

Pengaruh Penambahan H_2O_2 dan Variasi Massa Fe_3O_4 -Kitosan *Beads* dalam Mendegradasi Zat Warna *Methylene Blue* di Bawah Sinar UV

Kokom Komariah*, Tien Setyaningtyas, Kapti Riyani

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

*Penulis korespondensi: kokom.komariah@mhs.unsoed.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v10.n1.40339>

Abstrak: *Methylene blue* (MB) merupakan salah satu zat warna yang banyak digunakan di industri tekstil. MB merupakan zat warna kationik yang beracun dan memiliki daya serap paling tinggi. Pengurangan kadar MB yang terkandung dalam limbah cair berwarna dapat dilakukan menggunakan metode *Advance Oxidation Processes* AOPs yang menggunakan radikal hidroksil ($\bullet OH$) dalam mendegradasi limbah cair yang berwarna. Salah satu teknologi AOPs yang banyak digunakan adalah katalis heterogen Fenton karena biayanya yang terjangkau, mudah digunakan kembali dan tidak menghasilkan lumpur padat. Pada penelitian ini dilakukan aplikasi penggunaan Fe_3O_4 -kitosan *beads* dalam mendegradasi MB pada sistem foto-Fenton di bawah sinar UV. Penelitian ini meliputi proses sintesis Fe_3O_4 -Kitosan *beads*, penentuan massa Fe_3O_4 -kitosan *beads*, volume H_2O_2 1% yang digunakan dan waktu penyinaran optimum dalam mendegradasi MB. Hasil penelitian menunjukkan massa Fe_3O_4 -kitosan *beads* optimum yang digunakan yaitu 0,5 gram, volume H_2O_2 1% optimum yaitu 0,4 mL dan waktu penyinaran optimum yaitu 4 jam. Efektivitas degradasi MB pada kondisi optimum yaitu sebesar 72,14% dan nilai degradasi kombinasi adsorpsi dan kerja fotokatalitik mencapai 98,93%. Berdasarkan penelitian katalis heterogen Fenton yang dikomposisikan ke dalam Fe_3O_4 -Kitosan *beads* efektif dalam mendegradasi zat warna MB.

Kata kunci: Fe_3O_4 -Kitosan *beads*, katalis heterogen Fenton, sinar UV, methylene blue

Abstract: *Methylene blue* (MB) is a dye that is widely used in the textile industry. MB is a cationic dye which is toxic and has the highest absorption. Reducing the levels of MB contained in the colored liquid waste can be done using the *Advance Oxidation Processes* (AOPs) method which uses hydroxyl radicals ($\bullet OH$) in degrading colored liquid waste. One of the widely used AOPs technology is the Fenton heterogeneous catalyst because it is affordable, easy to reuse and does not produce solid sludge. In this study, the application of Fe_3O_4 -chitosan *beads* in degrading MB was carried out in the photo-Fenton system under UV light. This research includes the synthesis of Fe_3O_4 -chitosan *beads*, determination of the mass of Fe_3O_4 -chitosan *beads*, volume of H_2O_2 1% used and optimum irradiation time in degrading MB. The results showed that the optimum mass of Fe_3O_4 -chitosan *beads* used was 0,5 grams, the optimum volume of H_2O_2 1% was 0,4 mL and the optimum irradiation time was 4 hours. The effectiveness of MB degradation at the optimum condition was 72,14% and the degradation value of the combination of adsorption and photocatalytic work reached 98,93%. Based on the research, Fenton heterogeneous catalyst composed of Fe_3O_4 -Chitosan *beads* was effective in degrading MB dye.

Keywords: Fe_3O_4 -Chitosan *beads*, Fenton heterogeneous catalyst, UV light, methylene blue.

PENDAHULUAN

Kondisi lingkungan di Indonesia yang tercemar menjadi salah satu permasalahan yang belum bisa diatasi hingga saat ini. Sumber pencemaran lingkungan bukan hanya dari sampah plastik saja, limbah cair berwarna yang berasal dari pengolahan industri tekstil dan pakaian juga menjadi penyebab lingkungan tercemar. Berdasarkan research data industri tahun 2010-2019 tren industri pakaian jadi dan tekstil mengalami peningkatan dan pada tahun 2019-2021 sedikit mengalami penurunan karena

adanya pandemi covid-19. Meskipun demikian, limbah cair yang dihasilkan masih ada dan belum dilakukan pengolahan yang baik. Hal tersebut menyebabkan lingkungan menjadi tercemar terutama di sektor perairan seperti air sungai yang menjadi keruh bahkan berwarna, berbau tidak sedap dan terdapat logam berat yang berasal dari senyawa organik berwarna sehingga berdampak buruk bagi kesehatan.

Salah satu zat warna yang digunakan di industri tekstil yaitu *methylene blue* (MB). MB merupakan

suatu senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warna kationik yang memiliki daya serap paling kuat (Palupi 2006). Menurut Widihati dkk. (2011) zat warna MB dapat menyebabkan penyakit sianosis apabila terhirup dan menyebabkan iritasi apabila terkena kulit. Harga MB yang ekonomis serta mudah untuk diperoleh menjadi alasan pemakaiannya sebagai pewarna di industri tekstil dan pakaian jadi. Penyebab limbah cair hasil pengolahan industri tekstil berwarna yaitu adanya gugus kromofor yang terdapat dalam zat warna. Baku mutu MB yang diizinkan yaitu kurang dari 1 mg/L, sehingga perlu dilakukan pengolahan limbah cair berwarna apabila mengandung lebih dari 1 mg/L MB (Dewi dkk. 2016).

Pengurangan kadar methylene blue yang terkandung dalam limbah cair dapat dilakukan menggunakan metode Advance Oxidation Processes (AOPs). AOPs adalah metode yang menggunakan radikal hidroksil ($\bullet$ OH) dalam degradasi limbah cair yang berwarna (Dewi dkk. 2016). Teknologi AOPs yang banyak digunakan yaitu proses Fenton. Pada proses ini terjadi pembentukan radikal hidroksil ($\bullet$ OH) yang berfungsi untuk menyerang senyawa organik. Meskipun penggunaan proses Fenton sederhana dengan biaya yang terjangkau, aktivitas katalitik yang tinggi dan ramah lingkungan, tetapi proses Fenton homogen masih memiliki beberapa kekurangan yaitu tidak dapat digunakan kembali, harus dalam kondisi pH asam atau ≤ 3 dan menghasilkan lumpur padat (Iurascu *et al.* 2009; Liu *et al.* 2018; Tang & Wang 2018). Sehingga pada penelitian ini digunakan katalis heterogen Fenton, karena memiliki keunggulan biaya yang terjangkau, dapat digunakan kembali dan tidak menghasilkan lumpur padat (Tang & Wang, 2018).

Banyak penelitian yang telah dilakukan menggunakan Fenton sebagai katalis seperti ZnO/UV/Reagen Fenton (Sibarani *et al.* 2016), CuFe₂O₄/H₂O₂ (Qin *et al.* 2018), dan Fe₃O₄ NPs/H₂O₂ (Wei *et al.* 2020). Katalis heterogen Fenton dapat dibuat dengan mengkomposiskannya pada nanopartikel magnetit (Fe₃O₄). Nanopartikel magnetit mudah untuk digunakan kembali, proses pembuatannya sederhana, memiliki oksidasi yang stabil, dan supermagnetisme (Xing *et al.* 2011; Rezgui *et al.* 2018). Jiang *et al.* (2011) telah berhasil mendegradasi MB 96% menggunakan Fe₃O₄ MNPs/H₂O₂, dengan massa Fe₃O₄ MNPs yang digunakan sebanyak 0,62 gram, konsentrasi H₂O₂ 0,30 mmol, pada pH 4,85 dan suhu 25°C dalam waktu 15 menit.

Namun untuk meminimalisir terjadinya aglomerasi dari Fe₃O₄, maka diperlukan perubahan permukaan nanopartikel dengan cara coating atau pelapisan menggunakan polimer. Polimer seperti kitosan, alginate, polyethylene glycol (PEG) dapat digunakan dalam pelapisan permukaan nanopartikel Fe₃O₄. Salah satu polimer yang cocok digunakan yaitu kitosan, karena kitosan bersifat biocompatible,

tingkat adsorpsi yang tinggi, stabilitas logam yang baik (Rai *et al.* 2010; Wulandari dkk. 2016; Mardila dkk. 2016). Pada rantai kitosan terdapat gugus fungsi amino dan hidroksil aktif yang banyak, membuat kitosan bersifat aktif sehingga kitosan menjadi polimer yang bagus untuk melapisi permukaan nanopartikel Fe₃O₄ (Wang *et al.* 2019).

Li *et al.* (2020) telah berhasil menyintesis Fe₃O₄-kitosan *beads* dan diterapkan pada metode heterogen Fenton-like untuk mendegradasi tetracyclines. Rezgui *et al.* (2018) juga berhasil mensintesis Fe₃O₄-kitosan *beads* dan diterapkan pada metode elektro-Fenton untuk mendegradasi chlordimeform. Giri & Agarwala (2015) juga telah berhasil mensintesis Fe₃O₄-kitosan *beads* dan mengaplikasikannya pada uji antibakteri. Metode yang diterapkan dalam penelitian ini adalah foto-Fenton dengan mengkombinasikan reagen Fenton dan bantuan sinar UV untuk mengkatalisis pembentukan $\bullet$ OH. Pada penelitian ini perlakuan yang dilakukan yaitu mempertimbangkan massa Fe₃O₄-kitosan *beads*, volume H₂O₂ 1% yang digunakan, dan waktu aktivitas degradasi terbaik sehingga diperoleh kondisi optimum.

BAHAN DAN METODE

Alat

Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1800), timbangan digital, pH meter, reaktor UV (200-300 nm), pengaduk magnetik dan alat-alat gelas.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah methylene blue (CI. 52015, Merck), kitosan (1,5%), FeCl₃.6H₂O (Merck), FeSO₄.7H₂O (Merck), NaOH 1,25 M (Merck), Na₃C₆H₅O₇ 0,1 M (Merck), etanol dan akua DM.

Sintesis Fe₃O₄-Kitosan

Metode sintesis yang digunakan merupakan metode yang dimodifikasi dari publikasi sebelumnya *beads* (Li *et al.* 2020; Rezgui *et al.* 2018; Giri & Agarwala 2015). Sebanyak 0,75 gram kitosan dilarutkan ke dalam 50 mL asam asetat 1%. Larutan kitosan tersebut kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama ± 3 jam sehingga diperoleh larutan gel. Larutan gel tersebut kemudian ditetaskan melalui spuit ke dalam larutan ion Fe²⁺/Fe³⁺ (1:2) (FeSO₄.7H₂O 0,8 M: FeCl₃.6H₂O 0,16 M), lalu *beads* yang terbentuk didiamkan dalam larutan ion tersebut selama ± 12 jam. Setelah *beads* berubah warna menjadi berwarna jingga, *beads* dicuci dengan akuades atau akua DM, selanjutnya *beads* dimasukkan ke dalam larutan NaOH 1,25 M; Na₃C₆H₅O₇ 0,1 M sehingga *beads* berubah warna menjadi hitam dan pH 10. Fe₃O₄-kitosan *beads* basah yang terbentuk kemudian dicuci beberapa kali menggunakan etanol, kemudian di keringkan dalam oven selama 3 jam pada suhu 70°C. Fe₃O₄-kitosan

beads kering yang terbentuk kemudian disimpan dalam vial yang kedap udara.

Karakterisasi Fe₃O₄-Kitosan *beads*

Fe₃O₄-Kitosan *beads* dilakukan karakterisasi XRD (X-Ray Diffraction) untuk mengetahui difaktogram kisi kristalnya. Uji karakterisasi XRD dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro, Semarang menggunakan XRD shimadzu 7000.

Penentuan massa Fe₃O₄-Kitosan *beads*

Fe₃O₄-kitosan *beads* yang telah dibuat ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL larutan standar MB dengan konsentrasi 10 ppm dengan variasi massa 0,25; 0,5; dan 1 g. Kemudian sampel diaduk dan diradiasi selama 1 jam di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sebanyak ± 5 mL sampel diambil lalu diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664,5 nm.

Penentuan volume H₂O₂ 1%

Massa Fe₃O₄-kitosan *beads* dengan aktivitas terbaik ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 100 mL methylene blue 10 ppm. Kemudian ditambahkan H₂O₂ 1% dengan variasi volume yaitu 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 dan 1 mL. Kemudian sampel diaduk dan diradiasi selama 1 jam di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sebanyak ± 5 mL sampel diambil lalu diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664,5 nm.

Penentuan waktu aktivitas degradasi terbaik

Massa Fe₃O₄-kitosan *beads* dan volume H₂O₂ 1% dengan aktivitas degradasi terbaik ditambahkan ke dalam gelas piala yang berisi 500 mL larutan methylene blue 10 ppm. Kemudian sampel diaduk dan diradiasi selama 5 jam di bawah sinar UV dan pada keadaan gelap. Sebanyak ±5 mL sampel diambil setiap 1 jam lalu diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664,5 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Fe₃O₄-Kitosan *Beads*

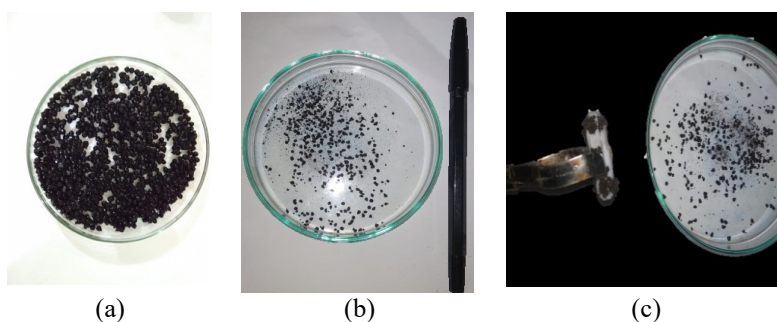
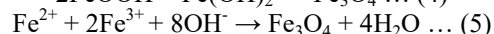
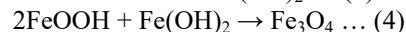
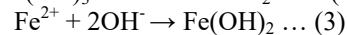
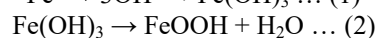
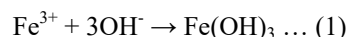
Kitosan merupakan polimer yang dapat dimanfaatkan untuk melapisi (coating) permukaan nanopartikel Fe₃O₄. Pembuatan Fe₃O₄-kitosan *beads* dapat disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Ion Fe²⁺ dan Fe³⁺ akan terdifusi ke dalam matriks *beads* kitosan sesuai dengan metode iron ions assembly, sehingga *beads* kitosan berubah warna menjadi jingga (Gambar 1) yang berasal dari larutan ion Fe(II)/Fe(III). Ion-ion tersebut akan mengalami kopresipitasi menjadi Fe₃O₄ dengan adanya penambahan NaOH (Unsoy *et al.* 2012).

Perubahan warna *beads* menjadi hitam menandakan bahwa Fe₃O₄ telah terbentuk di dalam

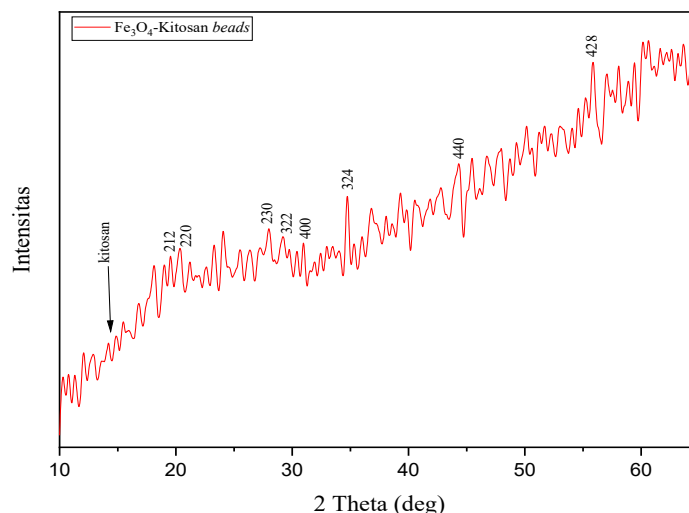


Gambar 1. *Beads* setelah 12 jam

matriks *beads* kitosan (Gambar 2a) karena penambahan basa NaOH menyebabkan terjadinya proses kopresipitasi. Ion Fe²⁺ dan Fe³⁺ akan membentuk Fe(II) hidroksida dan Fe(III) hidroksida yang berjalan sangat cepat. Fe(III) hidroksida akan terdekomposisi menjadi FeOOH, dan FeOOH yang terbentuk akan bereaksi dengan Fe(OH)₂ dan menghasilkan nanopartikel Fe₃O₄ (Pradana *et al.*, 2016). Reaksi yang terjadi ditunjukkan pada persamaan (1) s.d. (5) (Giri & Argawala 2015; Pradana *et al.* 2016; Li *et al.* 2020).



Gambar 2. Kitosan-*beads* (a) sebelum dikeringkan; (b) setelah dikeringkan; dan (c) menempel pada magnet



Gambar 3. Difaktogram XRD Fe_3O_4 -Kitosan *beads*

Fe_3O_4 -kitosan *beads* pada Gambar 2b menunjukkan wujud *beads* berupa padatan berwarna hitam setelah dikeringkan dalam oven selama 3 jam dan Gambar 2c menunjukkan bahwa *beads* tersebut memiliki sifat magnetik karena dapat menempel pada magnet.

Karakteristik Fe_3O_4 -Kitosan *Beads*

Fe_3O_4 -kitosan *beads* yang telah berhasil disintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fase kristal yang terbentuk melalui difaktogram dengan munculnya puncak-puncak sudut difraksi 2θ . Pola difaktogram hasil sintesis Fe_3O_4 -kitosan *beads* ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan data standar Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) nomor 01-076-0958 hasil sintesis Fe_3O_4 -kitosan *beads* merupakan Fe_3O_4 dengan struktur kristal orthorhombic. Pola difaktogram menunjukkan sudut difraksi 2θ $19,79^\circ$; $21,17^\circ$; $27,09^\circ$; $29,15^\circ$; $30,09^\circ$; $34,65^\circ$; $43,11^\circ$ dan $55,91^\circ$ yang direpresentasikan sebagai (212); (220), (230), (322), (400), (324); (440) dan (428). Puncak difaktogram sudut difraksi 2θ 15° menunjukkan adanya puncak amorf dari kitosan. Kitosan merupakan padatan amorf yang termasuk ke dalam polimer alami berbentuk polielektrolit kationik yang dalam larut dalam asam organik (Hambali *et al.* 2017). Puncak amorf kitosan yang muncul sama seperti pada penelitian Li *et al.* (2020) yang mengatakan jika fase amorf dari kitosan melapisi permukaan Fe_3O_4 . Berdasarkan pengamatan dari munculnya puncak-puncak difaktogram tersebut menandakan bahwa Fe_3O_4 -kitosan *beads* telah berhasil disintesis.

Massa Optimum Fe_3O_4 -Kitosan *Beads*

Berdasarkan hasil yang ditunjukkan pada Gambar 4, kerja fotokatalitik optimum ditunjukkan pada massa Fe_3O_4 -kitosan *beads* 0,5 gram dengan nilai degradasi 47,59% dan nilai degradasi kombinasi

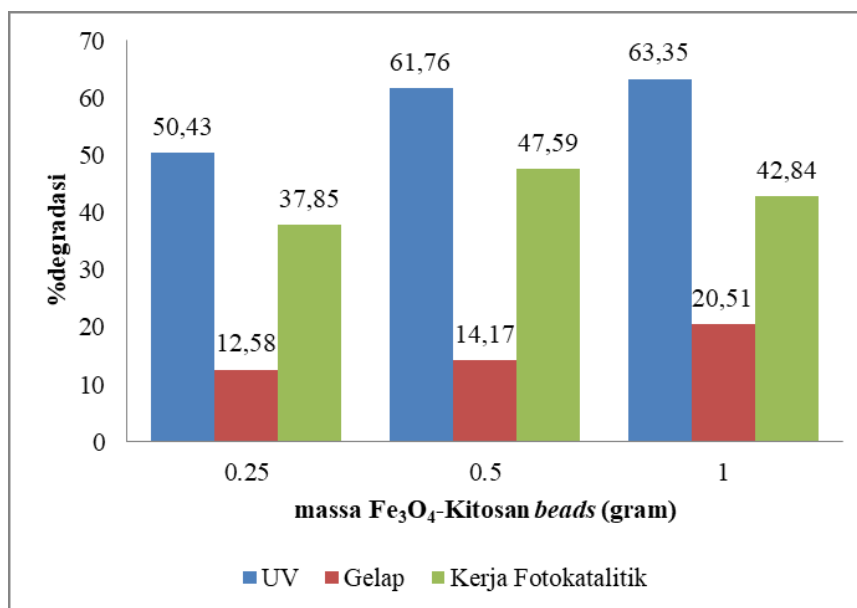
adsorpsi dan aktivitas kerja fotokatalitik sebesar 61,76%. Pengamatan aktivitas kerja fotokatalitik tidak dapat diamati secara langsung, karena yang terjadi pada sistem adalah efek kombinasi dari adsorpsi serta fotokatalitik Fenton. Masing-masing efek tersebut tidak dapat dipisahkan satu sama lain ketika berada dalam satu sistem dan keduanya akan terjadi secara bersamaan, sehingga untuk menentukan nilai aktivitas kerja fotokatalitik adalah dengan mengurangi nilai degradasi pada keadaan disinari UV dengan kondisi gelap (Hayati dkk. 2021).

Pada saat Fe_3O_4 -kitosan *beads* yang digunakan sebanyak 1 gram, nilai degradasi aktivitas kerja fotokatalitik mengalami penurunan menjadi 42,84% (Gambar 4). Hal ini disebabkan karena kemampuan adsorpsi dari *beads* semakin meningkat seiring bertambahnya massa yang digunakan meski tanpa disinari UV. Menurut Albarelli *et al.* (2009), aktivitas fotokatalitik yang menurun pada massa yang digunakan yaitu 1 gram karena dimungkinkan sebagian luas permukaan *beads* tidak terpapar oleh sinar UV sehingga produksi $\bullet\text{OH}$ berkurang.

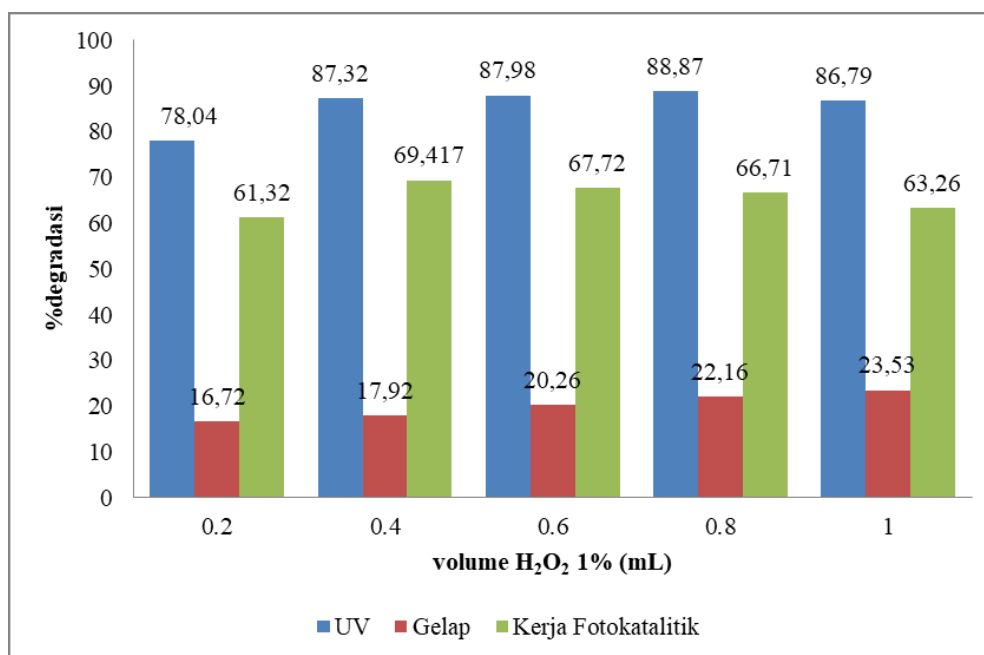
Volume H_2O_2 optimum

Berdasarkan hasil yang ditunjukkan pada Gambar 5, aktivitas kerja fotokatalitik optimum ditunjukkan oleh H_2O_2 1% yang digunakan sebanyak 0,4 mL dengan nilai degradasi 69,42% dan nilai degradasi kombinasi adsorpsi dan aktivitas kerja fotokatalitiknya sebesar 87,32%. H_2O_2 merupakan suatu oksidator kuat sehingga ketika diradiasi menggunakan sinar UV, sinar UV akan memutuskan ikatan O-O yang terdapat dalam H_2O_2 dan menghasilkan $\bullet\text{OH}$ (Setyaningtyas dkk. 2018).

Aktivitas kerja fotokatalitik semakin menurun seiring bertambahnya volume H_2O_2 1% yang digunakan (Gambar 5), hal tersebut dikarenakan jumlah $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk semakin berkurang dan H_2O_2 yang digunakan berlebih akan bereaksi dengan $\bullet\text{OH}$ dan membentuk $\text{HO}_2\bullet$ yang sifatnya kurang aktif

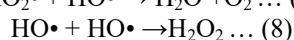
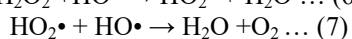


Gambar 4. Pengaruh variasi massa Fe_3O_4 -kitosan beads terhadap degradasi MB



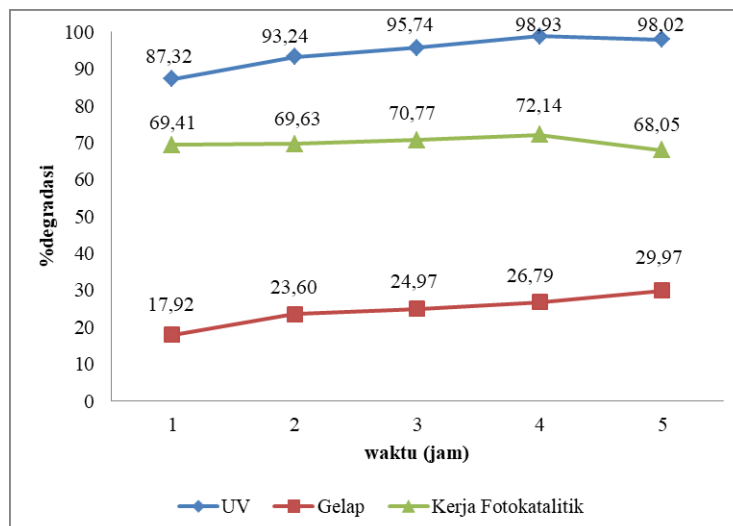
Gambar 5. Pengaruh penambahan H_2O_2 1% (mL) terhadap degradasi MB

seperti ditunjukkan pada persamaan (6) s.d. (8) (Li *et al.* 2020; Setyaningtyas dkk. 2018). Pemakaian H_2O_2 1% yang berlebih dapat menyebabkan terjadinya efek antisinergi. Efek antisinergi ini akan menyebabkan terbentuknya $\text{HO}_2\cdot$ yang bersifat kurang reaktif sehingga tidak dapat bereaksi cepat dengan senyawa atau polutan organik lainnya (Hasibuan *et al.*, 2018).



Waktu Optimum

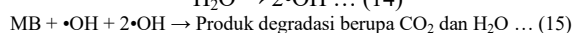
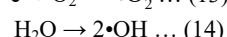
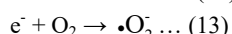
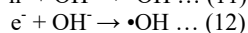
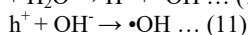
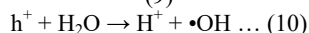
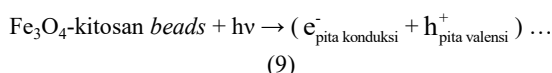
Berdasarkan data yang ditunjukkan pada Gambar 6, aktivitas kerja fotokatalitik terbaik yaitu pada jam ke-4 dengan nilai degradasi 72,14%. Nilai degradasi kerja fotokatalitik menurun pada jam ke-5 bukan menunjukkan nilai degradasi kerja fotokatalitik yang turun, melainkan aktivitas kerja fotokatalitik dari Fenton menurun atau terjadinya terminasi (Hayati dkk. 2021). Pada keadaan disinari UV nilai degradasi terus meningkat hingga mencapai 98,93% pada jam ke-4, hal tersebut menandakan bahwa penggunaan heterogen Fenton memiliki kemampuan tinggi,



Gambar 6. Penentuan waktu optimum degradasi methylene blue

sedangkan penurunan pada jam ke-5 terjadi karena kerja dari fotokatalis sudah mencapai keadaan optimum (Triyusita 2019). Pada keadaan gelap nilai degradasi terus meningkat hingga mencapai 29,98% pada jam ke-5, hal tersebut dikarenakan terjadinya proses adsorpsi oleh kitosan.

Terjadi penurunan konsentrasi larutan MB seiring dengan lamanya waktu penyinaran menunjukkan bahwa komposit dari Fe₃O₄-kitosan *beads* dapat mendegradasi zat warna MB. Fe₃O₄-kitosan *beads* berperan sebagai semikonduktor yang akan mengalami eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang akan menyebabkan terbentuknya hole di pita valensi. Hole tersebut akan berinteraksi dengan H₂O dan akan membentuk •OH, dan karena adanya penambahan H₂O₂ sebagai reagen Fenton akan membantu mempercepat proses fotodegradasi dengan cara terbentuknya •OH yang lebih banyak. •OH bersifat oksidator kuat sehingga akan membantu Fe₃O₄-kitosan *beads* dalam mendegradasi senyawa organik seperti zat warna (Handayani 2021). Mekanisme fotodegradasi yang terjadi ditunjukkan pada persamaan (9) s.d. (15) (Handayani 2021)



KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian Fe₃O₄-kitosan *beads* telah berhasil disintesis menggunakan metode kopresipitasi yang mengakibatkan ion Fe(II) dan Fe(III) terdispersi menjadi Fe₃O₄ dengan penambahan NaOH. Berdasarkan data XRD diperoleh puncak-puncak difaktogram khas dari oksida besi magnetik, sehingga

Fe₃O₄ telah berhasil disintesis. Massa Fe₃O₄-kitosan *beads* optimum yang digunakan yaitu 0,5 gram, volume H₂O₂ 1% optimum yaitu 0,4 mL dan waktu penyinaran optimum yaitu 4 jam. Efektivitas degradasi MB pada kondisi optimum yaitu sebesar 72,14% dan nilai degradasi kombinasi adsorpsi dan kerja fotokatalitik mencapai 98,93%.

DAFTAR PUSTAKA

- 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.
- Dewi, N., Awaluddin, A., & Mukhtar, A. (2016). Pengaruh konsentrasi hidrogen peroksida pada degradasi methylene blue menggunakan mangan oksida yang disintesis dengan metode sol-gel. <http://repository.unri.ac.id/>. 1–7.
- Giri, M.N. & Agarwala, V. (2015). Synthesis and characterization of novel magnetic chitosan bead and their antibacterial applications. *Journal of Bionanoscience*. **9**: 276-280.
- Hayati, N., Setyaningtyas, T. & Riyani, K. (2021). Optimasi degradasi rhodamin b dengan proses Fenton-like heterogen menggunakan sinar UV. *Chemica at Natura Acta*. **9**(2): 67-73.
- Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A., & Gil, A. (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*. **43**(5): 1322–1313.
- Jiang, J., Zou, J., Zhu, L., Huang, L., Jiang, H. & Zhang, Y. (2011). Degradation of methylene blue with H₂O₂ activated by peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **11**(6): 4799–4793.
- Li, X., Cui, K., Guo, Z., Yang, T., Cao, Y., Xiang, Y., Chen, H. & Xi, M. (2020). Heterogeneous

- Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods. *Chemical Engineering Journal*. 379: 122324.
- Liu, R., Xu, Y. & Chen, B. (2018). Self-assembled nano-FeO(OH)/reduced graphene oxide aerogel as a reusable catalyst for photo-Fenton degradation of phenolic organics. *Environmental Science and Technology*. **52(12)**: 7043–7053.
- Mardila, V.T., Sabarudin, A. & Santjojo, D.J.D.H. (2016). Pembuatan nanopartikel kitosan-Fe₃O₄ secara kopresipitasi *in-situ* menggunakan tripolyphosphate/sitrat sebagai *crosslinker* dan karakterisasinya menggunakan XRD. *Natural B*. 3(3): 205–212.
- Palupi, E. (2006). Degradasi Methylene Blue dengan Metida Fotokatalis dan Fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO₂. Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Pradana, A.F., Lubis, W.Z., Sulungbudi, G.T., Handajani, A., Mujamilah, & Arifin, B. (2016). Sintesis dan pencirian nanopartikel Fe₃O₄ dalam hidrogel kitosan. *Majalah Polimer Indonesia*. **19(1)**: 23–29.
- Qin, Q., Liu, Y., Li, X., Sun, T. & Xu, Y. (2018). Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue by reduced CuFe₂O₄. *RSC Advances*. **8(2)**: 1071–1077.
- Rai, P., Jo, J.N., Lee, I.H. & Yu, Y.T. (2010). Fabrication of flower-like ZnO microstructures from ZnO nanorods and their photoluminescence properties. *Materials Chemistry and Physics*. **124(1)**: 406–412.
- Rezgui, S., Amrane, A., Fourcade, F., Assadi, A., Monser, L. & Adhoum, N. (2018). Electro-Fenton catalyzed with magnetic chitosan *beads* for the removal of chlordimeform insecticide. *Applied Catalysis B: Environmental*. **226**: 346–359.
- Riva, R., Ragelle, H., Rieux, A.D., Duhem, N., Jérôme, C. & Préat, V. (2011). Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering. *Chitosan for Biomaterials II*. 19–44.
- Setyaingtyas, T., Riyani, K., Dwiasi, D.W. & Rahayu, E.B. (2018). Degradasi fenol pada limbah cair batik menggunakan reagen fenton dengan sinar UV. *Jurnal Kimia Valensi*. **4(1)**: 26–33.
- Sibarani, J., Purba, D.L., Suprihatin, I.E. & Manurung, M. (2016). Fotodegradasi rhodamin B menggunakan ZnO/UV/reagen Fenton. *Cakra Kimia*. **4(1)**: 84–93.
- Tang, J., & Wang, J. (2018). Fenton-like degradation of sulfamethoxazole using Fe-based magnetic nanoparticles embedded into mesoporous carbon hybrid as an efficient catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 351: 1085–1094.
- Unsoy, G., Yalcin, S., Khodadust, R., Gunduz, G. & Gunduz, U. (2012). Synthesis Optimization and characterization of chitosancoated iron oxide nanoparticles produced for biomedical applications. *Journal of Nanoparticle Research*. **14(11)**: 1–13.
- Wang, K., Ma, H., Pu, S., Yan, C., Wang, M., Yu, J., Wang, X., Chu, W. & Zinchenko, A. (2019). Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan *beads* for selective removal of radioactive cesium in water. *Journal of Hazardous Materials*. **362**: 160–169.
- Wei, X., Xie, X., Wang, Y. & Yang, S. (2020). Shape-dependent Fenton-like catalytic activity of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*. **146(3)**: 1–10.
- Widihati, I.A.G., Diantariani, N.P. & Nikmah, Y.F. (2011). Fotodegradasi metilen biru dengan sinar UV dan katalis Al₂O₃. *Jurnal Kimia*. **5(1)**: 31–42.
- Xing, S., Zhou, Z., Ma, Z. & Wu, Y. (2011). Characterization and reactivity of Fe₃O₄/FeMnOx core/shell nanoparticles for methylene blue discoloration with H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **107(3–4)**: 386–392.