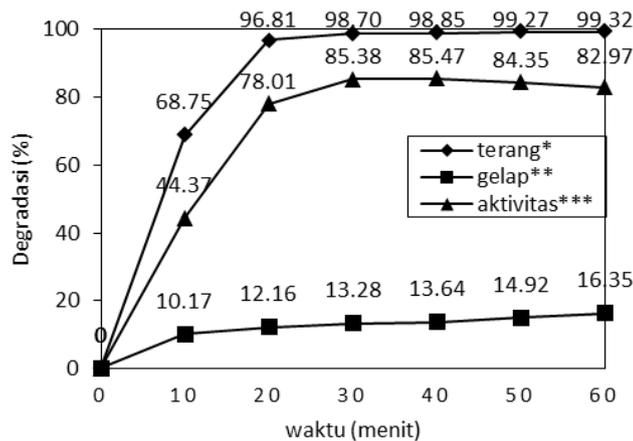


Pada penambahan H₂O₂ 1% 0,8 dan 1 mL menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih rendah, hal ini disebabkan ketika H₂O₂ berlebih akan bereaksi kembali dengan •OH membentuk •HO₂ yang sifat reaktifnya lebih rendah dari •OH, dan juga dapat menonaktifkan •OH (Supriyanto *et al.* 2018).



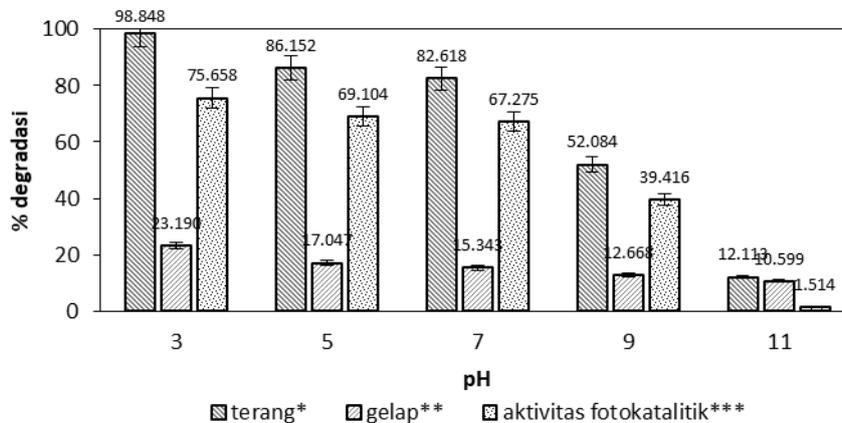
Volume Hidrogen Peroksida Optimum

Aktivitas fotokatalitik optimum ditunjukkan oleh H₂O₂ 1% sebanyak 0,6 mL dengan nilai degradasi



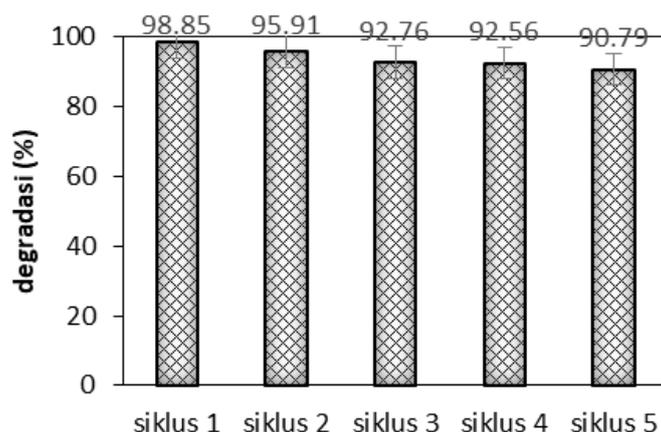
Keterangan: *terang = aktivitas fotokatalitik + adsorpsi; **gelap = adsorpsi; ***aktivitas fotokatalitik = terang – gelap

Gambar 8. Penentuan waktu optimum degradasi dengan 0,6 mL H₂O₂ 1% dan 5 g Fe-ABs terhadap rhodamin B



Keterangan: *terang = aktivitas fotokatalitik + adsorpsi; **gelap = adsorpsi; ***aktivitas fotokatalitik = terang – gelap

Gambar 9. Pengaruh pH dengan 0,6 mL H₂O₂ 1% / 5 gr Fe-ABs terhadap degradasi rhodamin B



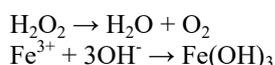
Gambar 10. Nilai degradasi hasil uji kedapatan penggunaan kembali Fe-ABs

Waktu Degradasi Optimum

Waktu aktivitas degradasi secara fotokatalitik terbaik ditunjukkan pada menit ke-40 dengan nilai degradasi 85,475% (Gambar 8). Nilai degradasi secara fotokatalitik yang menurun pada menit ke-50 dan 60 bukan menunjukkan nilai degradasi yang turun, melainkan aktivitas fotokatalitik dari Fenton yang menurun atau terjadi terminasi. Pada kondisi terang, nilai degradasi terus meningkat hingga mencapai 99,318% pada menit ke-60, hal ini menunjukkan bahwa penggunaan Fenton heterogen ini memiliki efektivitas tinggi hingga mendekati 100% dan *beads* dapat dipisahkan dengan mudah melalui penyaringan sederhana tanpa menyebabkan kekeruhan pada sampel, yang dapat mengakibatkan nilai degradasi menurun (Lu *et al.* 2021). Pada kondisi gelap, nilai degradasi terus meningkat hingga mencapai 16,348% pada menit ke-60, hal ini dikarenakan terjadinya proses adsorpsi oleh alginat serta proses Fenton klasik (Lu *et al.* 2021).

pH Degradasi Optimum

Aktivitas fotokatalitik optimum ditunjukkan pada pH 3 dengan nilai degradasi 75,658% dan nilai degradasi kombinasi adsorpsi dan aktifitas fotokatalitik mencapai 98,848% (Gambar 9). Kondisi optimum pada pH 3 telah sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Rosales *et al.* (2012), Hammouda *et al.* (2016), dan Quadrado & Fajardo (2017). Pada keadaan netral hingga basa, H₂O₂ tidak stabil, dan akan cepat terdekomposisi menjadi oksigen dan air, yang menyebabkan hilangnya kemampuan oksidasi (Rosales *et al.* 2012). Selain itu, akan terbentuk Fe(OH)₃ yang mengganggu pembentukan •OH karena rendahnya ketersediaan Fe²⁺/Fe³⁺ untuk bereaksi dengan H₂O₂ (Ali *et al.* 2013).



Menurut Quadrado & Fajardo (2017) kondisi asam (pH < 6) dapat meminimalkan pembengkakan

beads, sedangkan dalam kondisi basa (pH > 6) pembengkakan *beads* meningkat pesat. Pada kondisi asam, gugus karboksil bebas pada alginat tidak terionisasi sehingga mengurangi tarikan antar polisakarida dan molekul air. Kondisi pH ≥ 4 mendukung munculnya ion karboksil dalam jaringan alginat. Muatan negatif yang tinggi menarik molekul air dan memperluas jaringan alginat sebagai akibat gaya tolak anion-anion sehingga menyebabkan pembengkakan pada *beads* yang dapat menurunkan efektivitas degradasinya.

Uji Kedapatan Penggunaan Kembali Fe-ABs

Setelah 5 siklus nilai degradasi rhodamin B berada di atas 90% (Gambar 10). Penggunaan kembali merupakan aspek penting pada katalis heterogen. Pada penelitian Hammouda *et al.* (2016) menunjukkan efektivitas 85% setelah lima kali penggunaan Fe-ABs untuk mendegradasi Indole. Nilai degradasi >90% pada penelitian ini menunjukkan imobilisasi Fe dalam alginat memiliki stabilitas yang cukup tinggi. Rosales (2012) dalam penelitiannya menyatakan bahwa Fe teradsorpsi secara homogen di dalam *beads*. Selain itu, sistem foto-Fenton yang dikondisikan pada pH 4 membantu *beads* dalam mempertahankan bentuknya. Beberapa peneliti menyimpulkan bahwa penurunan aktivitas Fe-ABs ini disebabkan keberadaan senyawa organik sisa yang teradsorpsi oleh alginat (Hammouda *et al.* 2016).

KESIMPULAN

Fe-alginat gel *beads* telah berhasil disintesis menggunakan metode simple dripping. Kondisi degradasi rhodamin B optimum terjadi pada penggunaan Fe-alginat gel *beads* 5 gram, 0,6 mL H₂O₂ 1%, serta pada pH 3. Degradasi rhodamin B mencapai 99,115% pada menit ke-40. Setelah dilakukan uji kedapatan penggunaan kembali, Fe-alginat gel *beads* menunjukkan stabilitas yang tinggi dengan nilai degradasi >90% setelah lima kali penggunaan.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmadi, S.J., Outokesh, M., Hosseinpour, M. & Mousavand, T. (2011). A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide (II) catalyst beads. *Particuology*. **9(5)**: 480-485.
- Albarelli, J.Q., Santos, D.T., Murphy, S. & Oelgemöller, M. (2009). Use of Ca-alginate as a novel support for TiO₂ immobilization in methylene blue decolorisation. *Water Science and Technology*. **60(4)**: 1081-1087.
- Ali, M., Gad-Allah, T. & Badawy, M. (2013). Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Applied Water Science*. **3(1)**: 263-270.
- Ching, S., Bansal, N. & Bhandari, B. (2015). Alginate gel particles—A review of production techniques and physical properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **57(6)**: 1133-1152.
- Donati I. & Paoletti S. (2009) Material Properties of Alginates. In: Rehm B. (eds). *Alginates: Biology and Applications. Microbiology Monographs*. vol 13. pp. 1-53. Springer. Berlin.
- Fujishima A., Rao T.N. & Tryk D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*. **1(1)**: 1–21
- Hammouda, S., Adhoum, N. & Monser, L. (2016). Chemical oxidation of a malodorous compound, indole, using iron entrapped in calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*. **301**: 350-361.
- Hernandez, R., Sacristan, J. & Mijangos, C. (2010). Sol/Gel transition of aqueous alginate solutions induced by Fe²⁺ cations. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **211(11)**: 1254-1260.
- Isik, Z., Bilici, Z., Adiguzel, S., Yatmaz, H. & Dizge, N. (2019). Entrapment of TiO₂ and ZnO powders in alginate beads: Photocatalytic and reuse efficiencies for dye solutions and toxicity effect for DNA damage. *Environmental Technology & Innovation*. **14**: 100358.
- Kanakaraju, D., Ravichandar, S. & Lim, Y. (2016). Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. *Journal of Environmental Sciences*. **55**: 214-223.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. **49(1)**: 1–14.
- Lai, Y., Annadurai, G., Huang, F. & Lee, J. (2008). Biosorption of Zn(II) on the different Ca-alginate beads from aqueous solution. *Bioresource Technology*. **99(14)**: 6480-6487.
- Liang, L., Cheng, L., Zhang, Y., Wang, Q., Wu, Q., Xue, Y. & Meng, X. (2020). Efficiency and mechanisms of rhodamine B degradation in Fenton-like systems based on zero-valent iron. *RSC Advances*. **10(48)**: 28509-28515.
- Lu, S., Liu, L., Demissie, H., An, G. & Wang, D. (2021). Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. *Environment International*. **146**: 106273.
- Nakata, K. & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **13(3)**: 169–189.
- Purnamasari, D.S. (2013). Pengaruh rhodamin B peroral dosis bertingkat selama 12 minggu terhadap gambaran histomorfometri limpa. Skripsi. Fakultas Kedokteran. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Quadrado, R. & Fajardo, A. (2017). Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. *Carbohydrate Polymers*. **177**: 443-450.
- Rehman S., Ullah R., Butt A.M. & Gohar, N.D. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal Hazardous Materials*. **170(2–3)**: 560–569.
- Roopa, B. & Bhattacharya, S. (2008). Alginate gels: Characterization of textural attributes. *Journal Food Engineering*. **85(1)**: 123-131.
- Rosales, E., Iglesias, O., Pazos, M. & Sanroman, M. (2012). Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Journal of Hazardous Materials*. **213**: 369-377.
- Shim, J., Kumar, M., Goswami, R., Mazumder, P., Oh, B-T. & Shea, P. (2018). Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO₂ and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. **364**: 419-428.
- Supriyanto, G., Nisak, K., & Abdulloh, A. (2018). Dekolorisasi air limbah pengolahan gurita dengan metode AOT dengan reagen Fenton. *Jurnal Kimia Riset*. **3(1)**: 6-12.
- Yang, C., Wang, M., Haider, H., Yang, J., Sun, J., Chen, Y. & Suo, Z. (2013). Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **5(21)**: 10418-10422.
- Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G. & He, H. (2019). Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. **255**: 117739.